

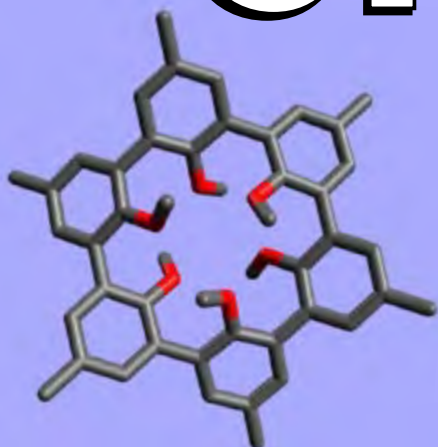
Laktoferyna –
ważne białko

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 4
lipiec/sierpień 2019
340 (LXV) indeks 354562
CENA 25,00 ZŁ
(w tym 5% VAT)



Liczba Avogadra

Co wyjaśnimy za pomocą
modelu gazu doskonałego?

Jak zatrzymać promienie UV?

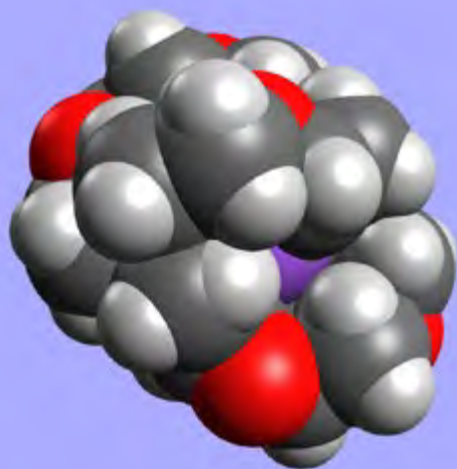
Synteza dibenzylidenoacetonu

Węgiel i jego związki z wodorem

Zadania dla szkół podstawowych



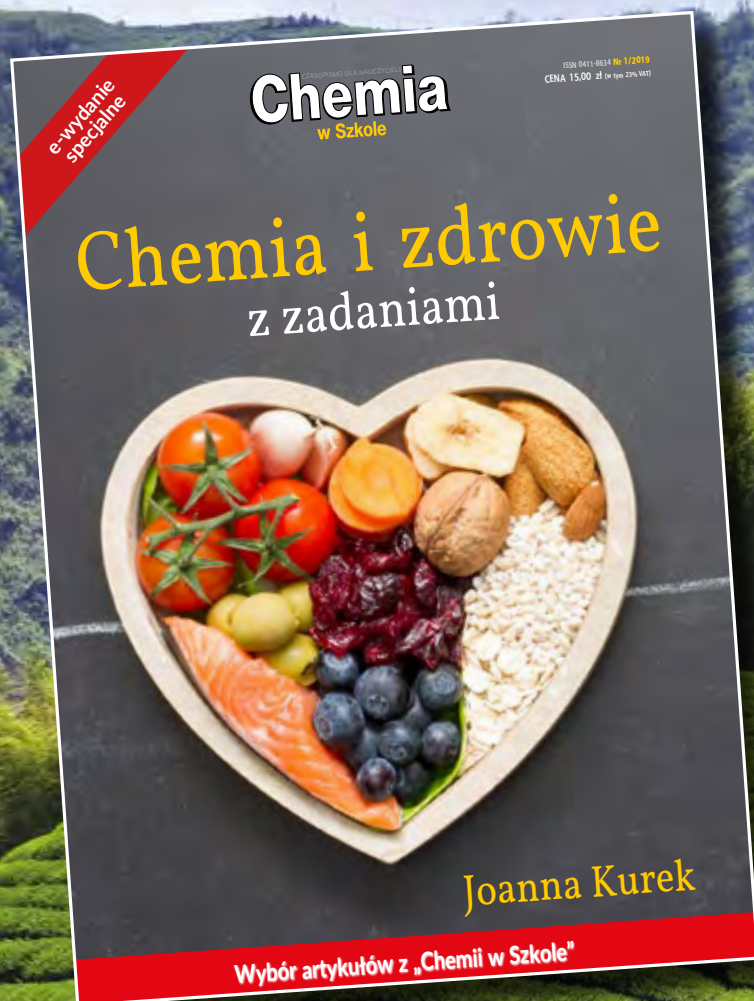
Projekt CNK
„KORODUJ”
Czym jest korozja?



ETERY KORONOWE

Sukces chemii supramolekularnej

**Antybiotyki, glutaminian sodu, gluten, jady, herbata,
leki, pomidory, sól, tłuszcze, toksyny, witaminy, wino**



- **Co i jak wpływa na nasze zdrowie?**
- **Co nam pomaga?**
- **Co nam szkodzi?**
- **Co nas leczy?**
- **Co nas truje?**

Wydanie specjalne
w wersji elektronicznej
(plik PDF)

Tylko 15 zł!

Formularz zamówienia na: www.aspress.com.pl/specjalne/



Szanowni Państwo

W niniejszym, powakacyjnym numerze kontynuujemy wątek rekomendowanego wcześniej letniego wyciecznika „ze zrozumieniem”, zachęcając Państwa do samodzielnej syntezy i badania fotochemicznych właściwości jednej z substancji organicznych mogących wchodzić w skład preparatów kosmetycznych ochraniających skórę przed szkodliwym promieniowaniem ultrafioletowym. Opisuje to Pan mgr Marek Ples w swoim barwnym (dosłownie i w przenośni) opracowaniu „Zatrzymać niewidzialne”.

Strukturę i właściwości bardziej złożonych, ale niezwykle ciekawych cząsteczek będących ewidentnym sukcesem chemii supramolekularnej – eterów koronowych oraz wywodzących się z nich kryptandów, pozwalających m.in. na rozpoznawanie łączących się z nimi innych molekuł i będących prekursorami maszyn molekularnych (odkrycia wyróżnione Nagrodami Nobla) przypominają w swym opracowaniu Państwo mgr Iwona Orlińska i mgr Krzysztof Orliński.

Jeszcze bardziej złożoną strukturę wykazuje niezwykle ważne dla działania systemu odpornościowego białko – laktoferyna, którego budowę oraz działanie przeciw bakteriom, wirusom, grzybom, pasożytom, a nawet zmianom nowotworowym opisuje w swoim opracowaniu Pani dr Joanna Kurek.

Po takiej dawce wysoce złożonych molekuł korzystny będzie powrót do rozważań podstawowych, odwołujących się jednak do przykładów tak bogatych i oryginalnych, że zapewne rzadko przywoływanych w typowym kursie chemii. Pan dr Mariusz Łukaszewski i Pani dr Iwona Paleska w pierwszej części swojego opracowania o zagadnieniu tak fundamentalnym jak prawo Avogadra dyskutują jego związek z zachowaniem gazów doskonałych, po raz kolejny pokazując wartość ścisłych, ilościowych rozważań w nauczaniu podstawowych pojęć chemii. Proszę sprawdzić, jaki związek mają te zagadnienia np. z temperaturą zanotowaną w Dolinie Śmierci w Kalifornii w dniu 10 lipca 1913 roku...

Do nauczycieli najmłodszych adeptów chemii adresujemy kolejną propozycję zadań dla szkół podstawowych, opracowanych przez zespół autorów z Gliwic, a dotyczących tym razem węgla i jego związków z wodorem. Ponadto zainteresuje ich zapewne przygotowany przez Panią dr Magdalenę Osiał opis projektu uczącego podstaw korozji, realizowanego przez Centrum Nauki Kopernik.

W numerze tym kontynuujemy też sprawozdanie z ostatniej, 65. Krajowej Olimpiady Chemicznej, publikując zadania teoretyczne z III etapu.

Życzę Państwu przyjemnej lektury.

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

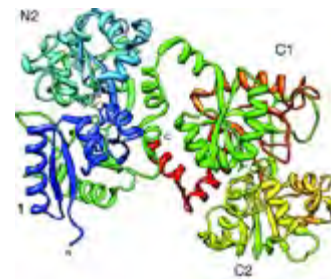
6 Niezwykła kariera eterów koronowych

• Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński

Swój sukces zawdzięczają unikatowym właściwościom i działaniu podobnym do molekuł występujących w komórkach organizmów żywych. To w trakcie badania ich pochodnych zaczęto posługiwać się pojęciem chemii supramolekularnej, czyli – jak wszystko na to wskazuje – chemii XXI wieku.

15 Laktoferyna – ważny białkowy modulator naturalnej odporności • Joanna Kurek

Organizm człowieka wykształcił całą gamę czynników (układ odpornościowy), które mają pełnić funkcję obronną przed wnikaniem wszelkich zarazków do wnętrza organizmu. Złożone białko jakim jest laktoferyna, wykazuje między innymi działanie bakteriostatyczne, przeciugrybiczne, immunomodulujące, antywirusowe oraz przeciwnowotworowe.



Metodyka i praktyka szkolna

12 „Koroduj”, czyli uczniowski projekt na temat korozji • Magdalena Osiał

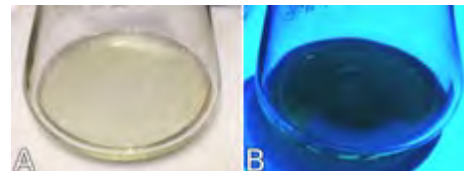
W zakończonym niedawno w kilku mazowieckich szkołach projekcie badawczym „Koroduj” w ramach projektu „Szkoła bliżej nauki” uczniowie poszukiwali odpowiedzi m.in. na pytania: Jak roztwory różnych substancji chemicznych wpływają na korozję metali?



30 Zadania z chemii dla szkół podstawowych. Część VII. Węgiel i jego związki z wodorem • Ewa Trybalska, Zbigniew Gawron, Ewa Mączko, Zofia Broł, Maria Gogolowicz, Ewelina Szewczyk, Dominika Sadowska, Michał Kwiatkowski, Alicja Gierlotka, Katarzyna Czaplą

36 Zatrzymać niewidzialne • Marek Ples

Przykładem substancji blokującej, czy raczej silnie pochłaniającej światło ultrafioletowe jest dibenzylidenoacetone. Synteza tej interesującej substancji nie jest skomplikowana i można ją przeprowadzić nawet w niezbyt bogato wyposażonej pracowni uczelnicznej, szkolnej, a nawet amatorskiej. Doświadczenia są nie tylko pouczające, ale i efektywne.



44 Wybrane przykłady ilustrujące potencjał dydaktyczny zagadnień związanych z prawem Avogadra – część 1

• Mariusz Łukaszewski, Iwona Paleska

Fakt, iż prawo Avogadra jest spełniane przez wiele substancji w stanie gazowym, w szerokim zakresie temperatury i ciśnienia, może być wyjaśniony za pomocą modelu gazu doskonałego. W tym przybliżonym, ale bardzo użytecznym opisie gazów, równaniem stanu jest równanie Clapeyrona.

Olimpiady i konkursy

20 65. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Zadania teoretyczne. Etap III

• Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

Polski wkład do chemii medycznej

Czy będzie nowy lek przeciwbólowy?

Zespół naukowców z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Aleksandry Misińskiej-Kęsik i prof. dr hab. Barbary Przewłockiej z Instytutu Farmakologii im. Jerzego Maja z Polskiej Akademii Nauk zsyntetyzował związek chemiczny, który może stać się nowatorskim środkiem w leczeniu przewlekłego bólu, nawet 5 tysięcy razy silniejszym od dotychczas stosowanych leków. Związek ten ma budowę hybrydową i składa się z dwóch peptydomimetyków (zmodyfikowanych naturalnych peptydów) połączonych odpowiednim łączykiem.

Cząsteczka potencjalnego nowego leku jest bifunkcyjna i została zaprojektowana w taki sposób, aby jedna jej część wygaszała reakcje bólowe poprzez działanie na receptory opioidowe, a druga część blokowała aktywność układu działającego probólowo, uaktywniającego się na skutek bólu przewlekłego. Zatem związek ten działa jednocześnie dwutorowo, podczas gdy dotychczas stosowane silne środki przeciwbólowe wykazu-

ją tylko jeden kierunek działań, a ponadto mogą być źródłem dotkliwych efektów ubocznych i uzależnienia, typowego np. dla morfiny.

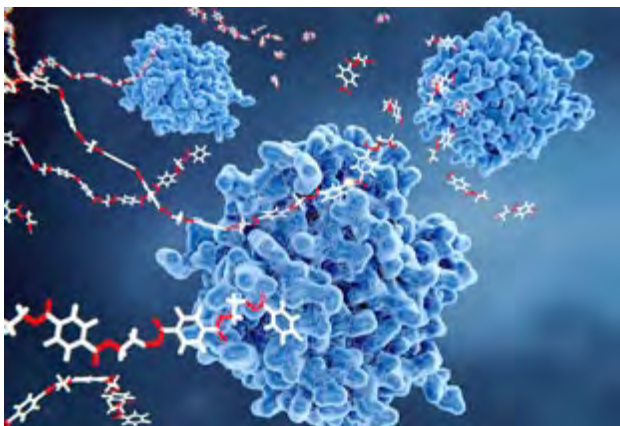
Nowy związek może stać się lekiem bardziej bezpiecznym także dlatego, że dzięki skojarzonemu, dwutorowemu działaniu może on być podawany w znacznie mniejszej (nawet kilka tysięcy razy) dawce niż tradycyjne leki. Głównym celem jego stosowania ma być uśmierzenie przewlekłego bólu o podłożu neuropatycznym. Zgłoszony do ochrony patentowej nowy potencjalny lek jest obecnie przygotowywany do badań klinicznych. Trzymamy kciuki za ich pomyślne wyniki!

[1] <http://www.chem.uw.edu.pl/blog/2019/07/11/kandydat-na-lek-do-stosowania-w-bolu-przewleklym/>

[2] <https://www.spidersweb.pl/2019/07/universytet-warszawski-lek-przeciwbolowy-morfina.html>

[3] <https://biotechnologia.pl/farmacja/odkryta-na-uw-substancja-jest-5000-krotnie-skuteczniejsza-od-najmocniejszych-lekow-przeciwbolowych,18902>

Enzymy i nanotechnologia



Kontynuując prezentację najnowszych osiągnięć polskiej chemii, należy wskazać ostatnie odkrycia Małopolskiego Centrum Biotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego, dokonane w grupie prof. Jonathana Heddlé'a. Pierwsze z odkryć polega na wytworzeniu 24-ściennej klatki o średnicy zaledwie 22 nm, która stabilizowała strukturę zawartego w niej enzymu, co pozwalało na jego transport do chorych komórek, bez destrukcji wywołanej niekorzystnym środowiskiem, np. niefizjologicznym pH otoczenia. Dopiero w miejscu docelowym dochodzi do zaprogramowanego uwolnienia enzymu z ulegającej rozpadowi klatki. Co ciekawe, inspiracją stała się dla badaczy budowa wirusa, których materiał genetyczny otoczony jest swoistą klatką – kapsydem. Złotą klatkę utworzono, wstawiając jony

złota(I) (w postaci ich związku z trifenylofosfiną) w miejsce części wiązań między białkami, co ustabilizowało tak powstający wypukły wielościan, odpowiadający kostce Archimedesa, ale o konstrukcji dotychczas nie opisanej. Planowane jest takie modyfikowanie klatek, aby mogły one rozpoznawać wyłącznie chore komórki i tylko do nich uwalniać enzym. O znaczeniu tego osiągnięcia świadczy jego opublikowanie w prestiżowym czasopiśmie *Nature* [2].

Z kolei we współpracy z fińskim uniwersytetem w Aalto krakowscy uczeni stworzyli inną, białkową klatkę, która chroni ukryty w niej enzym. Osłonę stanowiła sferyczna, pusta w środku cząsteczka ferrytyny – białka wiążącego jony żelaza(III), w której umieszczono cząsteczkę lizozymu. Tak zabezpieczony enzym, zapewne dzięki uniemożliwieniu mu zmian konformacyjnych, nie uległ dezaktywacji mimo wzrostu temperatury, co w typowych warunkach spowodowałoby jego nieodwracalną destrukcję.

Logiczną konsekwencją tych osiągnięć stało się skonstruowanie klatki z ferrytyny i złota, także chroniącej umieszczonej w niej lizozym przed wpływem temperatury, a zespół takich klatek utworzył trójwymiarowy kryształ. Osiągnięcie to opublikowano w prestiżowym czasopiśmie *Nano Letters* [3]. Ewentualne praktyczne zastosowanie takich konstrukcji w medycynie wymaga jeszcze wielu badań, ukierunkowanych m. in. na sprawdzenie czy wprowadzenie takich jednak obcych ciał nie wywoła obronnej reakcji organizmu. Trzymamy zatem kciuki za powodzenie i tych badań!

[1] <https://wiadomosci.onet.pl/nauka/dwa-wazne-odkrycia-naukowcow-z-uj-zlota-klatka-zrewolucjonizuje-farmakoterapie/c9kdjqe>

[2] <https://www.nature.com/articles/s41586-019-1185-4>

[3] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.9b01148#>

Grafen z dwutlenku węgla

Naturalnym źródłem grafenu jest grafit, ale w praktyce wytwarza się go głównie metodą osadzania z fazy gazowej, czyli chemicznej kondensacji par (CVD). Polega ona na tym, że w mieszaninie gazowych substratów, wśród których znajduje się związek węgla, w podwyższonej temperaturze przebiega reakcja chemiczna, w wyniku której powstaje węgiel osadzający się na powierzchni katalizatora w postaci warstwy grafenu. Do tej kategorii metod zaliczyć można najnowszą propozycję naukowców z niemieckiego Instytutu Technologicznego w Karlsruhe,

którzy zastosowali mieszaninę dwutlenku węgla z wodorem, ogrzewaną w komorze do 1000°C. W redukującej atmosferze wodoru CO₂ ulega redukcji do węgla, przy czym w kontakcie z powierzchnią płytki z miedzi i palladu przybiera on postać warstwy grafenu.

Wydajność tego procesu i jakość warstwy grafenu zależy od proporcji między miedzią i palladem – dobierając ją można osiągnąć tworzenie warstwy grafenu w prostym, jednoetapowym procesie, a nawet wytworzyć kilka jego warstw. Wielowarstwowy

Metal jak... Terminator

Każdy kto zetknął się z literaturą *science fiction*, zapewne podziwia genialne wizjonerstwo najwybitniejszych jej autorów, którzy w czasach, gdy wydawało się to kompletną fikcją, przewidywali powstanie wynalazków, uważanych dziś za normalne, a nawet niezbędne elementy naszego codziennego życia. W filmowym dorobku tego nurtu poczesne miejsce zajmują, atrakcyjne przede wszystkim wizualnie, filmy z serii „Terminator”, w których tytułowy bohater, raz zły, a innym razem dobry, potrafi przybierać kształt metalicznej kropli, rozciągającej się i przybierającej dowolne kształty. Wizja ta została ostatnio zrealizowana przez chińskich badaczy [1-3], w postaci wytworzenia ciekłego metalu o właściwościach magnetycznych, ulegającego istotnemu (nawet czterokrotnemu w stosunku do oryginalnego wymiaru) rozciąganiu w pionie i w poziomie, i to wielokrotnie.



(np. roztworu HCl), w którym jest zanurzony. Istotną rolę we właściwościach mechanicznych odgrywa też powierzchniowa warstwa tlenków galu, obniżająca napięcie powierzchniowe, dzięki czemu właśnie materiał można znacznie rozciągnąć nie tylko w poziomie, ale i w pionie. Warto sięgnąć do oryginalnej pracy w *Applied Materials & Interfaces* [3], aby zobaczyć zarówno fotografie

rozciąganej kropli sprężystego metalu, jak i docenić wielostronną i staranną analizę jego składu i właściwości.

Ciekawym zastosowaniem nowego materiału może być, kontrolowane bezkontaktowo polem magnetycznym, użycie go jako przewodnika elektrycznego przybierającego dowolny pożądany kształt dla połączenia w przestrzeni elementów elektronicznych. Co więcej, taki materiał, ze względu na możliwość przemieszczania się, może także służyć do konstruowania małych robotów.

Angielska nazwa tego materiału to MLMD – *Magnetic Liquid Metal Droplet*, a składa się on z ciekłego metalu (stopu galu, indu i cyny) cząstek żelaza i odpowiedniego elektrolitu

[1] <https://menway.interia.pl/obyczaie/nauka/news-wynalazek-rodem-z-terminatora-moze-dowolnie-zmieniac-ksztalt,nld,3101853>

[2] <https://nextshark.com/china-liquid-metal-terminator/>

[3] <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.8b22699?journalCode=aamick&>

Gdzie znika woda?

Susza, która nawiedziła nasz kraj na początku tego lata, skłania do przypomnienia, iż problem bilansu wody w morzach i oceanach jest globalny. Zasadne jest zatem postawienie pytania o to, gdzie podziwia się woda na naszej planecie. Ostatnio naukowcy z Uniwersytetu w Oslo [1-3] jako kolejni potwierdzili, że woda cały czas przesącza się do płaszczu Ziemi, szczególnie w miejscach zderzeń podmorskich płyt tektonicznych. Nie jest to proces całkowicie nieodwracalny, ponieważ spora część tej wody uwalnia się i wraca na powierzchnię dzięki istnieniu podwodnych wulkanów i kominów hydrotermalnych.

Zdaniem naukowców przepływ ten nie jest obecnie zbilansowany i więcej wody dostaje się do płaszczu Ziemi niż z niej wypływa, więcej nawet niż dotychczas sądzono. Skonstruowano model takiego obiegu wody w ciągu 230 mln lat [2], stwierdzając, iż w ciągu tego czasu zdarzały się okresy tak znaczącego zaniku wody w płaszczu Ziemi, że miało to istotny wpływ na poziom mórz i oceanów. W szczególności, w trakcie rozdzielania się superkontynentu Pangea (300 – 180 mln lat temu) miał nastąpić spadek poziomu wody aż o 130 metrów.

Oczywiście dostrzegany przez nas współcześnie problem dotyczy raczej wzrostu poziomu wody w morzach i oceanach w ramach ocieplenia klimatu, a zatem wypływ wody do płaszczu



Ziemi mógłby teoretycznie skompensować ten proces. Jednak najprawdopodobniej tak się nie stanie, ponieważ wzrost poziomu wód dokonuje się obecnie w znacznie szybszej skali czasowej niż jego obniżanie z powodu przesiąkania do płaszczu Ziemi.

[1] <https://nt.interia.pl/technauka/news-wedlug-nowej-teorii-woda-dostaje-sie-do-wnetrza-ziemi-czy-po,nld,3052554>

[2] <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2019GC008232>

[3] <https://www.livescience.com/65678-deep-water-cycle-sinking-ocean.html>



grafenu może z kolei znaleźć zastosowanie w konstrukcji akumulatorów, komponentów elektronicznych i materiałów filtrujących. Dotychczasowe eksperymenty sugerują, że tą metodą będzie można produkować grafen w znaczących ilościach, może nawet na skalę masową, zużywając zarazem jeden z gazów cieplarnianych, jakim jest dwutlenek węgla. Dalekosiężnym celem

produkcji grafenu jest wykorzystanie go do budowy komputerów kwantowych.

[1] <https://nt.interia.pl/news-naukowcy-przekształcili-dwutlenek-węgla-w-grafen,nld,3100195>

[2] <https://newatlas.com/carbon-dioxide-graphene/60488/>

[3] http://www.kit.edu/downloads/pi/PI_2019_090_Producing%20Graphene%20from%20Carbon%20Dioxide.pdf

Niezwykła kariera eterów koronowych

Etery koronowe to obecnie klasa dobrze już znanych związków, omawianych w akademickim kursie chemii. Jednak nieco ponad pół wieku temu świat w ogóle o nich nie wiedział. Swój sukces zawdzięczają unikatowym właściwościom i działaniu podobnym do molekuł występujących w komórkach organizmów żywych. To w trakcie badania ich pochodnych zaczęto posługiwać się pojęciem chemii supramolekularnej, czyli – jak wszystko na to wskazuje – chemii XXI wieku.

Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński

Chemiczny Nobel 1987

Cofnijmy się o ponad 30 lat, do 14 października 1987 roku – dnia, w którym Królewska Szwedzka Akademia Nauk po raz 79 ogłosiła nazwiska laureatów Nagrody Nobla w dziedzinie chemii. Zostali nimi Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn i Charles J. Pedersen za wkład w badania molekuł, które w wysoce specyficzny sposób oddziałują z innymi cząsteczkami (*for their development and use of molecules with structure-specific interactions of high selectivity*). W uzasadnieniu werdyktu podkreślono, że badane przez laureatów związki naśladują zachowanie molekuł odpowiedzialnych za ważne procesy życiowe. Aby jednak zrozumieć znaczenie uhonorowanych prac, należy cofnąć się jeszcze o dwie dekady.

Dwadzieścia lat wcześniej

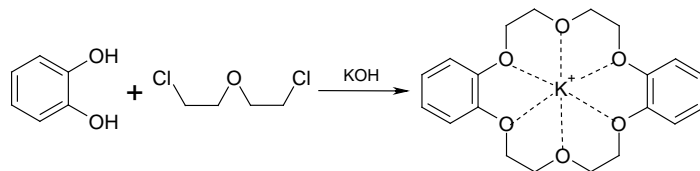
W roku 1967 **Charles John Pedersen** (1904-89), amerykański chemik (pochodzenia norwesko-japońskiego; co ciekawe, był jednym z nielicznych noblistów w dziedzinie nauk ścisłych nieposiadających tytułu naukowego) zatrudniony w laboratorium koncernu DuPont, zdecydował się na publikację wyników swoich badań. Pedersen poszukiwał ligandów kompleksujących m.in. kationy metali grupy II. Związki o takich właściwościach nie są często spotykane. Przykładem może być EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy lub inaczej wersenowy, zwykle stosowany w postaci soli dwusodowej) łącząca się z jonami wielu metali. Własności kompleksujące tego chelatu (liganda wielokleszczowego) są tak silne, że wiąże on nawet jony wapnia i magnezu (w analityce służy do ich oznaczania), które nie tworzą kompleksów z prostymi ligandami. Pedersen wiedział, że jony metali grupy II (jako twarde kwasy) są silnie wiązane przez atomy tlenu niż innego pierwiastka



Rys. 1. Laureaci Nagrody Nobla z chemii w roku 1987 (od lewej): Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn, Charles J. Pedersen. Fotografie z archiwum Fundacji Nobla. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1987/summary/>

w ligandzie i dlatego postanowił otrzymać związki zawierające większą ich liczbę w cząsteczce.

Wybór padł na polieteru. Pedersen stosował syntezę metodą Williamsona. Reakcja pomiędzy alkoholami i fenolanami metali oraz chlorkami alkilowymi prowadzi do powstawania eterów, a przez umiejętny dobór substratów można otrzymać polieteru. Jednak oprócz liniowych polieterów w mieszaninie poreakcyjnej znajdowały się również związki pierścieniowe i to o ściśle określonej wielkości (poniższe równanie zapisano schematycznie):



Okazało się, że kation potasu (pochodzący z dodanego wodorotlenku zapewniającego zasadowy odczyn środowiska reakcji) „zawinał” wokół siebie łańcuch polieteru, doprowadzając do połączenia jego końców, a sam stał się jony centralnym powstałego kompleksu. Był to fakt, z którym do tej pory chemicy się nie spotkali, ponieważ nie

znano kompleksów metali grupy I. Zaskoczony był również Pedersen, który dopiero po kilku latach badań, gdy był całkowicie pewny interpretacji wyników, zdecydował się na publikację pracy.

Wyprzedzając nieco tok artykułu, zaznaczymy, że w reakcji wystąpił **efekt templatowy**. Ma on miejsce, gdy jedna z drobin wymusza przyjęcie określonej struktury geometrycznej przez inną (to jedno z pojęć stosowanych w chemii supramolekularnej).

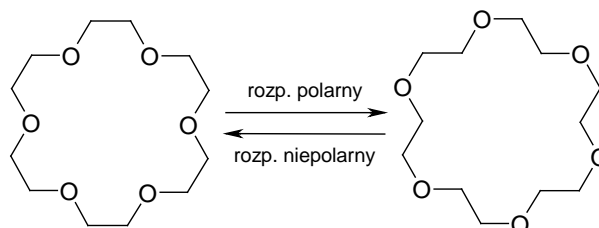
Unikatowe własności cyklicznych polieterów

Makrocycliczne etery, które otrzymał Pedersen, miały symetryczną budowę: atomy tlenu oddzielone były od siebie jednostkami etylenowymi ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), niektóre zawierały również wbudowane w pierścień jednostki benzenowe lub cykloheksanowe. Ich wygląd skojarzył się Pedersenowi z królewską koroną, w której atomy tlenu tkwiły niczym klejnoty (choć modele bardziej przypominają wieńce z liści lauowych, od których korony zresztą się wywodzą). Stąd też powszechnie używana nazwa tej grupy związków – **etero koronowe**.

Nazwy eterów koronowych są skomplikowane, np. 18-członowy pierścień zawierający 6 atomów tlenu przedzielonych jednostkami etylenowymi to 1, 4, 7, 19, 13, 16-heksaoksacyklooktadekan. Nic dziwnego, że związki przyjęło się nazywać prościej. W powyższym przykładzie jest to 18-korona-6, gdzie 18 to liczba atomów tworzących pierścień (rozmiar pierścienia), a 6 – liczba atomów tlenu. Stosowany jest również skrót 18C6 („C” od ang. *crown* = korona).

Etero koronowe rozpuszczają się zarówno w wodzie (o ile do pierścienia nie są przyłączone duże jednostki węglowodorowe), jak i w rozpuszczalnikach niepolarnych. I tak, w niepolarnej cieczy organicznej polarne i hydrofilowe atomy tlenu chowają się do środka, a na zewnątrz wystają niepolarne fragmenty węglowodorowe. W polarnej wodzie jest odwrotnie: atomy tlenu znajdują się na

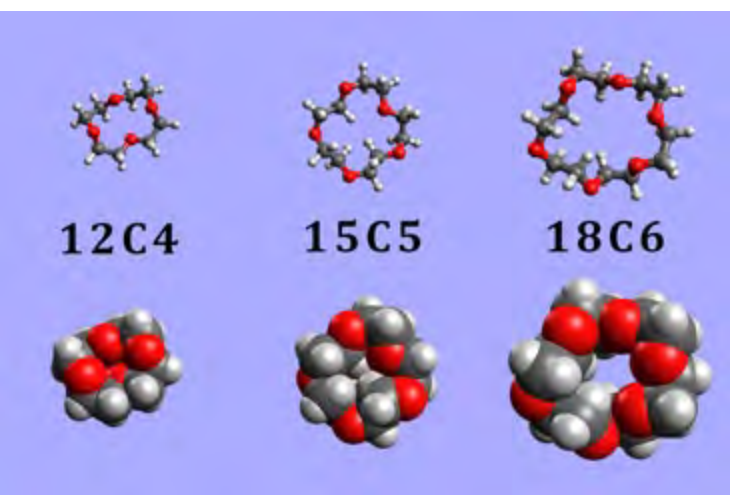
zewnątrz, a części hydrofobowe ulegają przesunięciu do wnętrza pierścienia.



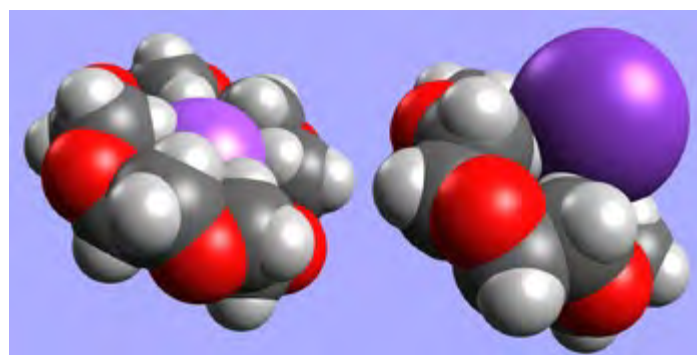
Koronandy (inna nazwa eterów koronowych) wiążą się w kompleksy z kationami metali, w tym także grup I i II. Jako ligandy wykazują zdumiewającą selektywność – poszczególne związki tworzą kompleksy przeważnie tylko z jednym rodzajem jonu (z innymi o wiele trudniej). Kation znajdujący się w środku pierścienia powoduje zmianę kształtu cząsteczki: atomy tlenu przemieszczają się do wnętrza, a na zewnątrz wystają fragmenty węglowodorowe. Taka struktura ułatwia przechodzenie kompleksu do rozpuszczalnika niepolarnego. To właśnie obserwacja, że wodorotlenki sodu i potasu rozpuszczają się w obecności eteru koronowego w niepolarnej cieczy naprowadziła Pedersena na wyjaśnienie mechanizmu działania tych związków. Powstający kompleks nosi nazwę **koronatu**.

Co decyduje o selektywności koronandów? Reguła jest najprostsza, jaką można sobie wyobrazić: wzajemne dopasowanie wnęki i jonu. Kompleks tworzy się tym łatwiej i wiązanie w tym mocniejsze, im rozmiar wchodzącej do środka drobin bardziej pasuje do wolnego miejsca wewnątrz pierścienia. I tak dla przykładu: kationy Li^+ są najłatwiej kompleksowane przez 12C4, Na^+ przez 15C5, K^+ przez 18C6. Nie tylko kationy litowców tworzą połączenia kompleksowe z koronandami, np. kationy metali przejściowych z okresu 4 chętnie łączą się z 15C5, a jon hydroniowy H_3O^+ czy protonowane grupy aminowe (np. aminokwasów) z 18C6. Ten ostatni związek potrafi nawet rozdzielić izotopy ^{44}Ca i ^{40}Ca !

Selektywność łączenia się eterów koronowych z poszczególnymi kationami nie jest oczywiście całkowita, np. kationy Na^+ i K^+ tworzą koronaty zarówno z 15C5 i 18C6.



Rys. 2. Koronandy 12C4, 15C5 i 18C6 (modele kulkowe oraz modele z rzeczywistymi rozmiarami atomów).



Rys. 3. Kompleksy tworzone przez 18C6: z lewej z jonem dopasowanym do wymiarów wnęki, z prawej – zbyt duży jon nie mieści się do wnętrza eteru koronowego.

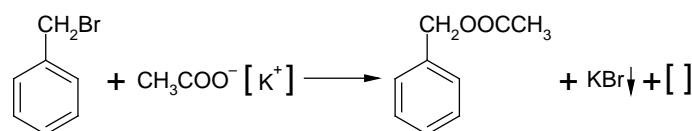
Jednak różnica stałych trwałości pozwala praktycznie ilościowo oddzielić jeden kation od drugiego, nawet w przypadku dużego nadmiaru tego ostatniego. Jeśli rozmiary jonu nie są dopasowane do wnęki eteru, kompleksy nadal mogą się utworzyć, ale np. zbyt duży jon tylko częściowo wchodzi do wnęki lub czy też cząsteczka eteru musi zostać zagięta tak, aby atomy tlenu znalazły się dostatecznie blisko zbyt małego jonu. To oczywiście osłabia wiązania i obniża stałe trwałości koronatów.

W przypadku metali tworzących kompleksy zarówno z eterami koronowymi, jak i prostymi ligandami jednokleszczowymi o podobnej budowie (w przypadku koronandów będzie to np. glikol etylenowy HO-CH₂CH₂-OH) można porównać ich stałe trwałości. Koronaty są znacznie trwalsze, co określa się mianem **efektu makrocyclicznego** (na wzór wzrostu trwałości kompleksów chelatowych w porównaniu z kompleksami tworzonymi z prostymi ligandami o zbliżonej strukturze, czyli efektu chelatowego).

Koronat zawierający kation przechodzi do środowiska niepolarnego. Dla zachowania elektroobojętności układu za kompleksami wędrują również aniony wchodzące w skład soli lub wodorotlenków. Anion w środowisku niepolarnym jest pozbawiony otoczki solwatacyjnej cząsteczek rozpuszczalnika polarnego. Dzięki temu staje się

silnym odczynnikiem nukleofilowym, zdolnym do dokonania przemian, które w zwykłych warunkach wymagają wysokiej temperatury (czego związki organiczne bardzo „nie lubią”) albo nawet wcale nie zachodzą. Stałe trwałości koronatów nie są zbyt duże, rzędu 10⁴-10⁵. Nie jest to jednak wadą, przeciwnie, umożliwia dość łatwe uwalnianie kationów, dzięki czemu eter koronowy może szybciej kursować pomiędzy fazą wodną i organiczną.

Dla przykładu rozpatrzmy reakcję łatwo zachodzącą w środowisku niepolarnym w obecności odpowiednio dobranego czynnika kompleksującego kation (symbol [K⁺] oznacza kompleks zawierający kation potasu, a [] – wolny ligand):

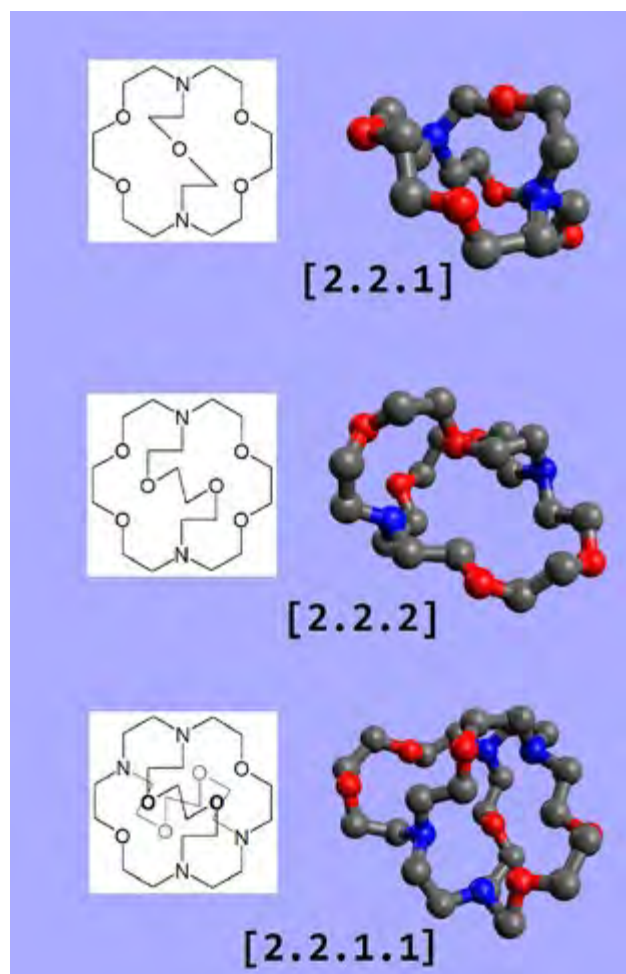


Anion octanowy jest bardzo słabym nukleofilem i w środowisku wodnym powyższa reakcja nie zachodzi w zauważalnym stopniu. W cieczy organicznej, pozbawiony otaczających go cząsteczek wody, staje się zdolny do ataku w reakcji S_N2 (kation benzylowy nie utworzy się w środowisku niepolarnym). Niewielka stała trwałości koronatu także zwiększa wydajność przemiany. Uwolniony z kompleksu kation K⁺ reaguje z anionem bromkowym, a powstała sól, nierozpuszczalna w cieczy organicznej, wytrąca się z roztworu. Do reakcji wystarczą więc katalityczne ilości eteru koronowego (przechodzi on do fazy wodnej, po czym znowu może przetransportować jon potasu i „pociągnąć” za sobą anion octanowy).

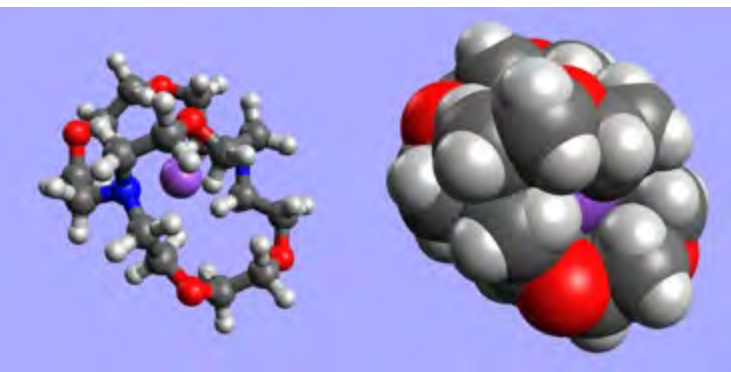
Popularnym odczynnikiem sporządzanym z udziałem eterów koronowych jest tzw. purpurowy benzen, czyli roztwór KMnO₄ w benzenie. Stanowi on wygodny w stosowaniu środek utleniający.

Na zainteresowanie naukowców eterami koronowymi wpłynęło odkrycie mechanizmu działania niektórych antybiotyków makrocyclicznych (ich cząsteczki mają budowę pierścieniową), np. walinomycyny. Związek jest zdolny do selektywnego wiązania jonów potasu i ich transportu przez błonę komórkową, przez co zaburza stosunek stężeń Na⁺/K⁺ i powoduje obumieranie komórek. Ponieważ wyniki opublikowano w tym samym roku co prace Pederse-na, etery koronowe stały się od razu obiektem wnikliwych badań chemików.

Łączenie się tylko z określonymi jonami umożliwia działanie eterów koronowych w roli selektywnych katalizatorów niektórych reakcji, w sposób zbliżony do enzymów. Koronandy służą jako modele jonoforów (np. przenośników jonowych transportujących jony poprzez błonę komórkową). Selektywność wobec drobin o odpowiednich rozmiarach wykorzystywana jest również do usuwania niepożądanych metali ze środowiska, np. oczyszczania wody. Z udziałem eterów koronowych zbudowano detektory umożliwiające wykrycie i ilościowe oznaczenia



Rys. 4. Wzory i modele kryptandów [2.2.1], [2.2.2] oraz sferandu [2.2.1.1].



Rys. 5. Kryptat – kompleks tworzony przez [2.2.1]-kryptand z jonem sodu: z lewej model kulkowy, z prawej model z rzeczywistymi rozmiarami atomów (jon metalu jest prawie niewidoczny i praktycznie nieodstępny dla środowiska zewnętrznego).

określonych jonów metali. Są to najczęściej elektrody jonoselektywne, ale stosuje się również pomiar spektrofotometryczny (do pierścienia można przyłączyć ugrupowanie absorbujące promieniowanie o określonych długościach fal i zmierzyć absorbancję po ekstrakcji kompleksu do rozpuszczalnika organicznego). Własności eterów koronowych znalazły zastosowanie m.in. w analityce medycznej do oznaczania stężenia potasu. Pomiar przy użyciu odpowiedniego czujnika jest szybki (co ma znaczenie przy badaniach wykonywanych na *cito*) i dokładny (nie przeszkadza nawet około 100 razy większe stężenie sodu, chemicznie bardzo podobnego do potasu).

Chemiczna ewolucja

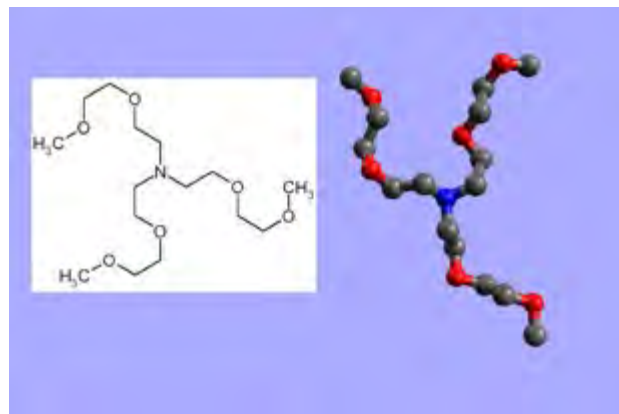
Zainteresowanie chemików eterami koronowymi spowodowało podjęcie prób syntezy ich pochodnych. Początkowo w miejsce atomów tlenu w pierścieniu wprowadzano atomy azotu (powstawały cykliczne aminy) lub siarki (cykliczne tioetery). Inne atomy donorowe tworzyły kompleksy o odmiennych właściwościach, ale i one znalazły zastosowania. Na przykład związki cykliczne z atomami azotu w pierścieniu stosowane są do maskowania kationów dwuwartościowych, tworząc z nimi połączenia znacznie trwalsze niż ze zwykle służącą do tego celu EDTA. Jednak dopiero prace dwóch kolejnych noblistów – Lehna i Crama – pokazały prawdziwy potencjał tkwiący w pierścieniowych ligandach. Ponieważ koronandy i ich pochodne naśladują zachowanie układów biologicznych (jak podano w uzasadnieniu przyznania Nagrody Nobla), nie od rzeczy będzie porównanie rozwoju chemii tych związków do ewolucji. Tak jak w przypadku zmian organizmów żywych, także w laboratoriach etery koronowe zaczęły „mutować” (wprowadzono zmiany w ich strukturze), a potem tworzyć nowe „gatunki” (otrzymano pochodne znacznie różniące się od wyjściowych związków). Cały proces wywołała – jak w ewolucji biologicznej – presja środowiska, czyli zapotrzebowanie na nowe związki.

W koronatach kation metalu oddziałuje z atomami tlenu pierścienia tylko w jego płaszczyźnie. Od góry i dołu

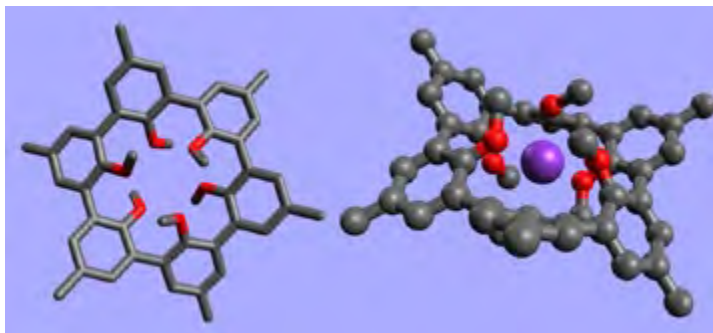
cząsteczki rozpuszczalnika mają swobodny dostęp do jonu metalu i usiłują go „wyciągnąć” z kompleksu (co zmniejsza trwałość). Na pomysł większego odizolowania kationu od środowiska wpadł francuski chemik **Jean-Marie Lehn** (ur. 1939), profesor Uniwersytetu Ludwika Pasteura w Strasbourgu i Collège de France w Paryżu. Wprowadzone do pierścienia eteru koronowego atomy azotu połączył ze sobą mostkami, tworząc układy wielopierścieniowe. Ich nazewnictwo systematyczne jest jeszcze bardziej skomplikowane niż w przypadku eterów koronowych, dlatego powszechnie stosuje się skróty nazw, np. zapis [2.2.2] oznacza liczby atomów tlenu znajdujących się pomiędzy mostkowymi atomami azotu (wspólnymi dla pierścieni). Otrzymane przez Lehna związki nazwano **kryptandami**, a ich kompleksy – **kryptatami** (w nazewnictwie eterów koronowych i ich pochodnych przyjęto stosować końcówkę *-and* dla liganda, natomiast *-at* dla kompleksu). Umieszczony wewnątrz kryptandu kation jest odizolowany do wpływu rozpuszczalnika, można powiedzieć, że dla środowiska „znika” jak w grobowej krypcie (z gr. *kryptos* = grot). Stałe trwałości tworzonych kompleksów są 2-3 rzędy wielkości większe niż w przypadku jednopierścieniowych eterów koronowych (obserwowany wzrost trwałości to **efekt kryptatowy**). W pełni zamknięte kryptandy, o kształcie piłki, nazywane są **sferandami**.

Kryptandy pozwalają otrzymać tak niezwykle związki, jak alkalidy czy elektrydy. Te pierwsze zawierają kationy, np. sodu czy potasu znajdujące się wewnątrz kompleksu oraz aniony tych metali na zewnątrz, w lukach sieci krystalicznej. W elektrydach rolę anionów pełnią swobodne elektrony. Sole te są jednak trwałe tylko w bardzo niskich temperaturach i atmosferze gazu obojętnego.

Kryptandy są znacznie bardziej selektywne pod względem rozmiaru goszczonych jonów niż etery koronowe, np. [2.2.2]-kryptand reaguje praktycznie tylko z kationami K^+ , a [2.2.1]-kryptand z Na^+ . Natomiast zastosowania są podobne: katalizatory, modele układów biologicznych (liczne enzymy i przenośniki jonowych mają w swej strukturze podobne krypty), usuwanie jonów ze środowiska, wykrywanie i oznaczanie związków metali.



Rys. 6. Wzór i model jednego z podandów.



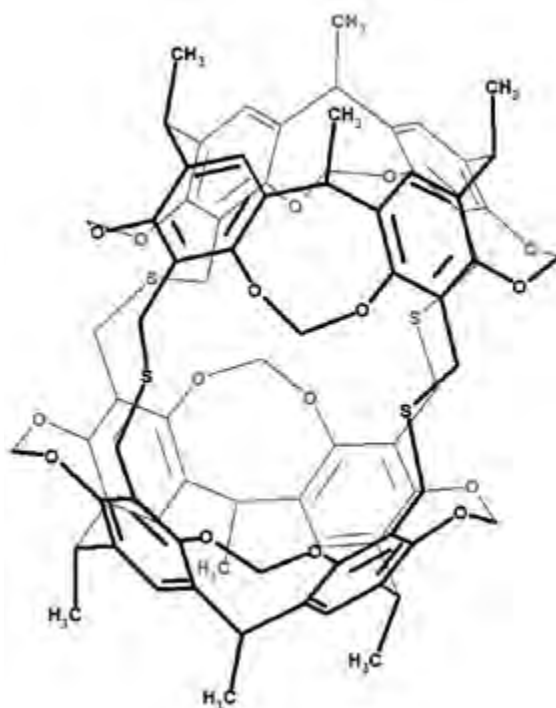
Rys. 7. Model kawitandu i tworzonego przez niego kompleksu (kawitatu).

Lehn jest twórcą pojęcia **chemia supramolekularna**, czyli zajmująca się strukturami złożonymi z części połączonych słabymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi (np. siłami van der Waalsa) lub przez mechaniczne zaplecenie. Połączenia mechaniczne są podstawą działania maszyn molekularnych, za syntezę których Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii w roku 2016 otrzymał m.in. Jean-Pierre Sauvage, doktorant Lehna. Można powiedzieć, że uczeń co najmniej dorównał mistrzowi.

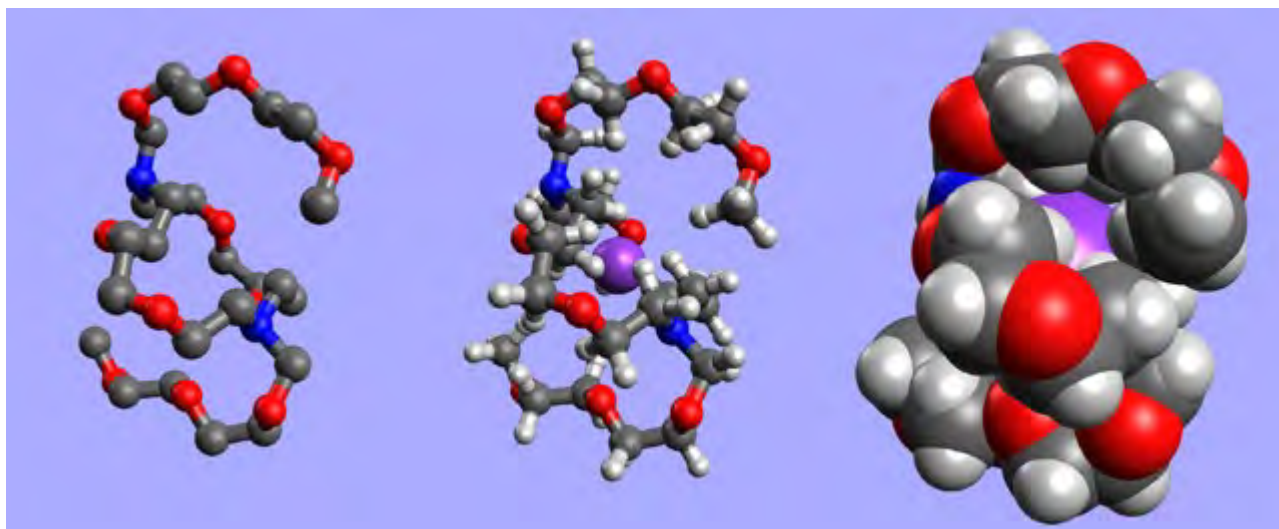
Trzeci z noblistów, amerykański chemik **Donald James Cram** (1919-2001), profesor Uniwersytetu Kalifornijskiego w Los Angeles, określił oddziaływania pomiędzy opisanymi wyżej ligandami a umieszczonymi w nich drobinami mianem **chemii gospodarza-gościa** (ang. *host-guest chemistry*). Cram postanowił zwiększyć **rozpoznawanie molekularne** eterów koronowych i ich pochodnych tak, aby dorównywało układom biologicznym. Termin ten jest powszechnie używany w chemii supramolekularnej i oznacza taką strukturę gospodarza (centrum aktywne enzymu, receptor, przeciwciało), która łączy się jedynie z określonym gościem (substrat katalizowanej reakcji, wykrywana cząsteczka, antygen). Związki otrzymane przez Crama posiadały zawady przestrzenne umożliwiające powstanie kompleksów z wybranymi molekułami, np. tylko z jednym izomerem przestrzennym czy optycznym.

Cram otrzymał również cząsteczki mające postać sztywnych obryśców (ich pierścieni zawiera fragmenty nie ulegające deformacjom) nazywanych **kawitandami** (z ang. *cavity* = jama; choć w niektórych źródłach określa się je jako sferandy). Nie ulegająca dopasowaniu do cząsteczki gościa molekula sprawia, że kawitandy są najbardziej selektywne spośród omówionych do tej pory związków. Zwykle do wnętrza pasuje tylko jeden rodzaj drobin, inne się nie mieszczą (gdy są za duże) lub w ogóle nie wytwarza się wiązanie (gdy rozmiar jest za mały). Siła wiązania jest za to największa w porównaniu do przedstawionych wyżej związków (to ogólna reguła: im mniejsza jest deformacja molekuly gospodarza, tym tworzy ona mocniejsze wiązanie z gościem). Kompleksy kawitandów są tak trwałe, że nie używa się ich jako przenośników i czujników (szybko uległyby zablokowaniu), a tylko do nieodwracalnego usuwania jonów metali i innych rozpoznawanych cząsteczek ze środowiska oraz w celu ich oznaczenia analitycznego.

To oczywiście nie wszystkie związki wykazujące interakcje typu gospodarz-gość. Ciekawą grupą są połączenia mające kształt klatek, w których mogą zostać uwięzione pasujące do wnętrza cząsteczki gościa. **Karcerandy** (z łac. *carcer* = więzienie) służą jako specyficzne „naczynia reakcyjne”, w których możliwe jest dokonanie przemiany cząsteczek gościa (dostają się tam najczęściej na etapie zamykania klatki) bez kontaktu ze środowiskiem zewnętrznym (reakcję wymusza się np. oświetlając układ dobranym promieniowaniem UV). Z kolei **podandy** nie mają zamkniętych pierścieni, lecz proste łańcuchy polieterowe. W zależności od liczby łańcuchów nazwy poprzedzone są przedrostkiem *mono-*, *di-*, *tri-*, itd. Podandy z większą liczbą ramion „wyrastających” z centralnej części molekuly, wyglądają jak ośmiornice, a atomy tlenu zdolne do koordynacji jonów metali przypominają przyssawki morskich głowonogów. Podobieństwo jest jeszcze wyraźniejsze, gdy powstanie kompleks – całość wygląda jak ośmiornica chwytająca pokarm swymi ramionami. Ponieważ znacznie łatwiej dołączyć łańcuch do cząsteczki niż zamknąć go w pierścieniu, synteza podandów jest prostsza niż poprzednio omówionych związków. Stosunkowo luźna konstrukcja „chemicznych ośmiornic” sprawia, że wiążą one jony metali o różnych rozmiarach, bez szczególnych różnic w trwałości powstających kompleksów. Podandy są mniej selektywne niż etery koronowe. Moc wiązania jonu jest również mniejsza niż w przypadku związków pierścieniowych (rośnie wraz z liczbą ramion). Dla wybranych zastosowań nie jest to jednak wadą, ponieważ oznacza łatwe uwalnianie związanych drobin, gdy będzie to potrzebne. Podandy stosuje się głównie jako przenośniki jonowe.



Rys. 8. Wzór jednego z karcerandów.



Rys. 9. Hybryda wśród eterów koronowych, czyli podando-koronand. Od lewej: model cząsteczki (bez atomów wodoru), kompleks tworzony z jonem potasu (z widocznymi atomami wodoru) oraz model z rzeczywistymi rozmiarami atomów (jon metalu prawie całkowicie schowany do wnętrza kompleksu).

Pozostając w konwencji chemicznej ewolucji eterów koronowych, trzeba wspomnieć o istnieniu swoistych „hybryd międzygatunkowych”, czyli związków, które można zaliczyć do różnych klas. Na przykład podando-koronandy to etery koronowe z dołączonymi łańcuchami. Tak budowa umożliwia selektywność charakterystyczną dla koronandów oraz izolację kompleksowanej drobinę od wpływu rozpuszczalnika przez jej zasłonięcie ramionami podandu.

Chemiczne „krawiectwo miarowe”

Etery koronowe oraz ich pochodne to obecnie niezwykle użyteczne związki. Najważniejszymi obszarami zastosowań są:

- ligandy selektywnie wiążące jony i cząsteczki, stosowane w analityce chemicznej i medycznej oraz ochronie środowiska;
- układy transportujące jony pomiędzy fazami (tzw. katalizatory przeniesienia fazowego), które umożliwiają przeprowadzenie reakcji zachodzących bardzo trudno lub nie zachodzących w dotychczas stosowanych warunkach;
- modele układów biologicznych o kluczowym znaczeniu dla życia – enzymów, receptorów, przekaźników jonowych;
- modele układów mających zdolność rozpoznawania molekularnego.

Historia eterów koronowych i ich pochodnych to świetny przykład obecnie panujących trendów rozwojowych w chemii i pokaz „chemicznej ewolucji”. Koronandy, otrzymane dość przypadkowo, okazały się wyjątkowymi związkami, zdolnymi do selektywnego łączenia z jonami metali w sposób podobny do układów biologicznych. Wyjaśnienie w tym samym czasie mechanizmu działania niektórych komórkowych przekaźników jonowych wzmogło zainteresowanie eterami koronowymi (odkrycie Pedersena

przyszło zatem w samą porę). Następne związki powstawały już w sposób planowy: w niektórych położono akcent na selektywność i trwałość połączeń, w innych z kolei na szybkość wiązania i uwalniania jonów. Właściwości syntezowanych związków były dopasowane do wymagań laboratoriów i przemysłu. Zespoły badawcze noblistów nie działały jednak na ślepo. Najpierw powstawały modele cząsteczek, które zamierzano otrzymać. Oczywiście w latach 70 i 80-tych ubiegłego wieku były to modele zbudowane z kulek. Gdy zaś komputer stał się pełnoprawnym sprzętem laboratoryjnym, nowe związki powstają najpierw w jego pamięci, nie zaś w kolbach i probówkach chemików. Taka procedura przyspiesza badania i ogranicza ich koszty. Obliczenia komputerowe pozwalają stwierdzić, czy cząsteczki w ogóle mogą istnieć i czy będą miały pożądane właściwości, np. wymagane rozmiary wnęki. Dopiero po przejściu wirtualnych testów podejmuje się próbę ich syntezy. Wyniki doświadczeń dostarczają informacji zwrotnej, która pozwala na udoskonalenie programów komputerowych do modelowania molekularnego. A efektem takiego „chemicznego krawiectwa” są molekuly na miarę naszych potrzeb.

Mgr Iwona Orlińska

I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich

Mgr Krzysztof Orliński

Zespół Szkół Ponadgimnazjalnych nr 3 w Końskich

Literatura

- [1] Strona Fundacji Nobla z informacjami o nagrodzie z chemii przyznanej w roku 1987. Dostęp online: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1987/summary/>
- [2] G. Schroeder, *Chemia supramolekularna*, skrypt Wydziału Chemii UAM w Poznaniu. Dostęp online: <http://www.wbc.poznan.pl/dlibra/docmetadata?id=57499>
- [3] P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1984, s. 460-462.
- [4] J. McMurry, *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003, s. 694-695.
- [5] S. Filipek, *Pożyteczny „zwierzyniec”*, „Kurier chemiczny” nr 6 (18), 1993, s. 1-8.

„Koroduj”, czyli uczniowski projekt na temat korozji

Korozja to powszechne zjawisko, z którym spotykamy się w życiu codziennym. Jest przekleństwem budownictwa, przemysłu samochodowego, chemicznego, energetyki oraz wielu innych gałęzi gospodarki. To stopniowe, samorzutne niszczenie materiałów, którego nie można wyeliminować, można jedynie spowolnić. Korodują metale, ich stopy i inne materiały – jak np. ceramika czy beton. W ostatnim roku uczniowie z części mazowieckich szkół mieli szansę odkryć znacznie więcej na temat tego zjawiska w ramach projektu badawczego „Koroduj”.

Magdalena Osial

Powszechna, ale nieznaną

Korozja jest tak powszechna, że warto na wczesnym etapie nauczania chemii przekazać wiedzę o niej, pokazać różnicę pomiędzy metalami, przedstawić czynniki wpływające na ich wytrzymałość oraz sposoby ochrony. Zobrazowanie skali zjawiska niszczenia w budownictwie i wpływu produktów korozji na organizmy żywe może być z powodzeniem przeprowadzone niewielkim nakładem czasu i materiałów.

Przykładem tego jest zakończony niedawno w kilku mazowieckich szkołach projekt badawczy „Koroduj” w ramach projektu „Szkoła bliżej nauki”. Na drodze eksperymentalnej uczniowie poszukiwali odpowiedzi m.in. na pytania: Jak roztwory różnych substancji chemicznych wpływają na korozję metali? Czy metale ulegają korozji po umieszczeniu ich w betonie? Czy obecność metalu i produktów jego korozji w glebie wpływa na wzrost roślin? Projekt był otwarty na stawianie dalszych pytań badawczych i testowanie nowych hipotez badawczych.

W trakcie realizacji projektu uczniowie zaplanowali i przeprowadzili eksperymenty naukowe: próbki metali wystawiali na działanie wielu czynników zewnętrznych,

mierzyli pH roztworów, sprawdzali w jakim stopniu próbki uległy korozji. Próbkami metali zalewali także betonem, wystawiali je na działanie czynników zewnętrznych. Po kilku tygodniach beton rozluźniali i sprawdzali, co się stało. Na koniec próbki metali umieszczali w ziemi, w której hodowali rośliny – sprawdzali, czy obecność produktów korozji metali wpływa na ich wzrost. Część próbek pokrywali powłokami ochronnymi i sprawdzali, czy to spowolni proces korozji. Uczniowie przeanalizowali otrzymane wyniki i wspólnie z nauczycielami wyciągali wnioski.

Co łączy sól i samochód?

Przed rozpoczęciem badań warto zapoznać uczniów ze skalą pH. Niech umieścą w różnych roztworach o odczynnie kwasowym, zasadowym, obojętnym i np. roztworze soli i wody utlenionej papierki uniwersalne i obserwują różnice w ich zabarwieniu. Warto zapytać uczniów, czy badane roztwory są zagrożeniem dla metali oraz stopów i czy mogą powodować korozję. Niech sami postawią hipotezę na przykład o tym, w których roztworach korozja będzie zachodziła najszybciej.

Przygotujcie wspólnie z uczniami po kilka sztuk różnych próbek metali i stopów – mogą to być gwoździe, śrubki czy folie wykonane z żelaza, stali polerowanej/papowej/miedzianej/ ..., cynku, mosiądzu, miedzi lub aluminium –

**Szkoła
bliżej
nauki**

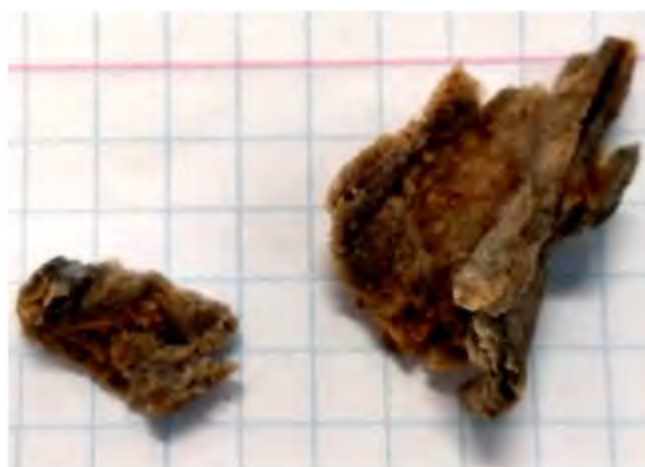
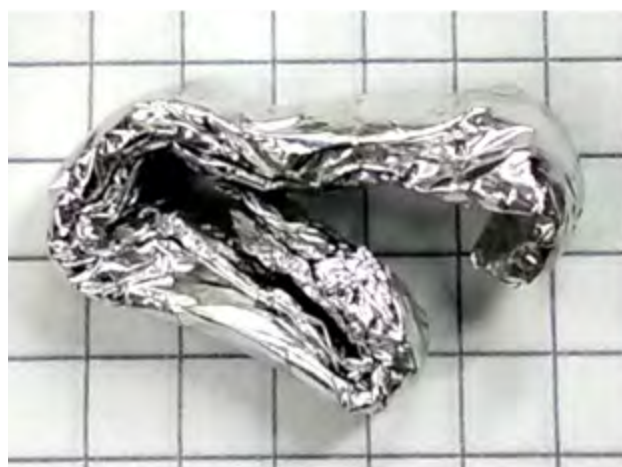
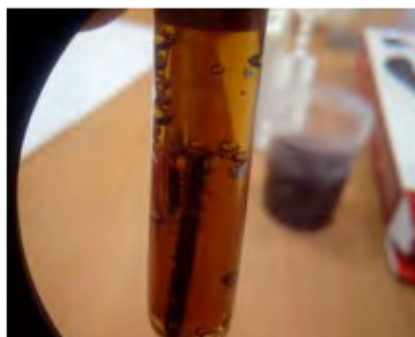
Projekt „Szkoła bliżej nauki” został przygotowany przez Centrum Nauki Kopernik w partnerstwie z 6 mazowieckimi samorządami (Warszawa, Otwock, Żyrardów, Kobyłka, Lesznowola, Grodzisk Mazowiecki). Uczestniczyło w nim blisko 2000 uczniów i uczennic oraz ponad 160 nauczycieli i nauczycielek z Warszawy i okolicznych gmin. Podstawowym celem było stworzenie w szkołach, na terenach objętych programem, warunków dla nauczania z wykorzystaniem elementów metody badawczej. Projekt był realizowany od września 2017 do sierpnia 2019 roku i został dofinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego.



Fot. 1. Od lewej: stal miedziana, stal, stal polerowana, stal pokryta lakierem. Na dole próbki poddane procesowi korozji.



Fot. 2. Stalowy gwóźdź w 10% occie, po lewej – po upływie godziny, po prawej – po siedmiu dniach (fot. SP 66 w Warszawie).



Fot. 3. Próbką aluminium, po lewej – po siedmiu dniach w wodzie, po prawej – po siedmiu dniach w 10% roztworze wodorotlenku sodu (fot. SP nr 359 w Warszawie).

metale oraz ich stopy dostępne w sklepach budowlanych. W naszym projekcie wszystkie próbki uczniowie odtłuszczeni i część z nich pokrywali lakierem mającym chronić przed korozją. Następnie, pod okiem nauczycieli, umieszczali tak przygotowane próbki w roztworach.

Próbki metali należy pozostawić w roztworach na kilka dni, a nawet tygodni. Warto przed doświadczeniem sprawdzić wagę próbek, a po zaobserwowaniu korozji – usunąć papierem ściernym skorodowaną warstwę i ponownie je zważyć. W ten sposób uczniowie sami oszacują straty materiału. Niech obserwują też próbki pod lupą lub mikroskopem. Ważne, żeby w czasie doświadczenia wprowadzać na raz tylko jedną zmianę. I tak uczniowie mogą badać np. jeden rodzaj metalu poddany działaniu różnych środowisk lub różne metale poddane działaniu jednego środowiska.

Czy beton czasem koroduje?

Jak wyjaśnić uczniom, dlaczego niektóre metale nadają się do zastosowania w budownictwie a inne nie? Drugim, zaproponowanym etapem badań było umieszczanie próbek metali i stopów w przygotowanym przez uczniów betonie. Jest on wytwarzany z cementu zawierającego liczne minerały i wykazuje odczyn alkaliczny (pH około 13) co

sprawia, że próbki nieodporne na działanie środowiska o odczynie zasadowym nie powinny być stosowane w budownictwie.

Niech uczniowie przygotowują beton w kubeczkach jednorazowych – powinny to być mieszanki wody z cementem i piaskiem w różnych proporcjach (np. 4:1, 6:1). Warto zachęcić uczniów, by sami zaproponowali dodatki do betonu, które mogą wpływać na jego wytrzymałość (w naszym projekcie był to np. żwirek ogrodowy i żwirek dla kota – ze względu na wysoką porowatość, pocięta folia spożywcza i pokrojone butelki plastikowe – jako sposób na wykorzystanie niepotrzebnego plastiku, popiół – jako forma utylizacji odpadu, szkło wodne – w celu zwiększenia odporności betonu na działanie wody). Uczniowie mogą też dodać do betonu różne substancje chemiczne, np. cukier, przez który beton słabiej wiąże i jest bardziej kruchy.

W przygotowanych próbkach betonu należy umieścić lakierowaną oraz nielakierowaną próbkę każdego metalu oraz stopu tak, aby jedna z nich była całkowicie pokryta betonem, a druga częściowo wystawała (można umieścić po dwie identyczne próbki w tym samym pojemniku z betonem). Konieczne jest przygotowanie po jednej próbce kontrolnej betonu z metalem, która pozostanie sucha do końca trwania obserwacji. Pozostałe próbki betonu po

ich zastygnięciu należy nasącać roztworem o odczynie kwasowym (np. wodą z octem lub octem) oraz roztworem wody z solą kuchenną – to pozwoli pokazać analogię do kwaśnego deszczu i jego wpływu na budownictwo oraz skutki sypania zimą soli na drogi. Próbkę nasączoną roztworami należy pozostawić na co najmniej tydzień i w tym czasie zwilżać wodą (pozwoli to szybciej zaobserwować zjawisko korozji). Można przygotować po kilka sztuk próbek tego samego metalu w betonie tak, aby rozbijając je w określonych odstępach czasu i obserwować postępowanie zjawiska korozji (np. po dwóch tygodniach, po dwóch i po czterech miesiącach).

Po rozbiciu próbek uczniowie powinni dokładnie obejrzeć strukturę betonu oraz powierzchnię metali. Próbkę metalu lub stopu, której cała powierzchnia była zanurzona w zastygającym betonie, różni się od próbki, której część wystawała nad beton. Dzięki porównaniu uczniowie mogą wnioskować o dodatkowym wpływie powietrza lub innych czynników na zmiany zachodzące w próbkach.



Fot. 4. Stalowe gwoździe po ośmiu tygodniach pozostawania w betonie będącym w kontakcie z 10% roztworem soli kuchennej (fot. SP nr 359 w Warszawie).

Czy rośliny wchłaniają rdzę?

Ostatnia z trzech części projektu polega na wysianiu roślin (można wykorzystać kupne rośliny), a następnie włożeniu próbek metali do ziemi, w której rosną. Warto w każdej doniczce umieścić przynajmniej kilka sztuk danej próbki. W przypadku wysiewania roślin z ziaren (jak np. rzeżucha, jęczmień, trawa, fasolka) ziemię można zastąpić watą. Ułatwi to obserwację powierzchni metalu i oszacowanie czy próbka ulega korozji. Im więcej jonów metali znajdzie się w środowisku, w którym rosną rośliny, tym więcej metalu się w nich akumuluje. W ziemi można umieścić także baterię, co spowoduje zmianę zabarwienia

rośliny – zatrucie jej metalami – i zahamowaniem wzrostu. Takie doświadczenie na pewno wyjaśni uczniom skutki wyrzucania metali, np. zużytych baterii, do środowiska.

Wyniki uczniów

Uczniowie zaobserwowali, że próbki umieszczone w odmiennych środowiskach ulegają korozji w różnym stopniu i tempie. Udowodnili, że stal ocynkowana, oksydowana oraz pokryta lakierem wykazuje największą odporność na korozję w środowisku kwasowym oraz roztworze soli kuchennej, podczas gdy w tym samym środowisku stal mosiądzowana, polerowana i miedziana oraz żelazo ulegały niszczeniu. Proces był na tyle szybki, że w czasie jednej lekcji można było zaobserwować pierwsze oznaki uszkodzenia powierzchni próbek. Podobną rzecz uczniowie zaobserwowali po włożeniu próbek do 3% wody utlenionej.

Uczniowie zaobserwowali także odmienne zachowanie metali w różnych roztworach – np. aluminium nie ulegało korozji w roztworze kwasowym, ale w środowisku alkalicznym natychmiast zachodziła reakcja chemiczna powodująca uszkodzenie jego powierzchni. Na podstawie badań uczniowie wywnioskowali, że aluminium oraz miedź nie są odpowiednim materiałem na zbrojenie w budownictwie – beton o odczynie zasadowym powodowałby ich szybkie uszkodzenie.

W czasie doświadczenia z metalami umieszczonymi w ziemi uczniowie udowodnili, że w przypadku próbek metali szybko ulegających korozji roślina początkowo przyswajała produkty korozji i rosła o wiele szybciej niż rośliny kontrolne. Jednak z czasem roślina zaczęła przyswajać zbyt dużo metalu – na liściach i łodygach pojawiały się przebarwienia – na liściach rzeżuchy brunatno-fioletowe, na trawie żółte.

Dzięki udziałowi w projekcie „Koroduj” uczniowie lepiej zrozumieli proces korozji i to, jak można chronić materiały przed stopniowym niszczeniem. Przeszli przez cały cykl metody badawczej, a wiedza, którą zdobywali w czasie doświadczeń, zostanie z nimi na długi czas. Na stronie Centrum Nauki Kopernik można znaleźć dokładny opis oraz harmonogram projektu.

Dr Magdalena Osiał

Wydział Chemii UW, Manufaktura Naukowców



Opiekunka projektu, dr Magdalena Osiał, to z zawodu chemik, z wyboru naukowiec, a z pasji popularyzator nauki. Zajmuje się m.in. nanomateriałami wykorzystywanymi w medycynie, prowadzi także Manufakturę Naukowców oraz projekt badawczy dla licealistów wdrażając ich w tajniki pracy naukowca.

Projekt jest współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Mazowieckiego 2014-2020.



Laktoferyna – ważny białkowy modulator naturalnej odporności

Joanna Kurek

Do właściwego funkcjonowania organizmu człowieka niezbędne są substancje odżywcze takie jak białka, tłuszcze i węglowodany. Istotną rolę odgrywają też różnorodne witaminy i sole mineralne, wspomagające i regulujące różnorodne procesy biochemiczne zachodzące w ludzkich organizmach. Wszystkie te składniki zawarte w dobrze zbilansowanej diecie warunkują zdrowy i prawidłowo rozwijający się organizm ludzki. Jednak, nawet w zdrowym, silnym i prawidłowo funkcjonującym organizmie, wszelkie procesy mogą zostać zakłócone przez ingerencję zewnętrznych patogenów, które mogą wnikać do organizmu różnymi drogami, jak na przykład przez nos, usta czy oczy.

Codziennie do naszych organizmów chce wnikać bardzo dużo różnorodnych wirusów, bakterii i różnorodnych gatunków pleśni. Organizm człowieka wykształcił więc całą gamę czynników (układ odpornościowy), które mają pełnić funkcje obronne przed wnikaniem wszelkich zarazków do wnętrza organizmu (składa się na niego obrona swoista i nieswoista), do których zaliczyć można bariery mechaniczne, biologiczne i chemiczne, a są to np.: immunoglobuliny, przeciwciała, makrofagi, limfocyty (T i B), monocyty, neutrofile, bazofile, peptydy antibakteryjne (np. β -defensyna), a także złożone białko jakim jest **laktoferyna**, która wykazuje między innymi działanie bakteriostatyczne, przeciwgrybicze, immunomodulujące, anty-

wirusowe oraz przeciwnowotworowe. Wpływa też dobroczynnie na skórę, włosy i paznokcie oraz stan mikroflory bakteryjnej jelit oraz zwiększa przyswajalność składników odżywczych z pożywienia poprzez wspieranie rozwoju pożytecznych bakterii w przewodzie pokarmowym.

Laktoferyna to także główne źródło żelaza dla ustroju w okresie noworodkowym, a ponadto jej właściwości przeciwdrobnoustrojowe i pobudzające odporność organizmu mogą mieć istotny wpływ na modulowanie układu odpornościowego w pierwszych dniach życia. Laktoferyna jest zatem białkiem, które posiada nieocenione właściwości odżywcze i wspomagające cały organizm człowieka. Niestety w literaturze polskojęzycznej można znaleźć jedynie ograniczone informacje na temat tego bardzo ważnego dla człowieka białka.

Budowa laktoferyny

Jest to wielofunkcyjne białko, a dokładniej glikoproteina z grupy transferyn, wiążąca w swojej strukturze żelazo w formie jonu Fe^{3+} (i znacznie słabiej jony Fe^{2+}), kontrolująca poziom żelaza we krwi i innych płynach ustrojowych. Występuje w formie monomeru jako polipeptydowy łańcuch zbudowany z nieco ponad 690 reszt aminokwasowych.

Badanie krystalicznej formy laktoferyny za pomocą rozpraszania promieni rentgenowskich pozwoliło na

stwierdzenie, że zbudowana jest ona z jednego łańcucha polipeptydowego uformowanego w dwie homologiczne globularne jednostki określane jako płąt N (łańcuchy reszt aminokwasowych od 1 do 333) i płąt C (łańcuchy reszt aminokwasowych od 345 do 692), połączone krótką trójskrętną α -helisą. Oba płaty zawierają po dwie podjednostki: N1, N2 i C1, C2 oraz jedno miejsce wiążące jon żelaza(III) i jedno miejsce, w którym zachodzi glikozylacja. W związku z tym każda cząsteczka laktoferyny może (odwracalnie) wiązać po dwa jony żelaza.

Odpowiadające stanowi nasycenia stężenie żelaza w laktoferynie w ludzkim mleku szacuje się na 10 do 30% (gdzie 100% odpowiada wszystkim cząsteczkom laktoferyny zawierającym po 2 jony żelaza) (rys. 1). Poza jonami żelaza laktoferyna może także wiązać jony miedzi, cynku lub innych metali, angażując się w ich przenoszenie i regulowanie zapotrzebowania organizmu na nie. Obecność wolnych jonów cynku i miedzi nie wpływa przy tym na zdolność laktoferyny do wiązania żelaza, a nawet może ją zwiększyć.

Powinowactwo laktoferyny do jonów żelaza(III) jest ok. 300 razy wyższe niż dla innych transferyn i nieco wzrasta w słabo kwasowym środowisku. Efekt ten przejawia się np. w trakcie infekcji, kiedy pH płynów tkankowych obniża się w związku z kumulowaniem się w nich kwasu mlekowego oraz innych kwasów. W zależności od stopnia glikozylacji masa cząsteczkowa laktoferyny waha się od 76 do 80 kDa. Należy ona do białek o charakterze zasadowym, a jej punkt izoelektryczny wynosi 8,7.

Okazuje się ponadto, że mimo tego, iż laktoferyna jest dużym białkiem globularnym, to może też występować w organizmie w formie oligomerycznej – do struktury tetramerycznej włącznie, przy czym stan spolimeryzowania laktoferyny jest silnie uzależniony od obecności kationów wapniowych Ca^{2+} . Można przyjąć, że we krwi laktoferyna występuje zarówno w formie monomerów, jak i tetramerów. Badania wykazały, że silnie z DNA wiąże się praktycznie tylko forma monomeryczna.

Występowanie laktoferyny

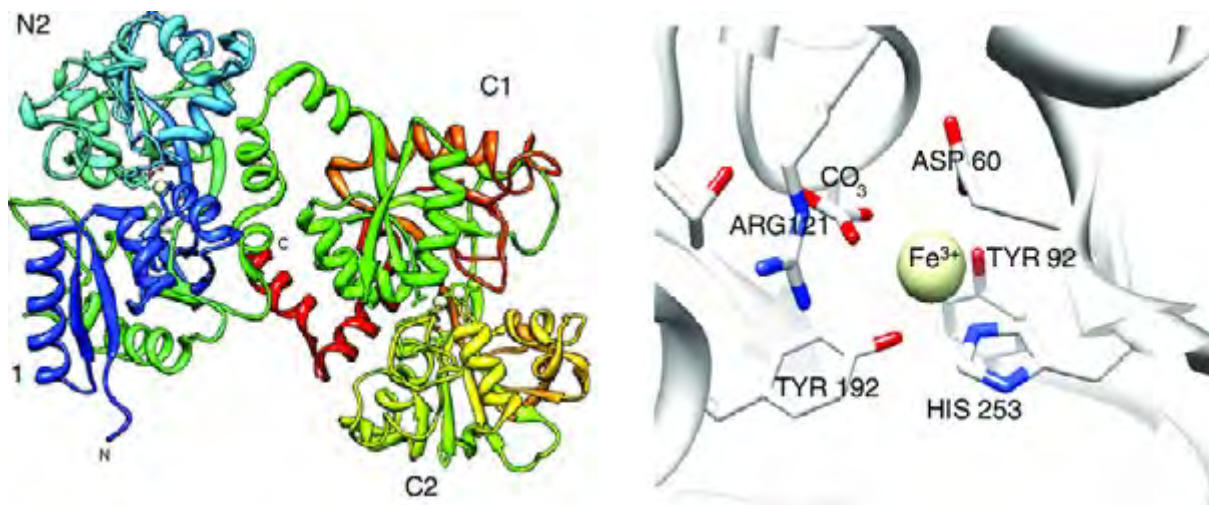
Laktoferyna obecna jest w mleku matki u ludzi i innych ssaków i została wyizolowana ponad 55 lat temu z mleka ludzkiego i z mleka krowiego. Najwięcej laktoferyny zawiera tzw. „siara”, czyli pierwsze mleko matki (ok. 7 g/dm^3), a w kolejnych porcjach mleka matki jej zawartość obniża się do 1 g/dm^3 . W początkowym okresie niemowlęctwa laktoferyna jest zatem głównym źródłem żelaza dla rozwijającego się młodego organizmu – człowieka, a także innych ssaków.

Mleko krowie zawiera laktoferynę w ilości 150 mg/dm^3 . Białko to obecne jest też w ślinie, łzach i wydzielinach z nosa oraz w osoczu krwi. Znajduje się także w wydzielinie powierzchni śluzówki dróg oddechowych, rozrodczych i jelitowych. Laktoferynę znaleziono także w tkankach żołądka, płuc, wątroby, szpiku kostnego, chrząstki i kości. W przewodzie pokarmowym stężenie laktoferyny waha się od $0,75 \text{ }\mu\text{g/cm}^3$ w soku dwunastnicy, w łącznych płynach jelitowych: $0,71\text{--}1,07 \text{ }\mu\text{g/cm}^3$ oraz w kale: $0,3\text{--}0,7 \text{ }\mu\text{g/g}$.

Powstawanie laktoferyny w organizmie

Biochemiczny mechanizm syntezy laktoferyny jest złożony. Dotychczas zostało określonych co najmniej 60 sekwencji genów kodujących laktoferynę u 11 gatunków ssaków, np. ludzi, kóz domowych, wołów, bydła domowego, dzików euroazjatyckich, myszy domowych. U większości z nich kodonem stop jest TAA, ale w przypadku myszy domowych jest nim TGA. Występowanie różnic w sekwencji reszt aminokwasowych w cząsteczce laktoferyny u różnych gatunków ssaków powoduje, że dla danego gatunku może ona pełnić odmienne funkcje w organizmie niż dla innego gatunku.

U ludzi gen kodujący LTF laktoferynę znajduje się na trzecim chromosomie w miejscu 3q21-q23. U wołów sekwencja genów kodujących składa się z 17 eksonów i ma długość około 34500 par nukleotydów. Eksony to odcinki



Rysunek 1. Budowa cząsteczki laktoferyny z ukazaniem płatów C i N oraz sposobu koordynowania jonu żelaza Fe^{3+}

genu kodującego sekwencję aminokwasów w cząsteczce białka. Eksony genu laktoferyny u wołów mają podobny rozmiar jak eksony pozostałych genów kodujących białka z rodziny transferyn. Podobieństwo wielkości eksonów i ich rozkład w domenach cząsteczki białka wskazuje, że ewolucyjny rozwój genu laktoferyny nastąpił przez duplikację.

Rola laktoferyny w organizmie człowieka

Laktoferyna – związek, którego podstawową funkcją jest wiązanie i transportowanie jonów żelaza, moduluje odporność organizmu ludzkiego od jego pierwszych chwil w środowisku zewnętrznym. Jony żelaza wiązane są z białkami, takimi jak hemoglobina (w grupie hemowej), jako kofaktor enzymów, związane mogą być także z innymi białkami chelatującymi żelazo albo przechowywane w ferrytynie. Z kolei pasożyty i drobnoustroje do rozwoju, rozmnażania i wywoływania chorób potrzebują jonów żelaza, które pozyskują od swoich żywicieli – kręgowców. Organizmy kręgowców wykształciły zatem przed drobnoustrojami odpowiednie systemy obronne, jakimi są substancje sekwestrujące (wychwytyjące) jony żelaza, dzięki którym patogeny byłyby w stanie przetrwać w organizmie gospodarza.

Zdolności laktoferyny do chelatowania żelaza znacznie obniżają jego stężenie w płynach do 10^{-18} mol dm^{-3} , czyli do

ilości zbyt niskiej, aby utrzymać życie mikrobiologiczne szkodliwych drobnoustrojów. Ponadto laktoferyna może uszkodzić funkcjonalną integralność powierzchni drobnoustrojów i dzięki temu działać jak środek bakteriobójczy. Poza działaniem bakteriobójczym laktoferyna wykazuje bardzo szeroki zakres aktywności immunologicznej w postaci obrony podstawowej także wobec grzybów (pleśni), pierwotniaków i wirusów, a ponadto wykazuje właściwości: przeciwalergiczne, przeciwnowotworowe, przeciwpałozyniczne i katalityczne. Poniżej opisano wybrane szczególności takiego jej działania.

Aktywność przeciwbakteryjna laktoferyny

Laktoferyna związana z błonami śluzowymi pełni istotną rolę w pierwszej linii obrony organizmu przed mikroorganizmami. Jej aktywność przeciwbakteryjna została dokładnie określona zarówno *in vitro* jak i *in vivo* względem bakterii Gram-dodatnich, Gram-ujemnych oraz tych opornych kwasowo i alkoholowo (Tabela 1). Należy zwrócić uwagę na to, że laktoferyna wykazuje aktywność względem bakterii takich jak: *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus subtilis* oraz odpornych na metycylinę szczepów *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Streptococcus mutans* oraz *Mycobacterium tuberculosis*.

Tabela 1. Działanie laktoferyny na różne gatunki bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych

	Gatunek bakterii	działanie laktoferyny
Gram-dodatnie	<i>Bacillus stearothermophilus</i> <i>Staphylococcus aureus</i> <i>Bacillus subtilis</i>	– sekwestracja żelaza
	<i>Streptococcus parasanguinis</i> <i>Klebsiella pneumoniae</i> <i>Listeria monocytogenes</i> <i>Streptococcus mutans</i> <i>Actinobacillus</i> <i>S. epidemidis</i> <i>S. epidermidis</i>	– żelazo-niezależna interakcja z powierzchnią komórki bakteryjnej – obniża zjadliwość bakterii – wpływa na wzrost bakterii – wykazuje aktywność proteolityczną – oddziaływanie z kwasem lipotejchojowym na powierzchni komórki bakteryjnej – uniemożliwia utworzenie biofilmu bakteryjnego poprzez sekwestrację żelaza
Gram-ujemne	<i>Chlamydomyphila psittaci</i> <i>Haemophilus influenzae</i> <i>E. coli enteropathogenic (EPEC)</i> <i>E. coli enteroaggregative (EAEC)</i> <i>E. coli diffusely adherent (DAEC)</i> <i>Helicobacter felis</i> <i>Helicobacter pylori</i>	– utrudnia przyczepność komórek bakteryjnych – wpływa na wzrost bakterii – wykazuje aktywność mechanizmu inwazyjnego podobnie jak proteazy – hamuje przyleganie przylegających do siebie bakteryjnych warstw <i>E. coli</i> – hamuje agregacyjną proliferację <i>E. coli</i> – zapobieganie interakcji macierzowo-komórkowej – niezależny od żelaza mechanizm hamowania wzrostu bakterii
	<i>Legionella pneumophila</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Shigella flexneri</i> <i>Vibrio cholerae</i> <i>Mycobacterium tuberculosis</i> <i>Mycoplasma bovis</i> <i>Porphyromonas gingivalis</i> <i>Salmonella enteritidis</i>	– zapobiega proliferacji wewnątrzkomórkowej – uniemożliwia utworzenie biofilmu bakteryjnego – zakłóca bakteryjną zawartość komórek systemu wydzielania typu III – żelazo-niezależny mechanizm hamowania wzrostu bakterii – zwiększenie odporności komórkowej – uniemożliwia utworzenie biofilmu bakteryjnego – uniemożliwia utworzenie biofilmu — permeabilizacja (zwiększenie przepuszczalności) błony komórkowej – interferuje z zawartością bakteryjnych komórek polisacharydowych



Foto 1 – Na rynku oferowane są różne preparaty laktoferyny

Aktywność przeciwwirusowa

Laktoferyna wykazuje aktywność przeciwko szerokiego zakresowi wirusów RNA i DNA, które zakażają ludzi i zwierzęta w tym przeciwko wirusom otoczkowym, takim jak: wirus opryszczki zwykłej (HSV), wirusy zapalenia wątroby typu B, C i G (HBV, HCV, HGV) i ludzki cytomegalowirus (HCMV) oraz wirus opryszczki kotów (FHV-1). Działanie laktoferyny polega na hamowaniu interakcji wirus-gospodarz, hamowaniu wewnątrzkomórkowego ruchu wirusa lub na bezpośrednim wiązaniu laktoferyny z cząstką wirusa, obniżającą możliwości jego działania.

Ludzki wirus upośledzenia odporności (HIV) pozostaje poważnym wyzwaniem medycznym, ponieważ obecne sposoby i metody leczenia nie dają całkowitej skuteczności. W przeprowadzonych badaniach *in vitro* stwierdzono jednak, że laktoferyna wykazuje silną aktywność przeciwko HIV. Efekt ten wynika m. in. z zahamowania replikacji wirusa w komórce gospodarza. Co ciekawe, wykazano, że dwa duże fragmenty krowiej laktoferyny: płat C (345–689) i płat N (1–280) hamują zakażenie wirusem opryszczki zwykłej (HSV). Ludzki wirus syncytium nabłonka oddechowego (RSV) jest hamowany przez laktoferynę w stężeniach dziesięciokrotnie niższych niż to, które występuje w mleku ludzkim.

Laktoferyna działa także przeciwko wirusom bezotoczkowym, takim jak adenowirusy i enterowirusy. Zostało zaproponowanych kilka mechanizmów takiego działania laktoferyny. Jednym z najbardziej akceptowanych sposobów działania jest to, że laktoferyna wiąże się z polisacharydem – siarczanem heparanu. Wiązanie to uniemożliwia pierwszy kontakt między wirusem a komórką gospodarza, zapobiegając w ten sposób infekcji. Przeciwwirusowe działanie laktoferyny zaobserwowano również w przypadku zwierząt.

Aktywność przeciwgrzybicza

Candida rodzaj to rodzaj powszechnie występujących grzybów pasożytniczych, który może kolonizować w ludzkich organizmach na powierzchniach śluzówki. Już w la-

tach 70-tych ubiegłego wieku dowiedziono, że laktoferyna wykazuje aktywność przeciwgrzybiczą objawiającą się poprzez proces sekwestracji Fe^{3+} . Wysoce grzybobójcze działanie laktoferyny wykazuje zarówno dla *C. albicans*, *C. tropicalis* jak i *C. krusei*, dzięki temu zmienia ona przepuszczalność powierzchni komórki w bakteriach. Umiarkowanie grzybobójcze działanie występuje dla *C. guilliermondii*, natomiast *C. glabrata* jest prawie odporny na laktoferynę. Wykazano również, że laktoferyna może pośrednio wywoływać aktywność przeciwgrzybiczą poprzez stymulację mechanizmów odpornościowych komórki gospodarza, zarówno *in vitro*, jak i *in vivo*.

Aktywność przeciwnowotworowa

Właściwości przeciwnowotworowe laktoferyny odkryto około dekady temu i zostały one potwierdzone licznymi badaniami laboratoryjnymi. Wykazały one między innymi, że laktoferyna bydlęca (bLf) po podaniu doustnym w przypadku gryzoni znacząco hamowała rozwój nowotworów wywołanych czynnikami chemicznymi. bLf wykazuje także działanie przeciwrzutowe i hamuje wzrost przeszczepionych guzów, ma zdolność modulowania produkcji cytokin w rozwijającym się nowotworze, może wywołać apoptozę i zatrzymanie wzrostu guza *in vitro*, może również zablokować pewien etap w cyklu komórkowym złośliwych komórek. Stwierdzono, że spożywanie LF przez ludzi może wpływać na spowolnienie rozwoju nowotworu.

Badania prowadzono między innymi na komórkach nowotworowych okrężnicy, jelita grubego, liniach komórkowych raka piersi (MDA-MB-231) i raka szyjki macicy (HeLa). Stwierdzono, że laktoferyna wywołuje apoptozę w ludzkich monocytowych komórkach białaczkowych THP-1. W badaniach na myszach stwierdzono zahamowanie wzrostu nowotworów leczonych dodatkowo rekombinowaną ludzką laktoferyną oraz zwiększenie stężenia przeciwnowotworowych cytokin. Chociaż osiągnięte przez naukowców wyniki wskazują na wyraźną rolę laktoferyny w mechanizmie antynowotworowym, to konieczne są

dalsze wnikliwe badania, aby dobrze poznać mechanizm jej działania.

Laktoferyna w walce z anemią

Ewidentne jest zwiększenie wchłaniania żelaza przez laktoferynę, zwłaszcza u noworodków karmionych pierśią, w porównaniu do niemowląt karmionych mieszanką. Mleko matki jest w 50 % źródłem biodostępnego i dobrze przyswajalnego żelaza. Naturalna ludzka laktoferyna działa więc jako dystrybutor i naturalne medium dobrze przyswajalnego żelaza w organizmie.

Laktoferyna w walce z pasożytami ludzkimi

Choroby pasożytnicze jelit dotyczą ludzi na całym świecie, głównie w krajach rozwijających się o złych warunkach higienicznych. Przykładowo, pasożyty, takie jak pełzak czerwoni (*Entamoeba histolytica*), pierwotniaki z grupy wiciowców – ogoniastki jelitowe (*Giardia intestinalis*) i pierwotniaki (*Cryptosporidium parvum*) zakażają jelito ludzkie, gdy są przyjmowane doustnie jako cysty. Okazuje się, że zarówno ludzka jak i bydlęca laktoferyna wykazuje właściwości pasożytoobójcze w eksperymentach *in vitro* i na modelach zwierzęcych. Co więcej, laktoferyna wykazuje synergizm z metronidazolem, głównym lekiem stosowanym przeciwko *E. histolytica* i *G. intestinalis*.

Laktoferyna w diagnostyce

Okazuje się, że laktoferyna jest substancją, dzięki której można prowadzić diagnostykę schorzenia, jakim jest tak zwane „suche oko” związane z autoimmunologicznym syndromem Sjögrena. Poziom laktoferyny we łzach w przypadku schorzenia suchego oka zdecydowanie się obniża. Szybki i przenośny test wykorzystujący technologię mikroprzepływową umożliwi określenie poziomu laktoferyny we łzach ludzkich.

Nanotechnologia

Laktoferyna stosowana jest jako czynnik do budowy kwantowych klastrów złota (złożonych układów) wykazujących fluorescencję, które mają potencjalne zastosowanie w nanotechnologii.

Otrzymywanie i farmakologiczne preparaty laktoferyny

Ze względu swoje właściwości laktoferyna może być podawana jako suplement, czyli jako białko nutraceutyczne (o połączonych właściwościach odżywczych i leczniczych) – jako substancja podwyższająca odporność, przeciwbakteryjna, przeciwwirusowa i przeciwnowotworowa (Fot. 1).

Laktoferynę można uzyskać m.in. z mleka krowiego. W związku z rosnącym na nią zapotrzebowaniem od wielu dziesięcioleci wprowadza się także nowe technologie. Pro-

dukcje w systemach eukariotycznych, z udziałem drożdży i grzybów, pozwalają na uzyskanie białkowego rekombinatu, odznaczającego się wysoką czystością i tymi samymi właściwościami (głównie antybakteryjnymi), które wykazuje laktoferyna biosyntetyzowana w organizmach zwierząt i ludzi. Ponadto ludzka Lf została sklonowana u transgeniczných krów i roślin.

Obecnie wiele firm produkuje laktoferynę wysokiej jakości. Między innymi firma Nestle dodaje ją do niektórych produktów dla niemowląt (jako wspomaganie pamięci i uczenia się i promocji dojrzewania mózgu u dzieci), inne firmy dodają ją do środków przeciwbiegunkowych. Ponadto laktoferyna dodawana jest do preparatów, np. tabletek do ssania, które mają działanie wspomagające leczenie infekcji gardła.

Podsumowanie

Laktoferyna jest białkiem bardzo ważnym dla prawidłowego funkcjonowania ludzkiego organizmu, zapewniającym odpowiedni poziom żelaza, od początku życia chroniącym nasze organizmy przed bakteriami, wirusami i innymi patogenami.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

Literatura:

- [1] Jańczuk Z., Stomatologia zachowawcza – Zarys kliniczny. Podręcznik dla studentów stomatologii. Warszawa, 2007. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, ISBN 83-200-3034-X.
- [2] Orsi N., The antimicrobial activity of lactoferrin: Current status and perspectives, *Bio-metals*, 2004, 17,3, 189–196.
- [3] Broc J. H.; De Sousa M., Iron in immunity, cancer, and inflammation. New York 1989: Wiley. ISBN 0-471-92150-5.
- [4] Ohashi, Yoshiki; Reiko Ishida; Takashi Kojima; Eiki Goto; Yukihiro Matsumoto; Katsuhiko Watanabe; Naruhiro Ishida; Katsuhiko Nakata; Tsutomu Takeuchi; Kazuo Tsubota Abnormal Protein Profiles in Tears with Dry Eye Syndrome. *American Journal of Ophthalmology*. 2003, 136 (2): 291–9. doi:10.1016/S0002-9394(03)00203-4.
- [5] Karns K.; Herr A. E., Human Tear Protein Analysis Enabled by an Alkaline Microfluidic Homogeneous Immunoassay. *Analytical Chemistry*. 2011, 83 (21): 8115–22. doi:10.1021/ac202061v.
- [6] Xavier P. L., Chaudhari K., Verma P. K., Pal S. K., Pradeep T., Luminescent quantum clusters of gold in transferrin family protein, lactoferrin exhibiting FRET. *Nanoscale*. 2010, 12 (12): 2769–2776. doi:10.1039/C0NR00377H.
- [7] Legrand D., Pierce A., Ellass E., Carpentier M., Mariller C., Mazurier J., Lactoferrin structure and functions. *Adv Exp Med Biol*. 2008; 606:163–194.
- [8] Baker E. N., Baker H. M., Molecular structure, binding properties and dynamics of lactoferrin. *Cell Mol Life Sci*. 2005;62:2531–2539.
- [9] Sánchez L., Calvo M., Brock J. H. Biological role of lactoferrin. *Arch. Dis. Child*. 1992, 67 (5): 657–61. doi:10.1136/adc.67.5.657
- [10] Levin RE, Kalidas S, Gopinadhan P, Pometto A (2006). *Food biotechnology*. Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis. s. 1028.
- [11] Jing-Fen Kang; Xiang-Long Li; Rong-Yan Zhou; Lan-Hui Li; Fu-Jun Feng; Xiu -Li Guo Bioinformatics Analysis of Lactoferrin Gene for Several Species. *Biochemical Genetics*. 2008, 46 (5–6): 312–322. doi:10.1007/s10528-008-9147-9.
- [12] León-Sicairos N., Ordaz-Pichardo C., Carrero J. C., de la Garza M., Lactoferrin in the battle against intestinal parasites: A review, Natural remedies in the fight against parasites, *InTechOpen*, London 2017, doi: 10.5772/66819.
- [13] Sergey E. Sedykh, Valentina N. Buneva and Georgy A. Nevinsky, Human milk antibodies: catalytic activities, complexes and other features, *Milk protein*, *InTechOpen*, London 2016, doi: 10.5772/63200.
- [14] Adham M. Abdou and Hend A. Elbarbary, Bioactive Lactoferrin-Derived Peptides, *InTechOpen*, London 2016, doi: 10.5772/62569.
- [15] J. Król, A. Brodziak, Z. Litwińczuk, J. Barłowska, Selected Factors Determining the Content of Lactoferrin, Lysozyme and Immunoglobulins G in Bovine Milk, *InTechOpen*, London 2012, doi: 10.5772/46047.
- [16] Esmat Aly, Aliaa Ali Darwish, Ruben Lopez-Nicolas, Carmen Frontela-Saseta and Gaspar Ros-Berrueto, Bioactive Components of Human Milk: Similarities and Differences between Human Milk and Infant Formula, Selected Topics in Breastfeeding, *InTechOpen*, London 2018, 10.5772/intechopen.73074
- [17] I. Abril Garcia-Montoya, T. Siqueiros, S. Arevalo-Gallegos, Q. Rascon-Cruz, Lactoferrin a multiple bioactive protein: An overview, *Biochimica et Biophysica Acta* 2011, 1820(3):226–36. DOI: 10.1016/j.bbagen.2011.06.018.



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej 65. Krajowa Olimpiada Chemiczna

Etap III

ZADANIA TEORETYCZNE

ZADANIE 1

Kinetyka – trzeci rząd reakcji

Załóżmy, że reakcja o ogólnym schemacie:



jest reakcją trzeciego rzędu, tzn. szybkość zużycia substancji A, $v = k \cdot [A]^3$.

Polecenia:

- Wyprowadź wzór na stężenie związku A, zależne od stężenia początkowego $[A]_0$, czasu t oraz stałej szybkości reakcji k dla tej reakcji.
- Wyprowadź wzór na czas połowicznej przemiany $t_{1/2}$, zależny od stężenia początkowego $[A]_0$ oraz stałej szybkości reakcji k tej reakcji.
- Wyprowadź ogólny wzór na czas połowicznej przemiany $t_{1/2}$ dla reakcji, której rząd jest równy x ($x > 1$). Zależność od x możesz zamienić na zależność od n , które jest zdefiniowane jako ujemna wartość rzędu reakcji, czyli $x = -n$.
- Rząd reakcji może zostać obliczony poprzez porównanie czasów połowicznej przemiany dla tej samej reakcji, badanych dla dwóch różnych stężeń początkowych. Załóżmy, że stężenie początkowe roztworu pierwszego jest 10 razy większe niż stężenie początkowe roztworu drugiego. Wyprowadź ogólny wzór na stosunek czasów połowicznej przemiany roztworu pierwszego i drugiego ($t_{1/2,1} / t_{1/2,2}$) w zależności od rzędu reakcji oraz podaj wartości liczbowe tego stosunku dla reakcji rzędu zerowego, pierwszego, drugiego oraz trzeciego. Zależność od x możesz zamienić na zależność od n , które jest zdefiniowane jako ujemna wartość rzędu reakcji, czyli $x = -n$.

Odkryta pod koniec XIX wieku reakcja utleniania jonów Br^- jonami BrO_3^- w środowisku kwaśnym, której produktem jest Br_2 jest przykładem reakcji o skomplikowanej kinetyce.

- Podaj równanie tej reakcji w zapisie jonowym skróconym oraz reakcje połówkowe.
- Rząd reakcji wyznacza się również niekiedy przez porównanie, dla tej samej reakcji, czasu połowicznej przemiany $t_{1/2}$ oraz czasu, po którym przereagowało 75% substratu ($t_{3/4}$). Stosunek $t_{3/4}/t_{1/2}$ jest zatem wielkością charakterystyczną dla reakcji danego rzędu. Wyprowadź ogólny wzór na ten stosunek ($t_{3/4}/t_{1/2}$) w zależności od rzędu reakcji, dla rzędów reakcji różnych od 1. Zależ-

ność od rzędu reakcji x możesz zamienić na zależność od n , które jest zdefiniowane jako ujemna wartość rzędu reakcji, czyli $x = -n$.

- Na podstawie podanych poniżej szybkości początkowych $v_0[\text{Br}^-]_0$ zaniku jonów Br^- zmierzonych dla dwóch różnych (1 i 2) stężeń początkowych $[\text{Br}^-]_0$, $[\text{BrO}_3^-]_0$ oraz $[\text{H}^+]_0$ określ rząd tej reakcji.

	1	2
$[\text{Br}^-]_0$ (mol·dm ⁻³)	0,002	0,006
$[\text{BrO}_3^-]_0$ (mol·dm ⁻³)	0,005	0,015
$[\text{H}^+]_0$ (mol·dm ⁻³)	0,05	0,15
$v_0[\text{Br}^-]_0$ (mol Br ⁻ ·dm ⁻³ ·s ⁻¹)	0,35	28,35

ZADANIE 2

Tlen i jego aniony

Metaliczny cez poddano reakcji z nadmiarem czystego, gazowego ditlenu, w wyniku której otrzymano pomarańczową, krystaliczną, paramagnetyczną substancję **A** jako jedyny produkt reakcji. Związek ten krystalizuje w układzie tetragonalnym, a jego struktura krystaliczna odpowiada zdeformowanej strukturze chlorku sodu, w której kationy sodu zastąpione są przez kationy cezu, a aniony chlorkowe przez odpowiednie aniony ułożone wzdłuż osi krystalograficznej Z. Reakcja związku **A** z dwutlenkiem węgla jest analogiczna do reakcji stosowanych do oczyszczania powietrza w łodziach podwodnych i polega na dysproporcjonacji redoks anionów obecnych w tej substancji, wywołanej przez kwasowe właściwości CO_2 .

Związek **A** umieszczono w przepływie mieszaniny ozonu i tlenu o zawartości 4%_{mol} ozonu i ściśle kontrolowano temperaturę mieszaniny reakcyjnej. Zaszła reakcja, której towarzyszył przyrost masy o 9,70%. Ekstrakcja powstającego produktu za pomocą ciekłego amoniaku i rekrytalizacja pozwoliły na otrzymanie czystej substancji jonowej **B** w postaci grubokrystalicznego osadu. Struktura krystaliczna związku **B** wywodzi się ze zdeformowanej struktury typu chlorku cezu, w której aniony chlorkowe zastąpione są przez aniony o właściwościach paramagnetycznych. W wyniku umieszczenia substancji **B** w wodzie zachodzą dwie reakcje. W reakcji głównej, obok dobrze rozpuszczalnego w wodzie produktu, wydziela się jeszcze ditlen. W reakcji pobocznej powstaje dodatkowo substancja, której 3% roztwór stosowany jest do dezynfekcji ran.

Próbkę związku **A** ogrzano do temperatury 290°C w próżni i wygrzewano przez 8 h. Otrzymany produkt sproszkowano i ponownie ogrzano do 290°C w atmosferze próżniowej. Procedurę tę powtórzono jeszcze dwukrotnie

i ostatecznie otrzymano czarny proszek czystego związku **C** ze 100% wydajnością. Ubytek masy towarzyszący tej reakcji wynosi 4,85%. Substancja **C** krystalizuje w układzie regularnym. W wyniku jej ochładzania poniżej temperatury -60°C następuje przemiana fazowa, w wyniku której następuje porządkowanie jonów oraz ładunku elektrycznego i obniżenie symetrii sieci krystalicznej do układu tetragonalnego. Przemianie tej towarzyszą zmiany właściwości fizycznych, które pozwalają stwierdzić, że jest ona analogiczna do tzw. przemiany fazowej Verweya, zaobserwowanej po raz pierwszy w przypadku magnetytu (Fe_3O_4).

Polecenia:

- Zapisz wzór sumaryczny związku **A** i podaj, jakie jony wchodzi w jego skład. Odpowiedź uzasadnij.
- Zapisz wzór elektronowy Lewisa anionu wchodzącego w skład związku **A**.
- Zapisz równanie reakcji chemicznej związku **A** z dwutlenkiem węgla w formie cząsteczkowej. Zapisz również równania reakcji półokwowych redoks.
- Naszkić wielościan koordynacyjny kationów cezu w związku **A**. Zaznacz na tym rysunku również aniony, uwzględniając ich strukturę.
- Zapisz wzór sumaryczny związku **B** i podaj, jakie jony wchodzi w jego skład. Odpowiedź uzasadnij.
- Zapisz równania głównej i pobocznej reakcji chemicznej związku **B** z wodą w formie cząsteczkowej. Zapisz również równania reakcji półokwowych redoks dla reakcji głównej.
- Napisz, jakie jony wchodzi w skład magnetytu (Fe_3O_4).
- Zapisz wzór sumaryczny związku **C** i podaj, jakie jony wchodzi w jego skład. Odpowiedź uzasadnij.

Uwaga:

Przy zapisywaniu wzorów elektronowych Lewisa pamiętaj o uwzględnianiu wszystkich istotnych struktur rezonansowych (wzorów mezoemerycznych).

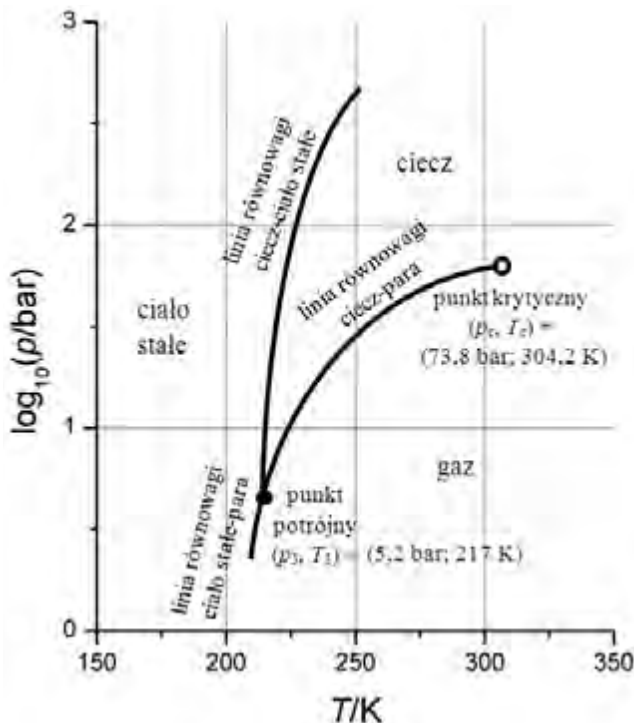
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

H – 1,008; C – 12,00; O – 16,00; Fe – 55,85; Cs – 132,91.

ZADANIE 3

Diagramy fazowe

Diagram fazowy opisuje, w jakich fazach znajduje się dana substancja, w zależności od parametrów charakteryzujących jej stan. Rozważmy diagram fazowy dwutlenku węgla, tj. wykres opisujący stan skupienia CO_2 w zależności od ciśnienia p i temperatury T (rys. 1). W niskich temperaturach i pod wysokim ciśnieniem CO_2 jest ciałem stałym, podczas gdy w wysokich temperaturach i pod niskim ciśnieniem jest gazem. Trzy fazy (tj. gazowa, ciekła i stała) współistnieją w równowadze w punkcie potrójnym. Dla ciśnień i temperatur odpowiadających linii pomiędzy obszarami fazy gazowej i ciekłej obie te fazy występują równocześnie w równowadze (podobnie jest dla pozosta-



Rys. 1 Diagram fazowy CO_2 , 1 bar = 10^5 Pa.

łych linii dzielących obszary). Granica między fazą ciekłą i gazową znika w punkcie krytycznym.

Jeżeli nie jest znane bezpośrednio wyrażenie opisujące linię równowagi międzyfazowej, to nachylenie jej stycznej w dowolnie wybranym punkcie (p^* , T^*) można obliczyć z równania Clausiusa-Clapeyrona:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{T^* \Delta v} \quad (1)$$

gdzie ΔH oznacza entalpię przemiany fazowej w temperaturze T^* , Δv zmianę objętości molowej (objętości jednego mola) substancji na skutek przemiany fazowej. Zauważamy, że znak ilorazu $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ może być zarówno dodatni jak i ujemny. Dla większości substancji $\frac{\Delta p}{\Delta T} > 0$. Wyjątkami są woda i hel (^3He).

Polecenia:

- Wykorzystując diagram fazowy CO_2 wyjaśnij, dlaczego zestalony dwutlenek węgla („suchy lód”) sublimuje (tj. nie obserwujemy fazy ciekłej) w typowych warunkach laboratoryjnych ($p = 1$ bar, $T = 25^{\circ}\text{C}$).
- Na podstawie danych zawartych w Tabeli 1 naszkicuj diagram fazowy wody dla obszaru, w którym występują para, ciecz oraz trzy odmiany polimorficzne lodu: lód I, III i V. Podpisz obszary odpowiadające poszczególnym fazom, wszystkie linie równowagi międzyfazowej, punkty potrójne i punkt krytyczny ($p_c = 220,64$ bar, $\log_{10}(p_c/\text{bar}) = 2,34$, $T_c = 647,096$ K). Zaznacz te odcinki linii równowagi ciecz-ciało stałe dla których $\frac{\Delta p}{\Delta T} > 0$ (za pomocą linii przerywanej ---) $\frac{\Delta p}{\Delta T} < 0$ (za pomocą krzyżyków +++).

Tabela 1. Punkty potrójne wody.

punkt potrójny	p_3 / bar	$\log_{10}(p_3/\text{bar})$	T_3 / K
ciecz-para-lód I	$6,117 \cdot 10^{-3}$	-2,21	273,160
ciecz-lód I-lód III	2099	3,32	251,165
ciecz-lód III-lód V	3501	3,54	256,164

c. Przyjmując, że entalpia topnienia lodu wynosi 6,01 kJ/mol, gęstość ciekłej wody i lodu w temperaturze $T=0^\circ\text{C}$ wynoszą, odpowiednio $1,000\text{ g/cm}^3$ oraz $0,917\text{ g/cm}^3$, oblicz nachylenie linii równowagi ciecz-ciało stałe wody pod ciśnieniem $p = 1$ bar. Wynik podaj z dokładnością do 1 bar/K.

Oblicz czy ciśnienie wywierane przez Chevroleta Camaro (masa 1,5 tony), który został umieszczony na naparstku (powierzchnia 1 cm^2) jest wystarczające, żeby stopić lód w temperaturze -5°C ? Przyjmij, że przyspieszenie ziemskie wynosi $g = 9,81\text{ m/s}^2$.

d. Pod wpływem ogrzewania ^3He w temperaturze $T = 0,1\text{ K}$ oraz pod ciśnieniem $p = 30\text{ bar}$ ($\log_{10}(p/\text{bar}) = 1,48$) ulega bardzo nietypowej przemianie z cieczy w ciało stałe. Dalsze ogrzewanie zestalonego ^3He prowadzi do powstania cieczy (proces zachodzi w zakresie temperatur poniżej 1 K). Punkt krytyczny ^3He to $(p_c, T_c) = (2\text{ bar}, 3,4\text{ K})$; ($\log_{10}(p_c/\text{bar}), \log_{10}(T_c/\text{K})$) = (0,30, 0,53). Pod ciśnieniem 1 bar ^3He wrze w temperaturze 3,2 K ($\log_{10}(T_w/\text{K}) = 0,51$).

Na podstawie podanych informacji narysuj diagram fazowy helu-3 w zakresie temperatur od 0,1 K do temperatury pokojowej. Podpisz obszary odpowiadające poszczególnym fazom, wszystkie linie równowagi międzyfazowej, punkt krytyczny. Zaznacz za pomocą krzyżyków +++ ten odcinek linii równowagi ciecz-ciało stałe, dla którego ogrzewanie prowadzi do zestalenia ciała stałego.

ZADANIE 4

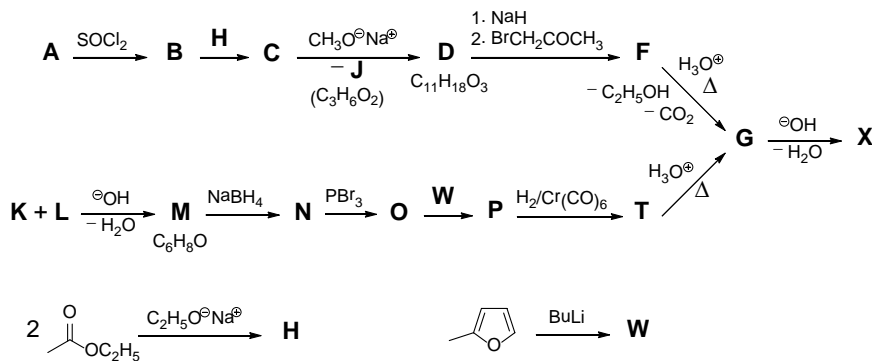
Synteza naturalnego środka zapachowego

Związek **X** należy do grupy hormonów roślinnych, a ze względu na swój piękny zapach jest cennym surowcem w przemyśle perfumeryjnym i kosmetycznym. Pozyskiwanie tego związku z surowców naturalnych jest kosztowne i pracochłonne, dlatego opracowano wiele metod jego otrzymywania na drodze syntezy organicznej. Poniżej przedstawiono dwie wybrane metody otrzymywania związku **X**.

Metoda 1. Substratem w tej syntezie jest związek **A** o masie cząsteczkowej mniejszej niż $140\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ zawierający węgiel, wodór i tlen. Związek **A** poddano reakcji z chlorkiem tionylu, a z uzyskanego w ten sposób związku **B**, w reak-

cji ze związkiem **H** (produktem kondensacji octanu etylu w obecności etanolanu sodu) w środowisku zasadowym otrzymano związek **C**. W wyniku reakcji związku **C** z metanolanem sodu powstał związek **D** o wzorze sumarycznym $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ oraz związek **J** o wzorze sumarycznym $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. Następnie ze związku **D**, w dwuetapowym procesie, najpierw działając równomolową ilością NaH, a następnie bromoacetonem, otrzymano związek **F**. Po hydrolizie i dekarboksylacji związku **F** uzyskano związek **G**, który w środowisku zasadowym przekształcił się w związek **X**.

Metoda 2. Dwa związki **K** i **L**, zawierające grupę karbonylową, poddano reakcji w środowisku zasadowym i uzyskano produkt **M** o nierozgałęzionym łańcuchu węglowym, wzorze sumarycznym $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ i konfiguracji *E,E*. Po reakcji związku **M** z NaBH_4 otrzymano związek **N**, z którego, w wyniku działania PBr_3 powstał związek **O**. Następnie związek **O** poddano reakcji ze związkiem **W** (produktem reakcji 2-metylofuranu z butylolitem), a z uzyskanego związku **P**, w wyniku selektywnego, katalitycznego uwodornienia wobec $\text{Cr}(\text{CO})_6$ powstał związek **T**. W reakcji tej zużyto równomolową ilość H_2 . Związek **T** ogrzewany z wodą w środowisku kwaśnym przekształcił się w związek **G**, z którego następnie w środowisku zasadowym powstał związek **X**.



Potrzebne informacje:

- W wyniku ozonolizy związku **A** prowadzonej w warunkach utleniających powstają dwa związki **A1** i **A2**, przy czym masa cząsteczkowa każdego z nich jest większa od $65\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. W widmach ^{13}C NMR związków **A1** i **A2** są widoczne, odpowiednio, trzy i dwa sygnały. Związki **A**, **A1** i **A2** reagują z wodnym roztworem NaHCO_3 . W reakcji **A** z równomolową ilością Br_2 powstaje mieszanina enancjomerów *RR* i *SS*.
- Związek **X** jest achiralny.
- W reakcji związków (*2E*, *4E*)-2,4-heksadien-1-olu oraz 3-heksyn-1-olu z równomolową ilością wodoru wobec katalizatorów odpowiednio $\text{Cr}(\text{CO})_6$ oraz $\text{Pd}\text{-BaSO}_4$ (katalizator Lindlara) powstaje ten sam produkt.

Dane dotyczące widm ^{13}C NMR oraz ^1H NMR związków **G** i **X**

Symbol związku	^{13}C NMR liczba sygnałów i zakres występowania (w ppm)	^1H NMR zakres występowania sygnałów i grup sygnałów (w ppm)
G	7 (10-45), 2 (120-140), 2 (200-210)	0,95 (3H, t, CH_3), 1,95-2,50 (6H, m, CH_2), 2,08 (3H, s, CH_3), 2,55 (4H, m, CH_2), 5,10-5,50 (2H, m, $\text{CH}=\text{CH}$)
X	6 (10-35), 4 (120-160), 1 (205)	0,98 (3H, t, CH_3), 2,02 (3H, s, CH_3), 2,10-3,00 (8H, m, CH_2), 4,90-5,60 (2H, m, $\text{CH}=\text{CH}$)

Polecenia:

- a. Narysuj wzory półstrukturalne związków **A1**, **A2**, **H**, **J**, **K**, **L**, **W**.
 b. Narysuj wzory półstrukturalne związków **A**, **B**, **C**, **D**, **F**, **G**, **M**, **N**, **O**, **P**, **T** i **X** z uwzględnieniem stereochemii.

Tabela pomocnicza Typowe przesunięcia chemiczne w widmach ^{13}C NMR, δ (ppm):

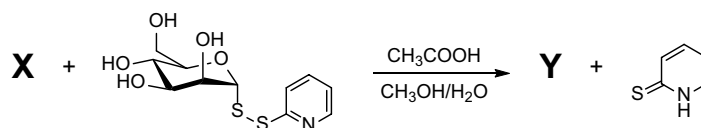
otoczenie atomów węgla	200+	180	160	140	120	100	80	60	40	20
alkan, $\text{CH}-\text{CR}_3$									10-50	
allil, $=\text{C}-\text{CH}$; benzyl $\text{Ph}-\text{CH}$; $\text{C}\alpha$ -keton $\text{CH}-\text{C}=\text{O}$									40-55	
alkin $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$							70-110			
halogenek alkilu $-\text{CH}-\text{X}$								55-80		
eter/alkohol/ester $\text{CH}-\text{O}$								60-80 acetal: 90-100		
nitryl, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$						110-120				
alken $=\text{C}-\text{H}$				120-160						
C-aromatyczny, Ph-H			115-170							
aldehyd, keton $\text{RC}(=\text{O})-\text{H}$	>200									
kwas karboksylowy RCO_2H i pochodne: chlorki, estry, bezwodniki		165-190								

ZADANIE 5

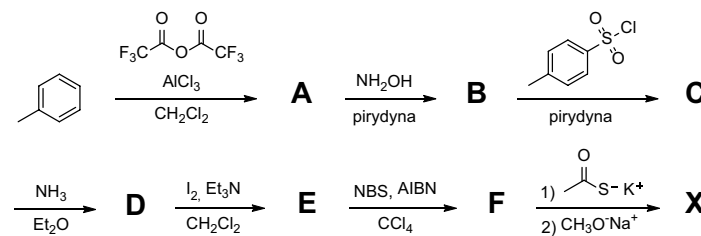
Biosensory

Identyfikacja i oznaczanie stężenia cząsteczek aktywnych biologicznie ma ogromne znaczenie zarówno w badaniach podstawowych, jak i w diagnostyce medycznej. Przykładem narzędzi umożliwiających takie badania są biosensory wykorzystujące zmiany intensywności fluorescencji pod wpływem tworzenia/dysocjacji kompleksu białko-ligand. Selektywne wprowadzenie znaczników fluorescencyjnych do cząsteczki białka w pobliżu jego kieszeni wiążącej jest niezwykle trudne. Możliwe jest jednak wykorzystanie pochodnych naturalnych ligandów jako „nośników” reaktywnych grup chemicznych, takich jak diazyryny. Diazyryny przekształcają się pod wpływem promieniowania UV w karbeny, które następnie mogą ulegać insercji np. do wiązań O-H, znajdujących się w ich bezpośrednim otoczeniu.

Opisane powyżej podejście zastosowano do stworzenia biosensora na sacharydy, wykorzystujący białko wiążące mannozę – konkanawalinę **A**. Zsyntetyzowano w tym celu pochodną mannozy **Y**, zawierającą ugrupowanie diazyrynowe, zgodnie z poniższym schematem:

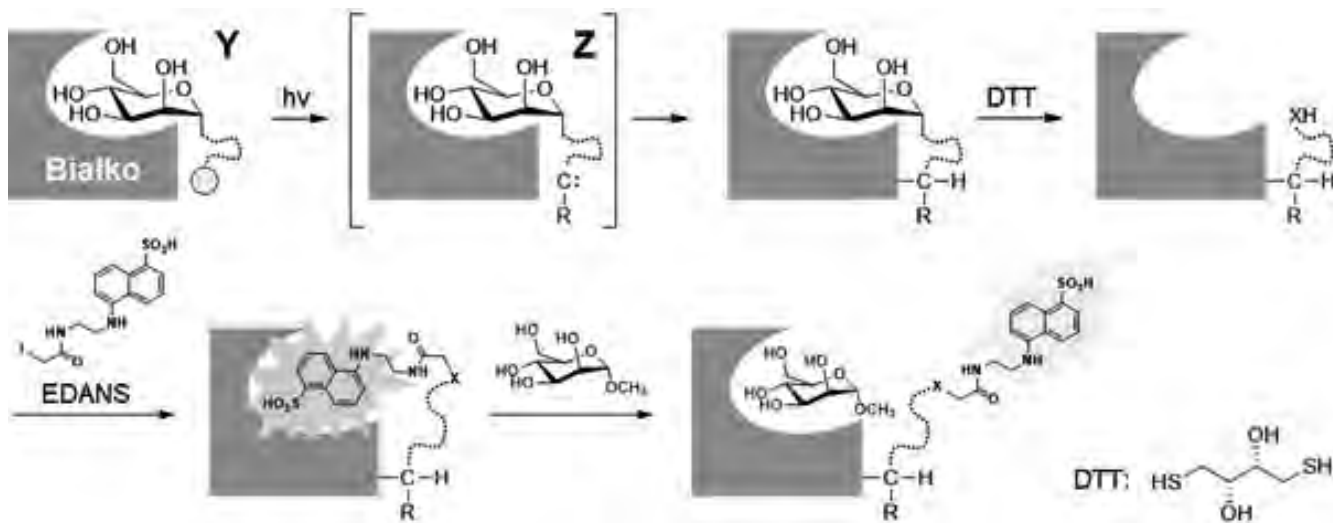


Związek **X** otrzymano z toluenu, w ciągu następujących reakcji chemicznych:



NBS = *N*-bromosukcynoimid; AIBN = azobis(izobutyronitryl)

Roztwór wodny związku **Y** zmieszano z roztworem konkanawaliny **A** i tak utworzony kompleks naświetlano promieniowaniem ultrafioletowym. W efekcie grupa diazyrynowa przekształciła się w karben **Z**, który następnie przereagował z aminokwasami białka w bezpośrednim sąsiedztwie kieszeni wiążącej, tworząc wiązanie kowalencyjne. Po dodaniu DTT uwolniony został fragment mannozowy, pozostawiając



reaktywną grupę $-XH$ o właściwościach nukleofilowych. Grupę tę wykorzystano następnie do połączenia białka ze znacznikiem fluorescencyjnym EDANS.

Zaobserwowano, że intensywność fluorescencji tak zmodyfikowanego białka znacząco maleje po utworzeniu kompleksu ze specyficznymi ligandami, takimi jak α -D-mannozyd metylowy. Na podstawie tego zjawiska skonstruowano test umożliwiający wysokoprzepustowe poszukiwanie cząsteczek wiążących konkanawalinę A. Wyniki przykładowego testu przedstawiono w poniższej tabeli:

Związek	Zmiana intensywności fluorescencji
D-glukoza	Duża
D-galaktoza	Brak
D-ryboza	Brak
L-glukoza	Brak
α -D-glukozyd metylowy	Duża
β -D-glukozyd metylowy	Mała

Informacje dodatkowe:

Do syntezy związku X wykorzystano wyłącznie izomer para związku A.

Związek D zawiera 53,47%_{mas} węgla, 28,19%_{mas} fluoru, 13,86%_{mas} azotu oraz wodór.

Masa cząsteczkowa związku E jest mniejsza od masy cząsteczkowej związku D o 2u.

W strukturze obu tych związków występuje m.in. pierścień trójczłonowy.

Związek X zawiera siarkę.

Związek Y zawiera wiązanie, które może zostać rozcięte za pomocą łagodnych reduktorów, takich jak 1,4-ditiotreitol (DTT).

Uwagi: fluorki alifatyczne nie ulegają substytucji nukleofilowej; AIBN jest inicjatorem reakcji rodnikowych.

Polecenia:

- a. Narysuj wzory strukturalne związków A – F oraz X – Z.
- b. Dla reakcji otrzymywania związków A, B, C oraz X (oba etapy) zidentyfikuj elektrofili i nukleofili oraz wskaż

(strzałką) centra elektrofili i nukleofili zaangażowane w reakcję.

- c. Zapisz schemat reakcji karbenu Z z metanolem. Fragment cukrowy możesz zastąpić symbolem „R”.
- d. Zapisz schemat reakcji związku Y z 1,4-ditiotreitolem (DTT). Fragment cukrowy możesz zastąpić symbolem „R”.
- e. Napisz, które z badanych związków wykazują powinowactwo do konkanawaliny A.
- f. Obecność jakiego/jakich aminokwasów na powierzchni białka mogłaby zaburzyć selektywność znakowania przy zastosowaniu opisanego w zadaniu postępowania; odpowiedź krótko uzasadnij.

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

a. W reakcji trzeciego rzędu równanie kinetyczne ma postać:

$$v = \text{szybkość zużycia substancji A} = k \cdot [A]^3$$

Możemy rozwiązać to równanie na podstawie materiału przedstawionego w folderze A. W naszym przypadku $n = -2$, co oznacza że wzór, dzięki któremu możemy obliczyć [A] w dowolnym czasie od rozpoczęcia reakcji to:

$$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2kt$$

$$[A] = \sqrt{\frac{1}{2kt + \frac{1}{[A]_0^2}}}$$

b. Czas połowicznej przemiany $t_{1/2}$ substancji A dla reakcji trzeciego rzędu otrzymujemy, podstawiając do wzoru wyprowadzonego powyżej $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$:

$$\frac{1}{\left(\frac{1}{2}[A]_0\right)^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2kt_{1/2}$$

i ostatecznie po przekształceniach:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k[A]_0^2}$$

c. Czas połowicznej przemiany dla reakcji x -tego rzędu ($x > 1$) można wyprowadzić np. w następujący sposób: zapiszmy ogólne rozwiązanie równania kinetycznego:

$$\frac{[A]^{n+1}}{n+1} - \frac{[A]_0^{n+1}}{n+1} = -kt \quad (n \neq -1)$$

gdzie współczynnik n przyjmuje ujemną wartość rzędu reakcji względem substratu A, czyli $x = -n$.

Interesuje nas wzór na $t_{1/2}$ zdefiniowane jako czas, w którym $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$. Podstawiając otrzymujemy:

$$\frac{\left(\frac{1}{2}[A]_0\right)^{n+1}}{n+1} - \frac{[A]_0^{n+1}}{n+1} = -kt_{1/2}$$

i ostatecznie po przekształceniach:

$$t_{1/2} = \frac{\left(\left(\frac{1}{2}\right)^{n+1} - 1\right)[A]_0^{n+1}}{-k(n+1)}$$

lub używając explicite x :

$$\frac{[A]^{1-x}}{x-1} - \frac{[A]_0^{1-x}}{x-1} = kt \quad (x \neq 1)$$

Interesuje nas wzór na $t_{1/2}$ zdefiniowane jako czas, w którym $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$. Podstawiając otrzymujemy:

$$\frac{\left(\frac{1}{2}[A]_0\right)^{1-x}}{x-1} - \frac{[A]_0^{1-x}}{x-1} = kt_{1/2}$$

i ostatecznie po przekształceniach:

$$t_{1/2} = \frac{\left(\left(\frac{1}{2}\right)^{1-x} - 1\right)[A]_0^{1-x}}{k(x-1)}$$

d. Jeśli $[A]_1 = 10[A]_2$, to stosunek czasów połowicznej przemiany dla tych reakcji będzie równy $(t_{1/2})_1 / (t_{1/2})_2$, czyli:

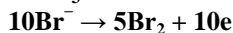
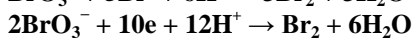
$$(t_{1/2})_1 / (t_{1/2})_2 = \frac{\left(\left(\frac{1}{2}\right)^{n+1} - 1\right)(10[A]_2)^{n+1}}{\left(\left(\frac{1}{2}\right)^{n+1} - 1\right)[A]_2^{n+1}} = 10^{n+1}$$

lub

$$(t_{1/2})_1 / (t_{1/2})_2 = \frac{\left(\left(\frac{1}{2}\right)^{1-x} - 1\right)(10[A]_2)^{1-x}}{\left(\left(\frac{1}{2}\right)^{1-x} - 1\right)[A]_2^{1-x}} = 10^{1-x}$$

Czyli dla reakcji zerowego rzędu ($x = 0, n = 0$) stosunek ten będzie równy 10, dla reakcji pierwszego rzędu ($x = 1, n = -1$) będzie równy 1, dla reakcji drugiego rzędu 1/10, a dla reakcji trzeciego rzędu 1/100.

e.



f. Ogólny wzór na czas połowicznej przemiany to zgodnie z punktem c.:

$$t_{1/2} = \frac{\left(\left(\frac{1}{2}\right)^{1-x} - 1\right)[A]_0^{1-x}}{k(x-1)}$$

Wyprowadźmy ogólny wzór na $t_{3/4}$:

$$\frac{[A]^{1-x}}{x-1} - \frac{[A]_0^{1-x}}{x-1} = kt \quad (x \neq 1)$$

Interesuje nas wzór na $t_{3/4}$ zdefiniowany jako czas, w którym $[A] = \frac{1}{4}[A]_0$. Podstawiając otrzymujemy:

$$\frac{\left(\frac{1}{4}[A]_0\right)^{1-x}}{x-1} - \frac{[A]_0^{1-x}}{x-1} = kt_{3/4}$$

i ostatecznie po przekształceniach:

$$t_{3/4} = \frac{\left(\left(\frac{1}{4}\right)^{1-x} - 1\right)[A]_0^{1-x}}{k(x-1)}$$

Stosunek $t_{3/4}/t_{1/2}$ jest więc równy:

$$(t_{3/4}) / (t_{1/2}) = \frac{\left(\left(\frac{1}{4}\right)^{1-x} - 1\right)[A]_0^{1-x}}{\left(\left(\frac{1}{2}\right)^{1-x} - 1\right)[A]_0^{1-x}} = \frac{\left(\left(\frac{1}{4}\right)^{1-x} - 1\right)}{\left(\left(\frac{1}{2}\right)^{1-x} - 1\right)}$$

lub: ogólny wzór na czas połowicznej przemiany to zgodnie z punktem d.:

$$t_{1/2} = \frac{\left(\left(\frac{1}{2}\right)^{n+1} - 1\right)[A]_0^{n+1}}{-k(n+1)}$$

Wyprowadźmy ogólny wzór na $t_{3/4}$:

$$\frac{[A]^{n+1}}{n+1} - \frac{[A]_0^{n+1}}{n+1} = -kt \quad (n \neq -1)$$

Interesuje nas wzór na $t_{3/4}$ zdefiniowany jako czas, w którym $[A] = \frac{1}{4}[A]_0$. Podstawiając otrzymujemy:

$$\frac{\left(\frac{1}{4}[A]_0\right)^{n+1}}{n+1} - \frac{[A]_0^{n+1}}{n+1} = -kt_{3/4}$$

i ostatecznie po przekształceniach:

$$t_{3/4} = \frac{\left(\left(\frac{1}{4}\right)^{n+1} - 1\right)[A]_0^{n+1}}{-k(n+1)}$$

Stosunek $t_{3/4}/t_{1/2}$ jest więc równy:

$$\frac{(t_{3/4})}{(t_{1/2})} = \frac{\frac{\left(\left(\frac{1}{4}\right)^{n+1} - 1\right)[A]_0^{n+1}}{-k(n+1)}}{\frac{\left(\left(\frac{1}{2}\right)^{n+1} - 1\right)[A]_0^{n+1}}{-k(n+1)}} = \frac{\left(\left(\frac{1}{4}\right)^{n+1} - 1\right)}{\left(\left(\frac{1}{2}\right)^{n+1} - 1\right)}$$

Dla interesującej nas reakcji:

$$\frac{\left(\left(\frac{1}{4}\right)^{1-x} - 1\right)}{\left(\left(\frac{1}{2}\right)^{1-x} - 1\right)} = 9$$

$$x = 4$$

Całkowity rząd tej reakcji jest równy 4.

g. Trzykrotne zwiększenie stężenia każdego z trzech substratów spowodowało 81-krotne zwiększenie szybkości reakcji. Szybkość początkową tej reakcji możemy zapisać jako:

$$v_0 = [\text{Br}^-]_0^x \cdot [\text{BrO}_3^-]_0^y \cdot [\text{H}^+]_0^z$$

gdzie x , y oraz z to nieznane wykładniki potęg. Stosunek szybkości dla zestawu stężeń **2** do szybkości dla zestawu stężeń **1** wynosi:

$$(v_0)_2 / (v_0)_1 = 81$$

$$(v_0)_2 / (v_0)_1 = \frac{((3[\text{Br}^-]_0)^x \cdot (3[\text{BrO}_3^-]_0)^y \cdot (3[\text{H}^+]_0)^z)}{([\text{Br}^-]_0^x \cdot [\text{BrO}_3^-]_0^y \cdot [\text{H}^+]_0^z)} = 3^x \cdot 3^y \cdot 3^z = 3^{(x+y+z)} = 81$$

$$x+y+z = 4$$

Całkowity rząd tej reakcji jest równy 4.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

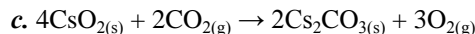
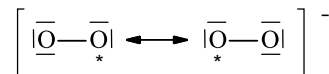
a. Wzór sumaryczny związku **A** to CsO_2 . W jego skład wchodzi jony Cs^+ oraz O_2^- .

Uzasadnienie:

W wyniku reakcji nadmiaru ditlenu z cezem powstać mógłby teoretycznie tlenek cezu, nadtlenek cezu lub ponadtlenek cezu. Jedynie ponadtlenek cezu zawiera jony o właściwościach paramagnetycznych, co pozwala wykluczyć pozostałe możliwości. Dodatkową wskazówką naprowadzającą na ponadtlenek cezu jest informacja, że jego

struktura wywodzi się ze struktury typu NaCl . Wskazuje ona, że stosunek liczby kationów do anionów w związku **A** wynosi 1:1. Ponieważ kation cezu tworzy kationy o ładunku 1+, stąd anion musi mieć ładunek 1-.

b. Wzór elektronowy Lewisa anionu ponadtlenkowego O_2^- :

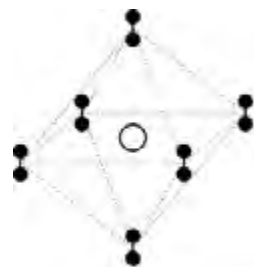


Reakcja półokwowa utleniania: $\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + e^-$

Reakcja półokwowa redukcji: $\text{O}_2^- + 2\text{CO}_2 + 3e^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$

Aniony ponadtlenkowe ulegają reakcji dysproporcjonacji redox, w wyniku której powstaje ditlen i aniony tlenkowe wiązane przez dwutlenek węgla. Powstają aniony węglanowe, a dwutlenek węgla wykazuje właściwości kwasowe wg definicji Lewisa.

d. Wielościan koordynacyjny kationów cezu to zdeformowany oktaedr, a wszystkie aniony ponadtlenkowe ułożone są w jego narożach równoległe do jednej z jego przekątnych (dlatego, że wszystkie aniony ułożone są wzdłuż krystalograficznej osi Z):



Kation cezowy przedstawiony jest jako biała kulka, a aniony ponadtlenkowe jako czarne kulki połączone kreską.

e. Wzór sumaryczny związku **B** to CsO_3 . W jego skład wchodzi jony Cs^+ oraz O_3^- .

Uzasadnienie:

Związek **B** powstaje w reakcji związku **A** z mieszaniną tlenu i ozonu. Ponieważ związek **A** powstał w reakcji metalicznego cezu z nadmiarem tlenu, można przypuszczać, że związek **A** reaguje z ozonem a nie ditlenem. Ponadto struktura krystaliczna związku **B** wywodzi się ze struktury chlorku cezu, co pozwala stwierdzić, że aniony obecne w związku **B** mają ładunek 1-. Związek **B** zawiera zatem kationy Cs^+ i aniony O_3^- . Informacja o przyroście masy pozwala obliczyć liczbę atomów tlenu w anionach:

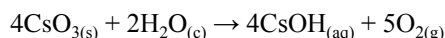
$$\frac{M_{\text{CsO}_x} - M_{\text{CsO}_2}}{M_{\text{CsO}_2}} = \frac{9,70\%}{100\%} \Rightarrow \frac{M_{\text{CsO}_x} - 164,91}{164,91} = 0,097$$

$$\Rightarrow M_{\text{CsO}_x} = 180,91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Stąd $x = 3$. W treści zadaniu podano informację, że aniony w związku **B** są paramagnetyczne, co jest zgodne z obliczonym wzorem anionu O_3^- . Zawiera on 19 elektronów, a więc jest paramagnetyczny.

Związek **B** powstaje zatem w reakcji redox polegającej na przeniesieniu elektronu z anionu ponadtlenkowego do cząsteczki ozonu: $\text{CsO}_{2(s)} + \text{O}_{3(g)} \rightarrow \text{CsO}_{3(s)} + \text{O}_{2(g)}$.

f. Reakcja główna:



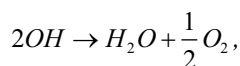
Reakcja połówkowa utleniania: $2\text{O}_3^- \rightarrow 3\text{O}_2 + 2\text{e}^-$

Reakcja połówkowa redukcji: $\text{O}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- \rightarrow 6\text{OH}^-$

Badania wykazały, że do 15% ozonku cezu ulega rozkładowi z wytworzeniem nadtlenu wodoru wg reakcji:



W obu reakcjach w pierwszym etapie zachodzi rozkład anionów ozonowych pod wpływem wody na ditlen i rodniki hydroksylowe OH^- : $\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH} + \text{O}_2$. W reakcji głównej rodniki hydroksylowe ulegają dysproporcjonacji redox do wody i ditlenu:



a w reakcji pobocznej rekombinują z utworzeniem nadtlenu wodoru: $2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$.

g. W skład magnetytu wchodzi kationy Fe^{3+} , kationy Fe^{2+} oraz aniony tlenkowe O^{2-} .

h. Wzór sumaryczny związku C to Cs_4O_6 (odpowiedź Cs_2O_3 również była uznawana). W jego skład wchodzi jony Cs^+ , O_2^- i O_2^{2-} .

Uzasadnienie:

Z treści zadania wynika, że reakcji powstawania związku C towarzyszy wydzielanie się ditlenu. Na podstawie ubytku masy można określić wzór empiryczny tego związku:

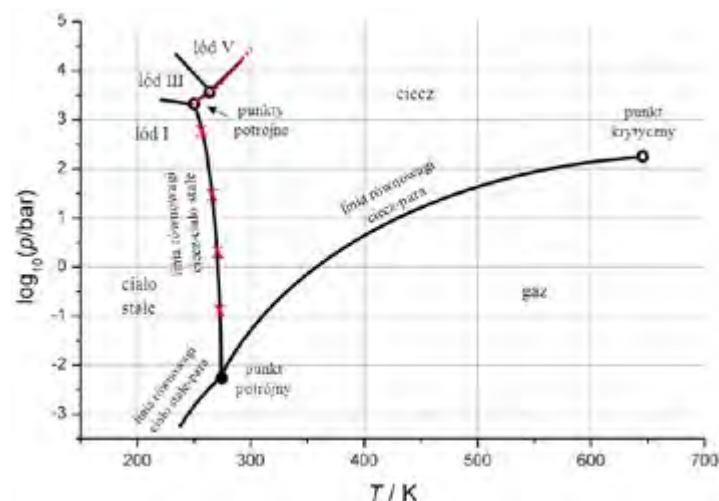
$$\frac{M_{\text{CsO}_x} - M_{\text{CsO}_2}}{M_{\text{CsO}_2}} = \frac{-4,85\%}{100\%} \Rightarrow \frac{M_{\text{CsO}_x} - 164,91}{164,91} = -0,0485 \Rightarrow M_{\text{CsO}_x} = 156,91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Stąd $x = 1,5$. Zatem wzór sumaryczny związku C to prawdopodobnie Cs_2O_3 . Jednak nie są znane trwałe związki jonowe zawierające anion O_3^{2-} . Ponieważ w wyniku przekształcania związku A w C wydzielił się tlen, należy przyjąć, że aniony ponadtlenkowe ulegają reakcji dysproporcjonacji redox. Informacja, że związek C ulega w obniżonej temperaturze podobnej przemianie jak magnetyt, pozwala przypuszczać, że w związku C występują obok kationów cezu dwa rodzaje anionów różniące się ładunkiem elektrycznym o jeden ładunek elementarny. Pozwala to wysnuć przypuszczenie, że zachodzi reakcja: $2\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2^{2-} + \text{O}_2^0$, a w związku C występują powstałe aniony nadtlenu O_2^{2-} i nieprzereagowane aniony ponadtlenkowe O_2^- . Jeden i drugi rodzaj anionów zawiera parzystą liczbę atomów tlenu, stąd wzór Cs_2O_3 należy przemnożyć przez 2. Związek C ma zatem wzór sumaryczny Cs_4O_6 i można go zapisać w następującej postaci uwzględniającej stechiometrię jonów $[4\text{Cs}^+, 2\text{O}_2^-, \text{O}_2^{2-}]$. Jest to skład jonowy analogiczny do składu magnetytu $[2\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, 4\text{O}^{2-}]$ i dlatego Cs_4O_6 ulega analogicznej przemianie fazowej jak magnetyt.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. Punkt odpowiadający typowym warunkom laboratoryjnym (1 bar, 25°C) znajduje się poniżej punktu potrójnego, w związku z czym ogrzanie suchego lodu pod ciśnieniem atmosferycznym prowadzi do sublimacji.

b.



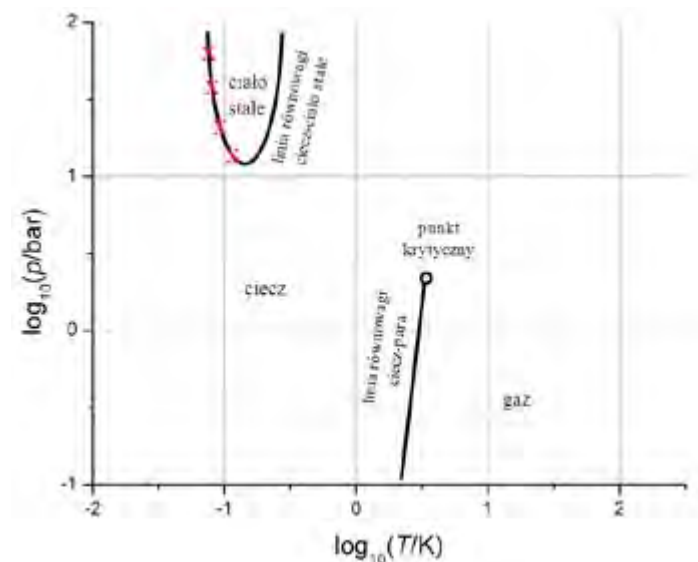
c. Tak, lód uległby stopieniu. Nachylenie oraz wywierane ciśnienie wynoszą odpowiednio:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{6,01 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{273,15 \text{ K} (18,02 - 19,65) 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}} = -135 \text{ bar/K}$$

$$\text{oraz } p_{\text{Camaro}} = \frac{14715 \text{ N}}{10^{-4} \text{ m}^2} = 1471,5 \text{ bar},$$

$$\text{więc } \Delta T = -\frac{1471,5}{135} \text{ K} \approx -11^\circ\text{C} < -5^\circ\text{C}.$$

d.



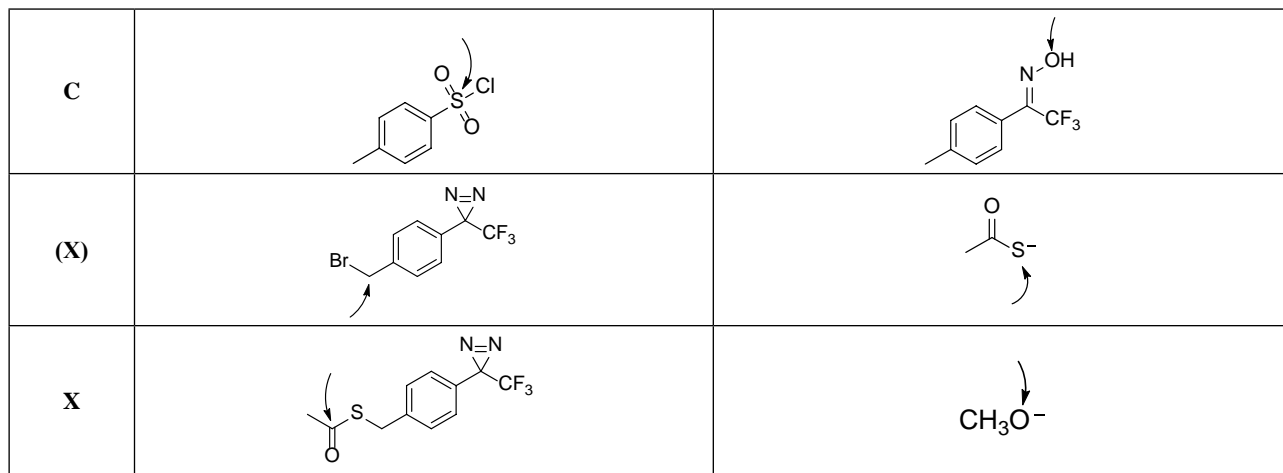
ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a.	A1		A2		H	
	J		K i L		W	
b.	A		B		C	
	D		F		G	
	M		N		O	
	P		T		X cis-jasmon	

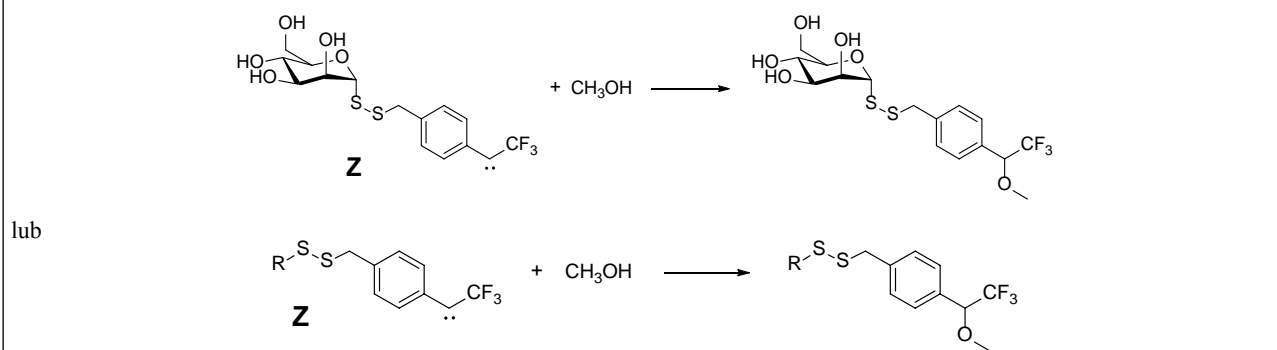
ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

a.	A		B		C	
	D		E		F	
	X		Y		Z	

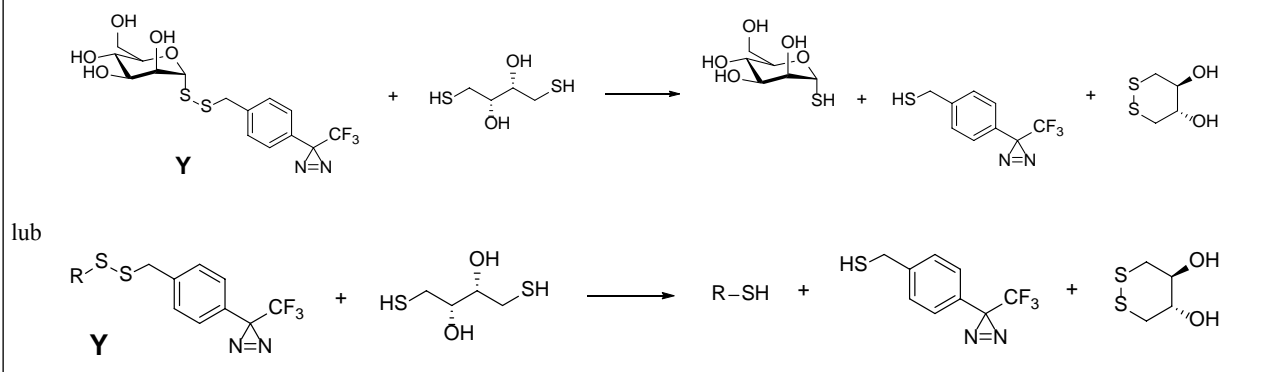
b.	Produkt	Elektrofile	Nukleofile
A			 nukleofil: elektrony π
B			



c.



d.



e. Powinowactwo do konkanawaliny A wykazuje D-glukoza, α -D-glukozyd metylowy oraz β -D-glukozyd metylowy.

Związek	Oddziałuje z konkanawaliną A	Nie oddziałuje z konkanawaliną A
D-glukoza	X	
D-galaktoza		X
D-ryboza		X
L-glukoza		X
α -D-glukozyd metylowy	X	
β -D-glukozyd metylowy	X	

f. Selektywność znakowania mogłaby zaburzyć obecność cystein na powierzchni białka, ponieważ zawierają one grupy -SH, mogące reagować z zastosowaną pochodną znacznika fluorescencyjnego.

Autorzy zadań:

- zadanie 1 – Bartosz Trzaskowski,
- zadanie 2 – Piotr Guńka,
- zadanie 3 – Piotr Garbacz,
- zadanie 4 – Ewa Witkowska,
- zadanie 5 – Marcin Warmiński.

Zadania z chemii dla szkół podstawowych. Część VII.

WĘGIEL I JEGO ZWIĄZKI Z WODOREM

Ewa Trybalska, Zbigniew Gawron, Ewa Mączko, Zofia Broł, Maria Gogołowicz, Ewelina Szewczyk,
Dominika Sadowska, Michał Kwiatkowski, Alicja Gierlotka, Katarzyna Czapla

1. Szereg homologiczny alkanów

1.1. Podkreśl poprawne informacje dotyczące alkanów

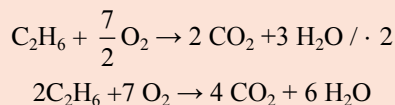
Wszystkie wiązania w cząsteczkach alkanów są: *potrójne, pojedyncze, podwójne.*

Alkany tworzą *szereg aktywności/szereg homologiczny* o wzorze ogólnym $C_nH_{2n+2} / C_nH_{2n-2} / C_nH_{2n}$.

Najprostszym alkanem jest *metan/etan.*

1.2. Alkany, podobnie jak wszystkie związki organiczne, ulegają reakcjom spalania. Jednym z rodzajów spalania jest spalanie całkowite, w którym produktami reakcji są tlenek węgla(IV) i woda.

Uzupełnij równania reakcji spalania całkowitego podanych alkanów i dobrać współczynniki stechiometryczne.



- a) $CH_4 + O_2 \rightarrow$
b) $C_3H_8 + O_2 \rightarrow$
c) $C_5H_{12} + O_2 \rightarrow$

1.3. Uzupełnij tabelę dotyczącą alkanów.

Nazwa	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	Wzór półstrukturalny
propan	C_3H_8	$\begin{array}{c} H & H & H \\ & & \\ H - C - C - C - H \\ & & \\ H & H & H \end{array}$	$CH_3 - CH_2 - CH_3$
etan			
butan			
pentan			
heksan			

1.4. Oceń prawdziwość poniższych zdań. Zaznacz X literę P, jeśli zdanie jest prawdziwe, lub F jeśli jest fałszywe.

- A. Metan jest bezbarwnym i bezwonny gazem. P / F
B. Metan powoduje odbarwienie wody bromowej. P / F
C. Metan z powietrzem tworzą mieszaninę wybuchową. P / F
D. Metan jest składnikiem gazu ziemnego. P / F

1.5. Oblicz procentową zawartość węgla (% masowych) w cząsteczce etanu.

Przykład:

Oblicz procentową zawartość węgla (% masowych) w cząsteczce metanu.

Wzór sumaryczny metanu CH_4

Masa cząsteczkowa metanu:

$$M_{CH_4} = M_C + 4M_H = 12u + 4 \cdot 1u = 16u$$

$$M_{CH_4} - 100\%, \quad M_C - x$$

$$x = \frac{M_C \cdot 100\%}{M_{CH_4}} = \frac{12 \cdot 100\%}{16}$$

$$x = 75\%$$

Odpowiedź: Procentowa zawartość węgla w metanie wynosi 75% masowych.

2. Szereg homologiczny alkenów i alkinów

2.1. Podaj nazwy węglowodorów, zapisanych w tabeli, korzystając z poniższej listy:

heksen, pentyn, eten, propyn, hepten,
heksyn, etyn, buten, heptyn, okten

Wzór sumaryczny	Nazwa systematyczna
C_3H_4	
C_7H_{14}	
C_2H_4	
C_8H_{16}	
C_6H_{12}	
C_4H_8	
C_2H_2	
C_6H_{10}	
C_7H_{12}	
C_5H_8	

2.2. Uzupełnij tabelę dotyczącą alkenów, korzystając z podanego przykładu.

Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny
C ₃ H ₆	
C ₄ H ₈	
C ₅ H ₁₀	
C ₇ H ₁₄	

2.3. Napisz wzory sumaryczne alkenów na podstawie wzorów półstrukturalnych.

Wzór sumaryczny	Wzór półstrukturalny
C ₂ H ₄	CH ₂ = CH ₂
	CH ₂ = CH - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃
	CH ₂ = CH - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃
	CH ₂ = CH - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃

2.4. Uzupełnij tabelę dotyczącą alkinów, według podanego przykładu.

Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	Wzór półstrukturalny
C ₃ H ₄		CH ≡ C - CH ₃
		CH ≡ C - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃
C ₇ H ₁₂		

2.5. Podkreśl wzór ogólny alkenów.



3. Eten

3.1. Podaj wzór sumaryczny i półstrukturalny etenu (etylenu).

Wzór sumaryczny:

Wzór półstrukturalny:

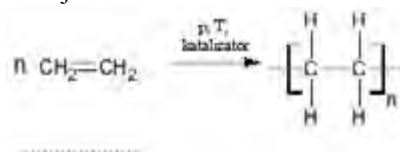
3.2. Uzupełnij współczynniki stechiometryczne w równaniach reakcji spalania etenu.

- a) C₂H₄ + O₂ → C + H₂O
- b) C₂H₄ + O₂ → CO + H₂O
- c) C₂H₄ + O₂ → CO₂ + H₂O

3.3. Spośród podanych właściwości etenu podkreśl jego właściwości chemiczne.

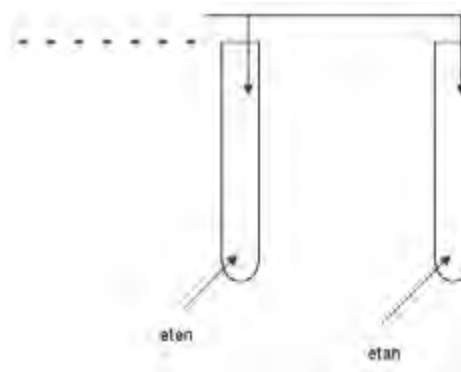
gaz ma charakterystyczny zapach bezbarwny
 palny nierozpuszczalny w wodzie

3.4. Podaj nazwę substratu i nazwę produktu w poniższym równaniu reakcji.



3.5. Uzupełnij schemat doświadczenia, które pozwala odróżnić eten od etanu. Wybierz odczynnik spośród podanych.

woda wapienna, woda bromowa, woda gazowana,



4. Etyn

4.1. Podaj wzór sumaryczny i półstrukturalny etynu.

Wzór sumaryczny:

Wzór półstrukturalny:

4.2. Napisz równanie reakcji spalania niecałkowitego etynu, w której produktami są węgiel (sadza) i para wodna.

4.3. Uzupełnij równanie reakcji otrzymywania etynu (acetylenu).



4.4. Spośród podanych właściwości etynu podkreśl jego właściwości fizyczne.

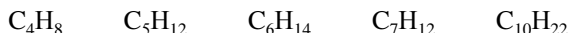
gaz bezbarwny palny bezwonny
nierozpuszczalny w wodzie

4.5. Cząsteczki etynu mogą łączyć się ze sobą, tworząc jeden wielkocząsteczkowy produkt. Podaj nazwę opisanej reakcji chemicznej.

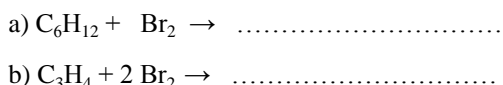
Reakcja

5. Właściwości alkenów i alkinów.

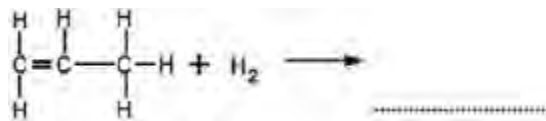
5.1. Podkreśl wzory węglowodorów, które odbarwią wodę bromową.



5.2. Uzupełnij równania reakcji, wpisując wzory sumaryczne produktów.



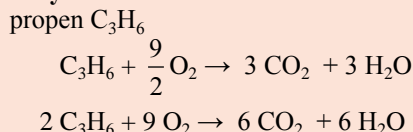
5.3. Uzupełnij równanie reakcji, wpisując wzór strukturalny produktu oraz podaj jego nazwę.



Nazwa systematyczna produktu:

5.4. Napisz równania reakcji spalania całkowitego węglowodorów o podanych wzorach.

Przykład



- a) C_5H_{10}
- b) C_7H_{14}
- c) C_6H_{10}
- d) $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$

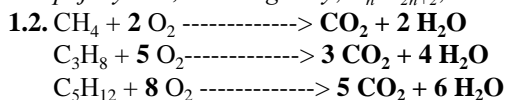
5.5. W dwóch nieoznakowanych probówkach znajdują się eten i tlenek węgla(IV). W celu identyfikacji tych gazów do każdej probówki włożono palące się łuczywo. Spośród odpowiedzi A - D wybierz tę, w której zestawiono prawidłowe obserwacje.

	eten (etylen)	tlenek węgla(IV)
A.	łuczywo zgasło	łuczywo paliło się intensywniej
B.	gaz w probówce zapalił się	łuczywo zgasło
C.	łuczywo paliło się intensywniej	łuczywo zgasło
D.	łuczywo zgasło	gaz w probówce zapalił się

Odpowiedzi:

1. Szereg homologiczny alkanów

1.1. pojedyncze, homologiczny, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, metan



1.3.

C_2H_6		$\text{CH}_3\text{-CH}_3$
C_4H_{10}		$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

C_5H_{12}		$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
C_6H_{14}		$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

1.4. P, F, P, P

1.5. 80%

2. Szereg homologiczny alkenów i alkinów

2.1.

Wzór sumaryczny	Nazwa systematyczna
C_3H_4	propyn
C_7H_{14}	hepten
C_2H_4	eten
C_8H_{16}	okten
C_6H_{12}	heksen
C_4H_8	buten
C_2H_2	etyń
C_6H_{10}	heksyn
C_7H_{12}	heptyn
C_3H_8	pentyn

2.2.

C_4H_8	
C_5H_{10}	
C_7H_{14}	

2.3.

C_6H_{12}	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
C_7H_{14}	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
C_9H_{18}	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

2.4.

C_4H_6		$CH\equiv C-CH_2-CH_3$
C_6H_{10}		$CH\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
C_7H_{12}		$CH\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

2.5. C_nH_{2n}

3. Eten

3.1. Wzór sumaryczny: C_2H_4

Wzór półstrukturalny: $CH_2=CH_2$

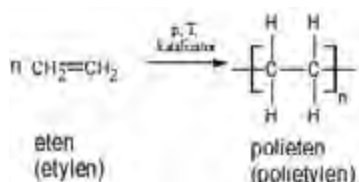
3.2. a) $C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2 C + 2 H_2O$

b) $C_2H_4 + 2 O_2 \rightarrow 2 CO + 2 H_2O$

c) $C_2H_4 + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$

3.3. Ma charakterystyczny zapach, palny

3.4.



3.5. woda bromowa

4. Etyn

4.1. Wzór sumaryczny: C_2H_2

Wzór strukturalny: $CH\equiv CH$

4.2. $2 C_2H_2 + O_2 \rightarrow 4 C + 2 H_2O$

4.3. $CaC_2 + 2 H_2O \rightarrow C_2H_2\uparrow + Ca(OH)_2$

4.4. Gaz, bezbarwny, nierozpuszczalny w wodzie.

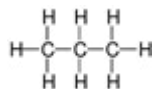
4.5. Reakcja polimeryzacji.

5. Właściwości alkenów i alkinów.

5.1. C_4H_8 , C_7H_{12}

5.2. a) $C_6H_{12}Br_2$ b) $C_3H_4Br_4$

5.3. Propan



5.4. a) $2 C_5H_{10} + 15 O_2 \rightarrow 10 CO_2 + 10 H_2O$

b) $2 C_7H_{14} + 21 O_2 \rightarrow 14 CO_2 + 14 H_2O$

c) $2 C_6H_{10} + 17 O_2 \rightarrow 12 CO_2 + 10 H_2O$

d) $2 C_{10}H_{18} + 29 O_2 \rightarrow 20 CO_2 + 18 H_2O$

5.5. B

mgr inż. Ewa Trybalska, V LO w Gliwicach, doradca metodyczny ds. chemii

mgr Zbigniew Gawron, I LO i SP nr 6 w Gliwicach

mgr inż. Ewa Mączko, I LO w Gliwicach

mgr Zofia Brol, SP nr 6 w Gliwicach

mgr Maria Gogołowicz, SP nr 19 w Gliwicach,

mgr Ewelina Szewczyk, SP nr 39 w Gliwicach

mgr inż. Dominika Sadowska, SP Filomata w Gliwicach

mgr inż. Michał Kwiatkowski, I LO w Gliwicach, SP nr 6 w Gliwicach

mgr Alicja Gierlotka, SP nr 1 w Gliwicach, SP nr 5 w Pyskowicach

mgr Katarzyna Czapla, I LO w Gliwicach

Proelastyczny asfalt

W ramach prowadzonego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju strategicznego programu badań naukowych i prac rozwojowych „Nowoczesne technologie materiałowe” – TECHMATSTRATEG, w pracy „Bezpieczna, proekologiczna, poroelastyczna nawierzchnia drogową” (w skrócie – SEPOR), prowadzone są badania nad proelastyczną nawierzchnią drogową. Nawierzchnie te charakteryzują się wysokimi parametrami m.in. lepszą akustycznością, właściwościami precyzyjnymi i wyższą wytrzymałością. Liderem projektu jest Politechnika Gdańska, a partnerami Politechnika Białostocka oraz firma budowlano-drogowa MTM. ORLEN Asfalt współpracuje z pracownikami naukowymi Politechniki Gdańskiej w badaniach nad właściwościami i możliwym wykorzystaniem specjalnego typu lepiszcza asfaltowego do nawierzchni poroelastycznych.

Na świecie nawierzchnie poroelastyczne (PERS – Poro-Elastic Road Surface) znajdują się jeszcze w fazie eksperymentalnej, dlatego ośrodki naukowe koncentrują się na poszukiwaniach odpowiednich materiałów i optymalizowaniu technologii ich stosowania. Jeśli prace zakończą się sukcesem, powstanie innowacyjna nawierzchnia drogową, charakteryzująca się bardzo niską hałaśliwością, bardzo dobrą wodoprzepuszczalnością i dobrymi własnościami w zakresie oporu toczenia oraz właściwościami przeciwoślizgowymi.

Jednym z elementów projektu SEPOR jest budowa doświadczalnych odcinków jezdni, które poddawane będą rzeczywistym obciążeniom ruchu drogowego. Pierwszy odcinek z nową nawierzchnią powstał w Dąbrówce koło Gdańska pod koniec czerwca 2019 r. Zastosowano na nim najwyższej jakości lepiszcze asfaltowe – asfalt wysokomodyfikowany ORBITON HiMA. Lepiszczka typu HiMA charakteryzują się bardzo wysokimi parametrami, a w mieszankach drogowych – wyższą odpornością na koleinowanie, pęknięcie, działanie wody i mrozu oraz bardzo dobrą



wytrzymałością zmęczeniową. Te właściwości asfaltów HiMA czynią asfaltowe nawierzchnie drogowe długowiecznymi, odpornymi na trudne warunki atmosferyczne oraz silne obciążenie ruchem samochodowym i ciężarowym.

Dodatkowym aspektem pracy nad nawierzchniami typu PERS jest badanie tłumienia pożarów rozlewisk paliw płynnych. Taki eksperyment wykonano lipcu w 2019 roku. Polegał on na wzniesieniu kontrolowanych pożarów samochodów na czterech różnych typach nawierzchni drogowych (AP, SMA, PERS1 i PERS-HiMA) i obserwacji, jak jej rodzaj wpływa na intensywność pożaru spowodowanego zapłonem rozlanego na jezdni paliwa. Eksperti poszukają rozwiązania, które sprawdziłoby się np. w tunelach, w których w przypadku kolizji i ewentualnego pożaru droga ewakuacji jest mocno ograniczona.

Źródło www.orn.pl

Sensory do wykrywania narkotyków

Tanie i niezawodne sensory elektrochemiczne do wykrywania narkotyków chcą opracować łódzcy chemicy. Miniaturyzacja czujników pozwoli na konstrukcję małych, przenośnych wykrywaczy narkotyków, potencjalnie przydatnych na lotniskach, dworcach czy w zwalczaniu ulicznych dilerów.

Celem tego projektu jest dostarczenie nowych narzędzi do walki z problemem społecznym, jakim są narkotyki – mówi PAP szef projektu dr Łukasz Póttorak z Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego.

Obecnie do wykrywania narkotyków służą dwa rodzaje rozwiązań. Jedne to testy kolorymetryczne – proste i tanie, ale obciążone błędami. Dodatkowo interpretacja ich wyników stwarza problemy. Drugie to metody zaawansowane, ale kosztowne, np. spektrometria mas lub chromatografia, wykorzystywane przez laboratoria kryminalistyczne i analityczne.

Nowe rozwiązanie – małe, ale dokładne – ma wypełnić lukę pomiędzy tymi dwoma typami testów – zapowiadają łódzcy naukowcy. Do wykrywania narkotyków chcą zastosować zminiaturyzowane sensory (SmallDrugSens), których działanie opiera się na elektrochemii.

W ramach projektu badacze najpierw zajmą się miniaturyzacją, opracowując nowy typ membran polimerowych z mikroskopijnymi porami. To umożliwi zminiaturyzowanie urządzeń pomiarowych.

W efekcie próbki narkotyków do badań będą mogły być mniejsze niż obecnie. Mniejsza będzie również ilość substancji chemicznych, niezbędnych do ich analizy.

Następnie naukowcy szczegółowo przebadają – pod kątem właściwości elektroanalitycznych – substancje narkotyczne, głównie kokainę i jej metabolity, amfetaminę, metamfetaminę, heroinę oraz tetrahydrokannabinol (aktywny składnik marihuany).

Ważnym elementem zminiaturyzowanego czujnika będą elektrody węglowe, które posłużą jako materiał bazowy do wykrywania substancji narkotycznych.

Jak to będzie działać? W dużym uproszeniu można powiedzieć, że jeśli w pobliżu elektrod znajdzie się cząsteczka substancji narkotycznej, urządzenie zarejestruje przeniesienie jej elektronów na powierzchnię elektrod węglowych. Taką zmianę przetworzy ono zarazem na sygnał elektryczny.

Naukowcy przebadają też inne rozwiązanie, służące do elektrochemicznej detekcji substancji narkotycznych: system dwóch niemieszających się ze sobą cieczy – wody i oleju. Na granicy fazy wody i fazy oleju, po przyłożeniu potencjału elektrycznego, obecne w wodzie cząsteczki narkotyków przechodzą do roztworu rozpuszczalnika organicznego. Takie przejście może zostać zarejestrowane jako prąd elektryczny, a tym samym – urządzenie przetwarza je na sygnał pomiarowy, świadczący o obecności zakazanej substancji.

Na końcu badacze wybiorą rozwiązania, które dają najlepsze parametry, po czym przetestują je na prawdziwych, „ulicznych” próbkach narkotycznych.

Źródło: Serwis Nauka w Polsce – www.naukawpolsce.pap.pl.

Problematiczny glifosat

W niektórych krajach europejskich wprowadzono ograniczenia stosowania glifosatu a Parlament Europejski zdecydował, że 15 grudnia 2022 roku ma nastąpić całkowity zakaz stosowania glifosatu na terenie UE. Tymczasem niemiecki koncern Bayer po przejęciu Monsanto, światowego producenta herbicydu glifosatu, znanego pod rynkową nazwą Roundap nie zamierza wstrzymać jego produkcji, oświadczył Werner Baumann, prezes zarządu Bayer AG.

Glifosat nadal będzie odgrywał ważną rolę w rolnictwie i w portfolio Bayer. Niemniej jednak Bayer zobowiązuje się do rozszerzenia swojej oferty – w tym celu na najbliższą dekadę zaplanowano inwestycje w wysokości około 5 miliardów euro w dodatkowe metody zwalczania chwastów. Celem inwestycji w badania i rozwój będzie poprawa zrozumienia mechanizmów odporności roślin, odkrywanie i rozwijanie nowych sposobów działania, dalsze opracowywanie dostosowanych do potrzeb rozwiązań w zakresie zintegrowanego zwalczania chwastów oraz opracowywanie bardziej precyzyjnych zaleceń praktycznych dzięki narzędziom cyfrowym. Celem inwestycji jest również wzmocnienie partnerskiej współpracy z naukowcami zajmującymi się problematyką ochrony upraw, prowadzącej do opracowania rozwiązań dostosowanych do indywidualnych potrzeb rolników w krajach na całym świecie.



W 2017 roku rozpoczęto też publikację wyników wszystkich badań nad bezpieczeństwem stosowanej ochrony – na stronach internetowych każdy może się z nimi zapoznać. Od tego czasu opublikowano setki badań Bayer dotyczących prawie trzydziestu substancji, w tym wszystkie 107 badań nad glifosatem. W przyszłości Bayer przeprowadzi pilotażowy program, do którego zaprosi naukowców, dziennikarzy i przedstawicieli organizacji pozarządowych. Program obejmie działania związane z przygotowaniem do zbliżającego się procesu ponownej rejestracji glifosatu na terenie Unii Europejskiej, który rozpocznie się jeszcze w tym roku.

Źródło: www.bayer.com.pl/pl/media/przejrzysto-zrownowaony-rozwoj-i-zaangaowanie-bayer-podnosi-poprzeczke.php

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Prawo Avogadra i prawo Daltona – wybrane zagadnienia
- Elektroforeza w analizie klinicznej
- Zadania laboratoryjne III etapu 65. Krajowej Olimpiady Chemicznej

Zatrzymać niewidzialne

Marek Ples

Jako że lato wydaje się być w pełni – przynajmniej w czasie, kiedy piszę niniejszy artykuł – wydaje się zasadne, aby poświęcić chwilę na zastanowienie nad wpływem promieniowania słonecznego na nasz organizm. Pomijając pozostałe jego składniki, zajmiemy się dziś składową promieni słonecznych, która jest zwykle opisywana jako najbardziej szkodliwa.

Promieniowanie o długości fali mniejszej niż widoczne dla naszych oczu i jednocześnie większej niż dla promieniowania rentgenowskiego, a więc w przybliżeniu o zakresie od 10 nm do 400 nm, nazywamy ultrafioletem (ang. *ultraviolet*, UV). Wspomniana nazwa ma źródło łacińskie (łac. *ultra* – ponad, poza) i nic dziwnego, że promieniowanie takie jest nazywane także nadfioletem. W moim odczuciu bardzo sympatyczne i budzące miłe skojarzenia jest określenie „promienie nadfioletowe” (lub „pozafioletowe”), spotykane w dawniejszych książkach i publikacjach naukowych [1]. Ultrafiolet został odkryty w XIX wieku, ale jak w wielu przypadkach bywa, uczyniło to niezależnie od siebie dwóch badaczy: fizyk Johann Wilhelm Ritter i chemik William Hyde Wollaston.

Ultrafiolet, jako promieniowanie niosące stosunkowo dużą energię, ma określone działanie na organizmy żywe. Właśnie z tego względu dokonano jego podziału na pewne umowne zakresy:

- UV-C – długość fali: 100–280 nm
- UV-B – długość fali: 280–315 nm
- UV-A – długość fali: 315–380 nm

Jak widać, najbliższe zakresowi widzialnemu jest promieniowanie UV-A, możemy więc powiedzieć w przenośni, że jest ono jedynie nieco bardziej fioletowe niż sam fiolet. Jest ono też stosunkowo najmniej szkodliwe. Nie znaczy to jednak, że jest ono całkowicie bezpieczne dla nas, ponieważ dłuższa ekspozycja prowadzi do uszkodzeń włókien kolagenowych budujących skórę, co przyspiesza procesy starzenia. Duże dawki UV-A mogą powodować zmętnienie soczewki oka, czyli zaćmę. Nie dotyczy to promieniowania UV-B i UV-C, ponieważ są one pochłaniane przez rogówkę, jako warstwę osłaniającą gałkę oczną.

Wiemy, że promieniowanie z zakresu UV-B powoduje wytwarzanie w skórze potrzebnego naszemu organizmowi cholekalcyferolu $C_{27}H_{44}O$, czyli witaminy D_3 . Wymaga to jednak jedynie bardzo niewielkich dawek tego rodzaju światła. Ekspozycja na większe dawki promieniowania UV-B i UV-C jest bardzo niebezpieczna, ponieważ sprzyja powstawaniu nie tylko różnego rodzaju rumieni skóry, ale także nowotworów (w tym niebezpiecznego nowotworu wywodzącego się z melanocytów, czyli komórek barwnikowych skóry – czerniaka złośliwego), a także uszkodzeń

DNA. Wysokoenergetyczne promieniowanie UV ma więc działanie mutagenne [2].

Jest więc jasne, że mimo chęci do modnego od wielu lat opalania się, należy zachować w tym umiar i chronić naszą skórę przed szkodliwymi skutkami promieniowania UV. Na rynku jest dostępnych wiele specyfików ochronnych: kremy, olejki, spraye. Wszystkie one muszą zawierać odpowiednie substancje, które powinny blokować szkodliwe promieniowanie, a jednocześnie być bezpieczne dla człowieka.

Przykładem substancji blokującej, czy raczej silnie pochłaniającej światło ultrafioletowe jest dibenzylidenoacetone. Synteza tej interesującej substancji nie jest skomplikowana i można ją przeprowadzić także w niezbyt bogato wyposażonej pracowni uczelnianej, szkolnej, a nawet amatorskiej. Doświadczenia, które można następnie przeprowadzić z wykorzystaniem dibenzylidenoacetone są nie tylko pouczające, ale i efektowne. Myślę, że to zachęci Szanownego Czytelnika do podjęcia własnych eksperymentów.

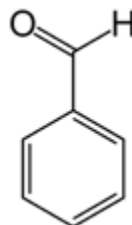
Potrzebne substancje

Dla przeprowadzenia odpowiedniej syntezy potrzebujemy substancji z poniższej listy. Są to:

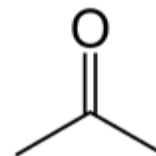
- aldehyd benzoowy C_7H_6O ,
- aceton C_3H_6O ,
- wodorotlenek sodu NaOH.

Pierwsza substancja z listy, czyli aldehyd benzoowy – nazywany też benzaldehydem – jest organicznym związkiem chemicznym i najprostszym aldehydem aromatycznym (Rys.1).

Aldehyd benzoowy jest cieczą o charakterystycznym migdałowym zapachu i występuje naturalnie w owocach migdałowca pospolitego (śliwy migdał, *Prunus dulcis*). Mimo że wiele związków, np. cyjanowodor HCN i nitrobenzen $C_6H_5NO_2$, posiadających ten zapach jest silnie toksycznych, to aldehyd benzoowy nie wykazuje trujących właściwości. Ma wiele zastosowań, tak w przemyśle chemicznym, jak i perfumierskim, a także w gastronomii – wchodzi w skład oleju migdałowego, wykorzystywanego m.in. w produkcji marcepanu. Aldehyd ten stosunkowo łatwo się utlenia, nawet pod wpływem powietrza – powinien być zatem przechowywany w szczelnie zamykanych



Rys. 1. Wzór strukturalny aldehydu benzoowego



Rys. 2. Wzór strukturalny acetonu

naczyniach z ciemnego szkła. Świeżo otrzymany i czysty jest bezbarwny, ale żółknie z czasem. Starsze, mocniej już zabarwione próbki tej substancji przed wykorzystaniem w syntezie powinny zostać oczyszczone z produktów utleniania, np. poprzez destylację.

Z kolei aceton należy do klasy organicznych związków chemicznych nazywanych ketonami – jest najprostszym ketonem alifatycznym (Rys.2).

Aceton jest stosunkowo lotną cieczą i ma charakterystyczny ostry zapach – kojarzony często z zapachem zmywaczy lakieru do paznokci, mimo że większość obecnie wykorzystywanych preparatów tego typu zawiera raczej octan etylu $C_4H_8O_2$ zamiast opisywanego ketonu. Aceton obecny jest w niewielkich ilościach w krwi i moczu człowieka. Warto zauważyć, że w przypadkach zaawansowanej i nieleczonej cukrzycy jego zawartość w organizmie wyraźnie rośnie.

Zarówno aldehyd benzoowy, jak i aceton nie są silnie toksyczne, ale mogą mieć negatywny wpływ na organizm przy odpowiednio dużej dawce pochłoniętej drogą pokarmową, wziewną lub inną. Obie substancje mogą mieć także działanie drażniące w stosunku do naszych tkanek – należy unikać bezpośredniego kontaktu ze skórą, oczami itp. Roztwory wodorotlenku sodu są silnymi zasadami i mogą powodować uszkodzenia ciała – szczególnie trzeba uważać na oczy. Aceton i alkohole (etylowy lub izopropylowy) są łatwopalne. Konieczne są odpowiednie środki ochrony osobistej.

Opisane substancje przedstawia także Fot. 1.



Fot. 1. Substancje wykorzystane w syntezie; od lewej: aldehyd benzoowy, wodorotlenek sodu, aceton

W samej syntezie jako rozpuszczalniki wykorzystać musimy dwie substancje: wodę H_2O i alkohol etylowy C_2H_6O o stężeniu około 95% (spirytus, alkohol skażony).

Synteza

Opisana metoda syntezy nie jest oczywiście jedyną możliwą, ale sprawdziłem ją praktycznie i mogę ją polecić jako mało kłopotliwą i dającą dobre rezultaty [3].

Przystępując do właściwego etapu syntezy należy przygotować alkoholowy roztwór aldehydu benzoowego poprzez rozpuszczenie 16 cm^3 tej substancji w 125 cm^3 etano-

lu. W ten sposób powinniśmy uzyskać bezbarwny (lub ledwo zauważalnie żółtawy) i klarowny roztwór. Ewentualne zmętnienie może być spowodowane zanieczyszczeniami. Z racji łatwości utleniania się aldehydu nie powinniśmy przygotowywać tego roztworu inaczej niż tylko bezpośrednio przed przeprowadzeniem dalszych czynności.

Osobno trzeba przygotować roztwór 9 g wodorotlenku sodu w 75 cm^3 wody destylowanej. Proces rozpuszczania się tej substancji jest silnie egzotermiczny, przez co ciecz ulega ogrzaniu do stosunkowo wysokiej temperatury.

Ważne jest, aby przed kolejnym etapem ochłodzić wszystkie wykorzystane roztwory do temperatury pokojowej, najlepiej poniżej 20°C – dotyczy to w szczególności zasady sodowej. Zwracam na to uwagę, ponieważ podczas reakcji, którą za chwilę uruchomimy wywiązują się pewne ilości energii na sposób ciepła, a wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej może mieć negatywny wpływ na wydajność procesu.

Alkoholowy roztwór aldehydu należy umieścić w odpowiednio dużej zlewce, najlepiej na mieszadło magnetycznym (Fot. 2). W razie jego braku będzie konieczne energiczne mieszanie ręczne.

Teraz musimy postępować szybko. Do intensywnie mieszanego roztworu aldehydu należy wlać w jednej porcji przygotowany wcześniej schłodzony roztwór wodorotlenku sodu i po chwili przeznaczony na wymieszanie roztworów (do kilku sekund) dodać 5 cm^3 acetonu.

Początkowo bezbarwny roztwór już po kilkunastu, kilkudziesięciu sekundach w wyniku zachodzącej reakcji powinien zmętnieć i zabarwić się na żółto, a potem na pomarańczowo (Fot. 3).

Z moich obserwacji wynika, że w przypadku zastosowania acetonu o technicznej klasie czystości można czasem zaobserwować wystąpienie innego zabarwienia, ale jest to najczęściej przejściowe i nie wpływa znacząco na wynik syntezy. Powodem tego stanu rzeczy są najprawdopodobniej zanieczyszczenia występujące w acetonie wykorzystywanym jako rozpuszczalnik np. przy pracach



Fot. 2. Alkoholowy roztwór aldehydu benzoowego



Fot. 3. Zmiana zabarwienia roztworu

malarskich. Inną przyczyną mogą być oczywiście zanieczyszczenia pozostałych odczynników wykorzystanych przy syntezie.

Warto monitorować temperaturę roztworu, tak by jej wartość zawierała się w zakresie 20-25°C – gdyby temperatura wzrosła powyżej tego zakresu, trzeba schłodzić ciecz wraz z naczyniem np. w łaźni wodnej lub lodowej.

Po pewnym czasie można zauważyć powstanie dużych ilości żółtego osadu dibenzylidenoacetonu (Fot. 4). Od czasu jego zauważenia należy prowadzić mieszanie jeszcze przez 30-60 minut, tak by substraty miały szansę prze-reagować w jak największym stopniu.



Fot. 4. Powstający osad

Po upływie przewidzianego czasu należy dodać do mieszaniny około 100 cm³ wody destylowanej. Jest to konieczne, ponieważ jedynie część interesującego nas produktu wydzieliła się na tym etapie w postaci osadu. Duża ilość dibenzylidenoacetonu w dalszym ciągu występuje w postaci roztworu alkoholowego. Dodanie do roztworu wody drastycznie zmniejsza rozpuszczalność tej substancji, powodując wydzielenie dalszej porcji substancji stałej.

Po dokładnym wymieszaniu (i wyjęciu mieszadełka) możemy pozwolić na sedymentację osadu. Należy następnie przynajmniej kilkukrotnie przemyć go przez dekantację wodą, aż odczyn cieczy uzyska wartość zbliżoną do neutralnej, a następnie odsączyć. Jest to jednak czasochłonne i jeśli tylko mamy dostęp do odpowiedniego sprzętu, to warto rozważyć inny sposób postępowania.

Zamiast przemywania przez dekantację i następnie sączenia grawitacyjnego bardziej wydajna okazała się metoda sączenia pod obniżonym ciśnieniem i przemywania osadu na sączku. Potrzebny do tego zestaw składa się z odpowiedniego lejka ze spiekem szklanym (lejka Büchnera) osadzonego w korku zamykającym szczelnie kolbę ssawkową, czyli tzw. kolbę Büchnera (Fot. 5). Spiek należy zabezpieczyć zwilżonym sączkiem o odpowiedniej średnicy, a kolbę poprzez odprowadzenie boczne i odpowiedni przewód podłączyć do źródła obniżonego ciśnienia np. w postaci pompki wodnej lub innej.



Fot. 5. Zestaw do sączenia pod obniżonym ciśnieniem



Fot. 6. Mieszana w lejku

Mieszaninę poreakcyjną trzeba przenieść – w całości, jeśli objętość naczynia na to pozwoli, lub porcjami – do lejka (Fot. 6). Następnym krokiem jest podłączenie źródła niskiego ciśnienia.

Po pierwszym odsączeniu osad pozostały na sączku trzeba zalać nową porcją wody destylowanej, delikatnie wymieszać bagietką i znowu odsączyć. Proces ten należy powtórzyć kilkakrotnie – tak długo aż przesącz uzyska pH zbliżone do neutralnego. Wtedy odsysanie powinniśmy pozostawić na nieco dłużej, np. do kilku minut. W ten sposób osad zostanie w dużej mierze osuszony (Fot. 7).



Fot. 7. Osuszony osad



Fot. 8. Osuszony osad

Tak uzyskany produkt po przeniesieniu z lejka na arkusz papieru ma postać krystalicznego proszku o wyraźnie żółtej barwie (Fot. 8).

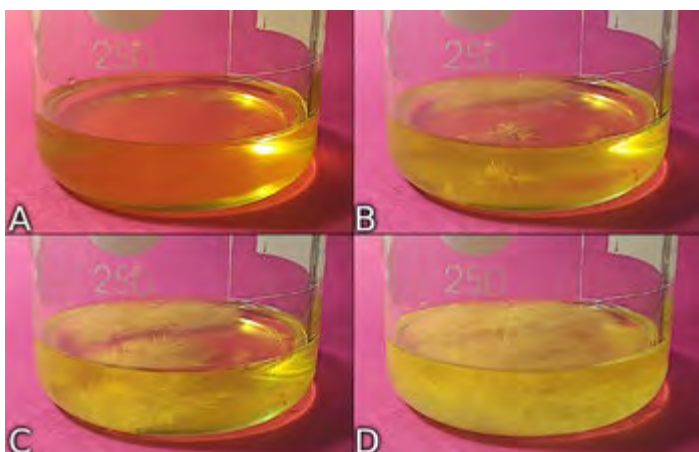
Pozostałości wody należy usunąć poprzez suszenie w temperaturze pokojowej, najlepiej w eksykatorze.

Chociaż z punktu widzenia prostych doświadczeń czystość tak otrzymanego produktu jest wystarczająca, to najlepiej jest go oczyścić – tym bardziej, że nie wymaga to dużych nakładów pracy.

Oczyszczenie

Aby oczyścić otrzymany związek możemy zastosować stosunkowo prostą metodę jaką jest rekrytalizacja. W tym celu surowy dibenzylidenoaceton powinniśmy rozpuścić na ciepło w jak najmniejszej ilości alkoholu etylowego lub innego – ja z powodzeniem wykorzystałem izopropanol. Trzeba jednak pamiętać, że alkohole są łatwopalne, więc ogrzewanie należy prowadzić bardzo ostrożnie na elektrycznej płycie grzewczej lub w inny sposób, jednak nigdy przy wykorzystaniu palnika z otwartym płomieniem.

Ilość alkoholu należy dobrać tak, by uzyskać roztwór nasycony produktu w podwyższonej temperaturze. Następnie trzeba odparować nieco alkoholu, po czym wyłączyć ogrzewanie i powoli ochłodzić klarowny, żółty płyn (Fot. 9A).



Fot. 9. Rekrytalizacja; A – roztwór nasycony na ciepło, B – początek krystalizacji, C, D – kolejne etapy procesu

Często już po kilku minutach można zauważyć formowanie się pierwszych igiełkowatych kryształów (Fot. 9B). W niedługim czasie wykrystalizowuje duża ilość produktu (Fot. 9C i D). Po schłodzeniu do temperatury pokojowej warto przenieść naczynie do lodówki na parę godzin (np. na noc), dzięki czemu odzyskamy jeszcze więcej dibenzylidenoacetonu.

Po zlaniu rozpuszczalnika możemy podziwiać pięknie wykształcone kryształy omawianej substancji – trzeba przyznać, że ich widok może być źródłem nie tylko dumy z przeprowadzonej syntezy, ale także miłych wrażeń natury estetycznej (Fot. 10).

Kryształy wystarczy teraz przemyć niewielką ilością jak najzimniejszego alkoholu etylowego i wysuszyć. Oczyszczona w ten sposób substancja może być wykorzystana w wielu interesujących doświadczeniach. Warto ją przechowywać w szczelnie zamykanym naczyniu z brązowego szkła, oczywiście z opisem (Fot. 11).



Fot. 10. Kryształy oczyszczonego produktu



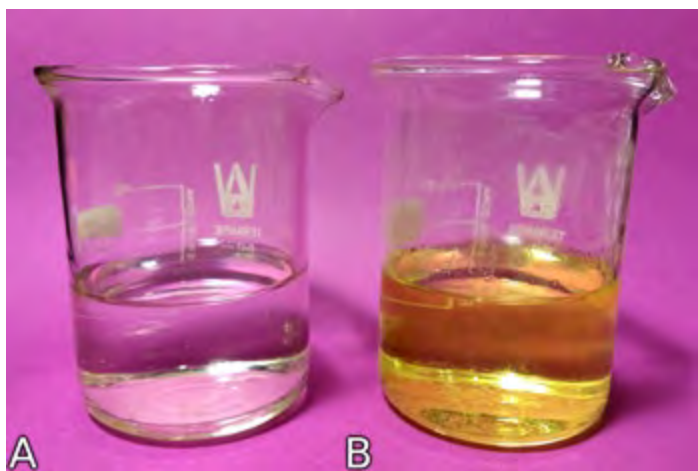
Fot. 11. Gotowy produkt

Doświadczenia

Aby przekonać się o interesujących właściwościach optycznych dibenzylidenoacetonu musimy przygotować jego roztwór w alkoholu etylowym. Stężenie substancji nie jest krytyczne, ale im jest ono większe, tym łatwiej będzie zaobserwować opisywane efekty. Najlepiej sporządzić roztwór zbliżony do nasyconego w temperaturze pokojowej. Taki roztwór jest przejrzysty i – w odróżnieniu od przygotowanego w celach porównawczych alkoholu bez dodatku dibenzylidenoacetonu (Fot. 12A) – ma wyraźną żółtą barwę (Fot. 12B). Roztwór jest dosyć trwały, jeśli przechowyje się go w szczelnie zamykanym naczyniu z ciemnego szkła, najlepiej w ciemności.

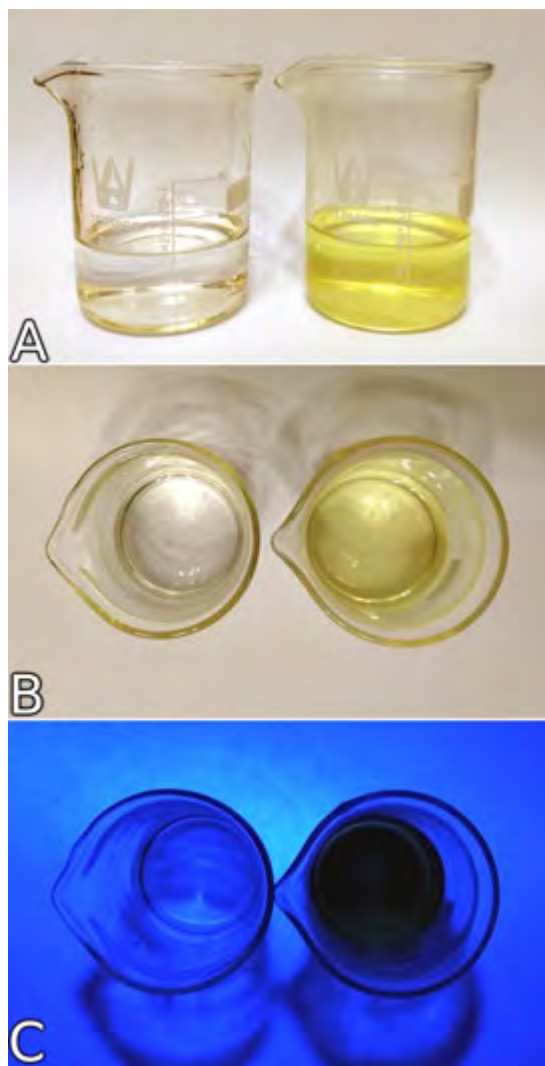
Naczynia z roztworami trzeba teraz ustawić na kartce białego papieru, np. używanego w drukarkach. Papier taki zawiera wybielacze optyczne, które bardzo silnie fluoryzują pod wpływem światła ultrafioletowego (UV). Pozwoli nam to na stwierdzenie jaką przepuszczalnością dla tego promieniowania cechują się oba roztwory. Na świetle widzialnym – zarówno w przypadku widoku z boku, jak i z góry – możemy zauważyć oczywiście różnicę w barwie, ale oba roztwory są przejrzyste (Fot. 13 A i B). Możemy założyć więc, że przepuszczają one bez większych przeszkód większość światła widzialnego.

Po oświetleniu światłem UV możemy zobaczyć jednak inny widok (Fot. 13C). Pod wpływem tego promieniowania biały papier rozbłyśkuje jasnoniebieskim światłem powstałym na drodze fluorescencji. Roztwór alkoholu oczywiście sam w sobie nie fluoryzuje, ale możemy zaobserwować, że papier pod naczyniem świeci praktycznie tak samo jasno jak wokół. Zupełnie inaczej ma się sprawa z roztworem zawierającym dibenzylidenoaceton: płyn (szczególnie w widoku z góry) wydaje się ciemny, prawie czarny. Papier pod naczyniem także praktycznie przestaje fluoryzować. Zjawisko to można zaobserwować nawet w przypadku cienkich, kilkumilimetrowych warstw roztworów (Fot. 14).

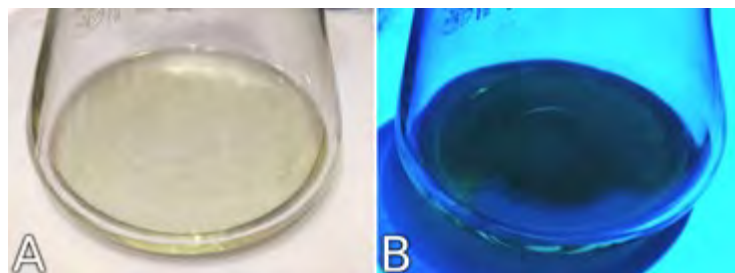


Fot. 12. Roztwory; A – alkohol etylowy, B – alkohol etylowy z dodatkiem dibenzylidenoacetonu

Zaobserwowany efekt pozwala na stwierdzenie, że dibenzylidenoaceton rzeczywiście silnie pochłania światło UV. Można się o tym jednak przekonać także w inny sposób.



Fot. 13. Wpływ światła na roztwory; A – na świetle widzialnym (widok z boku), B – na świetle widzialnym (widok z góry), C – na świetle UV (widok z góry); naczynie po lewej – alkohol etylowy, naczynie po prawej - alkohol etylowy z dodatkiem dibenzylidenoacetonu



Fot. 14. Absorpcja światła przez cienką warstwę roztworu dibenzylidenoacetonu, A – światło widzialne, B – światło UV

Poszukując odpowiedniej metody stwierdziłem, że bardzo dobrym sposobem zbadania właściwości omawianej substancji jest wykorzystanie cyjanotypii, czyli techniki fotograficznej działającej z udziałem światłoczułych związków żelaza, a nie srebra. W jednym z poprzednich numerów „Chemii w Szkole” opisałem sposób syntezy szczawianożelazianu potasu $K_3[Fe_3(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ jako światłoczułego związku kompleksowego i jego wykorzystanie w szlachetnych technikach fotograficznych [4]. Pamiętać należy, że chociaż wykorzystywane w tym celu związki nie są silnie toksyczne, to mogą mieć negatywne działanie na organizm ludzki i być np. drażniące. Natomiast heksacyanożelaziany w kontakcie z mocnymi kwasami mogą uwalniać toksyczny cyjanowodor.

Aby przygotować światłoczuły papier należy sporządzić wodny roztwór równych ilości wspomnianego szczawianożelazianu i heksacyanożelazianu(III) potasu $K_3[Fe(CN)_6]$ – stężenie roztworu powinno wynieść do kilku procent i należy je dobrać doświadczalnie. Takim roztworem trzeba następnie nasączyć np. sączki bibułowe i pozostawić do wyschnięcia. Oczywiście przygotowanie roztworu, jak i impregnację oraz suszenie sączków należy prowadzić w ciemności lub przy świetle pomarańczowej (czerwonej) lampy ciemniowej, tak aby uniknąć przedwczesnego naświetlenia. Przygotowany w ten sposób krążek światłoczułego papieru ma barwę zieloną (Fot. 15).

Papier światłoczuły przykryto następnie płytką szklaną (wykorzystaną dużą szalkę Petriego), na którą naklejono krzyżujące się pod kątem prostym paski czarnej taśmy samoprzylepnej. W ten sposób podzielono znajdujący się pod spodem papier światłoczuły na cztery sektory (Fot. 16). Dzięki temu wykorzystując jeden krążek bibuły możemy sprawdzić działanie światła UV w różnych warunkach, ponieważ na powierzchnię szkła zostały naniesione zróżnicowane substancje:

- sektor 1 – brak pokrycia (kontrola)
- sektor 2 – szkło pokryte roztworem etanolu z dodatkiem kilku kropli gliceryny

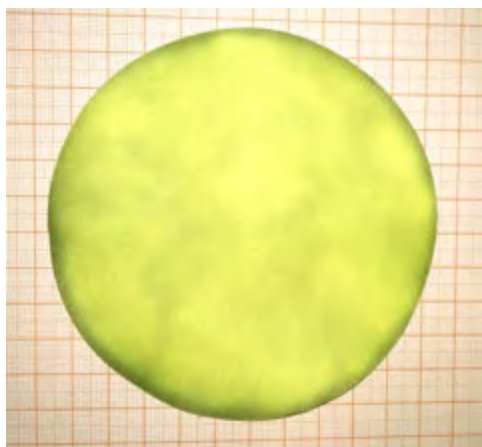
- sektor 3 – szkło pokryte etanolem z dodatkiem kilku kropli gliceryny
- sektor 4 – szkło pokryte kremem przeciwsłonecznym

Dodatek gliceryny w roztworach ma za zadanie spowolnienie wysychania. Jeśli naświetlanie ma trwać dłużej, warto co jakiś czas nanosić ponownie substancję na sektory 2 i 3. W przypadku sektora 4 wykorzystano przejrzysty – przynajmniej dla naszych oczu – krem przeciwsłoneczny o deklarowanym przez producenta wskaźniku ochrony przeciwsłonecznej SPF (ang. *sun protection factor*) równym 30. Przy takiej wartości wskaźnika krem powinien zatrzymać około 97% promieniowania z zakresu UV-B [5].

Tak przygotowany zestaw należy wystawić na bezpośrednie działanie promieni słonecznych i naświetlać kilka minut. Można oczywiście zastosować także naświetlanie światłem sztucznym, ale wtedy zwykle trzeba wydłużyć czas ekspozycji. Naświetlanie przerywamy w momencie, kiedy kontrolny sektor 1 nabierze wyraźnie niebieskiej barwy. Trzeba wtedy rozmontować zestaw, a papier delikatnie wypłukać w chłodnej, bieżącej wodzie tak by usunąć z niego nieprzereagowane substancje, a następnie wysuszyć. Uzyskany efekt przedstawia Fot. 17.



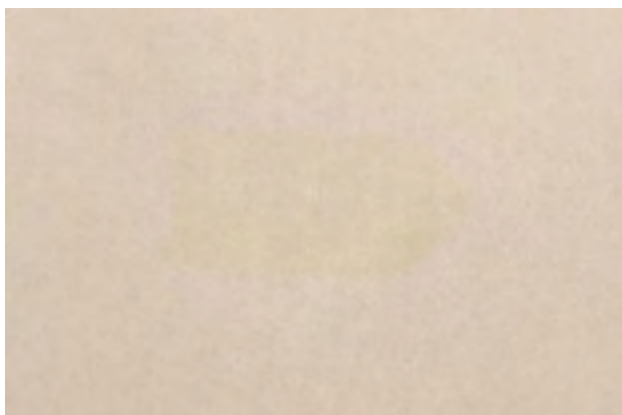
Fot. 16. Papier światłoczuły przygotowany do naświetlania; opis w tekście



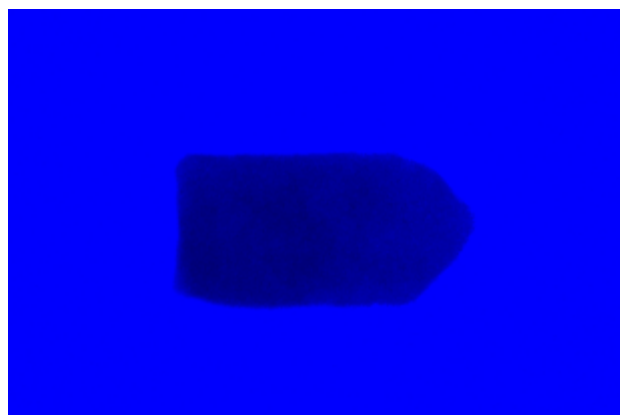
Fot. 15. Papier światłoczuły



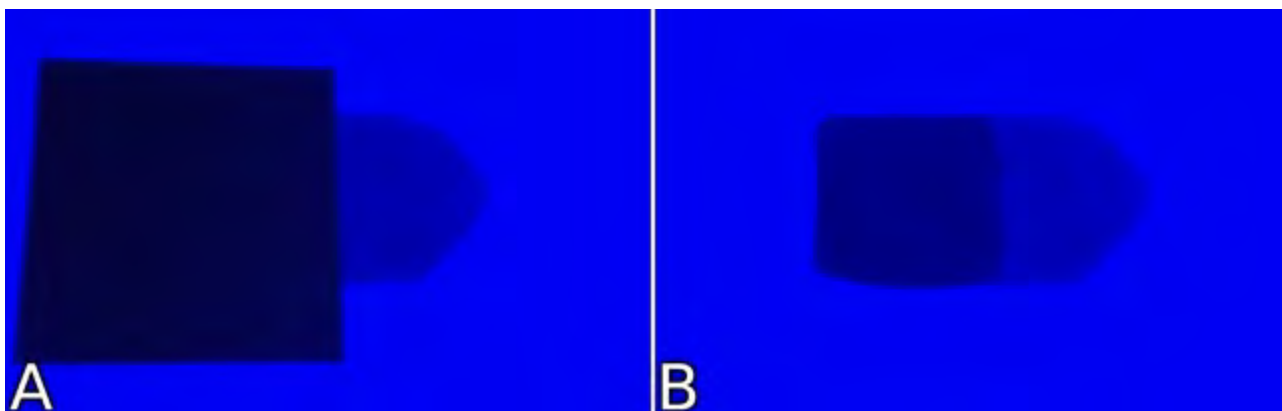
Fot. 17. Papier światłoczuły po naświetleniu i utrwaleniu; opis w tekście



Fot. 18. Dibenzylidenoaceton naniesiony na papier (światło widzialne)



Fot. 19. Dibenzylidenoaceton naniesiony na papier (światło UV)



Fot. 20. Przedłużone naświetlanie dibenzylidenoacetonu; A – część plamy przesłonięta czarnym papierem, B – uzyskany efekt

Jak widać, zarówno samo szkło (sektor 1), jak i roztwór alkoholu (sektor 2) nie ochronił papieru przed naświetleniem, czego oznaką jest wytworzenie niebieskiego barwnika (błękitu pruskiego) na powierzchni papieru, a właściwie także i w jego strukturze [6]. Proces ten przebiega szczególnie efektywnie w wyniku naświetlenia wysokoenergetycznym światłem UV. Miejsca zakryte taśmą nie wykazują żadnego zabarwienia. Ciekawe jest jednak, że sektory potraktowane roztworem dibenzylidenoacetonu (sektor 3) i kremu przeciwsłonecznego (sektor 4), mimo że dla ludzkiego oka wydawały się przezroczyste, to uległy naświetleniu w znikomym tylko stopniu. Roztwór uzyskanej przez nas substancji wykazał się w tych warunkach prawie tak dobrymi właściwościami blokowania światła UV jak produkt fabryczny.

O opisanych właściwościach można się też przekonać w inny, dużo prostszy sposób. Odrobinę roztworu dibenzylidenoacetonu wystarczy nanieść na fluoryzujący papier, a następnie wysuszyć (Fot. 18). Powstała plama jest delikatnie żółtawa i w naturalnym świetle prawie niewidoczna.

Po oświetleniu światłem UV możemy w takim przypadku oczywiście zobaczyć ciemną plamę na tle jasnoniebieskiej fluorescencji papieru (Fot. 19).

Możemy zaobserwować kolejny interesujący fakt. W tym celu trzeba zakryć część plamy czarnym papierem i oświetlić światłem ultrafioletowym (Fot. 20A).

Po dłuższej ekspozycji na światło UV (kilkanaście minut) i usunięciu czarnego papieru można zauważyć ciekawą rzecz: plama jest ciemniejsza w miejscach osłoniętych do tej pory papierem, niż w miejscach ekspozycyjnych na światło ultrafioletowe. Najwyraźniej blokujący światło UV związek chemiczny uległ częściowemu rozkładowi pod wpływem tego promieniowania.

Wyjaśnienie

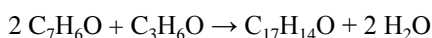
Opisana synteza jest przykładem kondensacji aldolowej. Jest to reakcja chemiczna powstawania aldoli (aldehdoalkoholi – aldehydów, w których strukturze występuje grupa hydroksylowa) z dwóch substratów, z których jeden musi zawierać w cząsteczce przynajmniej jeden atom wodoru przy atomie węgla α , czyli atomie bezpośrednio związanym z grupą $-CHO$. Powstają przy tym 3-aldole, ponieważ grupa hydroksylowa znajduje się przy trzecim atomie węgla, jeśli liczyć od grupy aldehydowej. Środowisko reakcji ustala się zwykle jako zasadowe. Substratami kondensacji aldolowej mogą być dwa aldehydy, dwa ketony lub aldehyd i keton. Ketony zwykle cechują się w tym przypadku niższą reaktywnością [7].

Kondensacja aldolowa może także zachodzić pomiędzy cząsteczkami tego samego reagentu. W takim przypadku otrzymalibyśmy mieszaninę produktów. Można tego unik-

nać stosując jako jeden z substratów związek nieposiadający wodoru przy atomie węgla α (np. aldehyd benzoesowy) i dobierając odpowiednio warunki reakcji.

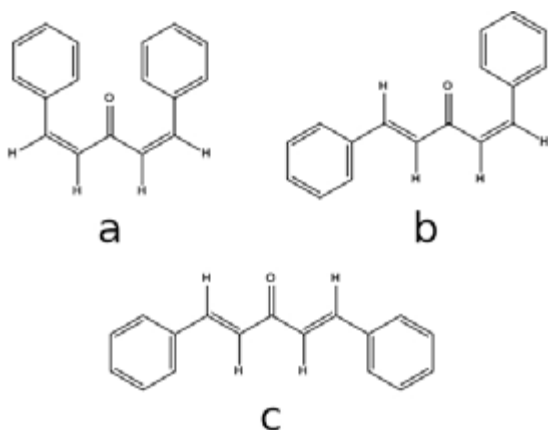
Wyjaśnijmy jeszcze, dlaczego po zmieszaniu roztworów aldehydu benzoesowego i wodorotlenku sodu musieliśmy się śpieszyć, aby dodać aceton. Otóż po zalkalizowaniu środowiska dodatkiem wodorotlenku sodu rozpoczyna się tzw. reakcja Cannizzaro, polegająca na dysproporcjonowaniu aldehydu do odpowiedniego alkoholu i kwasu karboksylowego – w tym przypadku do alkoholu benzyloвого C_7H_8O i kwasu benzoesowego $C_7H_6O_2$ [8]. Gdyby aceton został dodany po dłuższym czasie, mogłoby to spowodować zużycie części aldehydu i wyraźny spadek wydajności reakcji tworzenia dibenzylidenoacetonu.

W naszym przypadku główną reakcją między aldehydem benzoesowym i acetonem w środowisku roztworu wodno-alkoholowego o odczynie zasadowym (NaOH) można opisać równaniem:



Powstający dibenzylidenoaceton teoretycznie może występować w postaci trzech izomerów. W warunkach reakcji powstaje głównie izomer trans-trans, jako znacznie stabilniejszy od izomerów cis-cis i cis-trans (Rys. 3).

Wydajność syntezy wyniosła w moim przypadku około 75% teoretycznej, co wydaje się dość dobrym rezultatem.



Rys. 3. Izomery dibenzylidenoacetonu; a – cis-cis, b – cis-trans, c – trans-trans

Z danych literaturowych wynika, że stosując odpowiednie metody można uzyskać wydajności na poziomie 80%, a nawet wyższe [9].

Dibenzylidenoaceton, jak już się przekonaaliśmy, jest w normalnych warunkach żółtym, krystalicznym ciałem stałym. Rozpuszcza się dość dobrze w alkoholach, zaś w wodzie jest praktycznie nierozpuszczalny. Poza opisanymi w tym artykule właściwościami ochronnymi jest też wykorzystywany jako ligand w chemii związków metaloorganicznych.

Każda cząsteczka może pochłonąć promieniowanie elektromagnetyczne o odpowiedniej długości zależnej od budowy związku. Pochłonięta energia oczywiście nie może zniknąć bezpowrotnie, lecz zostaje przekształcona

w inne jej formy. W przypadku fosforescencji część pochłoniętej energii zostaje zwrócona do środowiska w postaci promieniowania elektromagnetycznego o większej długości (przesunięcie Stokesa), co mogliśmy zaobserwować np. w postaci świecenia pod wpływem światła UV papieru poddanego procesowi wybielania chemicznego.

Natomiast w przypadku dibenzylidenoacetonu większość energii pochłoniętego światła UV zostaje rozproszona w postaci ciepłych drgań cząsteczek.

Warto zauważyć, że żółta barwa roztworu tego związku chemicznego świadczy, że pochłania on silnie nie tylko niewidoczny dla naszych oczu ultrafiolet (w takim przypadku roztwór powinien być bezbarwny), ale także w mniejszym stopniu światło widzialne o barwach z niebieskiego krańca widma.

Światło ultrafioletowe niesie ze sobą większą energię (mniejsza długość fali) niż światło widzialne. Z tego powodu wiele związków światłoczułych jest bardziej wrażliwych na ten rodzaj promieniowania, co ujawniło doświadczenie z cyjanotypią. Potwierdziło ono także, że już cienka warstwa roztworu dibenzylidenoacetonu ma dobre właściwości blokujące ultrafiolet, porównywalne z komercyjnymi środkami.

Niestety fakt, że dibenzylidenoaceton tak silnie pochłania światło UV powoduje też, że związek ten jest niestabilny po wystawieniu na takie promieniowanie. Wzbudzone cząsteczki tej substancji stają się na tyle reaktywne, że ulegają reakcjom cykloaddycji tworząc mieszaninę różnorodnych produktów. Właśnie z tego powodu po dłuższym czasie ekspozycji na UV stopień pochłaniania promieniowania spada (*vide* Fot.20). Podobnie rzecz się ma z wieloma substancjami zabezpieczającymi przed negatywnym – m.in. mutagennym i rakotwórczym – działaniem silnego światła słonecznego zawierającym promieniowanie z zakresu UV. Z tego powodu stosując kremy przeciwsłoneczne trzeba w odpowiednich odstępach czasu nakładać na skórę nową ich warstwę. Oczywiście dzisiaj stosowane kremy zawierają też inne dodatkowe składniki, wspomagające ochronę przed UV.

Mgr Marek Ples

marek.ples@o2.pl

www.weirdscience.eu

Literatura:

- [1] Wojtusiak R., *Rozróżnianie barw u zwierząt a barwy kwiatów*, Kosmos B, 62, 1936, str. 259-284
- [2] Skórska E., *Oddziaływanie słonecznego promieniowania ultrafioletowego na organizm człowieka*, KOSMOS. Problemy Nauk Biologicznych, 65 (4), 2016, str. 657-667
- [3] *Making Sunscreen*, w serwisie: https://www.youtube.com/watch?v=gavq_sZZ8B0 [dostęp: 27.07.2019]
- [4] Ples M., *Światłoczułe związki w fotografii*, Chemia w Szkole, 1 (2018), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 35-41
- [5] *Wskaźnik ochrony przeciwsłonecznej*, w serwisie: <https://pl.wikipedia.org/>, dostępne online: https://pl.wikipedia.org/wiki/Wska%C5%BAnik_ochrony_przeciws%C5%82onecznej [dostęp: 27.07.2019]
- [6] Stulik D. C., Kaplan A., *Cyanotype*, w: *The Atlas of Analytical Signatures of Photographic Processes*, dostępne online: http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/atlas_cyanotype.pdf [dostęp: 27.07.2019]
- [7] Morrison R., Boyd R., *Chemia organiczna (tom 1)*, wyd. II, Wydawnictwo naukowe PWN, 1990r., str. 804
- [8] Cannizzaro S., *Ueber den der Benzoesäure entsprechenden Alkohol*, Liebigs Annalen, 88, 1853, str. 129-130
- [9] Conard Ch. R., Dolliver M. A., *Dibenzalacetone*, Organic Syntheses, 12, 1932, str. 22

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora.

Wybrane przykłady ilustrujące potencjał dydaktyczny zagadnień związanych z prawem Avogadra – część 1

Mariusz Łukaszewski, Iwona Paleska

W niniejszym opracowaniu chcielibyśmy omówić niektóre aspekty dydaktyczne związane z prawem Avogadra. Prawidłowość ta, sformułowana w 1811 r. przez włoskiego uczonego Amadea Avogadra, brzmi następująco [1]:

W tych samych warunkach temperatury i ciśnienia jednakowe objętości gazów zawierają jednakowe liczby cząstek.

Fakt, iż prawo Avogadra jest spełniane przez wiele substancji w stanie gazowym, w szerokim zakresie temperatury i ciśnienia, może być wyjaśniony za pomocą modelu gazu doskonałego [2, 3, 4, 5, 6, 7]. W tym przybliżonym, ale bardzo użytecznym opisie gazów, równaniem stanu jest równanie Clapeyrona:

$$pV = nRT$$

W 1834 r. Benoît Paul Émile Clapeyron podał tę postać równania stanu gazu jako uogólnienie odkrytych wcześniej, empirycznych zasad, znanych jako prawa: Boyle’a-Mariotte’a, Gay-Lussaca i Charlesa oraz Avogadra, jakkolwiek warto wiedzieć, iż nie zawsze nazwy tych praw uwzględniają wszystkich prawdziwych odkrywców (Henry Power, Richard Townley, Robert Hooke, Alessandro Volta, John Dalton [8]). August Krönig w 1856 r. i Rudolf Clausius w 1857 r., niezależnie od siebie, wyprowadzili to równanie na podstawie teorii kinetycznej gazów.

Przekształcenie równania Clapeyrona do postaci:

$$V = (nRT)/p$$

wskazuje, że objętość naczynia (V), zajmowana przez gaz doskonały, jest wprost proporcjonalna do liczby jego cząstek („liczby moli” – n) i temperatury bezwzględnej (T), natomiast odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia (p). R jest stałą gazową, równą ok. $8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Gdy posługujemy się ciśnieniem wyrażonym w hPa i objętością wyrażoną w dm^3 , wygodnie jest używać stałej gazowej o wartości $83,1 \text{ (hPa} \cdot \text{dm}^3) / (\text{mol} \cdot \text{K})$ [9].

Objętość molowa gazu doskonałego

Z równania Clapeyrona możemy bezpośrednio otrzymać dwie przydatne zależności:

- 1) $V = n \cdot \text{const}$, dla ustalonych wartości T i p (R jest wielkością stałą)
- 2) $V_{\text{mol}} = V/n = RT/p$

Jest to wyrażenie na objętość molową, czyli objętość zajmowaną przez 1 mol cząstek (drobin) gazu doskonałego w danej temperaturze i pod danym ciśnieniem, przy czym:

$$n = N/N_A, \text{ gdzie } N - \text{liczba cząstek, } N_A - \text{stała Avogadra.}$$

Zgodnie z **nową** definicją mola jako jednostki liczności materii, dokładna wartość stałej Avogadra wynosi: $6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ [11, 12, 13].



Amadeo Avogadro

Powyższe równania pokazują, że gdy temperatura i ciśnienie pozostają stałe, molowe objętości gazów spełniają równanie Clapeyrona, a zatem zachowujących się zgodnie z założeniami modelu gazu doskonałego (dla gazów rzeczywistych są to warunki, gdy ciśnienie jest dużo niższe niż ciśnienie krytyczne, zaś temperatura dużo wyższa od temperatury krytycznej) są jednoznacznie określone. W ustalonej temperaturze i pod stałym ciśnieniem objętość gazu jest wprost proporcjonalna do liczby drobin gazu:

$$\begin{aligned} V &= n \cdot V_{\text{mol}} = (N/N_A) \cdot (RT)/p = N \cdot (R/N_A) \cdot (T/p) \\ &= N \cdot k_B \cdot (T/p) \end{aligned}$$

gdzie $R/N_A = k_B$ (stała Boltzmanna, równa ok. $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$).

Stała proporcjonalności między objętością gazu a liczbą jego cząstek jest określona wartościami parametrów stanu (ilorazem T/p) oraz stałych fizycznych:

$$(R/N_A) \cdot (T/p) = k_B \cdot (T/p) = \text{const}$$

Stąd, gdy oprócz temperatury i ciśnienia, ustalona zostanie także objętość gazu, liczba cząstek również pozostaje stała, co stanowi właśnie treść prawa Avogadra:

$$V = \text{const} \cdot N$$

Zauważmy, że w myśl prawa Avogadra liczba cząstek gazu zajmujących daną objętość w danej temperaturze i pod danym ciśnieniem nie zależy od rodzaju gazu, tzn. od jego budowy chemicznej. Wiadomo z doświadczenia, że substancje gazowe mogą składać się z czystych pierwiastków występujących w postaci pojedynczych atomów (gazy szlachetne – np. hel, neon, argon) lub cząstek dwu- lub kilkuatomowych (wodór – H_2 , azot – N_2 , tlen – O_2 , ozon – O_3 , fluor – F_2 , chlor – Cl_2 , pary fosforu, arsenu i siarki – P_4 , As_4 i S_8 [14]), jak też cząsteczek związków chemicznych (np. CO , CO_2 , HF , HCl , NH_3 , H_2O jako para wodna). Możemy także mieć do czynienia z jednorodnymi mieszaninami w stanie gazowym, zawierającymi pojedyncze atomy pierwiastków oraz dwu- i wieloatomowe

cząsteczki pierwiastków lub związków chemicznych, jak np. powietrze (N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , H_2O i inne gazy). Jednak liczne obserwacje wykazały, że istniejąc w stanie gazowym, w szerokim zakresie temperatury i ciśnienia spełniają one bardzo dobrze równanie stanu gazu doskonałego, przejawiając w przybliżeniu takie samo zachowanie podczas takich samych zmian ich parametrów stanu (temperatura, ciśnienie, objętość), w tym spełniają one prawo Avogadra [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10].

Niezależność obliczonej teoretycznie objętości molowej gazu doskonałego od jego natury chemicznej jest konsekwencją założeń leżących u podstaw modelu, w którym drobinę gazu traktowane są jako masy punktowe (obiekty obdarzone masą, ale niemające własnej objętości), nieoddziałujące z innymi ciałami poza momentami idealnie sprężystych zderzeń ze sobą i ze ściankami naczynia (co oznacza zaniedbanie energii potencjalnej oddziaływań międzycząsteczkowych) i pozbawione takich indywidualnych cech fizykochemicznych, jak skład pierwiastkowy oraz rozmiary i konkretna geometria drobin (kształt) [2, 3, 4, 5, 6, 7].

W spełnieniu zasady Avogadra przejawia się znaczne podobieństwo fizycznego zachowania gazów, pozwalające na stosowanie ogólnego modelu gazu doskonałego do opisu gazów o różnych właściwościach chemicznych. Oznacza to, że podstawowe założenia tkwiące u podstaw tego modelu stanu gazowego są realistyczne w znacznym przedziale wartości temperatury i ciśnienia, tj. wtedy, gdy gaz jest wystarczająco rozrzedzony i charakteryzuje się dostatecznie wysoką temperaturą [7]. Rzeczywiście, w warunkach normalnych łączna objętość własna wszystkich drobin stanowi zaledwie poniżej 1 promila całej objętości naczynia, a pod ciśnieniem dużo niższym od atmosferycznego ułamek ten jest jeszcze mniejszy [5, 15]. Średnie odległości (oszacowane jako pierwiastek 3 stopnia ze stosunku objętości do liczby drobin, tj. jakby odległości „zamrożone” w danej chwili) między drobinami gazu są o co najmniej jeden rząd wielkości większe niż rozmiary samych drobin (uwaga: nie jest to ta sama wielkość, co średnia droga swobodna, będąca średnią odległością, jaką poruszająca się drobina pokonuje pomiędzy zderzeniami z innymi drobinami – w warunkach normalnych jest ona rzędu 100-1000 średnic cząsteczkowych [4, 5]). Cząsteczki gazu w zbiorniku mają więc „do dyspozycji” ogromną – w porównaniu ze swoją własną – objętość [15].

Natomiast dla cieczy i ciał stałych, gdzie wzajemne odległości między drobinami są znacznie mniejsze niż w stanie gazowym i objętość własna cząstek oraz energia ich wzajemnych oddziaływań nie mogą być zaniedbane, prawo Avogadra nie jest spełnione, a w jednakowych objętościach różnych substancji ciekłych i stałych znajdują się różne liczby cząstek. W stanie stałym różnice w przestrzennym rozmieszczeniu drobin i ich wzajemnych odległościach są tak istotne, że nawet odmiany alotropowe danego pierwiastka charakteryzują się innymi wartościami objętości molowej (np. diament i grafit, cyna biała i cyna szara) [1, 9, 10, 16].

Zauważmy, że o ile istnieje możliwość ogólnego opisu stanu gazowego za pomocą modelu gazu doskonałego

– przybliżenia o dużym zakresie stosowalności, oferującego równanie Clapeyrona jako jedno ogólne równanie stanu, o tyle nie dysponujemy równie ogólnym modelem stanu ciekłego ani stałego [7], a zasada analogiczna do prawa Avogadra nie ma w tych przypadkach racji bytu [1, 16].

Ponieważ na mocy definicji [11, 12], 1 mol zawiera $6,02214076 \cdot 10^{23}$ obiektów, to np. w 1 molu drobin gazowego argonu, tlenu, ozonu, tlenku węgla(II), tlenku węgla(IV) lub amoniaku znajdują się identyczne liczby odpowiednich indywiduów chemicznych: atomów Ar oraz cząsteczek o wzorach O_2 , O_3 , CO, CO_2 i NH_3 . W modelu gazu doskonałego substancje te w stanie gazowym – jako zbiory punktowych cząstek – z fizykochemicznego punktu widzenia są nierozróżnialne pod względem wszystkich właściwości poza ich masą,

Ze wzoru:

$$V_{\text{mol}} = V/n = RT/p$$

otrzymujemy znaną z podręczników wartość objętości molowej gazu doskonałego w warunkach normalnych [14], tj. w temperaturze 273,15 K (0°C) i pod ciśnieniem 101 325 Pa (1013,25 hPa; określanym też jako ciśnienie 1 atmosfery), wynoszącą ok. 22,4 dm³/mol. Odnotujmy tu wymiar objętości molowej, równy objętości na mol, analogicznie do masy molowej, mającej wymiar masy na mol (masa molowa jako iloraz masy przez liczbę moli) [14].

Jak konsekwentnie zalecał Pazdro [14], należy pamiętać o różnicy między objętością molową a objętością 1 mola (tj. tejże porcji materii), wyrażaną w jednostkach objętości, podobnie jak masa 1 mola wyrażana jest w jednostkach masy. Powyższe rozróżnienie jest konieczne do zachowania zgodności wymiarowej w obliczeniach fizykochemicznych. Na tej samej zasadzie w fizyce odróżniamy np. gęstość substancji (właściwość materiału), definiowaną jako iloraz masy i objętości, od masy jakiejś porcji substancji (właściwość danego zbioru cząstek, ciała fizycznego) o konkretnej objętości.

W kontekście objętości molowej gazu jako wielkości fizycznej oraz jej wartości liczbowej, należy podkreślić następujące, ważne fakty, które często nie pozostają utrwalone w świadomości ucznia, o ile nie są ilustrowane odpowiednimi rozważaniami i przykładami.

1) Po pierwsze: nie wolno wartości 22,4 dm³/mol traktować jako uniwersalnej stałej, obowiązującej dla gazu doskonałego w dowolnych warunkach, gdyż wartość tę otrzymaliśmy dla konkretnych wartości T i p , przyjętych arbitralnie i charakteryzujących warunki umownie określone jako normalne. Zauważmy, że w ogólności sam wzór definiujący objętość molową substancji (dowolnej, a nie tylko w stanie gazowym) pozwala wyznaczyć jej wartość dla wszelkich kombinacji T i p , jeśli znane są z doświadczenia wartości objętości zajmowanej w tych warunkach przez określoną ilość tej substancji („liczbę moli”). W szczególnym przypadku – dla gazów – możliwe jest w prosty sposób obliczenie teoretycznej objętości molowej na podstawie modelu gazu doskonałego.

2) Po drugie: ważne jest podkreślenie faktu, że o ile temperaturze 273,15 K i ciśnieniu 101325 Pa odpowiada jednoznaczna wartość $V_{\text{mol}} = 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$, to nie jest prawdziwe stwierdzenie odwrotne, iż otrzymanie dla jakiejś substancji powyższej wartości liczbowej objętości molowej jednoznacznie wskazuje na gaz doskonały znajdujący się w warunkach normalnych [14].

Wykonując bowiem poniższe przekształcenia:

$$V_{\text{mol}} = RT/p = 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

$$T/p = 22,4/R$$

otrzymujemy wartość prawej strony wyrażenia równą ok. $2,70 \text{ [(K} \cdot \text{dm}^3\text{)/J]} = 0,27 \text{ [(K/hPa)]}$.

Widzimy, że iloraz T/p z lewej strony powyższej równości może przyjmować taką samą wartość liczbową dla różnych kombinacji odpowiednio dobranych wartości T i p , a nie tylko dla warunków normalnych. Na przykład, w temperaturze równej 373,15 K (100°C) objętość mola gazu doskonałego wynosi $22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$ pod ciśnieniem ok. 138 431 Pa, zaś z kolei w temperaturze 270,15 K (-3°C) – pod ciśnieniem ok. 100 220 Pa.

3) Po trzecie: istotne jest, aby uczeń nie utożsamiał warunków normalnych z warunkami określanymi jako „standardowe”. Drugi z tych terminów w dydaktyce szkolnej zwykle oznacza umownie temperaturę pokojową, czyli 298,15 K (25°C) oraz ciśnienie atmosferyczne, czyli 101 325 Pa. Jednak koniecznie trzeba w tym kontekście podkreślić, że w termodynamice chemicznej standaryzacji podlega ciśnienie, ale **nie temperatura**, przy czym obecnie przyjmuje się jako standardowe ciśnienie równe 1 bar (= 100 000 Pa = 1 000 hPa) [14]. Obliczona dla $T = 298,15 \text{ K}$ i $p = 101 325 \text{ Pa}$ objętość mola gazu doskonałego wynosi ok. $24,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$, różni się zatem od wartości dla warunków normalnych o prawie 9%. Z kolei dla $T = 298,15 \text{ K}$ i $p = 100 000 \text{ Pa}$ otrzymuje się wartość $V_{\text{mol}} \approx 24,8 \text{ dm}^3/\text{mol}$ [1, 4, 14], zaś dla $T = 273,15 \text{ K}$ i $p = 100 000 \text{ Pa}$ – wartość $V_{\text{mol}} \approx 22,7 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

Objętość mola powietrza w różnych warunkach temperatury i ciśnienia

Poniżej (Tabela 1) przedstawiamy propozycję przykładu rachunkowego do wykorzystania podczas lekcji lub jako zadanie domowe, w którym uczniowie obliczaliby objętość mola powietrza, traktowanego jako gaz doskonały (o wypadkowej średniej masie molowej wynoszącej ok. 29 g/mol, p. niżej), dla wybranych zestawów wartości temperatury i ciśnienia, spotykanych w różnych warunkach pogodowych [17], znanych z codziennych własnych obserwacji lub prognoz meteorologicznych w naszym kraju. Zamieszczone tu przykładowe dane są reprezentatywne dla Warszawy i okolic, ale do analogicznych obliczeń mogą zostać oczywiście użyte inne zestawy danych meteorologicznych.

Dla typowych przedziałów wartości temperatury i ciśnienia powietrza notowanych w rejonie Warszawy otrzymaliśmy zakres zmienności objętości molowej powietrza od ok. $20,8$ do $25,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$. Różnica między wartościami liczbowymi V_{mol} powietrza w tych sytuacjach wynosi zatem ok. $4,6 \text{ dm}^3/\text{mol}$. Skrajne wartości V_{mol} dotyczą powie-

Tabela 1. Objętość mola powietrza w różnych warunkach temperatury i ciśnienia, związanych z różnymi warunkami pogodowymi reprezentatywnymi dla rejonu Warszawy.

Typ pogody	t [°C]	T [K]	p [hPa]	V_{mol} [dm ³ /mol]
Mroźny wyz zimą	-15	258,15	1030	20,8
Odwilż	1	274,15	1000	22,8
Ciepła wiosna	15	288,15	1005	23,8
Upalny, wyżowy letni dzień	30	303,15	1010	24,9
Głęboki niż wiosną/jesienią	7	280,15	970	24,0
Przed burzą latem	30	303,15	990	25,4
Chłodny dzień latem	10	283,15	990	23,8

trza w mroźny, wyżowy dzień w zimie (niska temperatura i wysokie ciśnienie atmosferyczne) oraz w upalny dzień letni przed burzą (wysoka temperatura, niskie ciśnienie). Warto uświadomić sobie, że gdyby w powyższych dwóch odmiennych warunkach pogodowych powietrze wypełniało przestrzeń o objętości rzędu 100 m^3 (tj. na przykład dla pomieszczenia mieszkalnego o powierzchni ok. 37 m^2 i wysokości ok. 2,7 m), to dla tych przypadków liczby drobin gazu, zawarte w tej objętości, różniłyby się o ok. 871 moli, czyli o ok. $5,24 \cdot 10^{26}$ (524 kwadryliony cząstek). W przybliżeniu dla powietrza suchego odpowiadałoby to różnicy mas równej ok. 25 kg [18].

Należy tu zaznaczyć, że podane w Tabeli 1 wartości dotyczą ciśnienia rzeczywistego (bezwzględnego), jakie występuje w danym miejscu na Ziemi, w tym przypadku w Warszawie. Zgodnie z ogólną prawidłowością, ciśnienie atmosferyczne maleje wykładniczo wraz ze wzrostem wysokości nad poziomem morza, przy czym nawet przy jednakowej zmianie wysokości, zmiana ciśnienia nie zawsze jest identyczna, gdyż zależy ona także od temperatury powietrza [17, 18, 19, 20]. Z tego powodu, do porównywania wyników pomiarów ciśnienia uzyskanych z różnych miejsc na całej kuli ziemskiej, położonych na różnej wysokości i w różnych strefach klimatycznych, w meteorologii i klimatologii powszechne jest posługiwanie się ciśnieniem względnym, czyli wartościami ciśnienia atmosferycznego panującego w tym samym momencie w miejscu obserwacji przy założeniu, że dana stacja pomiarowa znajduje się na poziomie morza. Ciśnienie to jest określane jako ciśnienie zredukowane do poziomu morza i obliczane jest na podstawie ciśnienia rzeczywistego z uwzględnieniem wysokości miejsca obserwacji nad poziomem morza i aktualnej temperatury [18, 19, 20]. Przykładowe kalkulatory do obliczania ciśnienia zredukowanego do poziomu morza dostępne są online [21].

Zauważmy, że dla zakresów wartości temperatury i ciśnienia powietrza zamieszczonych w Tabeli 1, nieco większy wpływ na skrajne wartości objętości molowej powietrza ma temperatura, z uwagi na jej większą względną zmienność w pogodzie w rejonie Warszawy (wahania o ok. $\pm 8\%$ wartości średniej) niż rzeczywistego ciśnienia atmosferycznego (wahania o ok. $\pm 3\%$).

Interesujące mogą być wyniki obliczeń objętości mola powietrza dla absolutnych ekstremów temperatury i ciśnienia przy powierzchni Ziemi, notowanych w historii pomiarów meteorologicznych na naszej planecie [17, 22].

Rodzi się pytanie, czy w sytuacjach rekordów klimatycznych na Ziemi, dotyczących temperatury i ciśnienia, otrzymamy także skrajnie różniące się od siebie wartości objętości molowej powietrza. Spróbujmy na nie odpowiedzieć, wykonując odpowiednie rachunki przy założeniu stosowalności modelu gazu doskonałego. Należy przy tym pamiętać, że użyte w obliczeniach wartości temperatury i ciśnienia oraz wynikowe wartości objętości molowej powietrza zawsze odnoszą się do konkretnego miejsca, w którym zlokalizowana była stacja pomiarowa, toteż mają charakter elementów lokalnej charakterystyki właściwości przypowierzchniowej masy powietrza, znajdującej się nad danym rejonem kuli ziemskiej w chwili pomiaru.

Minimalna wartość ciśnienia atmosferycznego przy powierzchni Ziemi odnotowana została 12 października 1979 r., w oku cyklonu Tip na Pacyfiku [17, 23, 24, 25]. Podawana w źródłach zmierzona wówczas temperatura powietrza wynosiła ok. 30°C (303 K), jednak pomiar temperatury dokonany był na wysokości ok. 2 km, gdzie ciśnienie powietrza wynosiło 700 hPa [24]. Przyjmując podobną wartość temperatury dla ciśnienia 870 hPa zmierzonego na poziomie morza, z równania Clapeyrona otrzymujemy objętość molową powietrza $V_{\text{mol}} = 29,0 \text{ dm}^3/\text{mol}$; dla temperatury niższej lub wyższej o 5 stopni otrzymujemy, odpowiednio: $V_{\text{mol}} = 28,5 \text{ dm}^3/\text{mol}$ dla 25°C (298,15 K) oraz $V_{\text{mol}} = 29,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$ dla 35°C (308,15 K).

Dwie udokumentowane maksymalne wartości ciśnienia atmosferycznego zredukowanego do poziomu morza to odczyty pochodzące ze stacji azjatyckich [22, 25]. Ciśnienie odnotowane 31 grudnia 1968 r. w miejscowości Agata na terenie ówczesnego Związku Radzieckiego, zredukowane do poziomu morza, wynosiło 1083,8 hPa [25, 26, 27, 28]. Tego dnia temperatura wahała się między -50°C (223,15 K) a -40°C (233,15 K) [25, 27, 28], co wraz z uwzględnieniem wysokości miejsca obserwacji (261 m n.p.m.) oznacza ciśnienie rzeczywiste równe ok. 1040 hPa [21]. W tych warunkach objętość molowa powietrza jako gazu doskonałego mieści się w zakresie ok. 17,8 – 18,6 dm³/mol.

30 grudnia 2004 r. na stacji Tosontengel w Mongolii [27, 29, 30] ciśnienie rzeczywiste wynosiło 846,5 hPa, co przy panującej temperaturze -44,8°C (228,35 K) i wobec położenia tego miejsca na dużej wysokości (1725 m n.p.m.) odpowiadało ciśnieniu 1089,1-1089,4 hPa na poziomie morza [30]. Dla rzeczywistych wartości ciśnienia i temperatury otrzymujemy objętość molową powietrza, traktowanego jak gaz doskonały, równą ok. 22,4 dm³/mol.

Najwyższe bezpośrednio zmierzone rzeczywiste ciśnienie powietrza, równe 1080,6 hPa, wystąpiło 21 lutego 1961 r. w rejonie Morze Martwego, na obszarze położonym 388,6 m poniżej poziomu morza (depresja) [25]. Z powodu braku danych z pomiaru temperatury powietrza, założmy typowe dla tego rejonu wartości między 5°C (278,15 K) a 15°C (288,15 K), co prowadzi do szacunkowej wartości objętości molowej powietrza w granicach 21,4 dm³/mol – 22,6 dm³/mol.

Najniższa temperatura w historii pomiarów naziemnych wyniosła -89,2°C (183,95 K) i została odnotowana 21 lipca 1983 r. na stacji Wostok na Antarktydzie (3420 m n.p.m.) [25, 31, 32]. Wiadomo, że rzeczywiste ciśnienie powietrza

wahało się wówczas między 625 hPa a 603 hPa. Dla tych parametrów otrzymujemy objętości molowe powietrza w zakresie ok. 24,4 dm³/mol – 25,4 dm³/mol.

Z kolei na półkuli północnej najniższe temperatury wystąpiły w azjatyckiej części Rosji – w Jakucji (wschodnia Syberia), w miejscowościach Ojmiakon i Tomtor. W materiałach dostępnych online [33] można znaleźć informację, że minimalna temperatura zmierzona w pierwszym z tych miejsc wynosiła -71,2°C (201,95 K), zaś w drugim -72,2°C (200,95 K). W literaturze źródłowej [17, 25] pojawiają się wartości: -67,8°C lub między -70,6°C i -77,8°C. Niestety, dla tych pomiarów temperatur minimalnych nie zdołaliśmy odnaleźć zapisów odczytów panującego wówczas ciśnienia powietrza. Zakładając na podstawie udokumentowanych danych z późniejszych wieloletnich obserwacji z okresu lat 2005-2019 w miejscowości Ojmiakon [34] typowe wartości rzeczywistego ciśnienia atmosferycznego, jakie notowano tam zimą podczas ekstremalnie mroźnej pogody (907-947 hPa), otrzymujemy wartości objętości molowej powietrza ok. 17,7-18,5 dm³/mol.

10 lipca 1913 r. na terenie Furnace Creek (-55 m n.p.m.) w Dolinie Śmierci w Kalifornii (USA) zmierzono maksymalną temperaturę powietrza przy powierzchni Ziemi: 56,7°C (329,85 K) [25, 35, 36]. Gdyby – wobec braku danych o zmierzonej tego dnia wartości ciśnienia – przyjąć wartość średniego ciśnienia atmosferycznego (1013,25 hPa) jako typową dla tego miejsca o tej samej porze roku, w której zanotowano temperaturę maksymalną, to otrzymuje się objętość molową powietrza równą ok. 27,1 dm³/mol. Na stronie internetowej prezentującej archiwalne dzienne mapy pogody na terenie USA [37], można odnaleźć także mapę z godzin porannych (8:00) z dnia 10.07.1913, na której w rejonie Doliny Śmierci przebiega izobara 1029,9 hPa [38]. Informacja ta pozwala oszacować [21] rzeczywiste ciśnienie powietrza jakie mogło panować w miejscu obserwacji w temperaturze 56,7°C (zakładając, że takie samo ciśnienie faktycznie utrzymywało się w porze maksimum termicznego) – wartość ta to ok. 1035 hPa, a odpowiadająca tym warunkom wartość objętości molowej powietrza wynosi ok. 26,5 dm³/mol.

Zestawienie diskutowanych powyżej danych źródłowych i wyników obliczeń podsumowuje Tabela 2.

Widzimy, że skrajne wartości objętości molowej powietrza, obliczone według modelu gazu doskonałego, wynosiły ok. 17,7 dm³/mol oraz 29,4 dm³/mol. Dla przestrzeni o objętości rzędu 100 m³ różnica liczby drobin gazu w tych przypadkach wynosiłaby ok. 2248 moli, czyli ok. 1,35 · 10²⁷ (1,35 kwadryliarda cząstek), co dla powietrza suchego odpowiadałoby w przybliżeniu różnicy mas równej ok. 65 kg. Jednocześnie zestawienie otrzymanych objętości molowej powietrza dla wybranych warunków temperatury i ciśnienia ponownie ilustruje podkreślany wcześniej fakt, iż zbliżone wartości V_{mol} mogą być wynikiem zupełnie różnych kombinacji konkretnych wartości T i p . Na przykład, dane zamieszczone w Tabeli 2 pokazują, że V_{mol} równe ok. 22,4 dm³/mol, czyli takie jak w warunkach normalnych, odpowiada także bardzo niskiej temperaturze i niskiemu ciśnieniu rzeczywistemu powietrza (pomiar z miejscowości Tosontengel) lub też umiarkowanej temperaturze i bardzo wysokiemu

Tabela 2. Objętość molowa powietrza w warunkach odpowiadających ekstremalnym wartościom temperatury i ciśnienia przy powierzchni Ziemi, notowanych w historii pomiarów meteorologicznych na naszej planecie.

Miejsce pomiaru	t [°C]	T [K]	p_{red} [hPa]	p_{rzecz} [hPa]	V_{mol} [dm ³ /mol]
Pacyfik, oko cyklonu Tip	ok. 25 ÷ 35	298,15-308,15	870	870	28,5-29,4
Agata (ZSRR/Rosja)	ok. -50 ÷ -40	223,15-233,15	1083,8	ok. 1040	17,8-18,6
Tosontengel (Mongolia)	-44,8	228,35	1089,1	846,5	22,4
Rejon Morza Martwego	ok. 5-15	278,15-288,15	—	1080,6	21,4-22,6
Stacja Wostok (Antarktyda)	-89,2	183,95	—	ok. 603-625	24,5-25,4
Ojmiakon; Tomtor (ZSRR/Rosja)	-71,2; -72,2	201,95; 200,95	—	ok. 907-947	17,7-18,5
Dolina Śmierci (USA)	56,7	329,85	—	1013 lub 1035	27,1 26,5

ciśnieniu (pomiar nad Morzem Martwym). Z kolei wartości V_{mol} z zakresu ok. 25-27 dm³/mol mogą dotyczyć zarówno bardzo niskiej temperatury i bardzo niskiego rzeczywistego ciśnienia powietrza (pomiar na stacji Wostok), jak i bardzo wysokiej temperatury i średniego ciśnienia atmosferycznego (dane z Doliny Śmierci). Dla tych dwóch ostatnich zestawów danych pomiarowych różnice temperatury powietrza wynoszą aż 145,9 stopnia, a oszacowane różnice rzeczywistego ciśnienia mogą dochodzić do ok. 43 200 Pa, ale iloraz RT/p w obu przypadkach ma zbliżoną wartość, która w przybliżeniu opartym na modelu gazu doskonałego jest równa objętości molowej powietrza w tych warunkach.

Gęstość substancji w stanie gazowym

Równanie Clapeyrona znajduje bardzo przejrzyste dydaktycznie zastosowanie [14] do obliczania gęstości jaką mają w stanie gazowym typowe substancje poznawane przez uczniów w edukacji szkolnej. Należą do nich m.in. poszczególne składniki powietrza oraz pozostałe pierwiastki, proste związki nieorganiczne (np. amoniak) i organiczne (np. lekkie węglowodory), występujące jako gazy w spotykanym na co dzień przedziale temperatur i pod ciśnieniem atmosferycznym.

Z poniższych, ogólnych zależności, wiążących ze sobą gęstość (d), masę (m), objętość (V), ilość substancji („liczbę moli” – n), masę molową (M) oraz objętość molowa (V_{mol}):

$$d = m/V$$

$$m = n \cdot M$$

$$V = n \cdot V_{\text{mol}}$$

otrzymujemy przydatny wzór, pozwalający obliczyć gęstość substancji o znanej masie molowej i objętości molowej:

$$d = M/V_{\text{mol}}$$

Przypomnijmy uczniom, że dana wartość objętości molowej zawsze odnosi się do konkretnych warunków temperatury i ciśnienia [1, 14], determinujących także stan skupienia substancji, zaś masa molowa wiąże się z budową chemiczną substancji. W szczególności, dla substancji w stanie gazowym, jej gęstość możemy obliczyć posługując się teoretyczną wartością objętości molowej gazu doskonałego w danej temperaturze i pod danym ciśnieniem.

Ponieważ teoretyczna wartość V_{mol} w modelu gazu doskonałego, odpowiadająca stałej temperaturze i ciśnieniu,

także jest jednoznacznie ustalona, to w danych warunkach T i p teoretyczne gęstości substancji traktowanych jako gazy doskonałe zależą od ich mas molowych. O ile bowiem, zgodnie z prawem Avogadra, w takiej samej objętości jest tyle samo cząstek, o tyle masa każdej cząstki zależy od jej budowy chemicznej, czyli sumy mas atomów wchodzących w jej skład. Znajomość wzoru chemicznego drobinę konkretnego gazu pozwala zatem na obliczenie jego masy cząsteczkowej, a tym samym masy molowej i następnie jego przybliżonej gęstości na podstawie modelu gazu doskonałego. Na tej zasadzie, w 1858 r. włoski chemik Stanislao Cannizzaro, który zrozumiał doniosłość znaczenia prawa Avogadra dla rozróżnienia pojęć atomu i cząsteczki [39], oparł ideę wyznaczania względnych mas cząsteczkowych gazów ze stosunku mas jednakowych objętości dwóch gazów w tych samych warunkach T i p [5].

Dla gazów doskonałych, których masy molowe są prawie równe, otrzymujemy z obliczeń – z uwagi na identyczne wartości teoretyczne objętości molowej w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia – niemal takie same wartości gęstości, np. dla azotu i tlenku węgla(II) lub tlenku azotu(I) i tlenku węgla(IV). Są one także na ogół bliskie wyznaczonym eksperymentalnie wartościom gęstości tych gazów [9, 10], co ilustrują dane dla $T = 298,15$ K i $p = 101\,325$ Pa, zestawione w Tabeli 3.

W przypadku gazowych węglowodorów o wzorze ogólnym C_xH_y , przyjmując w przybliżeniu masy molowe węgla i wodoru odpowiednio równe: 12 g/mol i 1 g/mol, otrzymujemy uproszczone zależności:

$$M = 12x + y$$

$$d = (12x + y)/V_{\text{mol}}$$

przy czym, dla poszczególnych szeregów homologicznych, zachodzą następujące relacje między x i y :

$$y = 2x + 2 \quad \text{dla alkanów}$$

$$y = 2x \quad \text{dla alkenów}$$

$$y = 2x - 2 \quad \text{dla alkinów}$$

W Tabeli 4 zestawione są przykładowe wartości teoretyczne i rzeczywiste [9, 10] gęstości kilku węglowodorów w stanie gazowym dla $T = 273,15$ K oraz $298,15$ K i $p = 101\,325$ Pa.

Zestawienie gęstości wybranych gazów rzeczywistych w warunkach normalnych oraz „standardowych”

Tabela 3. Porównanie teoretycznej (model gazu doskonałego) i eksperymentalnej gęstości wybranych substancji nieorganicznych w stanie gazowym w temperaturze 298,15 K (25°C) i pod ciśnieniem 101 325 Pa.

Substancja	Masa molowa M , g/mol	Gęstość teoretyczna d_{teor} , g/dm ³	Gęstość eksperymentalna d_{eksp} , g/dm ³	Liczba atomów w drobinie (dla pierwiastków)
H ₂	2,016	0,0826	0,0823	2
He	4,003	0,164	0,164	1
NH ₃	17,031	0,698	0,708	—
Ne	20,180	0,827	0,824	1
HF	20,006	0,820	0,844	—
N ₂	28,014	1,148	1,146	2
CO	28,010	1,148	1,145	—
NO	30,006	1,230	1,228	—
O ₂	31,998	1,311	1,309	2
F ₂	37,997	1,557	1,560	2
Ar	39,948	1,637	1,635	1
N ₂ O	44,013	1,804	1,812	—
CO ₂	44,010	1,804	1,811	—
SO ₂	64,065	2,626	2,680	—

Tabela 4. Porównanie teoretycznej (model gazu doskonałego) i eksperymentalnej gęstości wybranych węglowodorów w stanie gazowym w temperaturach 273,15 K (0°C) oraz 298,15 K (25°C) i pod ciśnieniem 101 325 Pa.

Substancja	Masa molowa M , g/mol	Gęstość teoretyczna d_{teor} , g/dm ³		Gęstość eksperymentalna d_{eksp} , g/dm ³	
		273,15 K	298,15 K	273,15 K	298,15 K
CH ₄	16,043	0,716	0,656	0,717	0,657
C ₂ H ₆	30,070	1,342	1,229	1,356	1,237
C ₂ H ₄	28,054	1,252	1,147	1,261	1,153
C ₂ H ₂	26,038	1,162	1,064	1,171	1,070
C ₃ H ₈	44,097	1,967	1,802	2,004	1,824
C ₃ H ₆	42,081	1,877	1,720	1,914	1,745
C ₃ H ₄	40,064	1,788	1,638	1,83	—

(Tabele 3 i 4), wskazuje na dobrą zgodność wartości eksperymentalnej z wartością teoretyczną dla gazu doskonałego w tych samych warunkach. Bardziej szczegółową dyskusję na temat odstępstw od doskonałości w zachowaniu gazów rzeczywistych przedstawimy w osobnym opracowaniu.

Gęstość powietrza jako mieszaniny gazów

Znając skład jednorodnej mieszaniny w stanie gazowym, również możemy obliczyć jej gęstość w znanej temperaturze i pod znanym ciśnieniem. Zastosujemy wcześniej omówione wzory do obliczenia gęstości powietrza. Najpierw obliczymy średnią masę molową suchego powietrza (M_p) jako mieszaniny gazów o przybliżonym składzie wyrażonym za pomocą następujących ułamków molowych: $x_{\text{N}_2} = 0,78$; $x_{\text{O}_2} = 0,21$ i $x_{\text{Ar}} = 0,01$. Wartość M_p jest zatem równa łącznej masie składników powietrza, podzielonej przez ich łączną liczbę moli (n) [14, 40]:

$$\begin{aligned}
 M_p &= m / n = (m_{\text{N}_2} + m_{\text{O}_2} + m_{\text{Ar}}) / n = \\
 &= (n_{\text{N}_2} \cdot M_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{O}_2} + n_{\text{Ar}} \cdot M_{\text{Ar}}) / n \\
 &= x_{\text{N}_2} \cdot M_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{O}_2} + x_{\text{Ar}} \cdot M_{\text{Ar}}
 \end{aligned}$$

Uwzględniając powyższe wartości ułamków molowych składników powietrza, otrzymujemy wyrażenie:

$$\begin{aligned}
 M_p &= 0,78 \cdot 28 + 0,21 \cdot 32 + 0,01 \cdot 40 \approx \\
 &\approx 29 \text{ [g/mol]}
 \end{aligned}$$

Podkreślmy w tym miejscu, że często spotykane w praktyce podawanie składu powietrza (lub innej mieszaniny gazów) w procentach objętościowych, typu: 78% azotu, 21% tlenu i 1% argonu, kryje w sobie pojęciową nieściśłość. Zauważmy bowiem, że skoro dany gaz wypełnia w całości dostępną przestrzeń (co jest podstawą omówionego niżej prawa Daltona), to z fizycznego punktu widzenia nie można w całkowitej objętości naczynia wyróżnić odrębnych wkładów objętościowych od poszczególnych składników gazowej mieszaniny. Stąd też, wielkość określana wyżej jako procenty objętościowe, ma tutaj rzeczywisty sens procentów (ułamków) molowych.

Dla masy molowej powietrza równej ok. 29 g/mol otrzymujemy gęstość powietrza wynoszącą ok. 1,29 g/dm³ w warunkach normalnych (czyli dla $T = 273,15 \text{ K}$ i $p = 101325 \text{ Pa}$) oraz ok. 1,19 g/dm³ w warunkach „standardowych” ($T = 298,15 \text{ K}$ i $p = 101325 \text{ Pa}$). Wyniki te są zgodne z danymi eksperymentalnymi dla powietrza o małej zawartości pary wodnej, określanego w literaturze jako „powietrze suche” [18, 19, 40].

W rzeczywistości, powietrze w ziemskiej atmosferze, w zależności od miejsca i czasu, różni się zawartością pary wodnej, co wpływa na jego gęstość i masę molową [18, 19]. Większa zawartość pary wodnej w mieszaninie oznacza większy udział cząsteczek H₂O, których masa molowa (18 g/mol) jest mniejsza niż masa molowa głównych składników powietrza. Stąd też, dla ustalonych wartości temperatury i ciśnienia, powietrze wilgotne ma mniejszą masę molową i gęstość niż powietrze suche (w ten sposób należy rozumieć spotykane czasem stwierdzenie, że powietrze wilgotne jest „lżejsze” niż suche [19]).

Wpływ względnej wilgotności powietrza atmosferycznego na jego gęstość ilustrują dane w Tabeli 5 [41, 42, 43].

Traktując jako warunki odniesienia temperaturę 0°C i ciśnienie 1013 hPa, otrzymuje się względny wzrost gęstości powietrza suchego (zerowa wilgotność względna) wynoszący ok. 22% przy spadku temperatury do -40°C i ok. -12,8% przy wzroście temperatury do 40°C. Podobnie, dla powietrza o wilgotności 100% w temperaturze 40°C jego gęstość maleje o ok. 15% względem wartości gęstości dla temperatury 0°C. Natomiast w stałej temperaturze i pod

Tabela 5. Gęstość powietrza o różnej wilgotności względnej w wybranych warunkach temperatury i ciśnienia [41, 42, 43].

T/°C	T/K	p/hPa	d [g/dm ³] przy różnej wilgotności względnej		
			0 %	50 %	100 %
-40	233,15	1013	1,515	—	—
-20	253,15	1013	1,395	—	—
0	273,15	1013	1,294	1,291	1,290
10	283,15	1013	1,248	1,245	1,241
20	293,15	1013	1,206	1,200	1,194
		1000	1,189		
		990	1,177		
		980	1,166		
		970	1,153		
30	303,15	1013	1,166	1,155	1,145
40	313,15	1013	1,129	1,112	1,097

ciśnieniem 1013 hPa wzrost względnej wilgotności powietrza od 0 do 100% wywołuje spadek gęstości względem powietrza suchego w tej samej temperaturze jedynie o ok. 0,3% dla 0°C, ok. 1% dla 20°C i ok. 2,8% dla 40°C. Dla porównania: pod ciśnieniem 970 hPa, przy ustalonej temperaturze 20°C, gęstość suchego powietrza jest mniejsza o ok. 4,3% w porównaniu z gęstością pod ciśnieniem 1013 hPa.

Wprowadzie wpływ wilgotności powietrza atmosferycznego na jego gęstość jest słabszy niż wpływ temperatury i ciśnienia, to obecność pary wodnej w powietrzu, zmienność przestrzenna i czasowa jej zawartości w ziemskiej atmosferze oraz niewielkie nawet różnice gęstości powietrza o różnej wilgotności i temperaturze mają ogromne znaczenie dla pogody i klimatu naszej planety. To bardzo ważne i fascynujące zagadnienie, wykraczające poza zakres niniejszego artykułu, stanowi temat odrębnych opracowań [18, 19, 20].

Dr Mariusz Łukaszewski

Dr Iwona Paleska

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Literatura

- Pazdro K. M., Danikiewicz W., *Chemia dla licealistów. Podstawy. Część I. Chemia ogólna*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 1996.
- Chemia fizyczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1980.
- Skorko M., *Fizyka. Podręcznik dla studentów wyższych technicznych studiów zawodowych dla pracujących*, PWN, Warszawa, 1975.
- Atkins P. W., *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2001.
- Sienko M. J., Plane R. A., *Chemia. Podstawy i własności*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1980.
- Penkala, T., *Podstawy chemii ogólnej, część I*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1987.
- Tarasow L.W., Tarasowa A. N., *Jak rozwiązywać zadania z fizyki? Analiza typowych błędów popełnianych w rozwiązywaniu zadań*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1995.
- Wróblewski A. K., *Prawda i mity w fizyce*, Iskry, Warszawa, 1987.
- Tablice fizyczno-astronomiczne* (red. Mizerski W.), Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 2002.
- Tablice chemiczne* (red. Mizerski W.), Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 1997.
- Orlińska I., Orliński K., *Nowa definicja mola*, Chemia w Szkole, 1/2019, 5-8.
- Łukaszewski M., Paleska I., *Liczba Avogadra, mol moli i inne wielkie liczby*, Chemia w Szkole, 2/2019, 6-12.
- <https://iupac.org/new-definition-mole-arrived/>
- Pazdro K.M., Rola-Noworyta A., *Zbiór zadań z chemii do liceów i techników. Zakres rozszerzony*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 2014.
- Demichowicz-Pigoniowa J., *Obliczenia fizykochemiczne*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1984.
- Pazdro K.M., *Chemia. Podręcznik do kształcenia rozszerzonego w liceach. Część I. Chemia ogólna*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 2009.
- Tablice chemiczne* (red. Mizerski W., Zukowski J.), Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 1998.
- Kossowska-Cezak U., Bajkiewicz-Grabowska E., *Podstawy hydrometeorologii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2009.
- Popkiewicz M., Kardaś A., Malinowski S., *Nauka o klimacie*, Warszawa 2019.
- Tamulewicz J., *Wielka encyklopedia geografii świata, tom V*, Wydawnictwo Kurpisz, Poznań, 1997.
- <https://stacje-pogody.pl/cisnienie.php>
- <https://wmo.asu.edu/content/world-meteorological-organization-global-weather-climate-extremes-archives>
- <https://wmo.asu.edu/content/world-lowest-sea-level-air-pressure-excluding-tornadoes>
- Dunnavan, G. M., Diercks J. W., *An analysis of superpyphoon Tip (October 1979)* Mon. Wea. Rev., 1980, 180, 1915-1923; dostęp online: <https://journals.ametsoc.org/doi/pdf/10.1175/1520-0493%281980%29108%3C1915%3AAOSTT%3E2.0.CO%3B2>
- Krause P. F., Flood K. L., *Weather and climate extremes*, US Army Corps of Engineers Topographic Engineering Center, 1997, 1-90; dostęp online: <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a346058.pdf>
- <https://wmo.asu.edu/content/world-highest-sea-level-air-pressure-below-700m>
- <http://www.glenallenweather.com/ex9/barometerHighRecords.pdf>
- Giles, B. D., *Extremely high atmospheric pressures*, Weather, 1977, 25(1), 19-24.
- <https://wmo.asu.edu/content/highest-sea-lvl-air-pressure-above-700m>
- Purejav G., Balling Jr. R.C., Cerveny R.S., Allan R., Compo G.P., Jones P., Peterson T.C., Brunet M., Driouech F., Stella J.L., Svoma B.M., Krahenbuhl D., Vose, R.S., Yin X., *The Tosontsengel Mongolia world record sea-level pressure extreme: spatial analysis of elevation bias in adjustment-to-sea-level pressures*, Int. J. Climatol., 2015, 35: 2968-2977. dostęp online: <https://rjms.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/joc.4186>
- <https://wmo.asu.edu/content/world-lowest-temperature>
- Turner J., Anderson P., Lachlan-Cope T., Colwell S., Phillips T., Kirchaessner A., Marshall G. J., King J. C., Braecgirdle Tom, Vaughan David G., Lagun V., Orr A., *Record low surface air temperature at Vostok station, Antarctica*, J. Of Geophysical Research, 2009, 114, D24102. dostęp online: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1029/2009JD012104>
- <https://pl.wikipedia.org/wiki/Ojmiakon>
- https://tp5.ru/Weather_archive_in_Oymyakon
- <https://wmo.asu.edu/content/world-highest-temperature>
- Stachelski C., *A Century of weather in Death Valley, California: 1911-2011*, National Weather Service, Las Vegas, 2013. <https://www.wrh.noaa.gov/vef/climate/DeathValleyClimateBook/ACenturyOfWeatherInDeathValley.pdf>
- <https://library.noaa.gov/Collections/Digital-Collections/US-Daily-Weather-Maps>
- <ftp://ftp.library.noaa.gov/docs/lib/htdocs/rescue/dwm/1913/19130710.djvu>
- Trzebiatowski W., *Chemia nieorganiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1969.
- Ruchowski L., *Atom i jabłko*, Chemia w Szkole, 3/2015, 15-18.
- <https://www.hvacr.pl/parametry-fizyczne-powietrza-310>
- Pawilój A., Targański W., Bonca Z., *Odzysk ciepła w systemach wentylacyjnych i klimatyzacyjnych*, MASTA Gdańsk, 1998.
- http://www.is.pw.edu.pl/~michal_strzeszewski/iow/wlasciwosci.pdf

I. PRENUMERATĘ NA ROK 2019 I ROK SZKOLNY 2019/2020 MOŻNA ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

- Przez internet: zakładka *Prenumerata 2019* na stronie www.aspress.com.pl i wypełniając formularz zamówienia na podstronie prenumeraty
- e-mail: szewczyk24@gmail.com ■ telefonicznie: 606 201 244 ■ listownie: Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa

Prenumerata 2019

Cena prenumeraty w 2019 roku

Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocze)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w II półroczu
Dwumiesięczniki				
Chemia w Szkole	6 (3+3)	25,00	150,00	75,00
Geografia w Szkole	6 (3+3)	25,00	150,00	75,00
Fizyka w Szkole z Astronomią	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50
Wiadomości Historyczne z WOS	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50

II. PRENUMERATA DOSTARCZANA PRZEZ FIRMY KOLPORTERSKIE:

- RUCH** – zamówienia na prenumeratę w wersji papierowej i na e-wydania można składać bezpośrednio na stronie www.prenumerata.ruch.com.pl. Ewentualne pytania prosimy kierować na adres e-mail: prenumerata@ruch.com.pl lub kontaktując się z Centrum Obsługi Klienta „RUCH” pod numerami: 22 693 70 00 lub 801 800 803 – czynne w dni robocze w godzinach 7.00-17.00. Koszt połączenia wg taryfy operatora.
- GARMOND PRESS** – tel. 22 836 69 21 prenumerata.warszawa@garmondpress.pl.
- KOLPORTER S.A.** – prenumeratę instytucjonalną można zamawiać w oddziałach firmy. Informacje: www.kolporter.com.pl.
- POCZTA POLSKA** – zamówienia we wszystkich urzędach pocztowych lub w listonoszy, drogą elektroniczną: www.poczta-polska.pl. Infolinia w godz. 8.00-22.00: 801 333 444 (dla telefonów stacjonarnych) i 801 333 444 (dla telefonów komórkowych i z zagranicy).

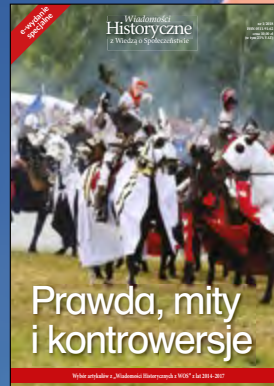
III. **NUMERY ARCHIWALNE DRUKOWANE** dostępne są w ograniczonym zakresie. Przed złożeniem zamówienia prosimy o kontakt pod adresem: szewczyk24@gmail.com.

Zamów prenumeratę przez Internet
www.aspress.com.pl/prenumerata-2019/

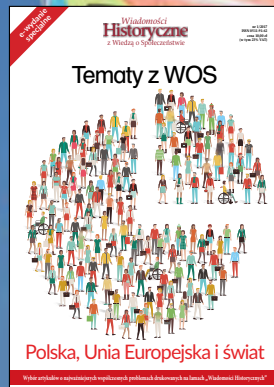
Wydania specjalne

(wersje elektroniczne – pliki PDF)

2018



2017



2016



PRENUMERATA 2020



Szczegóły i formularz zamówienia na

www.aspress.com.pl/prenumerata-2020/