

WŁOSY:
budowa i analiza

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 3
maj/czerwiec 2021
352 (LXV) indeks 354562
CENA 30,00 ZŁ
(w tym 8% VAT)

Nożyce genetyczne

**Czym jest SLS
i czy należy się go bać?**

DOŚWIADCZENIA
W poszukiwaniu
nadtlenku wodoru

**ZADANIA: 67. Krajowa
Olimpiada Chemiczna**



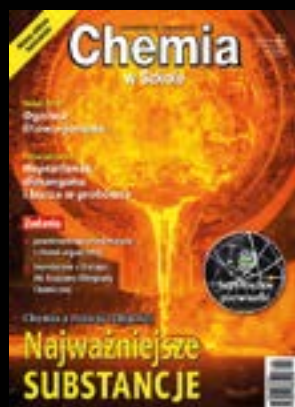
Mydła, kremy, płyny,
balsamy, emulsje, fluidy,
lotiony...

**Czy parabeny
są szkodliwe?**



9 770411 863105

Wakacyjna obniżka ceny!



**ROCZNIKI
2020**

75% taniej

(oferta ważna do wyczerpania zapasów)

Szczegóły i formularz zamówienia na stronie www.aspress.com.pl/roczniki/



Szanowni Państwo!

Nie jest łatwo napisać komentarz do tak wielotematycznego wydania, jak prezentowany Państwu niniejszy, wakacyjny numer naszego czasopisma. Na pierwsze miejsce, zgodnie z kompozycją naszej okładki odwołującej się do idei „nożyczek genetycznych”, wysuwa się ostatnia Nagroda Nobla z chemii, przyznana za osiągnięcie tak doniosłe, że godne było nie tylko krótkiej notatki w jesiennym numerze, ale i obecnie prezentowanego, bardziej obszernego opracowania, pióra znakomitej specjalistki, Pani dr hab. Joanny Kowalskiej z Uniwersytetu Warszawskiego.

Z pewnością wszyscy słyszeliśmy o kontrowersyjnych konserwantach – parabenach. Ich charakterystykę opisuje i stara się rozwiać wątpliwości co do bezpieczeństwa ich stosowania Pani dr Joanna Kurek. Od parabenów niedaleka droga do innych, również potencjalnie szkodliwych substancji, jakimi są powszechnie stosowane w gospodarstwie domowym środki powierzchniowo czynne. Pani mgr Elżbieta Adamska poświęca szczególną uwagę jednemu z nich, ukrywającemu się pod nazwą SLS.

Z chemicznego punktu widzenia włosy to bardzo ciekawa struktura, którą warto poznać choćby po to, aby zrozumieć, jakie procesy towarzyszą zamierzonym zmianom fryzury, ale także dlatego, aby dowiedzieć się, jak bardzo włosy są cenne w chemicznej analizie śladowej – piszą o tym Pani: Marta Gawęł i dr Justyna Piechocka. Z kolei o istnieniu błonnika też wiemy wszyscy, ale czy wiemy o nim wszystko? Pani dr Wioletta Dynkowska wykaże nam, że powinniśmy wzbogacić naszą wiedzę o ważny (także dla naszego zdrowia) składnik błonnika, jakim są arabinoksyłany.

W „Chemii w Szkole” zawsze jest miejsce dla interesujących i pożytecznych eksperymentów – Pan mgr Marek Ples pokaże tym razem, jakie ciekawe doświadczenia można wykonać z udziałem jednej z najważniejszych substancji chemicznych - nadtlenku wodoru. O problemach szkolnego nauczania w czasach pandemii, ale i z radą, jak można je pokonać, piszą z kolei Autorzy z Uniwersytetu Łódzkiego: P. Maciej Waligórski, P. dr Kamila Borowczyk i P. mgr Ewa Stronka-Lewkowska. Kolejnymi pożytecznymi refleksjami na temat treści podręczników i konstrukcji zadań maturalnych dzieli się natomiast z Państwem Pan Stefan Siedlecki.

Tradycyjnie publikujemy też finałowe zadania z III etapu 67. Krajowej Olimpiady Chemicznej, oceniane przez wielu zawodników jako bardzo ambitne...

Życzę Państwu dobrego, wakacyjnego wypoczynku, z nadzieją na kolejne spotkanie jesienią.



Nauka i technika

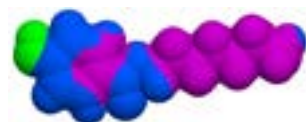
4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Niebezpieczny dwutlenek tytanu – i nie tylko
- Bielsza odcień bieli, czyli farba zamiast klimatyzacji
- Nanotechnologia przeciw kleszczom
- Spieszymy się, zanim zabraknie tlenu

6 Nagroda Nobla z chemii w 2020 r. Nożyczki genetyczne, które mogą uratować świat, czyli piękny mariaż badań podstawowych z zastosowaniem praktycznym • Joanna Kowalska

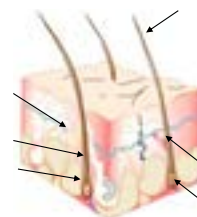
10 Czy parabeny są szkodliwe? • Joanna Kurek

Do szeroko stosowanych substancji konserwujących należą parabeny, których używa się w szeroko pojętej chemii kosmetycznej, ale też w preparatach farmaceutycznych oraz w produktach żywnościowych i napojach. Od lat wzbudzają wiele kontrowersji związanych z ich bezpiecznym stosowaniem, zwłaszcza w preparatach kosmetycznych.



18 Włosy – nie tylko do czesania • Marta Gawęł, Justyna Piechocka

Zdrowe, piękne i lśniące włosy stanowią bez wątpienia wielki atut oraz nierzadko są powodem do dumy. Czy nasze włosy stanowią jedynie obiekt do podziwiania? Czy z naszych włosów da się uzyskać jakieś interesujące informacje?



36 Czym jest SLS i czy trzeba się go bać? • Elżbieta Adamska

40 Właściwości prozdrowotne arabinoksyłanów – głównych polisacharydów błonnika pokarmowego

• Wioletta M. Dynkowska

Pod względem chemicznym roślinny błonnik pokarmowy pochodzenia zbożowego stanowi złożoną mieszaninę wielu składników, wśród których dominują arabinoksyłany.



Olimpiady i konkursy

22 67. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Etap III. Zadania teoretyczne

- Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

Metodyka i praktyka szkolna

34 Nieścisłości chemiczne okiem nauczyciela • Stefan Siedlecki

44 Doświadczenia chemiczne na lekcjach chemii w czasach online • Maciej Waligórski, Kamila Borowczyk, Ewa Stronka-Lewkowska

46 W poszukiwaniu nadtlenku wodoru • Marek Ples

Wszystko, co widzimy składa się ze stosunkowo niewielkiej liczby różnych pierwiastków (choć obecnie znamy ich około 118). Na drodze różnorodnego ich łączenia możemy uzyskać każdą istniejącą lub możliwą do otrzymania na drodze syntezy chemicznej substancję



Niebezpieczny dwutlenek tytanu – i nie tylko...

Bezpieczeństwo zaakceptowanych przez Unię Europejską dodatków do żywności i kosmetyków, oznaczanych symbolem E i trzycyfrowym kodem to wciąż otwarty temat, a najnowszy komunikat UE w tej sprawie, opublikowany 7 maja br., skłania do jeszcze większej ostrożności w ich stosowaniu, a ponadto nasuwa wątpliwości, czy niektóre z tych substancji nie zostały wręcz zbyt pochopnie uznane za nieszkodliwe. Tym razem chodzi o dwutlenek (ditlenek) tytanu TiO_2 , skądinąd bardzo ciekawy związek chemiczny ze względu na różnorodność (polimorfizm) tworzonych przez niego struktur krystalicznych, ale zwykle pamięta się o nim jako o barwniku, zwanym bielą tytanową, który ma wiele interesujących zastosowań poza byciem składnikiem farb [1]. Dodaje się go m. in. do dżemów, lodów, gum do żucia, galaretek, mydeł, past do zębów i oczywiście kremów przeciwsłonecznych o silnym stopniu pochłaniania promieni UV.

Niestety, wypracowana właśnie opinia Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności wskazuje, że TiO_2 nie może być nadal uznawany za nieszkodliwy dodatek do żywności ze względu na swoje genotoksyczne właściwości, oznaczające możliwość uszkodzenia komórkowego DNA i w konsekwencji doprowadzenie do rozwoju zmian nowotworowych [2]. To niewątpliwie ważna informacja, na podstawie której Komisja Europejska ma niezwłocznie rozpocząć z krajami członkowskimi rozmowy o zakazie stosowania w UE barwnika spożywczego o symbolu E171, pod którym ukrywa się właśnie inkryminowany dwutlenek tytanu.

Do tego niepokojącego doniesienia można dodać ekspertyzę naszej Najwyższej Izby Kontroli, oceniającej dodatki do żywności pod kątem wywoływania różnych problemów zdrowotnych. Na liście tej znalazły się przede wszystkim niektóre syntetyczne barwniki spożywcze, mogące wywoływać odczyny alergiczne, co w przypadku niektórych związków, takich jak koszenila E120, czerwien koszenilowa E124 i czerwien allura E129 może przybrać postać groźnego dla życia wstrząsu anafilaktycznego. Konserwanty z grupy siarczynów (czyli także SO_2 czy pirosiarczyn potasu) mogą również być problemem dla alergików. Kwas benzoesowy i benzoesany, podobnie jak azotyny i azotany (używając tradycyjnej, ale



wciąż stosowanej w charakterystyce żywności) nomenklatury od dawna podejrzewane są o sprzyjanie zmianom nowotworowym, szczególnie żołądka i jelita grubego. Tyle że, jak mówi porzekadło – „nie kijem go, to pałką”, ponieważ w kiełbaskach pozbawionych azotanowych konserwantów może za to łatwo rozwinąć się jad kiełbasiany...

Pozostaje więc unikać w miarę możliwości wysoko przetworzonej żywności i śledzić na bieżąco komunikaty dotyczące bezpieczeństwa poszczególnych dodatków E, które przecież nie wszystkie są szkodliwe, aby wspomnieć choćby pocziwą witaminę C, czyli E300.

[1] <https://www.konimpexchemicals.com.pl/en/news/42/biel-tytanowa-czym-jest-i-do-czego-sluz>

[2] <https://biznes.interia.pl/gospodarka/news-ue-komisja-europejska-chce-zakazu-stosowania-spozywczego-bar,nld,5216964>

Bielszy odcień bieli, czyli farba zamiast klimatyzacji



Tym razem nie chodzi o biel tytanową, ale o biel jeszcze bielszą... Typowe białe farby odbijają ok. 80 – 90 % światła, ale to oznacza, że 10 – 20% ulega absorpcji, prowadzącej do ogrzewania się pomalowanej powierzchni. Uczynionym z amerykańskiego *Purdue University* udało się opracować farbę, która nie tylko odbija większość padającego na jej warstwę światła, ale wręcz... ułatwia chłodzenie powierzchni przez wydajne odprowadzanie ciepła. Oczywiście głównym składnikiem nie jest opisany wyżej dwutlenek tytanu, który silnie absorbuje promienio-

wanie UV, ale siarczan(VI) baru - białe kryształy, które promieniowanie UV odbijają.

Jedno z zastosowanych rozwiązań polega na tym, że jeżeli przygotowuje się fazę BaSO_4 w postaci cząstek o odpowiednio zróżnicowanej wielkości, znacznie poszerza się zakres długości fal odbijanego promieniowania w zakresie widzialnym. Drugi wariant obejmuje wytworzenie farby, która emituje promieniowanie podczerwone o takich długościach fal, które nie jest absorbowane przez cząsteczki gazów atmosferycznych, co powoduje, że energia cieplna oddawana jest w... kosmos, w przeciwieństwie do tradycyjnych klimatyzatorów, które oddają ją do swojego najbliższego otoczenia.

Osiągnięto następujące wyniki: w silnym świetle słonecznym spadek temperatury wynosił 8° Fahrenheita, a w nocy – 19° F (1° Celsjusza odpowiada (9/5)° stopnia Fahrenheita.) Warto wspomnieć, że pierwotna koncepcja takiej chłodzącej farby dotyczyła węgla wapnia, a zanim opracowano ostateczny wariant z siarczanem(VI) baru, przebadano ok. 100 różnych materiałów, z których wybrano 10 i dla każdego z nich przetestowano około 50 formułacji. Chemia materiałowa w praktyce...

[1] <https://biznes.interia.pl/nieruchomosci/news-naukowcy-opracowali-niezwykla-farbe-jest-tak-biala-ze-zastap,nld,5187925>

[2] <https://www.ribaj.com/products/ultra-white-barium-sulphate-purdue-university-sustainable-alternative-to-air-conditioning>

Nanotechnologia przeciw kleszczom...

... a dokładniej przeciwko jednej z chorób odkleszczowych. Pajęczaki te już się uaktywniły, temat jest więc jak najbardziej aktualny. Używając poznanych nam z powodu pandemii COVID-19 pojęć można powiedzieć, że kleszcze są wektorami różnych chorób – bakteryjnych, wirusowych, ale także pierwotniakowych. W naszym kraju najczęściej występują dwie odkleszczowe choroby – wirusowe zapalenie mózgu, któremu można zapobiec dzięki szczepionce oraz niezwykle podstępna i niełatwa do zdiagnozowania borelioza, wywołwana przez bakterie *Borrelia burgdorferi*. Wśród innych chorób znana jest także ostra, gorączkowa ludzka erlichioza monocytarna (HME), wywołwana przez bakterie *Ehrlichia chaffeensis*, której występowania, jak się wydaje, dotychczas nie stwierdzono w Europie, ale za to w USA jest to jedna z najbardziej rozpowszechnionych chorób odkleszczowych.

Nie ma więc nic dziwnego w tym, że właśnie w Stanach Zjednoczonych [1-3] podjęto badania nad sposobami leczenia tej choroby, trudnej do opamiętania za pomocą niemal wszystkich dostępnych antybiotyków, z wyjątkiem dobrze znanej od dawna doksylicyny, która wykazuje pewne działanie na te bakterie. Problem polega bowiem na tym, że bakterie erlichiozy żyją i rozmnażają się wewnątrz komórek układu odpornościowego, a nie poza nimi, czyli należą do tzw. pasożytów wewnątrzkomórkowych, gdzie trudno jest osiągnąć wystarczająco wysokie stężenie antybiotyku.

Bakteria *E. chaffeensis*, wnikając do ludzkiej komórki, zapobiega także jej samozniszczeniu, czyli apoptozie, która zabiłaby w konsekwencji również pasożyta. Podobnie jak w przypadku nanociał mających atakować wirusa SARS-CoV-2 [4], naukowcy za cel ataku obrali



sobie białko, nadające bakteriom erlichiozy wysoką zdolność zakaźną. Stworzoną przez badaczy z Uniwersytetu Stanowego w Ohio bronią są niewielkie cząsteczki, określane jako nanociała, które udając przeciwciała i ich funkcje, zapobiegają infekcji bakterią *E. chaffeensis* poprzez zablokowanie na trzy sposoby białka umożliwiającego jej zaatakowanie komórek układu odpornościowego. Wyniki dotychczasowych badań na kulturach bakteryjnych i myszach są obiecujące, ale to dopiero początek drogi do ewentualnego zastosowania tej nowatorskiej terapii u ludzi.

- [1] <https://nt.interia.pl/raporty/raport-medycyna-przyszlosci/medycyna/news-nanocastki-do-walki-z-grozna-choroba-odkleszczowa,nld,5200605>
- [2] <https://www.newswise.com/articles/using-nanobodies-to-block-a-tick-borne-bacterial-infection>
- [3] <https://www.pnas.org/content/118/18/e2024102118>
- [4] <https://naukawpolsce.pap.pl/aktualnosci/news%2C83733%2C0dkryto-nanocialo-kotre-moze-posluzyc-do-zwalczania-koronawirusa.html>

Spieszmy się, zanim zabraknie tlenu...



Najnowsze modele klimatyczne opracowane przez badaczy z Japonii i USA sugerują, że stanie się to dopiero za miliard lat, ale niewykluczone, że już za 10 tysięcy lat [1]. Tak czy inaczej, zapewne zdążymy odpowiednio się do tej dramatycznej sytuacji w jakiś sposób przygotować. Przy tej okazji warto jednak przypomnieć sobie, jak wyobrażamy sobie pochodzenie cząsteczkowego tlenu w atmosferze, obecnie w ilości ok. 21% molowych.

Na podstawie określenia wieku czerwonych minerałów żelaza, które powinny tworzyć się z udziałem tlenu O_2 oszacowano, iż wolny tlen pojawił się w atmosferze, w ilościach „istotnych geologicznie” ok. 2 miliardów lat temu (dopiero wtedy rozpoczęło się Wielkie Zdarzenie Oksydacyjne, *Great Oxygen Event*, GOE), które nie nastąpiło więc razem z początkiem tworzenia się Ziemi i innych planet, szacowanym na ok. 4,6 miliarda lat temu i miało też miejsce później niż szacowane powstanie pierwotnych form życia (ok 3,4 mld lat temu). Innymi słowy, ziemska praatmosfera nie zawierała wolnego tlenu, natomiast było go pod dostatkiem w postaci wody w oceanach. Uważa się, że tlen cząsteczkowy zaczął pojawiać się w atmosferze w ścisłym związku

z pierwszymi organizmami (np. cyjanobakteriami) zdolnymi do fotosyntezy, której jest produktem.

Stężenie tlenu następnie powoli rosnęło, aż ok. 1,86 mld lat temu osiągnęło praktycznie stały poziom, po czym od ok. 850 mln lat temu wykazywało niestabilny wzrost i spadek, ustalając się na obecnym poziomie „zaledwie” ok. 50 mln lat temu [2]. Powstaje zatem pytanie, jaki może być mechanizm odwrócenia tej tendencji i ponownego zaniku tlenu w naszej atmosferze. Wspomniane wyżej modelowe przewidywania, przeprowadzone przez badaczy z *Georgia Institute of Technology* w Atlancie (USA) obciążają odpowiedzialnością nasze Słońce. Jego postępujące z czasem „puchnięcie” i wzrost temperatury spowoduje zwiększoną emisję energii, której część dociera do Ziemi. Absorbujący tę potężną dawkę energii dwutlenek węgla ulegać będzie rozpadowi, a więc rośliny tracą jeden z zasadniczych substratów fotosyntezy i nie będą produkować tlenu, którego stężenie może obniżyć się nawet milionokrotnie. W konsekwencji niedoboru CO_2 stopniowo znikną wszystkie organizmy zdolne do fotosyntezy. Zanik tlenu to także zanik warstwy ozonowej, chroniącej Ziemię przed wysokoenergetycznym promieniowaniem UV.

Model przewiduje zarazem znaczny wzrost zawartości metanu w atmosferze, nawet o 4 rzędy wielkości w stosunku do obecnej, stosunkowo niewielkiej ilości. W konsekwencji Ziemia wróci do stanu sprzed 2,5 mld temu, czyli do epoki przed GOE i będą na niej egzystować co najwyżej tylko prymitywne anaerobowe organizmy. Bardziej ogólne znaczenie tych przewidywań polega na sugestii, aby poszukiwania istniejącego kiedyś życia we Wszechświecie koncentrowało się nie na wykrywaniu nieistniejącej już atmosfery tlenowej planety, lecz pozostałych po niej węglowodorów.

- [1] <https://menway.interia.pl/styl-zycia/ciekawostki/news-odkrycie-naukowcow-za-miliard-lat-nie-będzie-warunkow-do-zyc,nld,5187717>
- [2] G. Rayner-Canham, T. Overton, *Descriptive Inorganic Chemistry*, Freeman, N.Y. 2014
- [3] <https://www.newscientist.com/article/2269567-most-life-on-earth-will-be-killed-by-lack-of-oxygen-in-a-billion-years/>

Nagroda Nobla z chemii 2020 r.

Nożyczki genetyczne, które mogą uratować świat, czyli piękny mariaż badań podstawowych z zastosowaniem praktycznym

Nagrodę Nobla z chemii w roku 2020 otrzymały dwie badaczki, Emmanuelle Charpentier oraz Jennifer Doudna, za opracowanie metody CRISPR/Cas9 umożliwiającej modyfikowanie (lub inaczej edycję) genów. Metodę tę nazywa się również genetycznymi nożyczkami, ponieważ za jej pomocą badacze mogą wycinać lub podmieniać wybrane geny w DNA zwierząt, roślin i mikroorganizmów z nieosiągalną wcześniej precyzją.

Joanna Kowalska

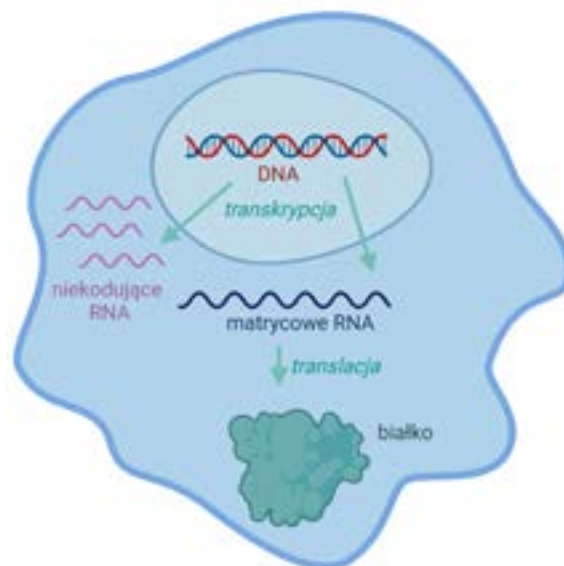
Technologia ta zrewolucjonizowała nauki przyrodnicze, znacznie ułatwiając dostęp do zmodyfikowanych genetycznie organizmów, co umożliwia m.in. badania nad złożonymi procesami biologicznymi lub przyczynami chorób. Trwają również prace nad zastosowaniem nożyczek genetycznych do tworzenia nowych terapii przeciwnowotworowych oraz leczenia, nieuleczalnych jak dotąd, chorób dziedzicznych. Mimo że technologia CRISPR/Cas9 ma obecnie ogromny potencjał komercyjny, jej odkrycie było dość przypadkowe i wynikało z badań podstawowych na zupełnie inny temat.

Do czego potrzebna nam jest edycja genów?

Każdy proces biochemiczny przebiegający w dowolnym organizmie żywym jest bezpośrednio lub pośrednio wynikiem działania procesu zwanego ekspresją genu. W wyniku ekspresji genu, informacja genetyczna zapisana we fragmencie DNA zwanym genem zostaje przepisana na sekwencję ostatecznego produktu, którym jest białko lub RNA (Rys. 1; dla uproszczenia skupmy się jednak tylko na genach kodujących białka). Każde białko, które

powstaje w żywym organizmie i pełni w nim określone funkcje, kodowane jest przez konkretny gen znajdujący się w DNA.

Zrozumienie jak działa życie, czyli jak przebiegają procesy wewnątrz organizmów żywych, wymaga często przy-



Rys. 1. Ekspresja genu.

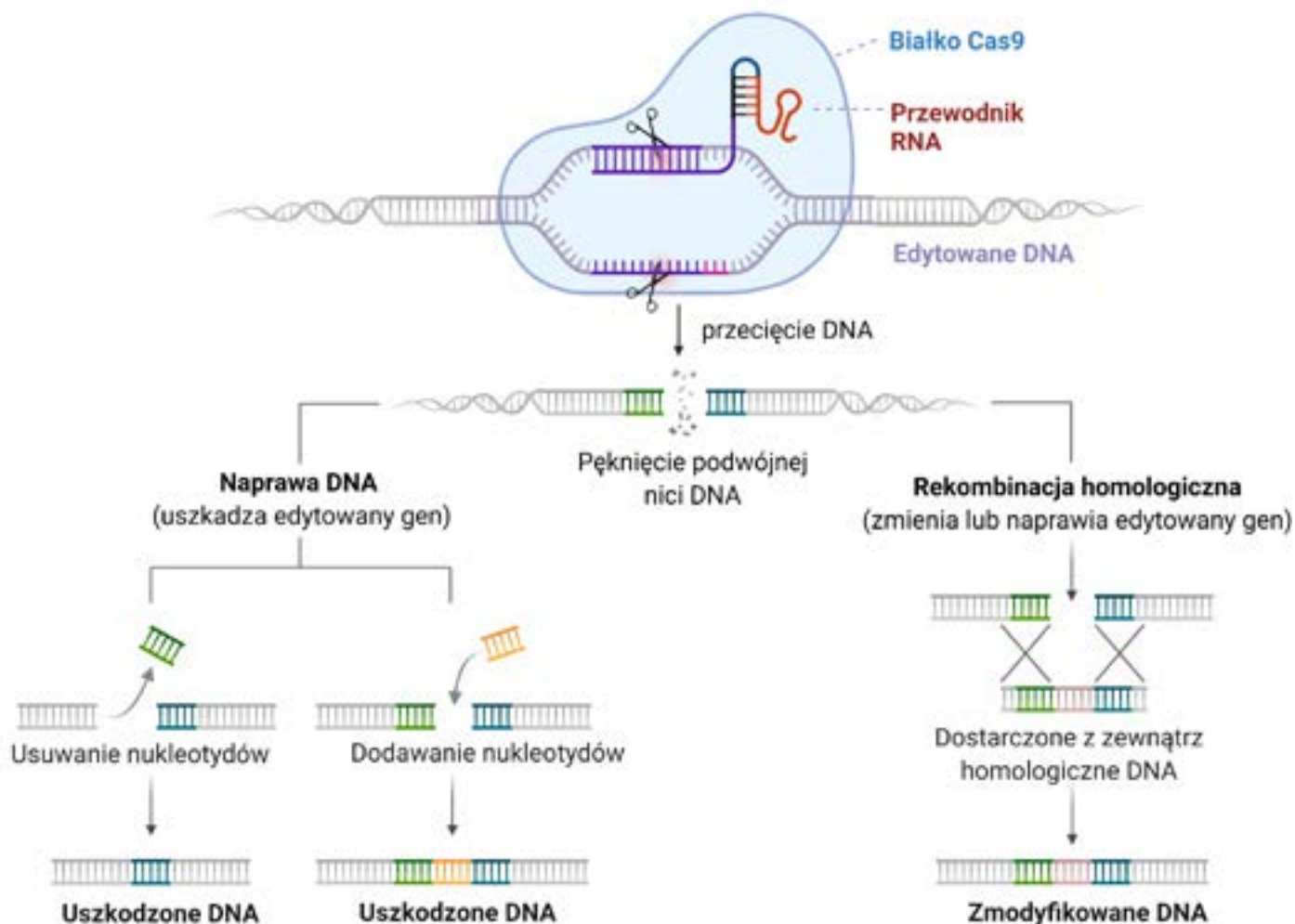
pisania konkretnych funkcji poszczególnym białkom. Jak tego dokonać? Jednym z najlepszych sposobów jest zaburzenie procesu ekspresji genu w bardzo precyzyjny sposób, np. poprzez usunięcie lub uszkodzenie genu kodującego dane białko, a następnie obserwowanie jak ta zmiana wpływa na funkcjonowanie badanych komórek lub organizmu. W ten sposób można również ustalać przyczyny różnych schorzeń, a także tworzyć zwierzęce modele ludzkich chorób, które umożliwiają testowanie nowatorskich terapii mogących uratować wiele istnień.

Modyfikacja genów w komórkach i organizmach żywych służy więc nie tylko rozwijaniu nauk podstawowych, ale może przyczynić się do opracowania nowych terapii i ma wiele innych zastosowań (o czym więcej poniżej). Metody edycji genów opracowywano już od kilkudziesięciu lat, jednak do tej pory było to zadanie czasochłonne, kosztowne, trudne, a czasem wręcz niemożliwe. Sytuacja ta zmieniła się diametralnie, właśnie dzięki opracowaniu nożyczek genetycznych CRISPR/Cas9, które umożliwiają stworzenie genetycznie zmodyfikowanego organizmu nawet w ciągu kilku tygodni.

Wszystko zaczęło się od przypadkowego odkrycia...

Jak to często bywa w nauce, odkrycie nożyczek genetycznych było w dużym stopniu dziełem przypadku. Emmanuelle Charpentier badała paciorkowca *Streptococcus pyogenes*, czyli bakterię, która wywołuje anginę, liszajec zakaźny, płonicę oraz kilka innych chorób u ludzi. Ściślej rzecz biorąc, Charpentier badała mechanizm nabytej odporności zwany CRISPR/Cas9, który paciorkowiec ten wykorzystuje do obrony przed bakteriofagami, czyli atakującymi go wirusami. Bakterie wychwytyują fragmenty DNA z inwazyjnych wirusów i wykorzystują je do tworzenia segmentów DNA zwanych macierzami CRISPR. Macierze CRISPR pozwalają bakteriom „zapamiętać” wirusy. Jeśli taki sam (lub bardzo podobny) wirus zaatakuje ponownie, bakterie wytwarzają fragmenty RNA z macierzy CRISPR, aby wycelować w DNA wirusów.

Ważnym elementem tego systemu jest białko Cas9, które łącząc się z RNA z macierzy CRISPR tworzy coś w rodzaju nożyczek, potrafiących niszczyć DNA wirusa.



Rys. 2. Zasada działania systemu CRISPR/Cas9

Zespół Charpentier odkrył cząsteczkę RNA, zwaną tracrRNA, która stanowi kolejny element niezbędny do precyzyjnego funkcjonowania systemu CRISPR/Cas9.

Charpentier opublikowała odkrycie wraz ze współpracownikami w 2011 roku [1]. W tym samym roku nawiązała współpracę z Jennifer Doudną, doświadczoną biochemiczką – specjalistką w badaniach nad RNA. Wspólnie udało im się uprościć komponenty genetycznych nożyczek pochodzących z bakterii tak, aby można je było wytworzyć w probówce, aby były łatwiejsze w użyciu i aby umożliwiały cięcie DNA o dowolnej zaprogramowanej w nich sekwencji, pochodzącej nie tylko z bakteriofaga, ale z dowolnie wybranego organizmu.[2]

Jakie możliwości stwarzają nożyczki CRISPR/Cas9?

Opracowany przez Doudną i Charpentier system CRISPR-Cas9 wytwarzany „w probówce”, działa podobnie do bakteryjnego. Badaczki zaprojektowały mały fragment RNA z krótką sekwencją „wiodącą”, tzw. przewodnik RNA, który ma zdolność przyłączania się do określonej docelowej sekwencji DNA w genomie na zasadzie komplementarności par zasad. Przewodnik RNA wiąże się również z enzymem Cas9, który przecina DNA w miejscu docelowym, uszkadzając wybrany gen (Rys. 2).

Po przecięciu DNA, własne mechanizmy naprawcze DNA komórki powodują wprowadzenie przypadkowych zmian w DNA wywołujących trwałą mutację genu. Dodatkowa modyfikacja metody CRISPR/Cas9, polegająca na dostarczeniu do kodyfikowanej komórki fragmentu DNA komplementarnego do fragmentów DNA okalających uszkodzony gen, umożliwia zastąpienie uszkodzonego genu innym.

Od czasu opracowania nożyczek genetycznych przez Charpentier i Doudną w 2012 roku, zainteresowanie tą technologią wzrasta lawinowo (Rys. 3). Narzędzie to przyczyniło się do wielu ważnych odkryć w badaniach pod-

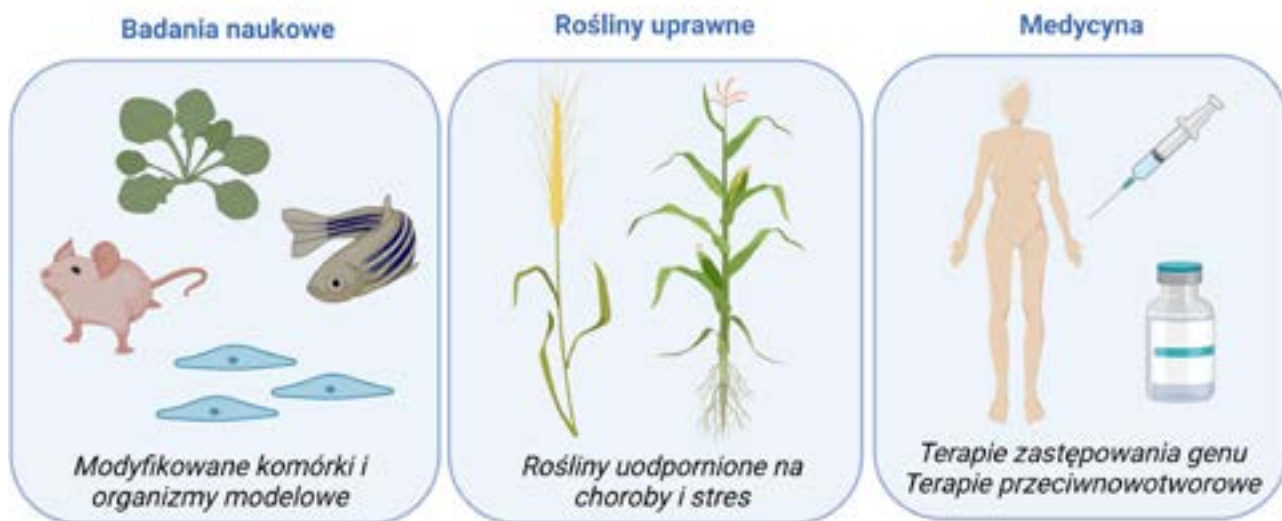
stawowych, ponieważ ułatwiło tworzenie różnych modeli komórkowych i zwierzęcych opartych na modyfikacjach pojedynczych genów. Nożyczki znacząco uprościły również tworzenie genetycznie zmodyfikowanych roślin, co przyspieszyło prace nad uprawami odpornymi na pleśń, szkodniki, czy suszę.

Edycja genomu może mieć ogromne znaczenie w zapobieganiu i leczeniu chorób człowieka. Trwają prace nad wykorzystaniem nożyczek CRISPR/Cas9 do precyzyjnego zwalczania komórek zawierających uszkodzone DNA, czego przykładem są komórki nowotworowe, a także nad możliwością leczenia chorób genetycznych poprzez zastępowanie genu uszkodzonego genem o prawidłowej sekwencji. Do chorób, nad którymi prowadzone są badania w tym kierunku, należą mukowiscydoza, hemofilia i niedokrwiłość sierpowatokrwinkowa.

Obecnie większość badań nad edycją genomu jest prowadzona przy użyciu komórek i modeli zwierzęcych w celu zrozumienia przyczyn powstawania chorób. Naukowcy wciąż pracują nad ustaleniem, czy takie podejście jest bezpieczne i skuteczne w przypadku zastosowania u ludzi. Poważnym ograniczeniem dla stosowania technologii CRISPR-Cas9 u ludzi są obawy natury etycznej.

W większości potencjalnych zastosowań zmiany wprowadzane za pomocą edycji genomu są ograniczone do komórek somatycznych, czyli komórek innych niż komórki jajowe i plemniki. Zmiany te dotyczą tylko niektórych tkanek i nie są przekazywane z pokolenia na pokolenie. Jednak zmiany wprowadzone w genach komórek jajowych, plemników (komórek linii zarodkowej) lub w genach embrionu mogą być przekazywane kolejnym pokoleniom.

Edytowanie genomu komórek zarodka wiąże się z wieloma problemami natury etycznej, w tym z pytaniem, czy dopuszczalne byłoby wykorzystanie tej technologii do poprawy normalnych cech ludzkich (takich jak wzrost lub inteligencja). W roku 2019 szeroką debatę w świecie nauki i ogromne wzburzenie opinii publicznej wywołało donie-



Rys. 3. Aktualne i potencjalne zastosowania technologii CRISPR/Cas9

sie chińskiego naukowca o przyjsciu na swiat bliźniaczek, których genom został rzekomo zmodyfikowany metodą CRISPR/Cas9 na etapie rozwoju embrionalnego w celu zablokowania możliwości infekcji wirusem HIV.[3]

Prowadzenie tego typu eksperymentów na ludziach na tak wczesnym etapie rozwoju technologii wywołało powszechny sprzeciw. Ze względu na obawy dotyczące etyki i bezpieczeństwa, edytowanie genomu komórek linii zarodkowej i embrionów jest obecnie nielegalne w wielu krajach.

To nie pierwsze przypadkowe odkrycie, które zmienia losy nauki

Odkrycie systemu CRISPR/Cas9, a następnie wynalezienie na jego podstawie nowej metody edycji genomu jest pięknym przykładem tego, jak szybko można przejść od pozornie „nieprzydatnych” badań podstawowych nad prostymi organizmami do zastosowań praktycznych i terapeutycznych. CRISPR-Cas9 nie jest oczywiście pierwszym tego typu odkryciem.

Wiele innych odkryć, które zmieniły oblicze nauki i medycyny, dokonano w podobny sposób. Sztandarowym przykładem jest słynne już odkrycie penicyliny przez Fleminga. Mniej znanym faktem są badania nad bakteriami żyjącymi w gorących źródłach, które doprowadziły do odkrycia termostabilnych polimeraz. Termostabilne polimerazy umożliwiły opracowanie metody łańcuchowej reakcji polimerazy (PCR), czyli jednej z najczulszych metod diagnostycznych, używanych obecnie m.in. do wykrywania obecności zakażenia koronawirusem.

Z kolei badania nad organizmami zdolnymi do emisji światła, takimi jak świetliki, czy niektóre gatunki meduz, doprowadziły do identyfikacji luminescencyjnych i fluorescencyjnych białek, które są obecnie nieocenionymi narzędziami biologii molekularnej, umożliwiającymi „podglądanie” wielu procesów komórkowych w czasie rzeczywistym (do białek tych należy m.in. białko zielonej fluorescencji GFP, za odkrycie i badania nad którym nagrodę Nobla z chemii w 2008 roku otrzymali Osamu Shimomura, Martin Chalfie i Roger Tsien). Warto zatem pamiętać, że wiele przełomowych technologii wywodzi się z odkryć dokonanych przez zupełny przypadek, dzięki badaniu pozornie „nieistotnych”, czy „niszowych” zjawisk i organizmów.

Rysunki zostały przygotowane z pomocą programu *Biorender.com*

Dr hab. Joanna Kowalska
Zakład Biofizyki IFD, Wydział Fizyki,
Uniwersytet Warszawski

Literatura:

- [1] Elitza Deltcheva, Krzysztof Chylinski, Cynthia M. Sharma, Karine Gonzales, Yanjie Chao, Zaid A. Pirzada, Maria R. Eckert, Jörg Vogel & Emmanuelle Charpentier, CRISPR RNA maturation by trans-encoded small RNA and host factor RNase III. *Nature* 471, 602–607 (2011). <https://doi.org/10.1038/nature09886>
- [2] Martin Jinek, Krzysztof Chylinski, Ines Fonfara, Michael Hauer, Jennifer A. Doudna 1,2, Emmanuelle Charpentier 4, *Science* (2012), Vol. 337, Issue 6096, pp. 816–821, DOI: 10.1126/science.1225829
- [3] David Cyrano, The CRISPR-baby scandal: what's next for human gene-editing, *Nature* 566, 440–442 (2019), DOI: 10.1038/d41586-019-00673-1



Notki biograficzne:

Emmanuelle Charpentier, urodzona w 1968 r. w Juvisy-sur-Orge, Francja. Doktorat w 1995 r. w Instytucie Pasteura w Paryżu, Francja. Dyrektor Max Planck Unit for the Science of Pathogens, Berlin, Niemcy.

Jennifer A. Doudna, ur. 1964 r. w Waszyngtonie, D.C., USA. Doktorat (Ph.D) w 1989 r. w Harvard Medical School, Boston, USA. Profesor na Uniwersytecie Kalifornijskim w Berkeley, USA oraz badacz w Howard Hughes Medical Institute.

SPROSTOWANIE

W numerze 5/2020 ukazało się krótkie omówienie przyznanej w 2020 r. Nagrody Nobla z chemii, w którym fragment ostatniego zdania drugiego akapitu brzmiał:

„...pozwalające na uproszczenie i skrócenie procedury zmiany kodu genetycznego...” Nasz Czytelnik przesłał nam następujące sprostowanie:

„Jedną z elementarnych własności kodu jest jego niezmiennosc, zmianie ulega SEKWENCJA NUKLEOTYDÓW w łańcuchu polinukleotydowym, a nie kod (sposób tłumaczenia sekwencji nukleotydów na sekwencję aminokwasów).”

Dziękujemy za tę korektę. Redakcja.



Czy parabeny są szkodliwe?

Odkąd wzrosła świadomość ludzi w zakresie higieny ciała, co zostało zapoczątkowane wynalezieniem mydła i stopniowym wprowadzaniem go do powszechnego użytku, przez kolejne dziesięciolecia tworzono nowe, dotąd nieznanne kosmetyki oraz opracowywano różne metody ulepszania preparatów do higieny i pielęgnacji.

Joanna Kurek

Ówczesne mydła zasadniczo tylko pomagały pozbyć się brudu i nie były tak wieloskładnikowe jak współczesne. Obecnie mydła poza ich głównym składnikiem, jakim są sole sodowe wyższych kwasów tłuszczowych, zawierają także substancje barwiące i zapachowe.

Przez ostatnie sto lat wytworzono receptury setek czy nawet tysięcy różnorodnych kremów pielęgnujących ciało. Wprowadzono mydła w płynie, płyny do kąpieli, żele pod prysznic oraz wiele innych preparatów higienicznych i kosmetycznych dbających nie tylko o usuwanie brudu z powierzchni skóry, ale także o jej dobrą kondycję. Nieco później wprowadzono do powszechnego użytku sole oraz kule musujące do kąpieli. Powstały też balsamy, lotiony, emulsje i fluidy.

Nowoczesne kosmetyki dzielą się na te, które służą pielęgnacji ciała i osobno – na te, które są przeznaczone tylko

do twarzy, jamy ustnej, dłoni czy stóp. Wszystkie te kosmetyki są wieloskładnikowymi mieszaninami o ściśle określonych parametrach, które gwarantują użytkownikowi poczucie czystości i zadbanego ciała. Zawierają one różnorodne składniki, pełniące ściśle określone funkcje: wodę, różne alkohole, substancje myjące (środki powierzchniowo czynne), substancje poprawiające konsystencję, związki zapachowe, barwniki, emulgatory, stabilizatory, dodatki (wyciągi/ekstrakty) roślinne o określonym działaniu na skórę, a także dodatki sprawiające, że dany kosmetyk ma długi termin przydatności do użytku, czyli konserwanty. Są one, wbrew dość powszechnej opinii, bardzo istotnymi składnikami kosmetyków, gdyż znaczna część ich komponentów stanowi wspianą pożywkę dla wszelkich mikroorganizmów (bakterii i grzybów pleśniowych).

Każdy kosmetyk jest sterylny tylko do pierwszego jego użycia, gdyż już po pierwszym użyciu dociera do jego powierzchni powietrze zewnętrzne wraz z wszelkimi mikroorganizmami w nim zawartymi; również samo dotknięcie kosmetyku, np. kremu dłońmi wprowadza do niego

zewnątrzną florę bakteryjną z powierzchni skóry. Ponadto woda, która w znacznej części kosmetyków jest ich bazą bądź jednym z głównych składników, a także temperatura otoczenia są czynnikami działającymi niekorzystnie na sam kosmetyk. Konserwanty, poprzez ich działanie bakteriobójcze i grzybobójcze, wspomagają zatem przedłużenie okresu stosowalności kosmetyku.

Do szeroko stosowanych substancji konserwujących należy bezsprzecznie zaliczyć **parabeny**, których używa się zarówno w szeroko pojętej chemii kosmetycznej, ale też w preparatach farmaceutycznych oraz w produktach żywnościowych i napojach. Wokół nich pojawiło się w ostatnich dziesięcioleciach wiele kontrowersji dotyczących ich bezpiecznego stosowania, zwłaszcza w preparatach kosmetycznych. Czym tak dokładnie z chemicznego punktu widzenia są **parabeny** i czy rzeczywiście są szkodliwe dla człowieka? Na te pytania postara się odpowiedzieć poniższe opracowanie.

Czym są konserwanty?

Proces konserwacji w ogólnym ujęciu oznacza działanie za pomocą metod chemicznych i/lub fizycznych, mające na celu zabezpieczenie danego produktu przed wytworzeniem w nim szkodliwych związków chemicznych, następującym w wyniku procesów rozkładu spowodowanych przez działanie chorobotwórczych mikroorganizmów (grzybów, bakterii i wirusów) czy też pod wpływem tlenu atmosferycznego, temperatury otoczenia lub obecności wilgoci.

Istnieją dwa sposoby konserwacji: fizyczna i chemiczna. Konserwację fizyczną prowadzi się z zastosowaniem promieniowania ultrafioletowego (UV), procesu pasteryzacji oraz suszenia. Natomiast do metod chemicznych zalicza się stosowanie odpowiednio dobranych do danego produktu środków/związków chemicznych np. cukru, octu (kwasu octowego E-260) czy benzoesanu sodu E-211. Ponadto konserwanty chemiczne można podzielić na te pochodzenia naturalnego i syntetyczne.

Konserwanty naturalne to między innymi: ekstrakty roślinne (np. z rozmarynu, z pestek grejpfruta), olejki eteryczne (z drzewa herbacianego, z goździka, z tymianku, z lawendy), witaminy E (tokoferole) i C (kwas askorbinoowy). Właściwości konserwujące wymienionych substancji wynikają przede wszystkim z działania antyoksydacyjnego, a także zapobiegania zjawisku jęlczenia tłuszczów i olejów zawartych w różnych produktach.

Konserwanty pochodzenia naturalnego są jednak zdecydowanie mniej efektywne w działaniu w porównaniu z syntetycznymi, a także są skuteczne jedynie względem określonych mikroorganizmów. Z kolei dany konserwant można zastosować do różnych produktów, czego przykładem jest bardzo popularny i podobno nieszkodliwy naturalny, ale na skalę przemysłową otrzymywany syntetycznie – *benzoesan sodu* (E211), który stosuje się do przedłużania trwałości produktów spożywczych (np. ketchupów) i kosmetycznych, w tym np. mydła w płynie.

Konserwanty w kosmetykach

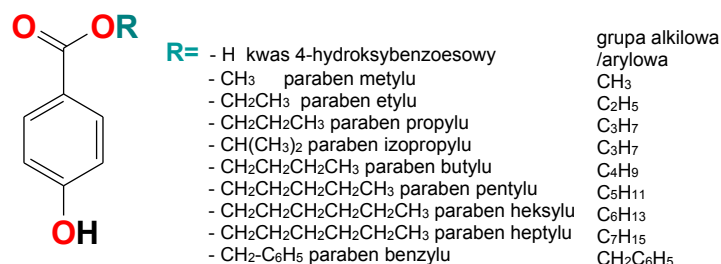
Obecnie obserwujemy dynamiczny rozwój przemysłu kosmetycznego związanego z wytwarzaniem różnych nowoczesnych kosmetyków. Substancje o właściwościach konserwujących mające zastosowanie w kosmetykach dopuszczone są do stosowania, zgodnie z Załącznikiem V do Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady Europy nr 1223/2009, z dnia 30.11.2009. Na liście tej znajdują się substancje konserwujące pochodzenia naturalnego oraz syntetyczne.

Zgodnie z tym rozporządzeniem, w składzie danego kosmetyku stężenie substancji konserwujących musi mieścić się w zakresie od 0,0015% do maksymalnie 2,00%. Należy przy tym mieć na uwadze, że w danym kosmetyku na ogół występuje mieszanina różnych substancji konserwujących, gdyż nie ma jednego środka, który wykazywałby bardzo szerokie spektrum działania przeciwdrobnoustrojowego.

Konserwanty zastosowane do produkcji wyrobów kosmetycznych muszą być nietoksyczne, dobrze tolerowane przez skórę i ponadto nie mogą wchłaniać się przez skórę oraz błony śluzowe. Poza tym powinny wykazywać aktywność wobec szerokiego spektrum mikroorganizmów, a jednocześnie nie zakłócać działania naturalnej flory bakteryjnej znajdującej się na powierzchni skóry. Skóra delikatna i podatna na alergię jest niestety wrażliwa na różnorodne alergeny, zarówno pochodzenia naturalnego, jak i syntetycznego.

Naturalnymi konserwantami stosowanymi w kosmetykach są: wspomniane wcześniej ekstrakty roślinne i olejki eteryczne, kwas sorbowy (E200), sorbinian potasu (E201), benzoesan sodu (E211) i potasu (E212), alkohol benzylowy, kwas salicylowy, kwas cytrynowy, alkohol etylowy i kwas dehydrooctowy.

Mimo powszechnie panującego poglądu, że naturalne konserwanty są „bezpieczne”, również one mogą niestety wywołać reakcję alergiczną, gdy są zawarte w niewłaściwych proporcjach. Jedynie w przypadku certyfikowanych kosmetyków zawierających naturalne konserwanty można mieć pewność, że są one właściwie dobrane. Do konserwantów **syntetycznych** należą: tiomersal, bronopol, alkohole (np. fenoksyetanol), donory formaldehydu (imidazolidylomocznik, diazolidylomocznik, 2-bromo-2-nitropropan-1,3-diol), izotiazolony (np. benzoizotiazolon), metylochloizotiazolon (MCI), metyloizotiazolon (MI) i najpopularniejsze związki fenolowe, czyli **parabeny**.



Rysunek 1. Wzory strukturalne kwasu 4-hydroksybenzoesowego i popularnych parabenów

Parabeny po raz pierwszy zostały zsyntetyzowane przez Teodora Sabalitschaka w roku 1924. Po przeprowadzeniu procesu estryfikacji kwasu 4-hydroksybenzoesowego z użyciem alkoholi alifatycznych oraz aromatycznych otrzymał on związki wykazujące działanie bakteriobójcze i przeciwdrobnoustrojowe w szerokim zakresie pH. Już w latach trzydziestych XX wieku stosowano je jako środki konserwujące. Mechanizm działania tych konserwantów oraz potencjalne skutki uboczne ich stosowania w odniesieniu do organizmu człowieka stanowiły i nadal stanowią przedmiot różnorodnych badań

Parabeny są zatem organicznymi związkami chemicznymi, które są estrowymi pochodnymi kwasu 4-hydroksybenzoesowego (PHBA). Inna nazwa tej grupy związków to *nipaginy*. Grupa funkcyjna R jest grupą alkilową o zmiennej długości nierozgałęzionego łańcucha alkilowego (**Rys. 1**). Są to substancje stałe o postaci białych proszków, praktycznie pozbawione zapachu i smaku.

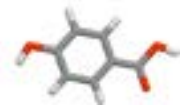


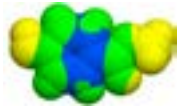

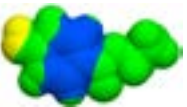
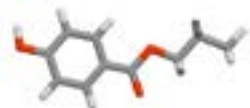
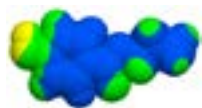
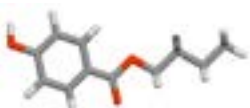

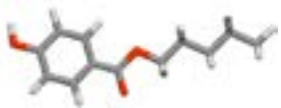
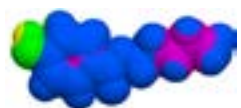
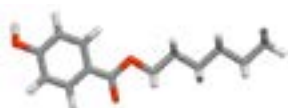

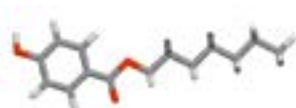

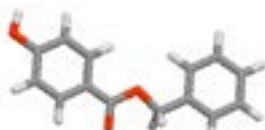
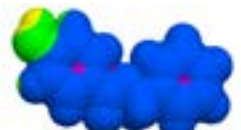
Stosuje się najczęściej dwojaki nazewnictwo: paraben alkilu bądź 4-hydroksybenzoesan alkilu, ale spotyka się także inne określenia, przykładowo dla parabenu metylu: metylparaben, ester metylowy kwasu 4-hydroksybenzoesowego, *p*-karbometoksyfenol, *p*-metoksykarbonylofenol, *p*-hydroksybenzoesan metylu, a także różne nazwy handlowe: Aseptofarm, CoSeptM, Jeen Methyl Paraben, Nipagin M, Methyl Parasept, Unisept M, Paridol M, Sol-Brol M, Lexgard M. Szacuje się, że metylparaben znajduje się w 8786 produktach różnych kategorii, a etylparaben w 2679. Znane są też pochodne kwasu 4-hydroksybenzoesowego z grupami aryłowymi oraz rozgałęzionym łańcuchem alkilowym np. paraben *i*-propylu i paraben *i*-butylu.

Parabeny są ogólnie związkami o charakterze lipofilowym i wykazują słabą rozpuszczalność w wodzie, a jest ona tym niższa im dłuższy łańcuch alkilowy występuje w danym parabenie. Najlepiej rozpuszczalny jest paraben metylu, a najtrudniej paraben benzylu. Parabeny dobrze rozpuszczają się natomiast w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: etanol, glikol propylenowy, eter dietylowy oraz gliceryna (popularny składnik kosmetyków). Parabeny, choć są estrami, nie są podatne na reakcję zmydlania. Ich bardzo istotną cechą z praktycznego punktu widzenia jest ponadto duża stabilność chemiczna i termiczna w szerokim zakresie pH.

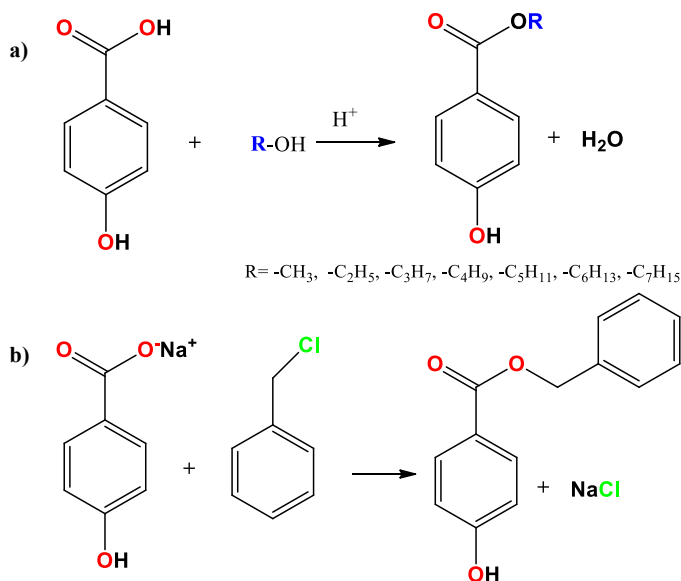
W **Tabeli 1** zaprezentowano poszczególne wzory parabenu wraz z budową ich cząsteczek w ujęciu polarności danego układu z ukazaniem części hydrofobowych i hydrofilowych. Im bardziej niebieskofioletowe zabarwienie danej cząsteczki, tym wykazuje ona bardziej lipofilowy charakter – coraz dłuższe łańcuchy alkilowe w poszczególnych parabenach. Natomiast fragment cząsteczki z grupą hydroksylogową -OH ma w Tabeli zabarwienie żółto-zielone, co oznacza, że ta część cząsteczki odznacza się charakterem hydrofilowym.

Wartość LogP jest parametrem, który opisuje w skali logarytmicznej współczynnik podziału oktanol/woda danej substancji i jest wykorzystywany w badaniach QSAR (*Quantitative Structure-Activity Relationship* – ilości-

Tabela 1. Wzory strukturalne kwasu 4-hydroksybenzoesowego i parabenu oraz ich wartości LogP *

Nazwa związku i wzór strukturalny	Wzór przestrzenny	LogP
		1,37
4-hydroksybenzoesan metylu 		1,63
4-hydroksybenzoesan etylu 		2,00
4-hydroksybenzoesan propylu 		2,51
4-hydroksybenzoesan butylu 		3,07
4-hydroksybenzoesan pentylu 		3,57
4-hydroksybenzoesan heksylu 		4,08
4-hydroksybenzoesan heptylu 		4,58
4-hydroksybenzoesan benzylu 		3,22

*Wzory przedstawione w tabeli wygenerowane zostały za pomocą programu © Molinspiration Cheminformatics 2021.



Rysunek 2. Metody syntezy parabenów.

wej zależności między strukturą związków a ich aktywnością) i projektowaniu leków jako miara hydrofobowości molekularnej. Metody ilościowej zależności struktura – aktywność są istotne dla przewidywania biologicznego działania związków chemicznych na podstawie zależności matematyczno-statystycznych.

Hydrofobowość danego związku chemicznego ma wpływ na to jak wchłania się lek, jaka jest jego biodostępność, jakie są możliwe hydrofobowe interakcje lek-receptor, metabolizm cząsteczek tego związku, a także, jaka jest ich toksyczność dla organizmu ludzkiego czy środowiska. Parametr LogP stał się również kluczowym parametrem w badaniach losu chemikaliów w środowisku.

W przypadku prezentowanych parabenów wartość LogP zwiększa się proporcjonalnie do zwiększającego się charakteru lipofilowego kolejnych parabenów. Im bardziej lipofilowy charakter ma dany związek, tym łatwiej może dyfundować przez błony biologiczne.

Metody syntezy parabenów

Parabeny można otrzymać w wyniku odpowiedniej reakcji estryfikacji co najmniej na dwa sposoby. Pierwszy sposób to reakcja estryfikacji kwasu 4-hydroksybenzoesowego i użycie nadmiaru odpowiedniego alkoholu, konieczne w obecności kwasu np. siarkowego(VI), który pełni rolę katalizatora (**Rys. 2a**).

Zgodnie z innym sposobem, stosowanym w przypadku parabenów zawierających grupy aryłowe, np. paraben benzylu, reakcję można przeprowadzić przy użyciu kwasu 4-hydroksobenzoesowego w postaci soli sodowej i chlorku benzylu (**Rys. 2b**). Jeszcze inną metodą syntezy jest reakcja w warunkach wzbudzenia mikrofalowego czy zastąpienie kwasu siarkowego bardziej ekoprzyjaznymi katalizatorami, np. montmorillonitem K10.

Zastosowanie parabenów a uregulowania dotyczące ich zawartości w produktach

Parabeny dzięki swoim właściwościom znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, spożywczym i farmaceutycznym. Należą one do najczęściej stosowanych konserwantów w kosmetykach, odnosi się to w szczególności do tych preparatów, które po zaaplikowaniu są pozostawiane na skórze, czyli: kremy do ciała, kremy nawilżające do twarzy, balsamy, pomadki do ust, podkłady, fluidy, maseczki, produkty do demakijażu, wszelkie preparaty do opalania, ale także środki do pielęgnacji włosów: szampony, odżywki czy toniki do włosów, pianki i żele do golenia, a nawet w perfumy (**Rys. 3**). Parabeny znajdują się również w produktach hipoalergicznym i dziecięcym. Czasem w specjalistycznych produktach kosmetycznych pełnią funkcje dodatkowe jako substancje przeciwpotowe czy też przeciwłupieżowe. Stosowane są także w produktach leczniczych do użytku zewnętrznego, przeznaczonych do aplikacji na skórę oraz na błony śluzowe bądź w preparatach do oczu, takich jak: kremy, maści, płyny, żele czy krople.

Zgodnie z normami Unii Europejskiej dozwolone jest stosowanie w kosmetykach głównie dwóch parabenów: 4-hydroksybenzoesanu metylu i 4-hydroksybenzoesanu etylu oraz ich soli sodowych w stężeniu do 0,4%, przy czym zawartość wszystkich związków parabenowych w danym produkcie nie może przekraczać 0,8%. Natomiast w przypadku 4-hydroksybenzoesanu propylu i 4-hydroksybenzoesanu butylu zawartości te nie mogą przekraczać odpowiednio: 0,14% i 0,08%, z zaznaczeniem, że nie mogą one być zastosowane w kosmetykach, których się nie spłukuje, a przeznaczone są do użytku dla dzieci do lat 3 w obszarze ciała przykrywanym przez pieluchę. W rzeczywistości zawartości parabenów stosowanych w preparatach kosmetycznych są niższe niż zalecają przepisy Unii Europejskiej. Stosowanie 4-hydroksybenzoesanu izopropylu, 4-hydroksybenzoesanu izobutylu, 4-hydroksybenzoesanu pentylu i 4-hydroksybenzoesanu benzylu jest natomiast zabronione.



Rysunek 3. Przykładowe opisy na opakowaniach składu produktów kosmetycznych z dodatkiem parabenów: krem do stóp, pasta do zębów, pianka do włosów i tusz do rzęs

Uregulowana jest też kwestia zastosowania parabenów w środkach spożywczych. Podobnie jak w przypadku kosmetyków, w żywności dopuszcza się zastosowanie wyłącznie 4-hydroksybenzoesanu metylu (E214) i 4-hydroksybenzoesanu etylu (E218) oraz ich soli sodowych, czyli odpowiednio E215 i E219. Zawartość parabenów w preparacie enzymów spożywczych może wynosić maksymalnie 2 g/kg. W przetworzonej żywności jest to już jedynie 2 mg/kg, a w przypadku napojów to 1 mg/L. Parabeny metylu i etylu dodawane są do galaretek owocowych, dżemów oraz określonych produktów mleczarskich.

W jaki sposób działają parabeny?

Wiadomym jest, że parabeny wykazują działanie przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze i przeciwpleśniowe, jednak mechanizmy tych procesów nie zostały dotychczas w pełni poznane. Związki te są zdecydowanie bardziej aktywne w stosunku do bakterii Gram-dodatnich niż Gram-ujemnych. Wykazano ich aktywność przeciwko takim mikroorganizmom, jak: gronkowiec złocisty (*S. aureus*, Gram+), pałeczka okrężnicy (*E. coli*, Gram-), pałeczka ropy błękitnej (*P. aeruginosa*, Gram-), kropidlak czarny (*Aspergillus niger* Tiegh, pleśń), grzyb z rodziny drożdżaków (*Candida albicans*).



Badania wykazały, że parabeny w zasadzie nie wykazują działania toksycznego, kancerogennego, genotoksycznego czy teratogennego.

W kontekście mechanizmu działania przeciwbakteryjnego zakłada się, że może ono wynikać z inhibicji syntezy RNA bądź DNA niektórych bakteryjnych enzymów niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania tych komórek, np. fosfotransferazy czy ATPazy lub z zaburzeń transportu błonowego. Poza tym przypuszcza się, że parabeny mogą wywoływać denaturację białek. Ponadto dowiedziano, że związki te hamują napływ aminokwasów, takich jak alanina, seryna, fenyloalanina do pęcherzyków membran komórek bakteryjnych nie zmieniając przy tym transportu glukozy.

Wykazano także, że parabeny eliminują membranowy gradient pH i w ten sposób zakłócają procesy transportu przez błony biologiczne oraz działanie systemu transportu elektronów. Możliwe jest także zaburzenie układu lipidów budujących membrany komórkowe. Mechanizm działania parabenów jest zatem wielokierunkowy.

Działanie przeciwdrobnoustrojowe parabenów zasadniczo zwiększa się wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego, czyli poszczególne parabeny wykazują zróżnicowaną aktywność. W związku z tym dodawane są one do preparatów w postaci mieszanin, a ponadto mogą być wprowadzane także inne związki o działaniu synergistycznym, dzięki któremu możliwe jest użycie mniejszych ilości konserwantów.

Parabeny aktywność przeciwdrobnoustrojową wykazują w zakresie pH 4–8, co dotyczy zasadniczo fazy wodnej, w której są one jednak słabo rozpuszczalne, a kosmetyki w znacznej mierze są emulsjami (dotyczy to też produktów farmaceutycznych oraz określonych środków spożywczych). W celu zwiększenia rozpuszczalności parabenów w fazie wodnej do produktów kosmetycznych wprowadza się tak zwany współrozpuszczalnik, np. glikol propylenowy, glicerynę czy etanol. Innym sposobem jest zastosowanie parabenów w postaci soli – fenolanów sodu, co jednak ma istotne konsekwencje praktyczne ze względu na ich silnie zasadowe właściwości i możliwość niepożądanych reakcji z innymi składnikami produktów.

Wpływ parabenów na zdrowie człowieka

Pomimo stosowania parabenów przez dziesięciolecia, dopiero w ostatnich latach zaczęto zwracać zwiększoną uwagę na ich potencjalnie niekorzystne działanie na organizm człowieka. Prowadzone w ostatnich dekadach badania, mające potwierdzić bądź wykluczyć niekorzystne działanie parabenów, dotyczyły między innymi ich potencjalnego wpływu alergizującego na skórę bądź jako czynnika wywołującego odczyn skórny, zmiany nowotworowe czy też zmieniającego gospodarkę hormonalną. W zasadzie przyjmuje się, że parabeny są związkami ‘bezpiecznymi’, gdyż uważa się, że nie wykazują działania toksycznego, kancerogennego, genotoksycznego czy teratogennego.

Wchłaniane przez powierzchnię skóry parabeny są metabolizowane do kwasu 4-hydroksybenzoesowego i odpowiedniego alkoholu. Produkty zarówno kosmetyczne, jak i farmaceutyczne z zawartością parabenów mogą co



Foto - DREAMstime

prawda wywoływać alergię kontaktową, jednak zdarza się to rzadko i odznaczają się łagodnym przebiegiem, a ich pojawienie się często bywa związane z aplikacją produktu leczniczego na uszkodzoną skórę. Taka alergia na parabeny objawia się między innymi wysypką, zaczerwienieniem skóry, pokrzywką i świądem.

Zdarza się, że osoba, która zastosowała preparat z parabenami i wywołało to kontaktową reakcję alergiczną na uszkodzoną czy podrażnioną skórę, może bez problemu stosować środki z zawartością parabenów na skórę zdrową, a zjawisko to określane jest jako 'paradoks parabenowy' (skóra uszkodzona w przypadku zastosowania leczniczego jest wrażliwsza od zdrowej przy zastosowaniu preparatu jako kosmetyku).

W rzadkich przypadkach bywa tak, że reakcja alergiczna skóry na parabeny może prowadzić do atopowego zapalenia skóry. Długotrwałe i intensywne stosowanie na skórę preparatów zawierających paraben metylu może prowadzić do kumulowania się tego związku w warstwie rogowej skóry, a poddany w takiej formie ekspozycji na działanie promieni słonecznych może wywołać zmiany skórne w postaci przebarwień. Parabeny mogą też wykazywać działanie drażniące na oczy, prowadząc do zapalenia spojówek

Z kolei alergię pokarmową spowodowaną obecnością parabenów jako środków konserwujących w produktach spożywczych należą do rzadkości. Po podaniu doustnym parabeny (jako składnik preparatów farmaceutycznych lub żywności) szybko i prawie całkowicie wchłaniają się z przewodu pokarmowego. W wątrobie i w nerkach ulegają

hydrolizie do kwasu 4-hydroksybenzoesowego, który jest ich głównym metabolitem, i odpowiedniego alkoholu. Hydroliza następuje pod wpływem enzymów z grupy esteraz. Parabeny nie ulegają biokumulacji w organizmie, dlatego nie są one dla niego toksyczne.

Wieloletnie badania dotyczące problemu nadwagi u małych dzieci skierowane były także na określenie wpływu parabenów na organizm kobiet w ciąży. Stosowanie przez kobiety w ciąży balsamów, kremów, mleczek, które długo pozostają na skórze, może być szkodliwe dla płodu w związku z zawartością parabenów metylu, propylu i butylu.

Początkowo naukowcy odkryli związek między obecnością parabenów butylu w moczu kobiet a nadwagą ich potomstwa, zwłaszcza dziewczynek, do momentu ich ósmych urodzin. Podwyższone stężenia parabenów w moczu matek rzeczywiście wiązały się z użyciem kosmetyków zawierających parabeny. Bardziej szczegółowych informacji na ten temat dostarczyły testy wykonane na myszach. Żeńskie potomstwo zwierząt, które wchłonęły te substancje przez skórę, więcej jadło i przybierało na wadze. Kolejne badania pozwoliły stwierdzić, że u młodych myszy wystąpiła mniejsza produkcja proopiomelanokortyny – substancji regulującej uczucie sytości. Na podstawie analizy genetycznej ustalono, że jest to wynikiem zmiany aktywności genu proopiomelanokortyny.

Parabeny wprowadzone przez skórę w czasie ciąży wywołują epigenetyczne modyfikacje u potomstwa, które na stałe zaburzają regulację naturalnego uczucia sytości

i powodują wzmożone uczucie głodu. Zatem bezpieczniejsze dla kobiet w ciąży oraz karmiących jest stosowanie kosmetyków do pielęgnacji ciała pozbawionych parabenów (*paraben free*).

Parabeny stanowiły też przedmiot wielu badań w kontekście ich potencjalnego działania rakotwórczego. Dotychczas pojawiło się wiele doniesień w mediach oraz w pracach badawczych o jakoby rakotwórczym działaniu parabenów, które później były dementowane. Między innymi, około 20 lat temu w mediach pojawiły się informacje, nie poparte jednak solidnymi badaniami naukowymi, iż dezodoranty/antyperspiranty zawierające parabeny wywołują u kobiet nowotwory piersi. Zależność taka została wskazana w badaniach np. dotyczących wystąpienia potencjalnych nowotworów piersi u kobiet stosujących dezodoranty zawierające paraben propylu i paraben butylu. Ustalono, że u każdej pacjentki z pierwotnym rakiem piersi, która przeszła mastektomię, dało się zidentyfikować jeden lub więcej związków z tej grupy. Co więcej, związki te były obecne w postaci estrowej, co jednoznacznie sugeruje, że do organizmu dostały się przez skórę, a nie drogą układu pokarmowego, gdyż wówczas estry uległyby dalszym przemianom w wątrobie. Im większa jest rozpuszczalność parabenu w tłuszczach, tym większa następuje jego penetracja przez naskórek.

Badania przeprowadzone w 2002 roku z udziałem 813 kobiet chorych na raka piersi i 793 osoby stanowiące grupę kontrolną, nie wykazały jednak związku pomiędzy stosowaniem antyperspirantów i dezodorantów a zwiększonym ryzykiem zachorowania na raka piersi. Związku tego nie wykazały również badania z 2006 roku przeprowadzone u 54 pacjentek z rakiem piersi. Wzrost niektórych guzów jest pobudzany przez estrogeny, których działanie jest imitowane przez parabeny, dlatego zaistniało przypuszczenie, że mogą one mieć działanie rakotwórcze. Instytucje takie jak *National Cancer Institute* czy *Scientific Committee on Consumer Safety* zaznaczają jednak, że potrzebne są dalsze badania w tym zakresie. Obecnie dezodoranty i antyperspiranty nie mają w swoim składzie parabenów lub są one bardzo rzadko stosowane.

Warto jednak wskazać potencjalnie niekorzystne działanie parabenów na skórę. Komórki tkanki łącznej w skórze właściwej to fibroblasty, które odpowiadają za wytwarzanie kolagenu, elastyny, włókien istoty międzykomórkowej, kwasu hialuronowego czy proteoglikanów – wszystkie te produkty mają bardzo istotne znaczenie dla prawidłowej budowy i funkcjonowania skóry.

Funkcje replikacyjne, produkcyjne i metaboliczne tych komórek mogą być łatwo zakłócone przez różne czynniki, dlatego producenci kosmetyków muszą mieć to na uwadze. W testach biologicznych wysokie dawki parabenów indukowały obumieranie komórek (apoptozę) w keratynocytach i fibroblastach skóry. Jednak dawki odpowiednie do tych, które zawarte są w kosmetykach, takiego efektu nie wywoływały.

Wielokierunkowe badania parabenów wykazały, że im dłuższy jest łańcuch alkilowy w cząsteczce danego para-

benu, tym bardziej prawdopodobne staje się jego negatywne działanie. Wprawdzie zastosowanie w testach wysokich stężeń parabenów wywołuje efekt cytotoksyczny, ale w praktyce stężenia takie nie występują w formułach kosmetycznych czy farmaceutycznych. Nie ma więc obecnie dowodów na to, że parabeny zawarte w kosmetykach i innych produktach zwiększają ryzyko wystąpienia nowotworów.

Parabeny wykazują jednak zdolność wiązania się z receptorami estrogenowymi i są ich agonistami, czyli posiadają pewną aktywność estrogenową. W związku z tym istnieją przypuszczenia, że mogą one niekorzystnie wpływać na gospodarkę hormonalną (w konsekwencji wywoływać np. zmiany w obrębie macicy, mieć pośredni związek z rozwojem raka piersi czy nieprawidłowym rozwojem męskiego układu rozrodczego w okresie płodowym). Jednak dawka parabenów dostarczana z kosmetykami jest bardzo niska – od 1 000 do 1 000 000 razy mniejsza od zawartości naturalnego estrogenu (17 β - estradiolu), więc ryzyko negatywnych zmian w funkcjonowaniu ludzkiego organizmu pod wpływem tych związków jest nieistotne.

Podsumowanie

Parabeny wykazują szerokie spektrum działania przeciwdrobnoustrojowego, odznaczają się znaczną stabilnością chemiczną (w szerokim zakresie pH i temperatury) i zasadniczo uważane są za nietoksyczne, dzięki czemu mają cechy idealnego konserwantu. Parabeny zastosowane w recepturach kosmetycznych czy farmaceutycznych zgodnie z określonymi przepisami normami i we właściwych stężeniach nie wykazują działania toksycznego, kancerogennego, genotoksycznego ani teratogennego, choć zdarzają się przypadki szczególnej wrażliwości na te związki. Parabeny stosowane są w postaci odpowiednio skomponowanych mieszanin, także z innego typu konserwantami, co wzmacnia ich działanie konserwujące w produktach spożywczych, kosmetycznych i farmaceutycznych. Jeśli jednak nie jest się przekonany do nieszkodliwości stosowania produktów kosmetycznych zawierających parabeny jako środki konserwujące, zawsze można sięgnąć po kosmetyki od nich wolne (*paraben free*).

Zadania

Zadanie 1.

Paraben etylu można otrzymać w wyniku reakcji estryfikacji kwasu 4-hydroksybenzoowego z etanolem w obecności katalitycznych ilości kwasu siarkowego. Zapisz równanie tej reakcji i oblicz jaka ilość tego estru powstanie, gdy użyje się 25 g kwasu i proporcjonalną ilość alkoholu określoną w cm^3 ($d = 0,78 \text{ g/cm}^3$). Reakcja taka zachodzi z 85% wydajnością. Wynik podaj z dokładnością do pierwszego miejsca po przecinku.

($M_{\text{kwasu}} = 138 \text{ g/mol}$, $M_{\text{estru}} = 166 \text{ g/mol}$).

Odpowiedź: W opisanych warunkach powstanie 25,6 g paraben etylu (4-hydroksybenzoetanu etylu).

Zadanie 2.

Do reakcji użyto 25 cm³ ($d = 0,81\text{g/cm}^3$) butan-1-olu oraz stechiometryczną ilość kwasu 4-hydroksybenzoesowego (1:1, mol/mol) i otrzymano 70 g parabenu but-1-ylu. Oblicz wydajność tego procesu. Wyniki podać z dokładnością do pierwszego miejsca po przecinku. ($M_{\text{kwasu}} = 138\text{ g/mol}$, $M_{\text{estru}} = 194\text{ g/mol}$).

Odpowiedź: 30,8 g butan-1-olu, wydajność reakcji = 86,7%.

Zadanie 3.

Oblicz, ile gramów kwasu 4-hydroksybenzoesowego oraz cm³ alkoholu benzylowego należy użyć, aby otrzymać 50 g 4-hydroksybenzoesanu benzylu (przy założeniu 100% wydajności reakcji). Zapisz równanie reakcji. Wynik podaj z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku. ($M_{\text{estru}} = 228,2\text{ g/mol}$, $d_{\text{alkoholu}} = 1,04\text{ g/cm}^3$, $M_{\text{alkoholu}} = 108\text{ g/mol}$).

Odpowiedź: Należy użyć 30,2 g kwasu 4-hydroksybenzoesowego i 22,8 cm³ (23,7 g) alkoholu benzylowego.

Zadanie 4.

Zaproponuj ciąg przemian umożliwiający otrzymanie kwasu 4-hydroksybenzoesowego, gdy początkowymi substratami są węglík wapnia i odpowiednie dobrane odczynniki nieorganiczne i organiczne.

Odpowiedź: węglík wapnia $\text{CaC}_2 \rightarrow$ trimeryzacja acetyleny $3\text{HC}\equiv\text{CH} \rightarrow$ benzen $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$ fenol (dwa etapy) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH} \rightarrow$ 4-metylofenol (*p*-krezol) $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3 \rightarrow$ kwas 4-hydroksybenzoesowy $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$.

Zadanie 5.

Rozpuszczalność 4-hydroksybenzoesanu metylu w temperaturze 20°C wynosi 1,88 g/L. Oblicz stężenie procentowe takiego roztworu.

Odpowiedź: 0,2%

Zadanie 6.

Zobrazuj na wykresie zależność pomiędzy temperaturą topnienia poszczególnych 4-hydroksybenzoesanów alkilu a długością łańcucha alkilowego. (na podstawie danych zamieszczonych w poniższej Tabeli 2) i sformułuj odpowiedni wniosek.

Tabela 2. Temperatury topnienia poszczególnych parabenów

Paraben	Temperatura topnienia (°C)
4-hydroksybenzoesan metylu	125 – 128
4-hydroksybenzoesan etylu	116 – 118
4-hydroksybenzoesan propylu	95 – 98
4-hydroksybenzoesan butylu	67 – 72
4-hydroksybenzoesan izobutylu	70 – 74

Zadanie 7.

Temperatura wrzenia łańcuchowych (nierozgałęzionych) alkoholi potrzebnych do otrzymywania poszczególnych parabenów zmienia się następująco: metanol 65°C, etanol 78°C, propan-1-ol 97°C, butan-1-ol 118°C, pentan-1-ol 137°C, heksan-1-ol 157°C, heptan-1-ol 176°C, oktan-1-ol 194°C, nonan-1-ol 215°C i dekan-1-ol 230°C. Narysuj wykres obrazujący zależność temperatury wrzenia od długości łańcucha alkilowego alkoholi.

Następnie uzupełnij zdanie:

Im (dłuższy/krótszy) łańcuch alifatyczny, tym dany alkohol odznacza się (wyższą/niższą) temperaturą wrzenia.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Literatura:

- [1] N.J. Russell G.W. Gould (red.), Food Preservatives. wyd. 2, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003, 72.
- [2] R. Golden, J. Gandy, G. Vollmer, A review of the endocrine activity of parabens and implications for potential risks to human health, Crit. Rev. Toxicol. 2005, 35, 5, 435–458.
- [3] F.A. Andersen, Final Amended Report on the Safety Assessment of Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Isopropylparaben, Butylparaben, Isobutylparaben, and Benzylparaben as used in Cosmetic Products, International Journal of Toxicology, 2008, 27 (Suppl. 4), 1–82.
- [4] D. Andrys, Sztuczne i naturalne konserwanty kosmetyczne, https://biotechnologia.pl/kosmetologia/sztuczne-i-naturalne-konserwanty-kosmetyczne,12762.
- [5] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady Europy nr 1223/2009 z dn. 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych, "eur-lex.europa.eu"; https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R1223&from=PL.
- [6] methylparaben KARTA CHARAKTERYSTYKI zgodnie z Rozporządzeniem WE 1907/2006, Merck Milipore, https://www.merckmillipore.com/PL/pl/product/Methyl-4-hydroxybenzoate,MDA_CHEM-106757.
- [7] Ethylparaben KARTA CHARAKTERYSTYKI zgodnie z Rozporządzeniem WE 1907/2006, Merck Milipore, https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=PL&language=pl&productNumber=PHR10111&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Ffial%2Fp10111%3Fflang%3Dpl
- [8] Propylparaben KARTA CHARAKTERYSTYKI zgodnie z Rozporządzeniem WE 1907/2006, Merck Milipore.
- [9] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych, (Dz. Urz. UE L 342 z 22.12.2009), s. 107, 316
- [10] Butylparaben. KARTA CHARAKTERYSTYKI zgodnie z Rozporządzeniem WE 1907/2006, https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=PL&language=pl&productNumber=PHR1022&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Ffial%2Fp1022%3Fflang%3Dpl
- [11] Benzyl-4-hydroxybenzoate (benzyl paraben). Sigma-Aldrich, karta charakterystyki, https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=PL&language=pl&productNumber=380709&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F380709%3Fflang%3Dpl
- [12] J. Marwicka, K. Niemyska, M. Wieczorek Parabeny jako substancje konserwujące stosowane w preparatach kosmetycznych oraz ich wpływ na apoptozę fibroblastów skóry człowieka Kosmetologia Estetyczna, 2017, 6, vol. 6, 561-568.
- [13] H. Bojarowicz, M. Wnuk, A. Buciuński: Efektywność i bezpieczeństwo stosowania parabenów, Problemy Higieny i Epidemiologii, 2012, 93, 647-653.
- [14] B. Leppert, S. Strunz, B. Seiwert, L. Schlittenbauer, R. Schlichting, C. Pfeiffer, S. Röder, M. Bauer, M. Borte, G.I. Stangl, T. Schöneberg, A. Schulz, I. Karkossa, U.E. Rolle-Kampczyk, L. Thürmann, M. von Bergen, B.I. Escher, K.M. Junge, T. Reemtsma, I. Lehmann, T. Polte, Maternal paraben exposure triggers childhood overweight development. NATU-RE COMMUNICATIONS, 2020, 11, 561, 1-12.
- [15] F. Fujita, T. Moriyama, T. Higashi, A. Shima, M. Tominaga. Methyl p-hydroxybenzoate causes pain sensation through activation of TRPA1 channels. Br J Pharmacol 2007, 151, 134-141.
- [16] C. Charnock, T. Finsrud, Combining esters of para-hydroxybenzoic acid (parabens) to achieve increased antimicrobial activity. J Clin Pharm Ther 2007, 32: 567-572.
- [17] Scientific Committee on Consumer Safety. Opinion on Parabens. COLIPA P82. SCCS/1348/10. European Commission Health and Consumers. SCCS 2011.
- [18] I.F. Nes, T. Eklund: The effect of parabens on DNA, RNA and protein synthesis in *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*, J. Appl. Bacteriol., 1983, 54, 237-242.
- [19] X. Liao, G.S.V. Raghavan, V.A. Yaylayan: A novel way to prepare n-butylparaben under-microwave irradiation, Tetrahedron Lett., 2002, 43, 45-48.
- [20] Harvey PW, Darbre P. Endocrine disruptors and human health: could oestrogenic chemicals in body care cosmetics adversely affect breast cancer incidence in women? A review of evidence and call for further research. J Appl Toxicol 2004, 24: 167-176.

Włosy – nie tylko do czesania

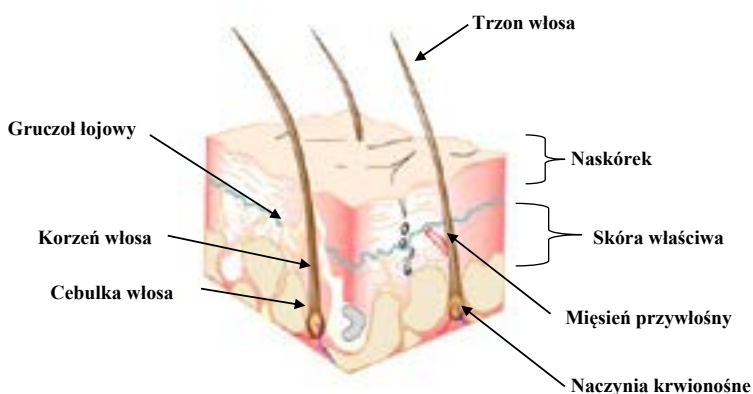
Zdrowe, piękne i lśniące włosy stanowią bez wątpienia wielki atut oraz nierzadko są powodem do dumy. Obecnie porady dotyczące ich pielęgnacji można znaleźć prawie wszędzie – w czasopismach, książkach, Internecie. Jednak czy włosy stanowią jedynie obiekt do podziwiania? Czy z naszych włosów da się uzyskać jakieś interesujące informacje?

Marta Gawęł, Justyna Piechocka

Analiza włosów w ostatnich latach zyskała znacząco na popularności, szczególnie w toksykologii. Stosowana jest również w medycynie sądowej, medycynie klinicznej, kontroli antydopingowej czy podczas leczenia uzależnień od alkoholu i narkotyków [1].

1. Budowa, właściwości i funkcje włosa

Włosy to zrogowaciałe wytwory naskórka, charakterystyczne dla ssaków, które pokrywają niemal całą powierzchnię ich skóry. Jedynie niewielkie partie ciała zostają nieowłosione – przykładem mogą być dłonie lub stopy człowieka.



Rysunek 1. Schemat budowy włosa.

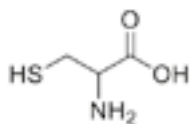
Z biologicznego punktu widzenia włos dzieli się na dwie zasadnicze części – korzeń, który znajduje się pod powierzchnią skóry oraz trzon (łodygę), czyli część, która wyrasta ponad skórę głowy. Łodygę włosa natomiast budują trzy powłoki, a mianowicie warstwa zewnętrzna (osłonka), warstwa wewnętrzna (korowa) oraz warstwa rdzenna [2]. Korzeń włosa jest połączony z mięśniem przywłosnym, nad którym znajdują się gruczoły łojowe. Ich wydzielina (sebum) wyprowadzana jest na powierzchnię skóry głowy oraz włosy poprzez mieszek włosowy [2]. Schemat budowy włosa przedstawiono na Rysunku 1.

Wzrost włosa zachodzi w trzech cyklach, które powtarzają się wielokrotnie w ciągu życia osobnika. Są nimi [2]:

- anagen – faza pierwsza, trwa od 4 do 6 lat,
- katagen – faza druga, trwa od kilku tygodni do kilku miesięcy, wzrost włosa zatrzymuje się i cebulka stopniowo obumiera,
- telogen – faza trzecia, trwa od 2 do 3 tygodni, cebulka obumiera całkowicie i włos wypada.

Długość poszczególnych faz wzrostu włosa może być jednak różna w zależności od miejsca jego wzrostu. Na szybkość wzrostu włosa mają również wpływ czynniki, takie jak wiek, temperatura środowiska, a nawet rodzaj/jakość spożywanego pokarmu.

Spoglądając na włos okiem chemika należy scharakteryzować substancje, które się na niego składają. Włos w przeważającej części zbudowany jest z białka (65-95%) – konkretnie z keratyny wytwarzanej przez keratynocyty (komórki występujące w naskórku oraz mieszk włosy-



Rysunek 2. Wzór strukturalny cząsteczki cysteiny

wym). W skład keratyny wchodzi natomiast aminokwasy siarkowe – głównie cysteina. Strukturę cząsteczki cysteiny przedstawiono na Rysunku 2.

To właśnie dzięki keratynie włosy są wytrzymałe i odporne na niekorzystne działanie wielu czynników mechanicznych (szarpanie, intensywne czesanie i mycie, związanie). Wskazując keratynę jako białko budulcowe włosa należy także przyjrzeć się wiązaniom chemicznym występującym w jej obrębie oraz między sąsiednimi łańcuchami.

Wspomniane wiązania chemiczne warunkują właściwości jakie posiadają włosy. W strukturze włosa można wyróżnić wiązania peptydowe, wiązania wodorowe, wiązania jonowe oraz wiązania disiarczkowe [3]. Te ostatnie powstają pomiędzy grupami tiolowymi (-SH), które w swojej strukturze zawiera cysteina.

Wiązania disiarczkowe, a dokładnie ich ilość oraz wzajemne ułożenie decydują o tym, czy nasze włosy są kręcone, falowane czy też może zupełnie proste [3]. Pogładowy schemat przedstawiający rodzaje wiązań występujących w strukturze włosa przedstawiono na Rysunku 3.

Kolejnymi istotnymi składnikami budulcowymi włosów są tłuszcze (1-9%), woda (3-5%), a także pigmenty – melanina [4]. Wyróżnia się dwa rodzaje melaniny, a mianowicie eumelaninę oraz feomelaninę. Ich zawartość determinuje kolor włosów – feomelanina odpowiada za odcień włosów, natomiast eumelanina za ich ton [3]. Im ciemniejszy kolor włosów, tym więcej zawierają one eumelaniny [5].

Poza substancjami budulcowymi włosów, zaliczanych do związków organicznych, w ich skład wchodzi także liczne związki nieorganiczne, w tym związki pierwiastków chemicznych, takich jak azot, wapń, magnez, żelazo, miedź, mangan i cynk [6].

Włosy jako wytwory naskórka pełnią w głównej mierze funkcje ochronne. Zatrzymują różne pyły z powietrza (włosy w nosie, uszach, rzęsy), chronią oczy przed sphywającym potem (brwi), a także przed promieniowaniem UV (włosy głowy). Odpowiadają także za termoregulację oraz

zapobiegają otarciom. Poza funkcjami ochronnymi włosy mają także dużą wartość diagnostyczną, co znajduje zastosowanie między innymi w badaniach klinicznych.

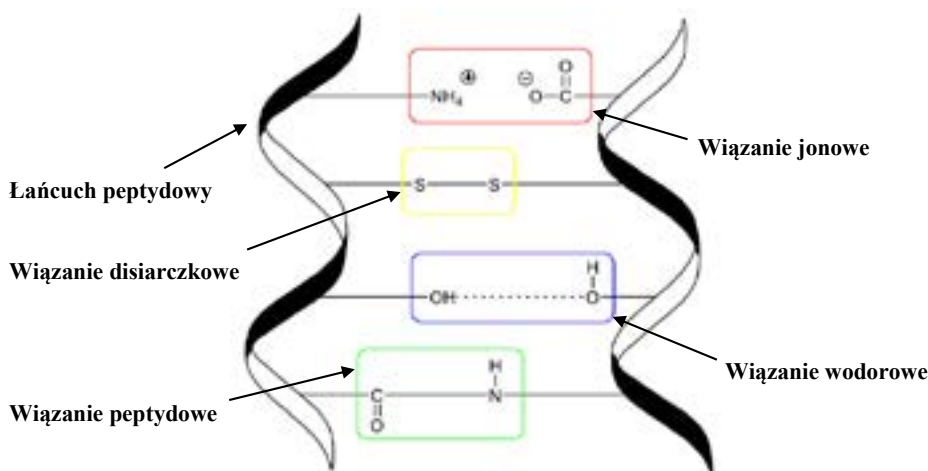
2. Wykorzystanie włosów jako matrycy do badań klinicznych

Myśląc o badaniach klinicznych i próbkach, które do takich badań się pobiera, z pewnością najpierw rozważa się możliwość wykorzystania powszechnie znanych płynów biologicznych, a mianowicie krwi (osocze, surowica) czy moczu. Jednak w ostatnich latach coraz większą uwagę przykładają się do możliwości pozyskiwania informacji o stanie zdrowia człowieka na drodze analizy mniej konwencjonalnych próbek biologicznych. Zalicza się do nich między innymi łzy, płyn mózgowo - rdzeniowy, ślinę, ale także włosy.

Niekonwencjonalność wymienionych matryc wynika z faktu, że nie są one pierwszym, oczywistym wyborem podczas prowadzenia badań rutynowych. Niemniej nie należy marginalizować ich potencjału, gdyż wyniki ich analizy w wielu przypadkach okazują się równie cennym źródłem informacji nt. obiektu badań - pacjenta. Najlepszym przykładem tego, jak szerokie zastosowanie może mieć analiza włosów są substancje, które można w nich oznaczać. Są to między innymi:

- Narkotyki: kokaina, amfetamina, metamfetamina, kannabinoidy,
- Nikotyna,
- Etanol,
- Leki: ketamina, diazepam,
- Pierwiastki śladowe: rtęć, arsen etc.

Przewagą włosów jako próbek do badań, nad rutynowo wykorzystywanymi płynami (krew czy mocz), jest stabilność (niezmienność) ich składu w dłuższym interwale czasowym. Dzięki temu istnieje możliwość określenia, z pewnym przybliżeniem, kiedy dokładnie dany ksenobiotyk (lek, narkotyk) został wprowadzony do organizmu, oraz jak długo i w jakiej dawce był zażywany. Jest to tzw. analiza retrospektywna włosów [5]. Ponadto samo



Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie rodzajów wiązań chemicznych występujących w strukturze włosa.

pobranie materiału do badań jest bezbolesne, nieinwazyjne i nie sprawia pacjentowi dyskomfortu [1]. Włosy to także rodzaj próbki, którą można analizować pośmiertnie – nie ulegają one rozkładowi w przeciwieństwie do tkanek.

Rozważając analizę chemiczną włosa, należy jednak zadać sobie pytanie, czy skład chemiczny włosa oraz jego struktura mogą ulegać zmianie? Jeżeli tak, to w jakich warunkach? Pod wpływem agresywnych zabiegów, takich jak prostowanie, suszenie, farbowanie czy rozjaśnianie może dojść do zmian w budowie chemicznej włosa.

Weźmy pod uwagę, np. zabieg rozjaśniania. Podczas jego wykonywania zniszczone zostają wiązania disiarczkowe, ponieważ środki używane w tego rodzaju zabiegach zawierają substancje o właściwościach utleniających (woda utleniona, amoniak), które powodują utlenienie cysteiny do kwasu cysteinowego. Ponadto rozjaśnianie doprowadza też do zniszczenia pigmentu włosów, a co za tym idzie do uszkodzenia bariery chroniącej włosy przed szkodliwym promieniowaniem UV.

Analiza włosów jest cennym źródłem informacji o jakości oraz ilości spożywanego pokarmu. Przykładem jest tutaj analiza izotopowa, w której to bada się stosunek izotopów ciężkich do lekkich i na jego podstawie można monitorować nawet niewielkie zmiany w żywieniu oraz wykryć niedożywienie, jako np. potencjalny powód śmierci danej osoby [5]. Również standardowa analiza pierwiastkowa pozwala, poprzez badanie zawartości poszczególnych składników, dopasować odpowiednią, optymalną i zdrową dietę w celu polepszenia kondycji i zdrowia organizmu [5].

Analiza pierwiastkowa, a w szczególności badanie zawartości pierwiastków ciężkich jest wykorzystywane w wykrywaniu chorób. Potwierdzono między innymi niedobór żelaza u pacjentów cierpiących na chorobę Parkinsona, a podwyższony poziom takich pierwiastków jak glin, chrom, molibden, kadm, kobalt, czy nikiel wykryto u dzieci z autyzmem. Podwyższoną ilość antymonu powiązano z kolei z rozwojem nowotworów.

Niejednokrotnie badania włosów wykonuje się w przypadku pacjentów szpitali psychiatrycznych, od których trudno uzyskać jest wiarygodne informacje co do zażywanych substancji. Badania te często przeprowadza się przed przyjęciem osoby do szpitala, aby potwierdzić czy dane objawy wywołane są przyjmowaniem, np. preparatów psychotropowych czy rozwojem choroby psychicznej [5].

W badaniach zdrowia publicznego analiza włosów pozwala ocenić narażenie osób niepalących, przebywających w towarzystwie palaczy na tzw. „biernie palenie”. Oznaczenie nikotyny we włosach jest więc wykorzystywane w celu określenia stopnia narażenia pacjenta na zawarte w dymie tytoniowym szkodliwe substancje, w tym formaldehyd, cyjanowodor czy aceton, przyczyniające się do rozwoju schorzeń takich jak rak płuc, nadciśnienie, choroba niedokrwienna serca [5].

Włosy to także materiał do badań mających na celu ocenę skażenia środowiska i związanego z tym narażenia pracowników w miejscu pracy, np. na pestycydy [5]. Ponadto analizę włosów wykorzystuje się w monitorowaniu leczenia osób uzależnionych zarówno od substancji narkotycznych jak i alkoholu. W takim przypadku bada się poszczególne segmenty włosa i analizuje zawartość ksenobiotyków w każdym z nich. Jeżeli stwierdza się zmniejszenie zawartości szkodliwych substancji w coraz to nowszych segmentach włosów, można potwierdzić, że pacjent pomyślnie przebywa leczenie [1].

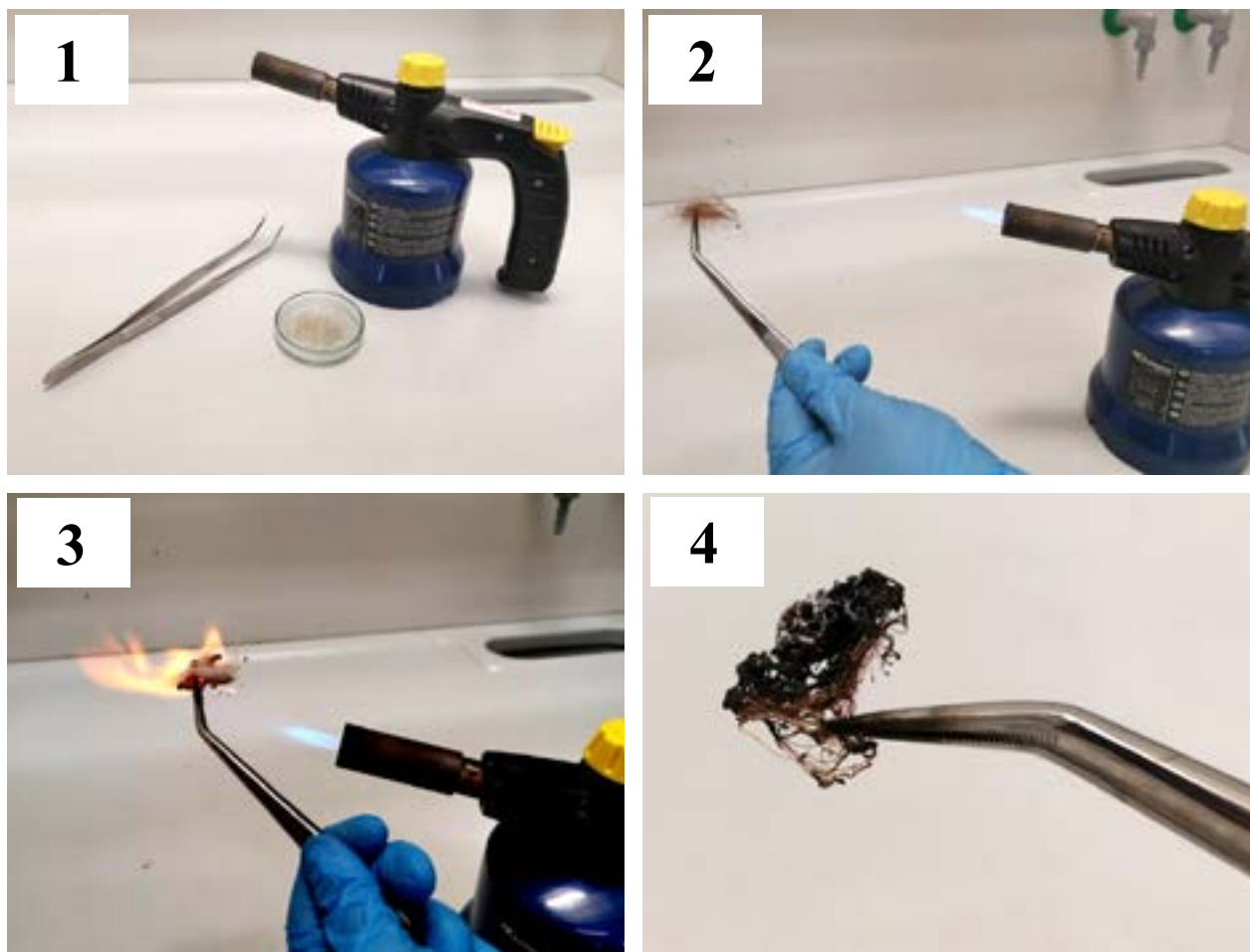
Analiza włosów jest także powszechnie stosowana w procesach karnych. Pozwala na określenie czy przestępca podczas popełniania zbrodni/czynu zabronionego był pod wpływem działania substancji odurzających. Niejednokrotnie włosy analizuje się w przypadku podejrzenia prowadzenia pojazdu pod wpływem narkotyków. Również w przypadku domniemania śmierci poprzez przedawkowanie substancji psychotropowych można posłużyć się badaniem włosów, aby taką hipotezę jednoznacznie potwierdzić lub ją wykluczyć.

Analiza włosów znalazła też zastosowanie w przypadku podejrzenia podania popularnej „tabletki gwałtu”. W tych przypadkach ofiary tracą bowiem świadomość i nie mogą jednoznacznie potwierdzić zażycia tej substancji [1], a sam fakt jej zażycia jest często odkrywany i zgłaszany organom ścigania z opóźnieniem, co wyklucza możliwość oznaczenia jego składników czy metabolitów w moczu czy krwi ofiary.

Nie ulega zatem wątpliwości, że wykorzystanie włosów do celów diagnostycznych pod wieloma względami stanowi przydatne narzędzie diagnostyczne. Niemniej jednak należy pamiętać, że istnieją również pewne ograniczenia związane z ich wykorzystaniem w analizie klinicznej. Kilka przykładów zalet oraz ograniczeń wykorzystania włosów w analizie klinicznej zebrano w Tabeli 1.

Tabela 1. Zalety oraz ograniczenia wykorzystania włosów w analizie klinicznej.

Zalety	Ograniczenia
<ul style="list-style-type: none"> ● Możliwość oznaczenia substancji spożytych kilka lat wcześniej ● Oznaczane substancje są bardziej stabilne niż np. w płynach biologicznych, takich jak mocz i krew ● Możliwość wielokrotnego pozyskania świeżych próbek ● Możliwość analizy pośmiertnej ● Mało inwazyjne sposoby pobrania próbki do analizy 	<ul style="list-style-type: none"> ● Możliwość zanieczyszczenia próbek przez substancje pochodzące z zewnątrz, np. pyły, kurz, składniki zawarte w kosmetykach do pielęgnacji włosów. ● Możliwość zafałszowania wyników np. poprzez przeprowadzenie zabiegów na włosach ● Różnice w składzie włosa w zależności od wieku, płci, pochodzenia ● Brak możliwości wykrycia ksenobiotyku, który był zażyty w niedalekiej przeszłości



Rysunek 4. Schemat wykonania ćwiczenia: 1) potrzebne przyrządy, 2) skierowanie płomienia palnika na włosy, 3) spalanie włosów, 4) pukiel włosów po spalaniu.

3. Część eksperymentalna

Podczas wykonania ćwiczenia należy zachować szczególną ostrożność. W szczególności nie należy przeprowadzać go w pobliżu przedmiotów oraz substancji łatwopalnych.

Potrzebne będą:

- Palnik gazowy,
- Szkiełko zegarkowe / szalka Petriego,
- Pukiel włosów,
- Pęseta,
- Wzorzec – próbka siarki (opcjonalnie).

Wykonanie ćwiczenia: Pukiel włosów umieścić na szalce Petriego/szkiełku zegarkowym. Płomień palnika skierować na próbkę włosów. Spalić włosy w płomieniu palnika. Schemat wykonania ćwiczenia przedstawiono na Rysunku 4.

Obserwacje: Podczas spalania włosów należy skupić się na wydzielającym się zapachu i spróbować go opisać (opcjonalnie porównać go z zapachem spalanej siarki). Opisać wygląd próbki po spalaniu.

Wnioski: Włos to próbka biologiczna, która w przeważającej części zbudowana jest ze związków organicznych. W wyniku spalania próbki ulega ona zwęgleniu – czego efektem jest widoczny czarny kolor próbki po spalaniu. Charakterystyczny zapach wydzielający się podczas spalania włosów można utożsamić z zapachem spalanych związków siarki, w tym cysteiny, która jest jednym z aminokwasów siarkowych wchodzących w skład białek.

Marta Gaweł, dr Justyna Piechocka*

Katedra Chemii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki

*justyna.piechocka@chemia.uni.lodz.pl

Literatura:

- [1] J. Barbosa, J. Faria, F. Carvalho, M. Pedro, O. Queirós, R. Moreira, R. J. Dinis-Oliveira, Hair as an alternative matrix in bioanalysis, *Bioanalysis*. 5 (2013) 895–914.
- [2] Adam Bochenek, Michał Reicher, *Anatomia Człowieka*, tom V, PZWL, Warszawa 1998, s.349,350,352.
- [3] K. Makuch, K. Opasińska, Wpływ wybranych surowców kosmetycznych na właściwości kosmetyków stosowanych w kondycjonowaniu włosów, *Wyższa Szkoła Inżynierii i Zdrowia w Warszawie*, Warszawa 2016, s.72-77.
- [4] I.M. Kempson, E. Lombi, Hair analysis as a biomonitor for toxicology, disease and health status, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3915–3940.
- [5] I. Łuczak-Zielkiewicz, M. M. Szutowski, Wartość diagnostyczna włosów, *Biul. Wydz. Farm. WUM*. 8 (2013).
- [6] M. Dobosz, B. K. Szostko, Wpływ czynników chemicznych na strukturę i budowę włosów ludzkich, *Wiadomości Chem.* 74 (2020) 7–8.



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

67. Krajowa Olimpiada Chemiczna

Etap III

ZADANIA TEORETYCZNE

ZADANIE 1

Nieorganiczne materiały dla elektroniki

Stały tlenek pierwiastka **X** należącego do bloku *p* zmieszano z metalicznym magnezem i umieszczono w stalowym tyglu. Po zainicjowaniu reakcji poprzez ogrzanie mieszaniny dalszy, silnie egzotermiczny proces zachodził samorzutnie. Produkty schłodzone w atmosferze ochronnej (z dodatkiem wodoru) poddano rentgenowskiej analizie fazowej. Na dyfraktogramie proszkowym (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$ o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) w zakresie kątów 2θ do 45° zaobserwowano refleksy pochodzące od dwóch faz krystalicznych oraz tylko jeden bardzo słaby refleks od nieznacznej domieszki nieprzereagowanego magnezu ($<2\%$). Refleksy występowały dla kątów 2θ : (1) $24,18^\circ$, (2) $27,99^\circ$, (3) $36,61^\circ$, (4) $36,94^\circ$, (5) $40,00^\circ$, (6) $42,92^\circ$. Stwierdzono, że obie fazy są związkami magnezu. Jeden z nich (faza **A**) ma strukturę typu NaCl, zaś drugi (faza **B**) strukturę typu antyfluorytu.

Produkty reakcji umieszczono następnie w stalowym reaktorze i ogrzewano przez kilka godzin w atmosferze suchego powietrza w temperaturze 600°C . W wyniku reakcji masa preparatu wzrosła o około 21%. Otrzymany produkt zadano wodnym roztworem HCl, następnie przemyto wodą, odsączono i wysuszono. Uzyskano nanoporowaty, krystaliczny materiał **C**. Dzięki obecności porów o średnicy ok. 4 nm znajduje on zastosowanie między innymi jako materiał anodowy w akumulatorach litowo-jonowych.

Z kolei, związek **B** jest półprzewodnikiem o małej (ok. 0,7 eV) wzbronionej przerwie energetycznej i może być stosowany do budowy generatorów termoelektrycznych. W reakcji związku **B** z kwasami, prowadzonej w warunkach beztlenowych powstaje mieszanina bardzo reaktywnych produktów, z której na linii próżniowej można wyodrębnić główny gazowy produkt, związek **D**, o gęstości nieznacznie przewyższającej gęstość powietrza. Wydajniejszą metodą otrzymywania tego gazu ze związku **B** jest reakcja z bromkiem amonu, prowadzona w środowisku ciekłego amoniaku. Związek **D** zapala się w zetknięciu z powietrzem. Wykorzystuje się go do otrzymywania pierwiastka **X** o najwyższej czystości na drodze pirolizy w temperaturach powyżej 500°C .

W reakcjach prowadzonych w wysokich temperaturach (ok. 1000°C) w atmosferze ochronnej metaliczny bar reaguje z **X** tworząc związki o zróżnicowanym składzie,

strukturze i właściwościach fizycznych. Jednym z nich jest związek o wzorze sumarycznym BaX_2 i właściwościach półprzewodnikowych, który może być stosowany do konstrukcji nowoczesnych, wydajnych ogniw słonecznych. W warunkach normalnych tworzy kryształy (forma I), w których można wyróżnić aniony zbudowane z 4 równocennych atomów **X**. Pod wysokim ciśnieniem w wysokich temperaturach ulega odwracalnej przemianie polimorficznej do fazy II. Forma ta charakteryzuje się obecnością makrowarstw utworzonych przez równocenne atomy **X**. Kationy baru znajdują się pomiędzy warstwami w wierzchołkach prymitywnej heksagonalnej komórki elementarnej (układ trygonalny, $a = 4,047 \text{ \AA}$, $c = 5,330 \text{ \AA}$). Każdy z kationów ma w swoim najbliższym otoczeniu 6 atomów **X** w odległości $3,281 \text{ \AA}$.

Polecenia:

- Przypisz refleksy obserwowane na dyfraktogramie proszkowym do odpowiednich faz i wyznacz parametry komórki elementarnej kryształów związków **A** i **B**.
- Zidentyfikuj pierwiastek **X** i zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji jego tlenku z magnezem oraz reakcji zachodzącej podczas ogrzewania w atmosferze powietrza. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź stosownymi obliczeniami.
- Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji związku **B** z kwasem solnym prowadzącej do utworzenia związku **D**. Podaj wzory dwóch innych ubocznych produktów tej reakcji, niezawierających magnezu.
- Zapisz w formie cząsteczkowej równanie reakcji związku **B** z bromkiem amonu w ciekłym amoniaku prowadzącej do utworzenia związku **D**.
- Narysuj molekularną budowę elektronową oraz budowę przestrzenną anionów obecnych w strukturze BaX_2 (odmiana I). Odpowiedź uzasadnij.
- Narysuj molekularną budowę elektronową oraz budowę przestrzenną warstwowych polianionów występujących w wysokociśnieniowej odmianie BaX_2 . Odpowiedź uzasadnij.
- Narysuj komórkę elementarną kryształu BaX_2 (forma II) i oblicz długość wiązań **X**–**X** w warstwowym polianionie.
- Narysuj molekularną budowę elektronową oraz przestrzenną anionów obecnych w strukturze Ba_3X_4 , związku powstającego na drodze stapiania BaX_2 z barem. Odpowiedź uzasadnij.

ZADANIE 2

Elektrochromizm polianiliny

Związek pomiędzy potencjałem E elektrody a aktywnością (dla roztworów rozcieńczonych – stężeniem) formy utlenionej (Ox) i zredukowanej (Red) substancji elektroaktywnej opisuje równanie Nernsta:

$$E = E^0 + 2,303 \frac{RT}{zF} \log_{10} \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right),$$

gdzie Ox + ze⁻ ⇌ Red, $R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, T – temperatura, F to ładunek 1 mola elektronów (ładunek 1 elektronu równa się $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), E^0 – potencjał standardowy.

Równanie Nernsta znajduje zastosowanie w określeniu rodzaju i ilości nośników ładunku przewodzących polimerów takich jak polianilina. W polimerach przewodzących obecność układu sprzężonych wiązań podwójnych obejmującego całą cząsteczkę jest czynnikiem umożliwiającym przewodzenie prądu elektrycznego, choć nie jest warunkiem wystarczającym. Istotne jest tzw. domieszkowanie, czyli niewielki nadmiar lub niedomiar elektronów w porównaniu z układem sprzężonych wiązań podwójnych oraz możliwość swobodnego przemieszczania się ładunków elektrycznych wzdłuż łańcucha polimeru.

Polianilinę, w postaci soli, otrzymano przez dodanie 1 cm^3 aniliny do 250 cm^3 kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm^3 , a następnie kilku gramów nadsiarczanu potasu. Kilka kropli otrzymanego roztworu umieszczono na szklanej płytce pokrytej cienką warstwą przewodzącego prąd elektryczny tlenku indowo-cynowego. Na płytce powstała cienka zielona warstwa składająca się z formy A polianiliny $([(C_6H_4NH_2Cl)_2]_n)$. Płytkę osuszone i delikatnie umyło. Następnie umieszczono ją jako jedną z elektrod oraz elektrodę kalomelową $(Hg|Hg_2Cl_{2(s)}|KCl)$ w naczyniu zawierającym kwas solny o stężeniu 1 mol/dm^3 . Zaobserwowano, że barwa warstwy polianiliny zależy od różnicy potencjałów ΔE pomiędzy płytką z osadzonym polimerem a elektrodą kalomelową, służącą jako elektroda odniesienia o stałym potencjale. Między elektrodę z warstwą polianiliny i elektrodę kalomelową przykładano zmieniającą się różnicę potencjałów ΔE , a otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 1. Zaobserwowano zmiany barwy warstwy polimeru i na tej podstawie przypisano polianilinie formy A, B i C.

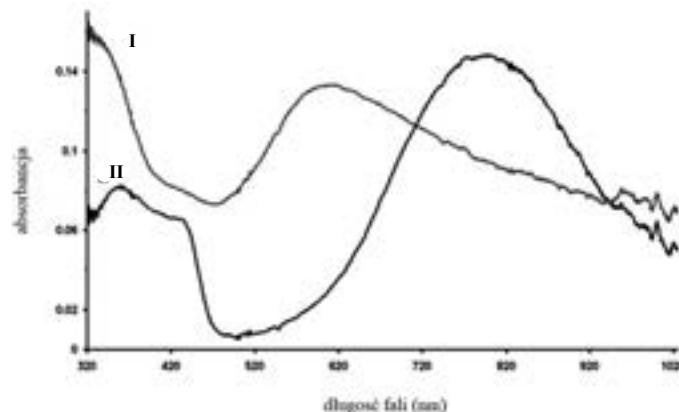
Tabela 1. Barwy form polianiliny.

różnica potencjałów ΔE pomiędzy płytką z polimerem a elektrodą kalomelową (V)	barwa	forma polianiliny
0,4	zielona	A
-0,2	żółta	B
0,8	granatowa	C

Forma A polianiliny przekształca się w formę D o barwie niebieskiej wyłącznie pod wpływem nadmiaru kilku-procentowego wodnego roztworu amoniaku. Przewodnictwo elektryczne formy A polianiliny osiąga wartości

zbliżone do przewodnictwa metali i jest znacząco większe niż form B, C i D.

Zmianę barwy pomiędzy poszczególnymi formami można obserwować za pomocą spektroskopii UV-Vis. W wyniku pomiaru otrzymuje się zależność ilości pochłoniętego światła (absorbancji) od długości fali. Na rysunku 1 przedstawiono widma UV-Vis dla dwóch form polianiliny.



Rys. 1. Widma UV-Vis formy I i II polianiliny.

Polecenia:

- Napisz sumaryczne równanie (w formie cząsteczkowej) otrzymywania formy A polianiliny, której przebieg opisano w zadaniu.
- Narysuj wzór strukturalny przewodzącej formy polianiliny A zakładając, że jest ona kationorodnikiem. Zaznacz wolne pary elektronowe.
Wskazówki: 1) w strukturze cząsteczki są dwie nierównocenne pozycje jąder atomów azotu, 2) forma A jest izomerem konstytucyjnym o najmniejszej zawadzie sterycznej.
- Narysuj wzór strukturalny formy B polianiliny, $([C_6H_4NH_2Cl_4]_n)$.
- Narysuj wzór strukturalny formy C polianiliny wiedząc, że do jej otrzymania z formy B potrzebne jest przeniesienie $4n$ elektronów.
- Narysuj wzór strukturalny formy D polianiliny. Zaznacz wolne pary elektronowe.
- Przyporządkuj do widm I i II przedstawionych na rys.1 odpowiednie formy polianiliny spośród form A, B i D (światło o długości fali $\lambda = 420\text{--}470 \text{ nm}$ postrzegamy jako kolor niebieski; $\lambda = 500\text{--}530 \text{ nm}$ zielony; $\lambda = 560\text{--}600 \text{ nm}$ pomarańczowy; $620\text{--}780 \text{ nm}$ czerwony).
- Na podstawie informacji z zadania wskaż, w przypadku której spośród form B i C polianiliny oczekivalbyś wyższego przewodnictwa elektrycznego. Odpowiedź uzasadnij.
- Korzystając z podanych informacji w zadaniu wyjaśnij, dlaczego forma A polianiliny przewodzi znacznie lepiej prąd elektryczny niż pozostałe formy.
- Oblicz wartość $2,303 \frac{RT}{F}$ w temperaturze $T = 305 \text{ K}$. Wynik podaj w mV z dokładnością do 0,1 mV.
- Zapisz reakcję połówkową (w formie jonowej) utleniania formy B polianiliny do formy A.

- k. Na podstawie danych z Tabeli 2 wykonaj wykres. Zaznacz liniowy zakres zmian potencjału E , który odpowiada utlenianiu formy **B** polianiliny do formy **A**, składający się z czterech punktów. Odczytaj nachylenie. Wynik podaj w $1/mV$ z dokładnością do $0,001 mV^{-1}$.

Tabela 2. Zależność logarytmu stosunku ilości formy utlenionej do zredukowanej polianiliny od potencjału względem elektrody kalomelowej, $T = 305 K$.

$\Delta E [V]$	$\log_{10}([Ox]/[Red])$
-0,10	-1,799
0,00	-1,491
0,10	-0,985
0,15	-0,222
0,20	0,477
0,30	1,799
0,35	1,176
0,40	0,845
0,50	0,311
0,60	0,000
0,70	-0,222
0,80	-0,082
0,90	0,342

- l. Korzystając z otrzymanych wyników w pkt. k., oblicz średnią liczbę nośników ładunków (tzw. polaronów) przypadającą na jeden mer polianiliny. Wynik zaokrąglaj do części dziesiętnych. Podaj, o ile procent różni się liczba nośników ładunku otrzymana z eksperymentu od oczekiwanej na podstawie równania reakcji poławkowej.

ZADANIE 3

Choroba srebrnych liści

Chondrostereum purpureum (chrząstkoskórnik purpurowy) to gatunek grzybów należący do rodziny kielisznikowatych, odpowiedzialny za powstawanie charakterystycznych narośli (owocników) na uszkodzonych fragmentach drzew i pniakach. Wtórny objawem zakażenia jest srebrzysta barwa liści, od których pochodzi angielska nazwa choroby – silver leaf disease. Fragment syntezy seskwiterpenowego metabolitu, wyizolowanego z tego grzyba, przedstawiony jest w poniższym zadaniu.

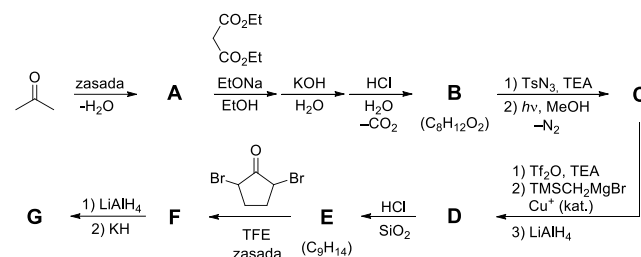
Polecenia:

Odpowiedzi na pierwsze trzy pytania (podpunkty a.–c.) pomogą Ci przewidzieć produkt jednego z etapów w tej syntezie (podpunkt d.).

- a. 2-Chlorocykloheksanon poddany działaniu zasady tworzy kwas cyklopentanokarboksylowy. Na podstawie mechanizmu tej reakcji oraz struktury związku pośredniego wyjaśnij, dlaczego w analogicznych warunkach 2-chlorocyklopentanon nie tworzy pochodnej cyklobutanu.
- b. Zaobserwowano, że 2-chlorocyklopentanon w łagodnych warunkach zasadowych reaguje z furanem w procesie o mechanizmie elektrocyklicznym (uzgodnio-

nym), za co odpowiedzialna jest pośrednia forma dipolowa, powstająca z formy bicyklicznej, typowej dla przegrupowania Faworskiego cykloalkanonów. Zaproponuj strukturę formy dipolowej rysując jej cztery struktury rezonansowe.

- c. Zakładając, że we wspomnianej powyżej reakcji furan reaguje jako dien (4π), narysuj struktury dwóch możliwych diastereoizomerów adduktów i wskaż, który z nich jest preferowany (reguła *endo*).
- d. Podaj struktury związków **A–G** w przedstawionym fragmencie syntezy metabolitu. W przypadku związków **F** i **G** wymagane jest również przedstawienie stereochemii, np. za pomocą klinów i/lub linii przerywanych.



Dodatkowo wiadomo, że:

- żaden ze związków oznaczonych symbolami **A–G** nie zawiera atomów azotu,
- związek **B** ma budowę cykliczną, a etap cyklizacji jest przykładem reakcji Claisena,
- widma ^{13}C NMR związków **B** i **E** zawierają po 5 sygnałów rezonansowych,
- w reakcji z odczynnikiem Grignarda w obecności soli miedzi (I) (drugi etap transformacji **C** → **D**) dobra grupa opuszczająca podstawiana jest nukleofilem węglowym (mechanizm addycji-eliminacji),
- związek **G** jest trójpierścieniowym nienasyconym aldehydem zawierającym w cząsteczce 14 atomów węgla,
- w syntezie **A–G** występują m.in.: dwa przegrupowania prowadzące do kontrakcji (zmniejszenia rozmiarów) pierścienia,
- Ts – grupa tosyłowa, ($p-CH_3C_6H_4SO_2-$); Tf – grupa triflowa, (CF_3SO_2-); TEA – trietyloamina (NET_3); TMS – grupa trimetylosililowa, ($(CH_3)_3Si-$); TFE – trifluoroetanol (CF_3CH_2OH , rozpuszczalnik).

ZADANIE 4

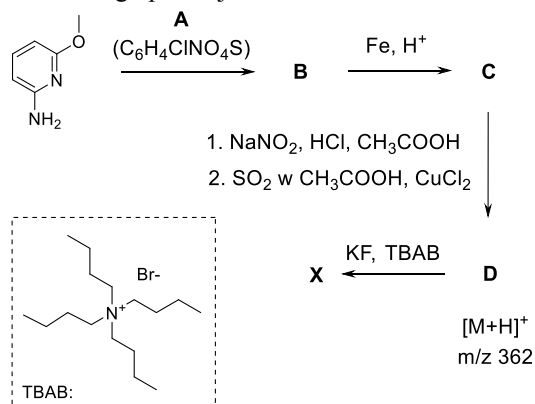
Wymiana siarkowo-fluorkowa (SuFEx) w chemii biologicznej

W 2004 zespół Barrego Sharplessa zaproponował nową reakcję bioortogonalną przydatną do tworzenia i modyfikacji związków biologicznie czynnych, tzw. Reakcję SuFEx (od ang. sulfur-fluoride exchange, czyli wymiana siarkowo-fluorkowa). Od tego czasu reakcja ta wzbudza coraz większe zainteresowanie chemików medycznych i biologicznych, szczególnie w kontekście modyfikacji dużych molekuł takich jak białka.

- I** Substratami do bioortogonalnych reakcji SuFEx są związki zawierające odpowiednią grupę funkcyjną,

w obrębie której występuje wiązanie siarka-fluor stabilne w środowisku wodnym, ale reaktywne względem różnego typu nukleofili. W reakcji między tymi związkami tworzy się wiązanie kowalencyjne, które jest biokompatybilne i stabilne w warunkach wodnych.

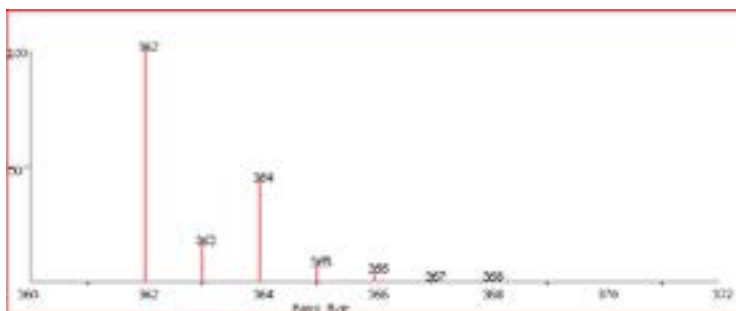
Związek X, który jest substratem do reakcji SuFEx otrzymano w kilkuetapowej syntezie według schematu przedstawionego poniżej:



Związek **X** jest analogiem znanego związku (inhibitora) hamującego aktywność białka P. Wiadomo, że inhibitor ten kompetencyjnie wiąże się w miejscu aktywnym białka P odpowiedzialnym za wiązanie cząsteczki trifosforanu guanozyny (GTP). Hipoteza grupy badaczy zakładała, że **związek X** będzie wiązał się z białkiem P w tym samym miejscu aktywnym co inhibitor, ale zamiast oddziaływać z nim wyłącznie poprzez wiązania koordynacyjne, będzie dodatkowo tworzył z białkiem wiązanie kowalencyjne, które powstanie w wyniku reakcji SuFEx i znacząco ustabilizuje kompleks białko-inhibitor. Aby zweryfikować tę hipotezę, białko P poddano przez 60 min inkubacji ze związkiem **X**, po czym próbkę poddano analizie metodą spektrometrii mas (MALDI w warunkach denaturujących). Widmo masowe analizowanej próbki wskazało dwa główne sygnały, przy m/z 24219 oraz 24545, natomiast widmo masowe czystego białka (niepoddanego reakcji z **X**) zawierało tylko jeden sygnał, o m/z 24219. Wynik eksperymentu potwierdził utworzenie stabilnego w warunkach wodnych, kowalencyjnego wiązania pomiędzy białkiem P a związkiem **X**.

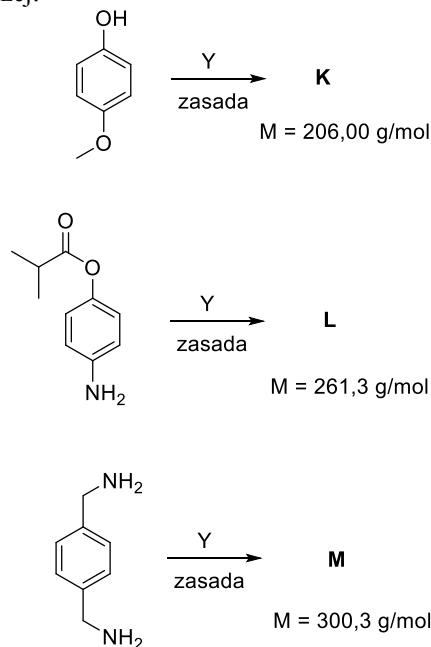
Dodatkowo wiadomo, że:

- W widmie ^1H NMR **związku A** widoczne są dwa dublety, a w widmie ^{13}C NMR 4 sygnały.
- Profil izotopowy jonu $[\text{M}+\text{H}]^+$ w widmie masowym **związku D**, uzyskanym metodą elektrorozpylania w trybie jonów dodatnich, wygląda następująco:



- W miejscu aktywnym białka P odpowiedzialnym za oddziaływanie z GTP w najbliższym sąsiedztwie grupy reaktywnej w związku **X** znajdują się następujące aminokwasy: fenylalanina, tyrozyna, alanina, glutamina, glicyna, asparaginian.
 - Postęp reakcji związku **X** z białkiem P można monitorować za pomocą ^{19}F NMR. W miarę postępu reakcji obserwujemy zanik sygnału przy $\delta_{\text{F}} = 65$ ppm (1F, singlet) a pojawienie się sygnału $\delta_{\text{F}} = -121$ ppm (1F, singlet).
- II** Substraty do reakcji SuFEx zawierające atom fluoru można też otrzymać innymi metodami. Bardzo przydatnym do tego celu odczynnikiem jest **gaz Y**, który jest 3,52-razy cięższy od powietrza (przyjmij, że średnia masa molowa powietrza wynosi 28,97 g/mol).

Przykłady reakcji gazu **Y** z pochodnymi benzenu wskazano poniżej:



Polecenia:

- Narysuj struktury związków **A-D** oraz **X**.
- Podaj aminokwas, który reaguje z związkiem **X** w kieszeni wiążącej białka. Odpowiedź uzasadnij.
- Narysuj wzór strukturalny kowalencyjnego adduktu pomiędzy związkiem **X** a białkiem P. Wzór aminokwasu zmodyfikowanego kowalencyjnie narysuj tak, aby oba wiązania peptydowe tworzone przez ten aminokwas były w pełni ukazane. Fragment C-końcowy białka oznacz jako R_C , a N-końcowy jako R_N .
- Zidentyfikuj indywidualium chemiczne o przesunięciu δ_{F} równym -121 ppm.
- Podaj wzór sumaryczny gazu **Y**.
- Narysuj struktury związków **K, L, M**.
- Pochodne zawierające grupę funkcyjną analogiczną jak w związku **X** oraz grupę funkcyjną jak w związku **K** różnią się względną reaktywnością wobec tych samych nukleofili. Które z tych pochodnych wykazują większą reaktywność? Odpowiedź uzasadnij.

ZADANIE 5 „LABORATORYJNE”

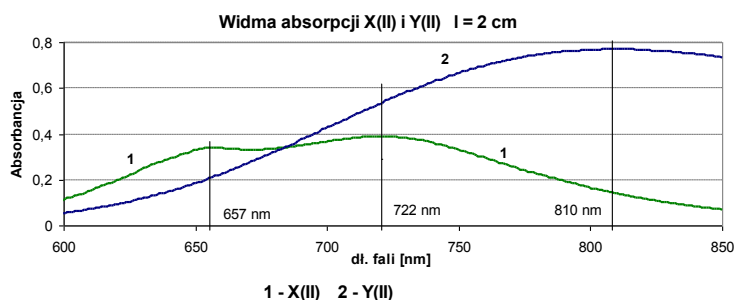
Analiza stopu lutowniczego

Lutowanie to jedna z technologii łączenia metali. Jeden ze stopów do tzw. lutowania twardego zawiera w swoim składzie metale **Q**, **Y**, **X**, **Z** i **T**, które trzeba zidentyfikować na podstawie przeprowadzonych operacji. Interesuje nas pięć metali o najwyższej zawartości w stopie, pozostałe stanowią niewielkie ilości.

Próbkę stopu o masie **1,275 g** rozтворzono na gorąco w stężonym kwasie azotowym(V). Roztworzenie przeprowadzono w zlewce przykrytej szkiełkiem zegarkowym, pod wyciągiem z uwagi na wydzielanie brunatnego gazu. Po rozтворzeniu próbki zlewkę odkryto, włożono bagietkę, zawartość odparowano do połowy objętości, po czym dodano 50 cm³ wody i ogrzewano przez 30 min. W roztworze pojawiło się zmętnienie, dodano więc kawałki rozwlóknionej bibuły i ogrzewano do skoagulowania osadu. Zawartość zlewki przesączono przez sączek średniej gęstości, przemywając biały, szlamowaty osad gorącym roztworem kwasu azotowego(V) o stężeniu 0,1 mol/dm³. Po ostudzeniu lekko niebieskawy przesącz wraz z roztworem przemywającym przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 200,0 cm³, opisanej literą **P**, dopełniono wodą do kreski i wymieszano. Osad na sączku po wysuszeniu, spaleniu sączka i wyprażeniu do stałej masy **45,3 mg** posłużył do oznaczenia wagowego jednego ze składników stopu. Osad zawiera związek tylko jednego metalu **T** na IV stopniu utlenienia.

Z kolby **P** pobrano kilkanaście cm³ roztworu celem wykonania oznaczeń spektrofotometrycznych. Dokonano pomiaru absorbancji tego roztworu dla długości fali 657, 722 i 810 nm w kuwecie o długości drogi optycznej $l = 2,00$ cm, wartości przedstawiono w karcie odpowiedzi. Na rysunku przedstawiono widma roztworów azotanu(V) **Y** i azotanu(V) **X** o stężeniach jonów metali odpowiednio 2,00 i 5,00 mg jonów metalu w 1 cm³ roztworu.

Jony metalu **Z** nie tworzą barwnych akwakompleksów. Obserwowana barwa roztworu jest barwą dopełniającą do barwy zasadniczej wskazywanej przez widmo absorpcji (odpowiednio dla **Y** jasnoniebieska-purpurowa).



Wyniki pomiarów absorbancji tych roztworów dokonanych w kuwecie o grubości $l = 2,00$ cm przedstawia tabela:

	Długość fali, nm		
	657	722	810
A_X	0,3389	0,3884	0,1396
A_Y	0,2118	0,5408	0,7691

Wykonując następane operacje dysponowano podanymi roztworami, odczynnikami i sprzętem laboratoryjnym:

- KSCN, roztwór o stężeniu około 0,05 mol/dm³,
- NaBr, roztwór mianowany o stężeniu 0,0200 mol/dm³,
- EDTA, roztwór mianowany o stężeniu 0,0200 mol/dm³,
- NH₄Fe(SO₄)₂, 10% roztwór,
- NaCl, 5% roztwór,
- Bufor amonowy o pH 10,
- NH₃, roztwór 25%,
- Mureksyd, stały, 1% utarty z NaCl.

Stosowany sprzęt:

- kolba miarowa o pojemności 100,0 cm³ (opisana literą **A**),
- dwie kolby stożkowe,
- pipety jednomiarowe o pojemności 25,00 cm³ i 10,00 cm³,
- biureta, zlewki, cylinder miarowy, lejek ilościowy, sączki i bagietka.

Wykonano następane operacje:

1) Z kolby **P** pobrano do każdej z dwóch kolb stożkowych po 25,00 cm³ roztworu. Dodano po 2 cm³ roztworu siarczanu(VI) żelaza(III) i amonu i miareczkowano roztworem tiocyjanianu potasu do zauważalnego pomarańczowego zabarwienia cieczy nad białym osadem. Zanotowano objętości titranta w dwóch miareczkowaniach **12,55** i **12,45** cm³.

2) Następnie znów pobrano z kolby **P** i przeniesiono do każdej z dwóch kolb stożkowych po 25,00 cm³ roztworu. Do każdej kolby dodano po 10,00 cm³ mianowanego roztworu bromku sodu i po 2 cm³ roztworu siarczanu(VI) żelaza(III) i amonu. Tak przygotowane roztwory zmiareczkowano roztworem tiocyjanianu potasu do zauważalnego pomarańczowego zabarwienia cieczy nad biało-żółtym osadem. Uzyskano objętości titranta w dwóch miareczkowaniach **8,45** i **8,55** cm³.

3) Do zlewki odmierzone 25,00 cm³ roztworu z kolby **P** i dodano 10 cm³ 5% NaCl. Wytrącony biały, serowaty osad po skoagulowaniu odsączono na sączku średniej gęstości zbierając przesącz w kolbie miarowej **A**. Osad na sączku przemyto wodą, roztwór przemywający przeniesiono do kolby **A**, uzupełniono wodą do kreski i wymieszano. Do dwóch kolb stożkowych bez szlif odmierzone po 25,00 cm³ roztworu z kolby **A** i dodawano roztworu amoniaku aż do uzyskania granatowego zabarwienia. Dodano 10 cm³ buforu amonowego i szczyptę mureksydu. Miareczkowano mianowanym roztworem EDTA do zmiany barwy roztworu z brunatno-żółtej na fioletową, co wskazuje na koniec miareczkowania. Zużyto **16,95** i **16,85** cm³ titranta.

UWAGA! Zarówno jony X(II) jak i Y(II) można oznaczać kompleksometrycznie w buforze amonowym wobec mureksydu jako metalowskaźnika. Razem z tymi jonami odmiareczkowane są także jony Z(II) z uwagi na podobne stałe trwałości kompleksów wymienionych jonów z EDTA (Z(II) nie tworzą barwnego kompleksu z mureksydem).

Polecenia:

- a. Napisz równania reakcji roztwarzania stopu dla zidentyfikowanych metali.

- b. Zidentyfikuj pierwiastek **T**. W jakiej formie (napisz równanie reakcji) jest oznaczany w wagowej metodzie opisanej w treści zadania. Oblicz mnożnik analityczny i masę metalu.
- c. Na podstawie opisu czynności 1) i 2) przedstaw zasadę (podając równania zachodzących reakcji) oznaczenia jonów metalu **Q** w kolbie **P** uwzględniając stosowane naczynia miarowe.
Wyprowadź wzór na liczbę milimoli i masę jonów metalu **Q**, uwzględniający objętości titranta, które są podane w treści zadania. Wykaż, że nie jest konieczna znajomość miana titranta.
- d. Czy w podanym sposobie oznaczania można zastąpić roztwór bromku sodu roztworem chlorku sodu? Odpowiedź uzasadnij posiłkując się tabelą rozpuszczalności.
- e. Zaproponuj sposób kompleksometrycznego oznaczania (po zidentyfikowaniu na podstawie obserwacji w toku analizy i widmach absorpcji) sumy milimoli jonów **X(II)**, **Y(II)** i **Z(II)** w roztworze otrzymanym po roztworzeniu stopu, wypełniając tabelkę w karcie odpowiedzi. Oblicz liczbę milimoli miareczkowanych jonów. Zapisz równania reakcji zachodzących w każdym etapie
- f. Wykorzystując wyniki pomiarów absorbancji, podane w karcie odpowiedzi (oraz widma na rysunku w treści zadania i podane wartości absorbancji) wyznacz stężenia molowe jonów **X(II)** i **Y(II)** w kolbie **P**.
- g. Oblicz procentową zawartość zidentyfikowanych metali w badanym stopie.

Tabela rozpuszczalności molowej wybranych trudnorozpuszczalnych soli **Q**

Substancja	Rozpuszczalność, mol/dm ³	Substancja	Rozpuszczalność, mol/dm ³
QCl	1,3·10 ⁻⁵	QBr	7,1·10 ⁻⁷
QSCN	1,0·10 ⁻⁶	QI	8,9·10 ⁻⁹

ROZWIĄZANIA ZADAŃ

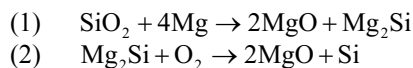
ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

- a. Struktury krystaliczne typu antyfluorytu, jak i chlorku sodu należą do układu regularnego i charakteryzują się siecią ściennie centrowaną **F**. Ze względu na wygaszenia integralne, w ich obrazach dyfrakcyjnych występują jedynie refleksy pochodzące od płaszczyzn sieciowych (*h k l*) posiadających wszystkie wskaźniki parzyste lub wszystkie nieparzyste. Stąd wskaźniki trzech pierwszych, nie wygaszonych refleksów dla faz **A** i **B** to kolejno (1 1 1), (2 0 0) i (2 2 0). Równanie kwadratowe dla układu regularnego ma postać: $d_{hkl}^2 = a^2 / (h^2 + k^2 + l^2)$, gdzie *a* oznacza parametr komórki elementarnej. Stąd stosunek kwadratów odległości międzypłaszczyznowych refleksów dla danej fazy odpowiada stosunkowi liczb wynoszących 3, 4 i 8, będących sumami kwadratów wskaźników *hkl*. Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} można obliczyć znając kąt dyfrakcji $2\theta_{hkl}$ z równa-

nia Wulfa-Braggów: $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}}$, gdzie λ oznacza

długość fali. Stąd wartości *d* dla kolejnych refleksów wynoszą: $d_1 = 3,678 \text{ \AA}$, $d_2 = 3,185 \text{ \AA}$, $d_3 = 2,453 \text{ \AA}$, $d_4 = 2,431 \text{ \AA}$, $d_5 = 2,252 \text{ \AA}$, $d_6 = 2,105 \text{ \AA}$. Analizując stosunki kwadratów tych wartości można zauważyć, że: $d_1^2 / d_2^2 = 1,333 = 4/3$ i $d_1^2 / d_5^2 = 2,667 = 8/3$ oraz $d_4^2 / d_6^2 = 1,333 = 4/3$. Na tej podstawie refleksy 1, 2 i 5 o wskaźnikach (1 1 1), (2 0 0) i (2 2 0) należy przypisać do jednej fazy, refleksy 4 i 6 o wskaźnikach (1 1 1) i (2 0 0) do drugiej, a refleks 3 do fazy metalicznej Mg. Obliczone wartości parametru *a* dla pierwszej fazy wynoszą: $d_1 \sqrt{3} = 6,370$; $d_2 \sqrt{4} = 6,370$; $d_5 \sqrt{8} = 6,370 \text{ \AA}$. Odpowiednio, dla fazy drugiej: $d_4 \sqrt{3} = 4,211$; $d_6 \sqrt{4} = 4,210 \text{ \AA}$. Liczba jonów przypadających na komórkę elementarną w strukturze antyfluorytu wynosi 12, zaś w strukturze typu NaCl jest ich tylko 8. Stanowi to wystarczającą przesłankę do przyjęcia, że parametr *a* komórki elementarnej fazy **B** jest większy i równa się 6,370 \AA , a dla fazy **A** wynosi 4,210 \AA .

- b. Związkiem **A** magnezu o strukturze typu NaCl jest tlenek tego metalu MgO. Pierwiastek **X** wchodzi więc w skład związku **B**. Ze względu na to, że ma on strukturę antyfluorytu, musi zawierać proste kationy magnezu i aniony **X** w stosunku 2:1, co wskazuje, że pierwiastek **X** występuje na -4 stopniu utlenienia. Należy więc do grupy 14 układu okresowego. Właściwości związków podane w zadaniu sugerują, że jest to krzem. Można więc przyjąć, że reakcje zachodzą wg następujących równań:



Ze względu na to, że w produktach reakcji (1) występowała jedynie nieznaczna ilość magnezu, przyrost masy w reakcji (2) powinien być bliski wartości:

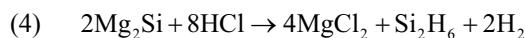
$$\Delta m_{\%} = \frac{M_{\text{O}_2}}{2M_{\text{MgO}} + M_{\text{Mg}_2\text{Si}}} \cdot 100\% = \frac{32,00 \cdot 100\%}{2 \cdot 40,305 + 76,70} = 20,3\%$$

co jest zgodne z warunkami zadania. Kolejnym elementem potwierdzającym identyfikację pierwiastka **X** jako krzemu jest gęstość gazowego produktu reakcji związku **B** z kwasem solnym (p. podpunkt c). Natomiast trawienie produktów reakcji (2) kwasem solnym powoduje roztworzenie MgO, co pozwala otrzymać nanoporowaty krzem – materiał **C**.

- c. W reakcji Mg_2Si z kwasami prowadzonej w warunkach beztlenowych głównym produktem jest monosilan SiH_4 .

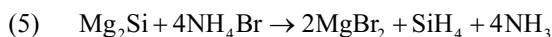


Obok niego powstaje mieszanina krzemowodorów składająca się z disilanu Si_2H_6 i trisilanu Si_3H_8 (a nawet wyższych homologów) oraz wodór H_2 , np.:

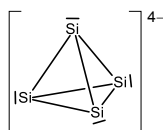


Silany są związkami gwałtownie reagującymi z tlenem. Produktami pirolizy monosilanu są wodór i czysty krzem. Masa molowa monosilanu wynosi $32,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, a więc jego gęstość będzie zbliżona do gęstości suchego powietrza (średnia masa molowa ok. $29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

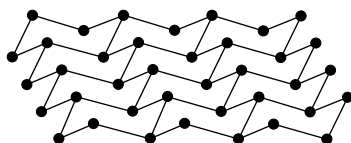
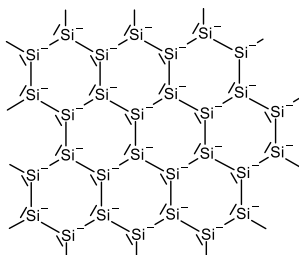
- d. Kation amonowy, podobnie jak inne kwasy, pełni w reakcji z krzemkiem rolę utleniacza:



- e. W anionie Si_4^{4-} na jeden rdzeń krzemu przypada 5 elektronów walencyjnych. Drobina jest więc izoelektronowa z cząsteczką P_4 występującą w fosforze białym i ma kształt czworosiścianu foremnego:

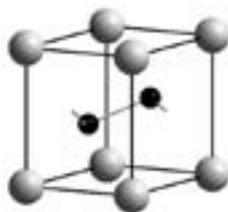


- f. Warstwa polianionu $^{2-}_\infty[\text{Si}^-]$ zbudowana jest z równocennych atomów krzemu. Opis struktury krystalicznej (układ trygonalny, komórka heksagonalna) wskazuje, że tworzą one sześcioczłonowe pierścienie, podobnie jak ma to miejsce w strukturze czarnego fosforu. Obecność wolnej pary elektronowej powoduje, że krzem ma hybrydyzację sp^3 , a pierścienie przyjmują konformację krzesłową:



- g. Kationy baru zlokalizowane są jedynie w wierzchołkach komórki elementarnej, więc ich liczba, a w konsekwencji liczba formalnych cząsteczek związku przypadających na jedną komórkę elementarną wynosi 1 ($Z = 1$). Tak więc w komórce elementarnej znajdują się dwa atomy krzemu w tej samej odległości od trzech kationów baru, czyli nad środkami trójkątów równobocznych podstawy komórki, ale na różnych wysokościach. Jeden na wysokości z , a drugi na wysokości $c - z$.

Na rysunku kolorem szarym zaznaczono jony baru, a atomy krzemu kolorem czarnym.



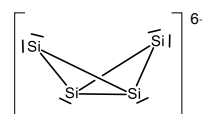
Aby obliczyć długość wiązania Si-Si należy najpierw wyznaczyć wysokość z . Można skorzystać z twierdzenia Pitagorasa dla trójkąta prostokątnego wyznaczonego przez kation baru leżący w podstawie, środek trójkąta równobocznego w podstawie oraz pozycję atomu krzemu. Przeciwnprostokątna ma długość równą długości wiązania Ba-Si (d), stąd:

$$z = \sqrt{d^2 - a^2 / 3} = \sqrt{3,281^2 - 4,047^2 / 3} = 2,303 \text{ \AA}$$

Następnie należy rozwiązać drugi trójkąt prostokątny oparty na odcinku łączącym atomy krzemu, dla którego przyprostokątne równe są $a / \sqrt{3}$ i $(c - 2z)$. Stąd:

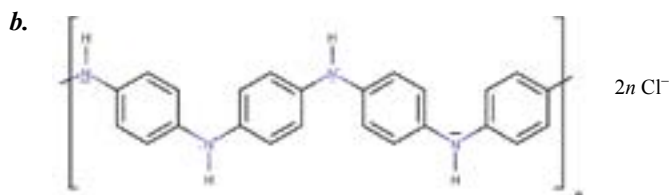
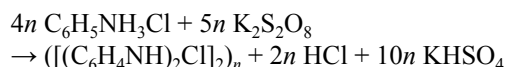
$$d_{\text{Si-Si}} = \sqrt{a^2 / 3 + (c - 2z)^2} = \sqrt{4,047^2 / 3 + (5,330 - 2 \cdot 2,303)^2} = 2,446 \text{ \AA}$$

- h. Strukturę anionu Si_4^{6-} w soli Ba_3Si_4 można wyprowadzić ze struktury tetraedrycznego anionu Si_4^{4-} . W wyniku przyłączenia dwóch elektronów (redukcja barem) następuje usunięcie jednego z wiązań w tetraedrze. Przy dwóch rdzeniach krzemu będą obecne po dwie wolne pary elektronowe, a przy dwóch pozostałych po jednej.

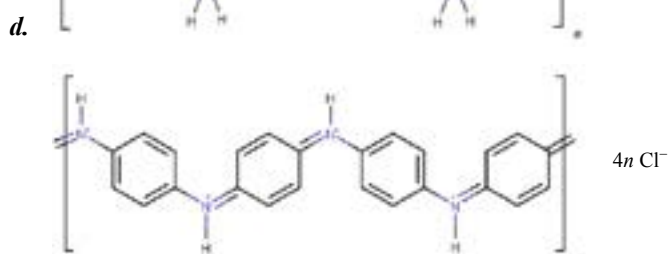
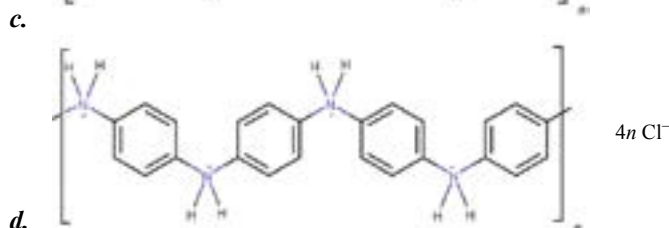
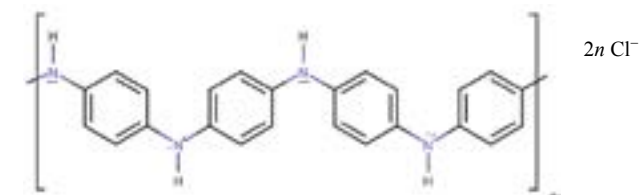


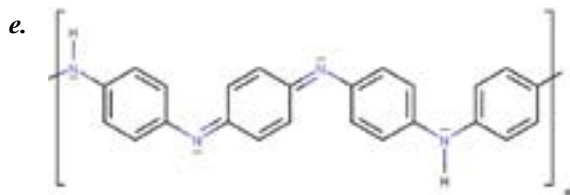
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

- a. $4n \text{ C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl} + 5n \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow [(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Cl})_2]_n + 2n \text{ HCl} + 5n \text{ H}_2\text{SO}_4 + 5n \text{ K}_2\text{SO}_4$
lub



lub



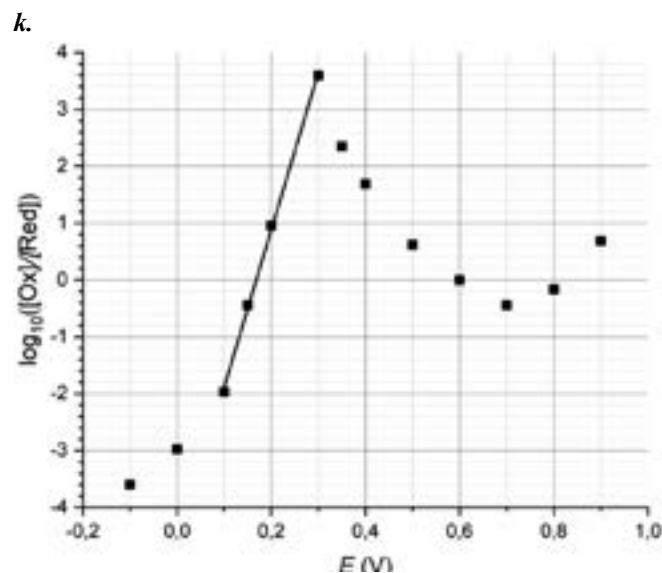
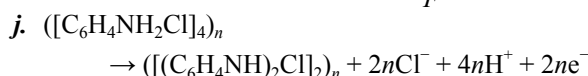


f. I – forma D, II – forma A.

g. Forma B polianiliny nie ma układu wiązań podwójnych obejmującego całą cząsteczkę, więc na podstawie informacji podanej w zadaniu powinna mieć mniejsze przewodnictwo elektryczne niż forma polianiliny C, która ma układ wiązań podwójnych obejmujący całą cząsteczkę.

h. Forma A polianiliny ma większe przewodnictwo elektryczne niż inne formy polianiliny, ponieważ zawiera (i) układ wiązań podwójnych obejmujący całą cząsteczkę oraz równocześnie (ii) niedomiar elektronów w porównaniu z utworzeniem układu sprzężonych wiązań podwójnych (forma C posiada ilość elektronów odpowiadającą utworzeniu układu sprzężonych wiązań podwójnych).

i. W temperaturze $T = 305 \text{ K}$, $2,303 \frac{RT}{F} = 60,5 \text{ mV}$.



l. Na podstawie równania Nernsta

$$z = 60,5 \text{ mV} \cdot 0,028 \text{ (mV)}^{-1} = 1.694,$$

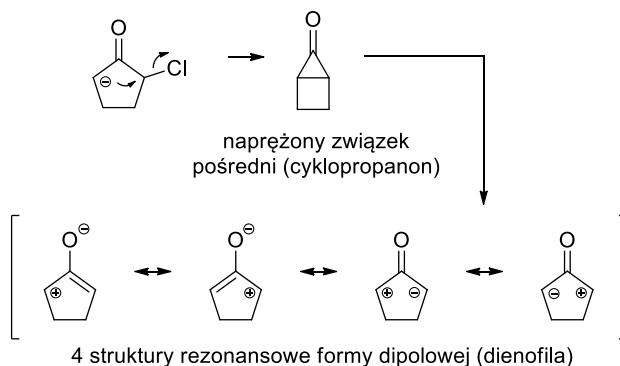
czyli na jeden mer przypada średnio 1,7 nośnika ładunku. Liczba nośników ładunku otrzymana z eksperymentu jest mniejsza o 15 % od oczekiwanej na podstawie równania reakcji półkowej.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a. Przekształcenie 2-chlorocykloheksanonu w kwas cyklopentanokarboksyłowy jest przykładem przegrupowania Faworskiego, którego mechanizm prezentowany był w tegorocznym folderze. W przypadku pochodnej cyklopentanonu proces ten utrudniają **naprężenia** wy-

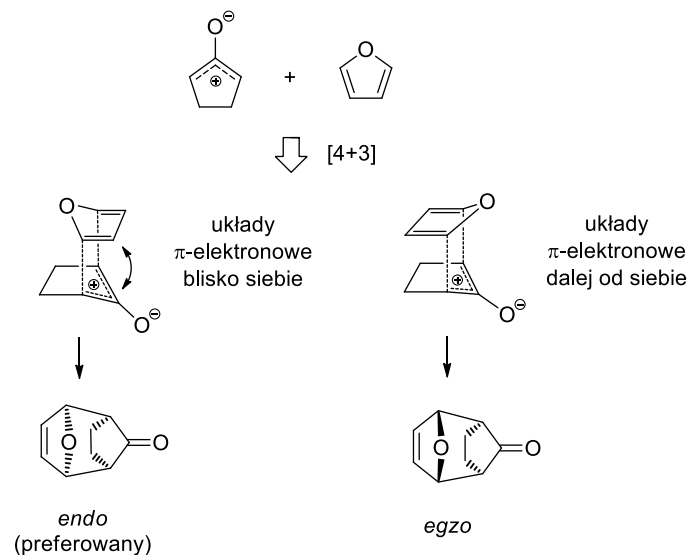
stępujące w pośredniej formie bicyklicznej (cyklopropanonie), zawierającej skondensowane pierścienie trój- i czteroczłonowy.

b. Forma dipolowa powstaje w wyniku dysrotacyjnego otwarcia naprężonego związku pośredniego (cyklopropanonu). Formalnie struktura taka jest dwurodnikiem singletowym (to określenie nie jest wymagane).



Inne formy rezonansowe nie są punktowane.

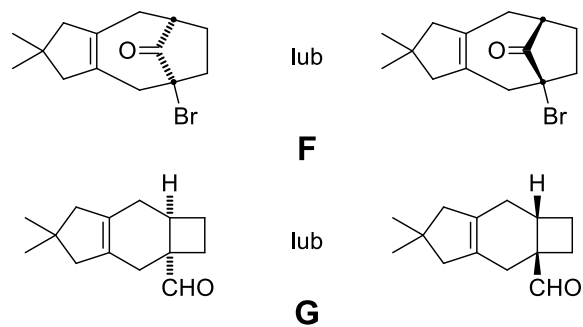
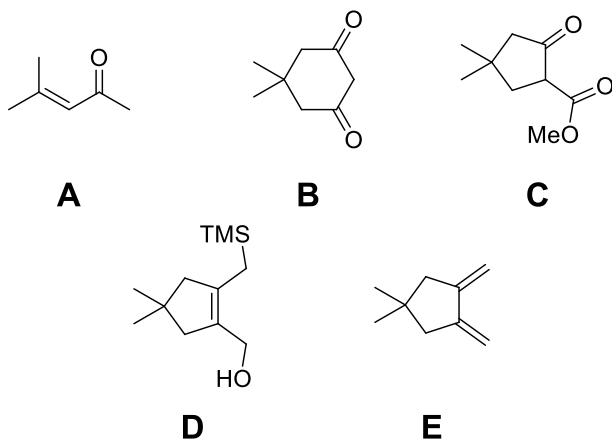
c. Reakcja z furanem jest przykładem cykloaddycji [4+3], w której furan pełni rolę dienu, a przejściowa forma dipolowa jest analogiem kationu allilowego (dienofilem). Możliwe jest zbliżenie reagentów na dwa sposoby, prowadzące do powstania diastereoizomerycznych adduktów.



d.

- Synteza rozpoczyna się od kondensacji aldolowej dwóch cząsteczek acetonu z utworzeniem tlenku mezytylu (4-metylopent-3-en-2-onu, związek A).
- Następnie anion malonianu dietylu przyłącza się na sposób Michaela (addycja sprzężona), po czym następuje podstawienie w obrębie jednej grupy estrowej terminalnym enolanem ketonu (reakcja Claisena w wariacie wewnątrzcząsteczkowym, zwana reakcją Dieckmanna) tworząc sześcioczłonowy związek cykliczny, który ulega hydrolizie i dekarboksylacji do dimedonu (5,5-dimetylocykloheksa-1,3-dionu, związek B, widmo ^{13}C NMR zawiera 5 sygnałów rezonansowych).

- Azydek tosyłu przenosi w pozycję pomiędzy grupami karbonyłowymi związku **B** grupę N₂ tworząc diazodiketon. W wyniku naświetlania następuje pierwsze wspomniane w treści zadania przegrupowanie połączone z kontrakcją pierścienia (przegrupowanie Wolffa), którego produktem jest związek **C** (racemat). Podobna transformacja wspomniana była w folderze 67. Olimpiady Chemicznej na przykładzie homologacji Arndta-Eisterta.
- Działanie bezwodnikiem triflowym na **C** wprowadza grupę trifluorometylosulfonową na atom tlenu formy enolowej ketonu, tworząc α,β-nienasycony ester. Związek ten w obecności soli miedzi ulega sprzężonej addycji związku Grignarda z następczą eliminacją dobrej grupy opuszczającej OTf (addycja-eliminacja). W wyniku redukcji glinowodorkiem litu grupa estrowa redukuje się do alkoholu **D**.
- Działanie na **D** kwasem w obecności krzemionki usuwa grupę siliolową i hydroksylową w procesie eliminacji 1,4. Powstaje węglowodór **E**, którego widmo ¹³C NMR wykazuje 5 sygnałów rezonansowych. Związek ten jest dienem o „zamrożonej” konformacji *s-cis*, co umożliwia jego selektywne reagowanie w następczym procesie cykloaddycji [4+3].
- Z 2,5-dibromocyklopentanonu w środowisku zasadowym powstaje forma dipolowa, która przyłącza się do dienu **E**. W tym przypadku (pomijając zabroniony ze względu na symetrię orbitali atak antarafacjalny) może utworzyć się tylko jeden addukt **F** (w postaci racematu).
- W ostatnim etapie, po redukcji grupy karbonyłowej związku **F**, alkohol (w postaci soli potasowej) ulega drugiemu wspomnianemu w treści zadania przegrupowaniu, połączone z kontrakcją pierścienia, w wyniku którego „odtworza się” grupa karbonyłowa i odchodzi anion bromkowy. Przegrupowanie to przypomina nieco przegrupowanie quasi-Faworskiego, jednak w tym przypadku alkohol generowany jest poprzez deprotonowanie alkoholu (a nie addycję do grupy karbonyłowej). Jest to przykład przegrupowania semi-pinakolowego, a produktem jest wspomniany trójpierścieniowy, nienasycony aldehyd **G** (w postaci racematu).



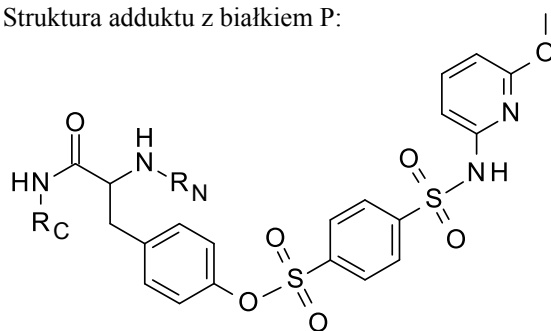
Dopuszczalne są inne orientacje i projekcje, o ile odpowiadają tej samej strukturze. Wskazanie stereochemii w związku **C** jest opcjonalne. W strukturach **F** i **G** stereochemia jest wymagana.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

Informacje uzupełniające (niepunktowane): Barry Sharpless (ur. 1941) to jeden z wybitnych chemików, który opracował wiele niezwykle przydatnych reakcji chemicznych powszechnie stosowanych w chemii bioorganicznej. W 2001 Sharpless otrzymał nagrodę Nobla za opracowanie metod stereoselektywnego utleniania, natomiast w roku 2002 Sharpless i współpracownicy, niezależnie od Meldala, opublikowali zastosowanie katalizy jonami miedzi(I) do tworzenia pierścienia 1,2,3-triazolu – reakcji, która jest obecnie powszechnie wykorzystywana do tworzenia związków biologicznie czynnych i biokoniugatów. Jednym z najnowszych osiągnięć jego zespołu jest właśnie opracowanie reakcji SuFEx.

- Patrz schemat na sąsiedniej stronie
- Tyrozyna. Z treści zadania wynika, że aminokwas musi mieć właściwości nukleofilowe. Jedynymi aminokwasami znajdującymi się w miejscu aktywnym białka i spełniającymi ten warunek są tyrozyna i asparaginian. Jedynie tyrozyna może utworzyć w wyniku reakcji produkt, który jest stabilny w warunkach wodnych.

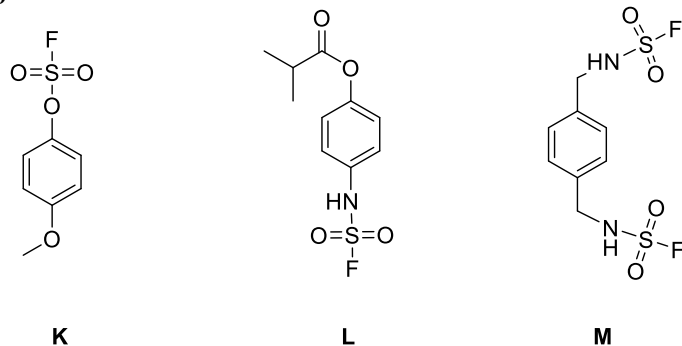
c. Struktura adduktu z białkiem P:

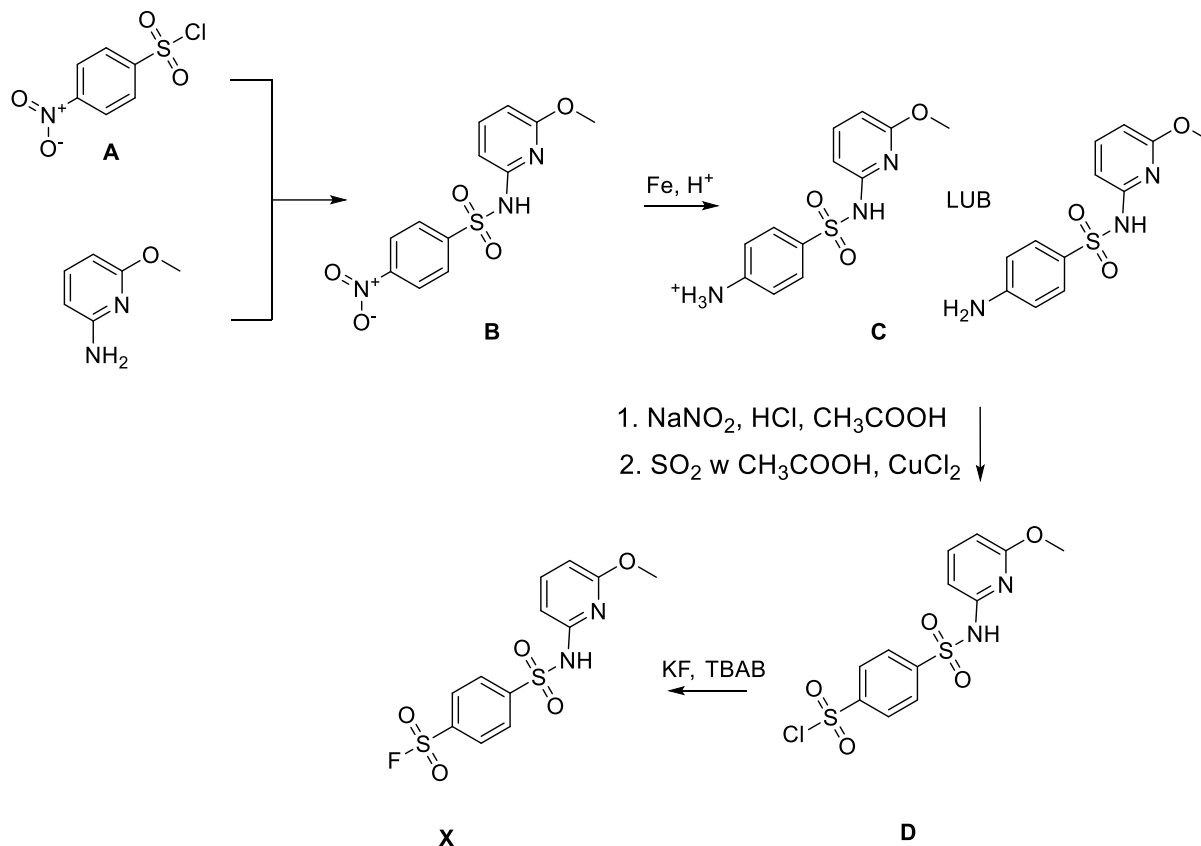


d. Jon fluorkowy (F⁻)

e. SO₂F₂

f.





g. Związki typu R-SO₂F (tak jak w związku X) wykazują większą reaktywność niż związki typu R-OSO₂F (tak jak związku K). Przyczyną tego jest obecność dodatkowego atomu tlenu w grupie OSO₂F, który zmniejsza elektrofilowość atomu siarki.

Rozwiązanie zadania 5 – „laboratoryjnego”

Ad a. równania reakcji zachodzących podczas roztwarzania stopu	
$Ag + 2HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$ lub $3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$ $Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ lub $3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$ $Zn + 4HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ lub $3Zn + 8HNO_3 \rightarrow 3Zn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$ $Ni + 4HNO_3 \rightarrow Ni(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ lub $3Ni + 8HNO_3 \rightarrow 3Ni(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$ $Sn + 4HNO_3 \rightarrow H_2SnO_3\downarrow + 4NO_2\uparrow + H_2O$ lub $3Sn + 4HNO_3 + H_2O \rightarrow 3H_2SnO_3\downarrow + 4NO\uparrow$	
Ad b. pierwiastek i jego forma oznaczany w wagowej metodzie opisanej w treści zadania	
Pierwiastkiem T jest cyna. Po wyprażeniu do stałej masy osad kwasu cynowego(IV) przechodzi w ditlenek cyny wg równania:	
$H_2SnO_3\downarrow \xrightarrow{temp} SnO_2\downarrow + H_2O\uparrow$	
Mnożnik analityczny do przeliczenia ditlenku cyny na cynę metaliczną wynosi $\frac{M_{Sn}}{M_{SnO_2}} = 0,7877$.	
Uzyskana masa osadu wynosi 45,3 mg , co jest równoważne 35,7 mg metalu.	

Ad c. Obliczenie liczby milimoli jonów Q w kolbie P, masy Q w stopie (w zaokrągleniu do 0,1 mg), równania zachodzących reakcji, wyprowadzenie wzoru								
Miareczkowane jony	Objętość użytego roztworu cm ³	Titrant	wskaźnik (obj. w cm ³)	Substancja pomocnicza (obj. w cm ³)	Objętości zużytych porcji titranta (cm ³)	średnia objętość titranta cm ³	Oznaczono jonów Q w kolbie P	
							mmol	mg
Ag ⁺	25,0 pip. jm.	KSCN	Fe ³⁺ (2) cyl. m. c	–	V ₁ 12,55; 12,45; biureta	V _{1sr} 12,50	5,00	539,4
Ag ⁺	25,0 pip. jm.	KSCN	Fe ³⁺ (2) cyl. m.	NaBr (10,0) pip. jm.	V ₂ 8,45; 8,55 biureta	V _{2sr} 8,50		

Zachodzą reakcje: $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} \downarrow$
 $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN} \downarrow$
 $\text{SCN}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeSCN}^{2+}$

Na podstawie stechiometrii reakcji można zapisać :

$$n_{\text{Ag}^+} = n_{1\text{KSCN}} \quad n_{1\text{KSCN}} = c_{\text{KSCN}} \cdot V_{1\text{KSCN}} \text{ w } 25,00 \text{ cm}^3 \text{ roztworu z kolby P}$$

$$n_{\text{Ag}^+} = n_{2\text{KSCN}} + n_{\text{NaBr}} \quad n_{2\text{KSCN}} = c_{\text{KSCN}} \cdot V_{2\text{KSCN}}$$

$$n_{1\text{KSCN}} = n_{2\text{KSCN}} + n_{\text{NaBr}} \quad c_{\text{KSCN}} \cdot V_{1\text{KSCN}} = n_{\text{NaBr}} + c_{\text{KSCN}} \cdot V_{2\text{KSCN}}$$

$$c_{\text{KSCN}} \cdot (V_{1\text{KSCN}} - V_{2\text{KSCN}}) = n_{\text{NaBr}} \Rightarrow c_{\text{KSCN}} = \frac{n_{\text{NaBr}}}{V_{1\text{KSCN}} - V_{2\text{KSCN}}}$$

w kolbie P jest $n_{\text{Ag}} = 8 \cdot c_{\text{KSCN}} \cdot V_{1\text{KSCN}} = \frac{8 \cdot V_{1\text{KSCN}} \cdot n_{\text{NaBr}}}{V_{1\text{KSCN}} - V_{2\text{KSCN}}}$ [mmol]

$$M_{\text{Ag}} = 107,87 \text{ mg/mmol} \quad \text{masa jonów srebra w kolbie P to } \frac{107,87 \cdot 8 \cdot V_{1\text{KSCN}} \cdot n_{\text{NaBr}}}{V_{1\text{KSCN}} - V_{2\text{KSCN}}} \text{ [mg]}$$

Ad d. Możliwość zastąpienia bromku sodu chlorkiem sodu

Tiocyanian srebra jest trudniej rozpuszczalny niż chlorek srebra. Podczas miareczkowania mogłoby nastąpić wypieranie jonów chlorkowych z AgCl według równania:

$$\text{AgCl} \downarrow + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN} \downarrow + \text{Cl}^-$$

Prowadziłoby to do zawyżonego wyniku oznaczania jonów srebra. Bromek srebra jest trudniej rozpuszczalny niż tiocyanian srebra. Bromek srebra (wytrącony po dodaniu NaBr) nie ulega reakcji z titrantem.

Ad e. kompleksometryczne oznaczanie sumy milimoli jonów X(II), Y(II) i Z(II), równania zachodzących reakcji.

Jony w roztworze miareczkowanym	Objętość pobranego roztworu z kolby P/kolby A cm^3	Titrant/ stężenie mol/dm^3	wskaznik	Objętości zużytych porcji titranta cm^3	średnia objętość titranta V_3 cm^3	Liczba milimoli w kolbie P jonów X(II) Y(II) i Z(II) mmol
Cu(II), Ni(II), Zn(II)	z kolby P 25,00 z kolby A 25,00	EDTA 0,0200	mureksyd	16,95; 16,85	16,90	10,82

Wytrącenie jonów srebra z $25,00 \text{ cm}^3$ roztworu z kolby P za pomocą 10 cm^3 5% NaCl.

$$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$$

Podczas oznaczania jonów miedzi(II), niklu(II) i cynku(II) zachodzą reakcje:

Po dodaniu amoniaku i buforu amonowego:

$$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \text{ granatowy roztwór}$$

$$\text{Ni}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$$

$$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$$

Po dodaniu metalowskażnika:

$$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{HIn} \rightarrow \text{CuIn}^+ + \text{NH}_4^+ + 3\text{NH}_3 \text{ brunatny roztwór}$$

$$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + \text{HIn} \rightarrow \text{NiIn}^+ + \text{NH}_4^+ + 5\text{NH}_3 \text{ pomarańczowo-żółty roztwór}$$

Odmiareczkowanie za pomocą EDTA:

$$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{ZnY}^{2-} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{NH}_3$$

$$\text{NiIn}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{NiY}^{2-} + \text{HIn} + \text{H}^+ \text{ fioletowy roztwór}$$

$$\text{CuIn}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightarrow \text{CuY}^{2-} + \text{HIn} + \text{H}^+ \text{ fioletowy roztwór}$$

Na zmiareczkowanie $25,00 \text{ cm}^3$ roztworu z kolbki A używa się V_{EDTA} titranta. Po uwzględnieniu równań zachodzących reakcji można zapisać:

$$n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zn}} + n_{\text{Cu}} = c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \quad \text{stąd w kolbce A } n_{\text{A,Me}} = 4 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}}$$

$$\text{stąd w kolbce P } n_{\text{P,Me}} = 8 \cdot n_{\text{A,Me}} = 32 \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} = 32 \cdot 0,02 \cdot 16,90 = 10,816 \text{ [mmol]}$$

Ad f. Spektrofotometryczne wyznaczenie stężenia molowego jonów X(II) i Y(II) w kolbie P

Absorbancja próbki dla 657 nm, 722 nm i 810 nm to odpowiednio **0,2009; 0,4908; 0,6786**

Długość drogi optycznej to **2,00 cm**

Obliczenie molowych współczynników absorpcji i rozwiązanie układu równań

	657 nm	722 nm	810 nm	$A_{\text{sum}, 657} = A_{\text{Cu}, 657} + A_{\text{Ni}, 657}$	$A_{\text{P}, 657} = \epsilon_{\text{Cu}, 657} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot 2 + \epsilon_{\text{Ni}, 657} \cdot c_{\text{Ni}} \cdot 2$
ϵ_{Ni}	1,989	2,280	0,819	$A_{\text{sum}, 722} = A_{\text{Cu}, 722} + A_{\text{Ni}, 722}$	$A_{\text{P}, 722} = \epsilon_{\text{Cu}, 722} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot 2 + \epsilon_{\text{Ni}, 722} \cdot c_{\text{Ni}} \cdot 2$
ϵ_{Cu}	3,365	8,591	12,218	$A_{\text{sum}, 810} = A_{\text{Cu}, 810} + A_{\text{Ni}, 810}$	$A_{\text{P}, 810} = \epsilon_{\text{Cu}, 810} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot 2 + \epsilon_{\text{Ni}, 810} \cdot c_{\text{Ni}} \cdot 2$
$0,2009/2 = c_{\text{Cu}} \cdot 3,365 + c_{\text{Ni}} \cdot 1,989$ $0,6786/2 = c_{\text{Cu}} \cdot 12,218 + c_{\text{Ni}} \cdot 0,819$ $c_{\text{Cu}} = 0,02750 \text{ mol/dm}^3$; $c_{\text{Ni}} = 0,00397 \text{ mol/dm}^3$				$0,4908/2 = c_{\text{Cu}} \cdot 8,591 + c_{\text{Ni}} \cdot 2,280$ $0,6786/2 = c_{\text{Cu}} \cdot 12,218 + c_{\text{Ni}} \cdot 0,819$ $c_{\text{Cu}} = 0,02750 \text{ mol/dm}^3$; $c_{\text{Ni}} = 0,00400 \text{ mol/dm}^3$	

Ad g. Obliczenie procentowej zawartości wymienionych w treści zadania metali w badanym stopie					
Masa stopu to 1,275 g .					
Liczba milimoli Cu(II) – 5,50 ; liczba milimoli Ni(II) – 0,797					
Obliczenie liczby moli Zn(II) w kolbie P $n_{\text{Zn}} = 10,816 - (5,50 + 0,797) = 4,52$ [mmol]					
$M_{\text{Cu}} = 63,54 \text{ g/mol}$		$M_{\text{Ni}} = 58,21 \text{ g/mol}$		$M_{\text{Zn}} = 65,37 \text{ g/mol}$	
Pierwiastek	Q Ag	Y Cu	X Ni	T Sn	Z Zn
ilość, mg	539,4	349,5	46,4	35,7	295,5
zawartość, %	42,31	27,41%	3,64%	2,80%	23,18%

Autorzy zadań:

zadanie 1 – Janusz Zachara, zadanie 2 – Piotr Garbacz, zadanie 3 – Michał Barbasiewicz, zadanie 4 – Joanna Kowalska, zadanie 5 – Stanisław Kuś.

JAK POWSTAJĄ NOWE „ŻYWE” MATERIAŁY

Po raz pierwszy międzynarodowy zespół naukowców z *University of Rochester* i *Delft University of Technology* w Holandii wykorzystał drukarki 3D i nowatorską technikę biodruku do przeprowadzenia nadruku alg na nieożywionym podłożu w celu stworzenia żywych, a zarazem trwałych, fotosyntetycznych materiałów. Badania zostały opublikowane w czasopiśmie „*Advanced Functional Materials*”.

Aby stworzyć takie fotosyntetyczne materiały, naukowcy wykorzystali najpierw materię nieożywioną – celulozę bakteryjną, związek organiczny wytwarzany i wydalany przez bakterie. Bakteryjna celuloza ma wiele unikatowych właściwości mechanicznych, w tym elastyczność, wytrzymałość i zdolność do zachowania kształtu, nawet po skręceniu, zgnieceniu lub innym fizycznym zniekształceniu.

W opisanej technice celuloza bakteryjna pełniła rolę papieru, a żywe mikroalgi były swoistym atramentem. Takie połączenie składników żywych i nieożywionych zaowocowało wytworzeniem unikatowego materiału, który charakteryzuje się utrzymanymi zdolnościami alg do fotosyntezy i wytrzymałością bakteryjnej celulozy. Jednocześnie jest to materiał przyjazny dla środowiska, biodegradowalny oraz skalowalny w produkcji. Jego częściowo roślinny charakter powoduje, że może on wykorzystywać fotosyntezę do „odżywiania się” przez wiele tygodni, a także może być regenerowany – niewielką próbkę materiału można wyhodować na miejscu, aby uzyskać większą jego ilość.

Wyjątkowe właściwości tego materiału sprawiają, że jest on idealnym kandydatem do różnych zastosowań, w tym do wytwarzania kolejnych nowych produktów, takich jak sztuczne liście, fotosyntetyczne skóry lub fotosyntetyczna odzież biologiczna.

Sztuczne liście to materiały naśladujące rzeczywiste liście, ponieważ wykorzystują światło słoneczne do przekształcania wody i dwutlenku

węgla – głównego czynnika powodującego zmiany klimatyczne – w tlen i energię, podobnie jak liście podczas fotosyntezy. Liście magazynują energię w formie chemicznej w postaci cukrów, które można następnie przekształcić w paliwo. Z tego powodu sztuczne liście oferują możliwość zrównoważonej produkcji energii w miejscach, w których rośliny nie mają dobrych warunków rozwoju, w tym w koloniach kosmicznych. Sztuczne liście produkowane przez naukowców z ośrodków w Delft i Rochester są ponadto wykonane z materiałów przyjaznych dla środowiska, w przeciwieństwie do większości obecnie stosowanych technologii wytwarzania sztucznych liści, wykorzystujących toksyczne związki chemiczne.

Innym zastosowaniem tego materiału byłyby skóry fotosyntetyczne, które można by wykorzystać do wykonywania przeszczepów skóry. Wytwarzany przez nie tlen pomógłby przy tym przyspieszyć gojenie się uszkodzonego obszaru czy ogólnie ran pod wpływem światła.

Oprócz możliwości zrównoważonej produkcji energii i zastosowania w zabiegach medycznych, materiały te mogą również zmienić sektor mody. Odzież biologiczna wykonana z alg rozwiązałaby niektóre z negatywnych skutków dla środowiska, powodowanych obecnie przez przemysł tekstylny. Wysokiej jakości tkaniny byłyby dzięki temu produkowane w sposób zrównoważony i stanowiąc materiał całkowicie biodegradowalny. Zarazem oczyszczałyby powietrze poprzez usuwanie dwutlenku węgla na drodze fotosyntezy, a ponadto nie musiałyby być prane tak często jak zwykłe ubrania, co zmniejszyłoby także zużycie wody.

Na podstawie: <https://www.sciencedaily.com/releases/2021/05/210503104821.htm>

Nieściłości chemiczne okiem nauczyciela

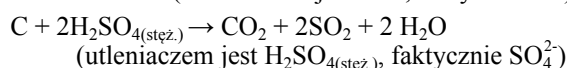
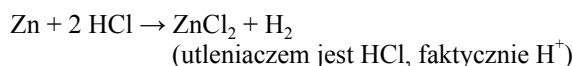
Stefan Siedlecki

Mimo że chemia jest przedmiotem ścisłym, to jednak wciąż występują pewne nieściłości przy jej omawianiu. W konsekwencji młodzież często zadaje pytania, na które nauczyciel nie ma jednoznacznej odpowiedzi. Pojawiają się na przykład następujące problemy:

1. Które kwasy są kwasami utleniającymi?

W repetytorium Pani Małgorzaty Krzeczowskiej (Wydawnictwo Szkolne PWN 2010) czytamy: *Kwasy słabo utleniające to np. HCl, kwasy silnie utleniające to np. H₂SO₄.*

Pisząc dowolne równanie reakcji pierwiastka w stanie wolnym z kwasem (oczywiście jeżeli reakcja zachodzi), mówimy o reakcji utleniania i redukcji, w której kwas będzie pełnił rolę utleniacza – w zapisie cząsteczkowym:



Powstaje pytanie: Skoro kwas pełni rolę utleniacza w danym procesie, to automatycznie mówimy, że ma właściwości utleniające. W szkole uczymy o kwasach utleniających (HNO_{3(stęz.)}, HNO_{3(roz.)}, H₂SO_{4(stęz.)}), mając na uwadze właściwości utleniające nie kationu wodorowego, tylko reszty kwasowej (czyli ma miejsce redukcja anionów NO₃ czy SO₄²⁻). Czy zatem kwasy: HCl, HBr, HI to kwasy utleniające?

2. Które związki to związki jonowe?

Źródło 1: Z. Dobkowska, K. M. Pazdro, *Szkolny poradnik chemiczny*. Warszawa 1986

„Podczas tworzenia związków jonowych następuje obniżenie energii układu równe sumie 1. energii jonizacji E_j ; 2. powinowactwa elektronowego P_e ; 3. energii sieci krystalicznej E_s (...). Do utworzenia wiązania jonowego może zatem dojść tylko wówczas, gdy przyrost energii układu związany z jonizacją atomu elektrododatniego będzie niższy niż łączny ubytek energii wywołany przyłączeniem elektronu do atomu elektroujemnego i utworzeniem sieci krystalicznej:

$$+E_j + P_e + E_s < 0$$

Źródło 2: Adam Bielański, „Podstawy chemii nieorganicznej” Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012

„Hannay i Smyth wykazali, że pomiędzy różnicą elektroujemności a procentowym udziałem charakteru jonowego w wiązaniu zachodzi przybliżony związek:

$$\text{procentowy udział charakteru jonowego w wiązaniu} = 16|x_A - x_B| + 3,5|x_A - x_B|^2$$

Z tablicy 4.3 wynika m.in., że przy różnicy elektroujemności 1,8 udział charakteru jonowego w wiązaniu w % wynosi 40%.”

Przy różnicy elektroujemności 1,7 udział charakteru jonowego w wiązaniu w % wynosi zaledwie 37,3%. Dla wodoru potasu KH udział charakteru jonowego w wiązaniu wynosi 29%, a wiązanie jest jonowe. W praktyce szkolnej przyjmujemy, że wiązanie ma charakter jonowy, gdy różnica między elektroujemnościami Paulinga łączących się pierwiastków jest większa od 1,7 dodając, że ta różnica może być mniejsza, a wiązanie może być jonowe lub wyższa niż 1,7, a wiązanie będzie wiązaniem kowalencyjnym spolaryzowanym.

Mówimy o typowych związkach, gdzie spotykamy wiązania jonowe, np. m.in. w solach. W chlorku sodu wiązanie jest jonowe, ale w chlorku glinu już nie (a oba związki są solami tego samego kwasu). Co począć z bromkami metali lub jodkami metali? Co z solami i wodorotlenkami metali bloku d? Ani pierwsza, ani druga metoda ustalania wiązania jonowego w związku nie sprawdza się w praktyce szkoły ponadgimnazjalnej czy ponadpodstawowej, tym bardziej przy rozwiązywaniu arkusza maturalnego.

3. Okiem egzaminatora

3.1. Z ogólnych zasad oceniania wyniku, co następuje;

– Gdy do jednego polecenia zdający podaje kilka odpowiedzi, z których jedna jest poprawna, a inne błędne, nie otrzymuje punktów za żadną z nich.

Pojawia się następujące pytanie. Jeśli zdający dobrze odpowiada na zadane pytanie, ale dodatkowo, podane przez niego informacje, które nie wiążą się bezpośrednio z pytaniem, zawierają niepoprawne elementy z punktu widzenia chemicznego, które **nie zaprzeczają poprawnej odpowiedzi**, powinny powodować utratę punktu, czy też nie? Jak wyważyć „dopiski” zdającego i stwierdzić, czy punkt ten przyznajemy, czy nie? Czy w odpowiedzi należy dostrzegać wszystko? Jeżeli nie, to: **co powinniśmy dostrzegać, a czego nie widzieć? Czy w danym, konkretnym przypadku przyznać punkt, czy lepiej nie przyznać? Czyżby holistyczne podejście do oceny arkusza zostało wyrzucone do lamusa?**

3.2. Z arkusza maturalnego z chemii CKE- 11 maja 2020 r. Poziom rozszerzony. Nowa Formuła.

Zadanie 34

Detergenty to związki, których cząsteczki zawierają fragment hydrofilowy (grupę polarną) i część hydrofobową (łańcuch niepolarny). Poniżej przedstawiono wzór karnityny.....: Rozstrzygnij, czy karnityna może być stosowana jako detergent.

W zasadach oceniania czytamy m.in.:

Rozstrzygnięcie: Nie

Uzasadnienie **niewystarczające** na podstawie modelu odpowiedzi: „Cząsteczka karnityny jest polarna” – czy mam zatem postawić 0 pkt za tak sformułowaną odpowiedź?

Oceniając odpowiedź w zadaniach ćwiczeniowych sformułowanie „Łańcuch cząsteczki karnityny jest polarny”, postawiłem 0 pkt, zgodnie z zapisem w modelu odpowiedzi, ale według eksperta z OKE należało postawić 1 pkt!

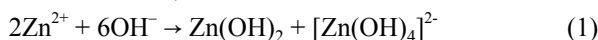
Czy te stwierdzenia nie są identyczne? Na czym polega różnica między tymi dwoma zapisami: Cząsteczka karnityny jest polarna – 0 pkt; **Łańcuch cząsteczki karnityny jest polarny** – 1 pkt. Dlaczego zapis ucznia jest poprawny (1 pkt), a zapis w modelu nakazuje nam postawić 0 pkt, przecież nie chodzi o składnię zdania, tylko o chemiczny sens wypowiedzi. Na czym polega różnica w tych wypowiedziach, poza tym, że dodano wyrażenie „łańcuch” i jak egzaminator ma tę różnicę uchwycić?

3.3. Zadanie 18.2

Myślę, że autorzy tego pytania popełnili w jego sformułowaniu błąd, co mogło powodować różną interpretację pytania, a w konsekwencji utratę przez piszących punktów. W treści zadania czytamy bowiem:

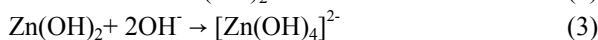
- napisz w formie jonowej skróconej **równanie reakcji** (czyli **jedno**, a nie dwa równania)
- **jednym z produktów** reakcji jest jon kompleksowy, **a nie jedynym** – to sugeruje, że powinny być przynajmniej dwa produkty (innymi słowy, autor pytania narzuca pisanie przynajmniej dwóch produktów)

Uważam zatem, że równanie:



(to autor pytania wymusza taki zapis), powinno być uznane za warte 1 pkt, ponieważ spełnia **wymogi pytania**, a uznawane nie było.

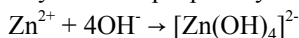
Skoro bowiem klucz pozwalał uznać dwa podane niżej równania (2) i (3)



to dlaczego nie można było uznać za prawidłowe równania (1)?

Równanie (2) opisuje powstawanie osadu, a równanie (3) jego roztwarzanie i wszystko jest poprawne, ale gdy uczeń podał ich zapis sumaryczny, to już nie było prawidłowe, bo należało **podać jedno równanie**.

Czy zatem zapis podany w modelowej odpowiedzi:



lub

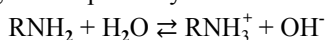


jest zgodny z treścią polecenia: „Uwzględnij, że **jednym z produktów** jest jon kompleksowy....”? Chyba nie...

Dodam, że w zad. 18.1 piszący podał całkowicie poprawną odpowiedź, tzn. że biały osad pozostał po zakończeniu doświadczenia tylko w przypadku I i II, z czego wynika, że w III nie ma osadu po zakończeniu reakcji.

3.4. Zadanie 27.2 (za 1 pkt)

Pewna amina w roztworze wodnym ulega przemianom zgodnie z poniższym równaniem:



Przygotowano wodny roztwór tej aminy o temperaturze 25°C. W otrzymanym roztworze stopień dysocjacji aminy jest równy 3,1%, a pH tego roztworu wynosi 12,2. Rozstrzygnij, czy dodanie stałego wodorotlenku potasu do opisanego roztworu tej aminy będzie miało wpływ na wartość jej stopnia dysocjacji. Uzasadnij swoją odpowiedź.

Rozstrzygnięcie: TAK.....

Uzasadnienia piszących, które NIE zostały uznane przez OKE w Gdańsku:

Uzasadnienie 1, podane w arkuszu: Ponieważ KOH jest silną zasadą i spowoduje zmniejszenie stopnia dysocjacji, to ta amina będzie przez to słabiej dysocjować.

Komentarz: Zawsze i wszędzie mówimy: mocna zasada cofa dysocjację słabej zasady (mocny kwas cofa dysocjację słabego kwasu). Powyższego zapisu nie powstydziłby się student chemii, a co dopiero absolwent szkoły ponadgimnazjalnej! Dlaczego nie została uznana jakże logiczna wypowiedź? Nie odniósł się co prawda do reguły przekory, ale czy musiał?

Uzasadnienie 2 podane w arkuszu: ponieważ „cząsteczki OH z wodorotlenku przez regułę przekory skierują reakcję na stronę substratów, przez co zmienia się stopień dysocjacji aminy”

Komentarz: Piszący nie miał określić czy stopień dysocjacji zmaleje, czy wzrośnie. Miał tylko określić, czy będzie to miało wpływ i w odpowiedzi dopisać, że „że reakcja dysocjacji zostanie cofnięta” (to wystarczyło, aby przyznać 1 pkt). To, że użył pojęcia cząsteczki zamiast jonu (anionu) nie powinno być brane pod uwagę w tym pytaniu. Przecież co roku pojawia się mnóstwo odpowiedzi uznawanych na zasadzie, że egzaminator tego „NIE WIDZI”...

3.4. Na zakończenie

Jako że model odpowiedzi nie podaje wszystkich możliwych, **mądrych** odpowiedzi, powinniśmy przyznawać punkt zawsze, gdy znajdujemy w odpowiedzi „pierwiastek prawdziwości”. Punkty należy przyznawać w przypadku odpowiedzi, w której uczeń wykazał wiedzę chemiczną, dotyczącą postawionego pytania, ponieważ nie mamy prawa karać piszących tylko dlatego, że składnia zdania jest nie taka, jak być powinna, czy dlatego że zdający posługuje się swoim, nieco pokrętnym językiem, nie do końca jasnym, czego modelowa odpowiedź oczywiście nie ujmuje.

Nikt nikomu nie dał prawa do zabierania punktów, zerowania wypowiedzi tylko dlatego, że odpowiedź nie jest napisana językiem akademickim – doktorskim lub profesorskim. Każdy nieprzyznany 1 punkt (tam, gdzie mógłby być przyznany), to być albo nie być dla młodego człowieka. Przecież w ten sposób ważą się jego dalsze losy, jego przyszłość, a może nawet jego życie. Takie dylematy, pojawiające się co roku przy ocenie arkuszy maturalnych dowodzą po raz kolejny **niedoskonałości arkusza i zasad jego oceniania**. Mówiłem stukrotnie: **ułóżcie** taki arkusz, do którego odpowiedzi będą jednoznaczne i wtedy problem z przyznaniem bądź nie punktu samoczynnie zniknie.

Stefan Siedlecki

Nauczyciel chemii w III LO we Włocławku



Chemia w gospodarstwie domowym

Czym jest SLS i czy trzeba się go bać?

Elżbieta Adamska

Historia i klasyfikacja

Do końca XIX wieku jedynymi sztucznie otrzymywanymi środkami powierzchniowo czynnym były mydła, czyli sole metali I lub II grupy układu okresowego i wyższych kwasów tłuszczowych. Ich braki w dostępności po I wojnie światowej oraz nieskuteczność stosowania w twardej lub kwaśnej wodzie, stanowiły zachętę dla rozwoju syntetycznych substytutów mydła.

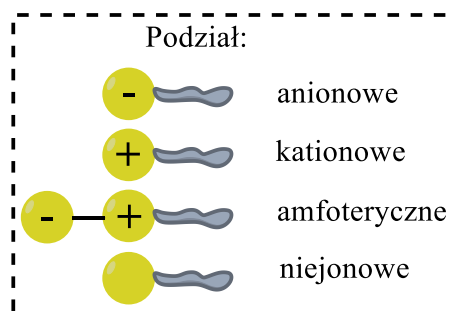
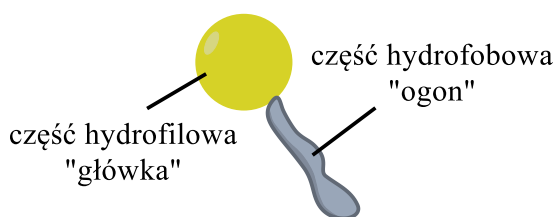
Związki powierzchniowo czynne (ZPC) są zdolne do usuwania brudu dzięki posiadaniu w budowie cząsteczek dwóch różnych ugrupowań, polarnego i niepolarnego (Rysunek 1). Łańcuch polarny jest określany jako hydrofilowy, inaczej lipofobowy, natomiast niepolarny jako hydro-

fobowy lub lipofilowy. Niepolarnym końcem jest zwykle długołańcuchowy węglowodór, który może być liniowy, rozgałęziony lub aromatyczny. Polarny koniec natomiast stanowią m.in. grupy: siarczanowa (-OSO₃H), karboksylowa (-COOH) czy fosforanowa (-OPO(OH)₂) [1].

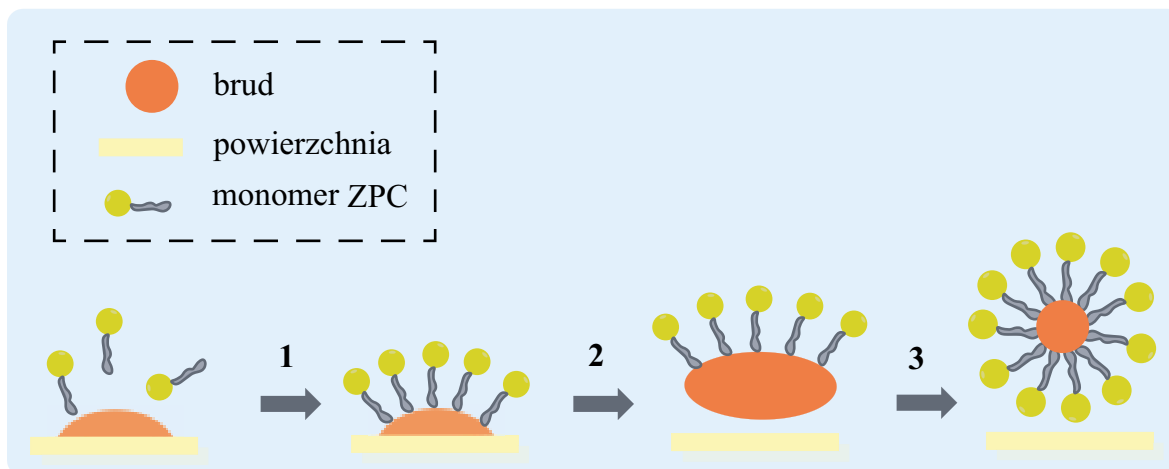
Ze względu na ładunek jonu części hydrofilowej, powstałego w wyniku dysocjacji w roztworze wodnym, podstawowy podział surfaktantów dzieli je na: anionowe (ujemny ładunek), kationowe (dodatni), amfoteryczne (dodatni i ujemny) lub niejonowe (bez ładunku) (Rysunek 1). Podział ten warunkuje zastosowanie surfaktantów w przemyśle.

Anionowe ZPC to przede wszystkim środki myjące i pianotwórcze, stanowiące największą grupę, do których zaliczamy m.in. sole alkilosiarczanów, w tym tytułowy laurylosiarczan sodu, w angielskim skrócie SLS.

Z kolei kationowe ZPC stosowane są w środkach kondycjonujących, antystatycznych czy dezynfekujących,



Rysunek 1. Budowa oraz podział związków powierzchniowo czynnych (ZPC) ze względu na ładunek jonu części hydrofilowej w roztworze wodnym.



Rysunek 2. Etapy usuwania brudu z powierzchni, zachodzące w roztworze ZPC. 1-środek powierzchniowo czynny zostaje wprowadzony do roztworu, a następnie jego część hydrofobowa łączy się z brudem, 2- następuje odłączenie się brudu od powierzchni, 3-dochodzi do utworzenia się miceli cząsteczek ZPC.

wśród których przykładem są czwartorzędowe sole amoniowe. Surfactanty amfoteryczne posiadają zarówno grupy kationowe jak i anionowe. Są to łagodne surfaktanty, które niwelują drażniące działanie anionowych ZPC i występują najczęściej pod postacią alkilobetain [2].

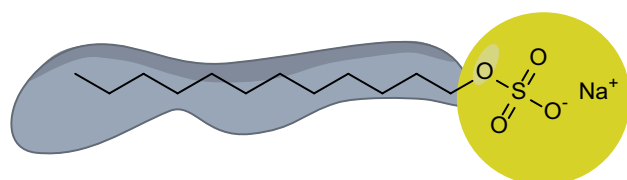
Jak wspomniano wyżej, obecnie na rynku największy udział środków czyszczących stanowią anionowe środki powierzchniowo czynne. Ostatnio opublikowane dane wskazują, że stanowią one od około 40 do 70% składników aktywnych w preparatach przemysłowych, do użytku domowego oraz do higieny osobistej [1].

Ze względu na główne zastosowanie ZPC warto wspomnieć o mechanizmie mycia, który oparty jest na tworzeniu miceli, wewnątrz których brud jest zamykany, dzięki czemu udaje się go usunąć razem z wodą (Rysunek 2).

Budowa SLS, właściwości i występowanie

Laurylosiarczan sodu (SLS, SDS), znany również jako dodecylosiarczan sodu, a także pod nazwami handlowymi: Empricol®, Irium®, Stepanol®, Swascol®, czy Texapon®. SLS z chemicznego punktu widzenia jest solą sodową estru monododecyłowego kwasu siarkowego, a tym samym jest cząsteczką liniową z ogonem alkilowym o 12 atomach węgla, przyłączonym do grupy siarczanowej (Rysunek 3).

Jest to związek o masie cząsteczkowej 288,38 g/mol, nietłoty, rozpuszczalny w wodzie (100 -150 g/l, w temperaturze pokojowej), o współczynniku podziału oktanol/woda ($\log P_{ow}$) = 1,6 – co czyni go związkiem względnie hy-



Rysunek 3. Budowa chemiczna cząsteczki anionowego surfaktantu - laurylosiarczanu sodu (SLS) wraz z charakterem chemicznym poszczególnych części.

drofilowym, a tym samym wpływa na niską sorpcję tego związku w glebie i inne lipofilowe składniki środowiska.

SLS jest powszechnie stosowany jako emulgujący środek czyszczący w środkach domowego użytku, takich jak detergenty do prania, środki do czyszczenia w sprayu i detergenty do zmywarek, ale także w kosmetykach: szampnach czy żelach pod prysznic. Stężenie SLS w produktach konsumenckich różni się w zależności od produktu i producenta, ale zwykle waha się od 1 do 30% w środkach czyszczących oraz 0,01% do 50% w produktach kosmetycznych [3].

Synteza

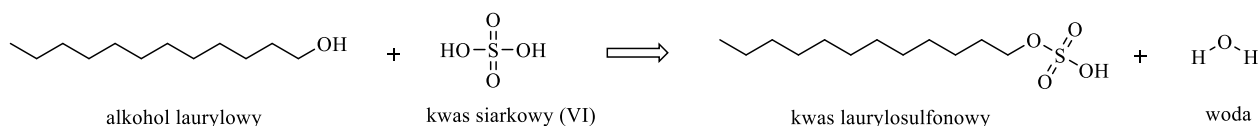
Związek SLS może być pochodzenia syntetycznego lub naturalnego. Po raz pierwszy chemiczna synteza laurylosiarczanu sodu została opisana w Niemczech w 1933 roku, a przykładowa metoda przedstawiona została na Rysunku 4.

W pierwszym etapie zachodzi reakcja alkoholu laurylowego (pochodzącego z ropy naftowej lub źródła roślinnego – najczęściej z oleju palmowego i kokosowego), np. z kwasem siarkowym(VI) w celu wytworzenia kwasu laurylosulfonowego. Następnie w drugim etapie wcześniej otrzymany kwas neutralizowany jest wodorotlenkiem sodu lub solami sodu w celu wytworzenia SLS.

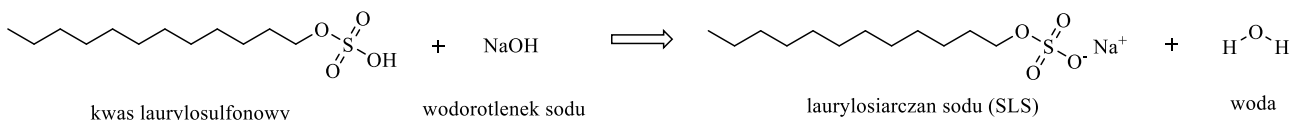
Toksyczność SLS-u

Cytując klasyka – Paracelsusa: „*Wszystko jest trucizną, decyduje tylko dawka*”. Stwierdzenie to można odnieść także do tytułowego SLS-u. Od wczesnych lat 90. błędnie zinterpretowane informacje na temat toksyczności SLS wobec organizmów ludzkich i środowiska doprowadziły do dezorientacji i obaw konsumentów o bezpieczeństwo tego związku jako składnika wielu produktów gospodarstwa domowego. SLS może bowiem oddziaływać na: wzrok, skórę, układ pokarmowy, układ oddechowy, czy narządy wewnętrzne (Rysunek 5).

(1) SULFONOWANIE



(2) NEUTRALIZACJA



Rysunek 4. Przykładowa synteza chemiczna laurylosiarczanu sodu obejmująca dwa etapy: (1) sulfonowanie i (2) neutralizację. Rysunek wykonany przez autora, na podstawie [1].

Narażenie na SLS ze strony środków do czyszczenia zależy od częstotliwości sprzątania w gospodarstwie domowym, co oszacowano na średnio 1–2 razy w tygodniu. Zamierzone stosowanie detergentów i środków czyszczących nie powinno wiązać się z bezpośrednim kontaktem ze składnikami produktu, jednakże niewłaściwe użycie produktu może potencjalnie spowodować narażenie skóry lub układu oddechowego. Oczekuje się, że przy regularnym stosowaniu środków czyszczących dawka SLS w kontakcie ze skórą lub drogą inhalacyjną jest niska, biorąc pod uwagę niską lotność i szybkość wchłaniania SLS.

Poniżej zestawiono szczegółowe badania dotyczące szkodliwości SLS.

Podobnie jak większość substancji chemicznych, SLS dostarczany w postaci czystej jako surowiec lub w wysokich stężeniach może działać drażniąco na oczy. Zbadano, że jego udział poniżej 0,1% nie działa drażniąco na oczy, a ze względu na istniejące ryzyko produkcji produktów

konsumenckich bezwzględnie muszą testować gotowe wyroby pod kątem podrażnienia narządu wzrokowego.

W odniesieniu toksyczności tego związku wobec skóry, zbadano, że 24-godzinna ekspozycja na 1–2% roztwór SLS może zwiększyć zachodzącą przez naskórek utratę wody w warstwie rogowej naskórka (najbardziej zewnętrznej warstwie skóry) i spowodować łagodne, ale odwracalne zapalenie skóry. Dodatkowo, przeprowadzane standardowo testy płatkowe na ludziach (zazwyczaj ekspozycja 24-godzinna) potwierdzają, że stężenia SLS > 2% uważane są za drażniące. Podrażnienie skóry ma tendencję do zwiększania się wraz ze stężeniem SLS i czasem trwania bezpośredniego kontaktu. W rzeczywistości jednak narażenie skóry spowodowanych jego obecnością w środkach czyszczących trwa kilka minut, a nie godzin.

Ostra toksyczność doustna odnosi się do natychmiastowych, niekorzystnych skutków wynikających z połknięcia substancji. Mierzona jest ona jako średnia śmiertelna dawka – LD₅₀, która wskazuje masę (zazwyczaj w miligramach substancji na kilogram masy ciała) oznaczającą śmiertelność połowy zwierząt laboratoryjnych otrzymujących tę dawkę. Składniki i preparaty o LD₅₀ z ≥ 5,000 mg/kg, klasyfikowane są jako nietoksyczne, a dla SLS liczba ta waha się od 600 do 1288 mg/kg (u szczurów), co wskazuje, że jest on toksyczny dla tych zwierząt jako samodzielny składnik.

Często twierdzi się, że SLS wchłania się do krwiobiegu, a następnie gromadzi się w sercu, wątrobie, płucach i mózgu powodując ich uszkodzenia. Wiadomo jednak, że może być on wchłaniany przez skórę po bezpośrednim zastosowaniu, ale większość pozostaje na jej powierzchni. Część tego związku, która jest wchłaniana do krwiobiegu, jest szybko metabolizowana przez wątrobę do metabolitów lepiej rozpuszczalnych w wodzie, szybko wydalanych z moczem, kałem, a czasami z wydychanym powietrzem.

Jak dotąd najbardziej odważnym twierdzeniem jest to, że SLS jest rakotwórczy. Dotychczas nie istnieją jednak żadne naukowe dowody potwierdzające to stwierdzenie, co najprawdopodobniej wywodzi się z wielu błędnych interpretacji literatury naukowej.

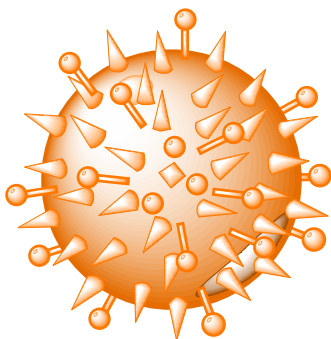
Produkty czyszczące zawierające SLS uwalniają go do środowiska poprzez domowe systemy kanalizacyjne. Jed-



Rysunek 5. Możliwe drogi narażenia człowieka na SLS, w tym: wzrokowa, skórna, ustna, inhalacyjna oraz narządy wewnętrzne.

nak w środowisku łatwo ulega on biodegradacji (zachodzi hydrolityczne rozszczepienie wiązania estru siarczanowego) do nietoksycznych składników tj. powstaje nieorganiczny siarczan i alkohol tłuszczowy [3].

SLS a wirus SARS-CoV-2



Ze względu na pandemię COVID-19 produkcja i stosowanie płynów odkażających to obecnie jeden z najważniejszych dla nas tematów. Jednym z głównych składników wszystkich płynów wirusobójczych, obok wody, jest alkohol etylowy, który jednak poza dobrymi właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi wysusza skórę. Stąd stosuje się

różne dodatki przeciwdziałające lub uzupełniające właściwości alkoholu, takie jak np. gliceryna, mająca nawilżać skórę. Naukowcy zbadali także, jak dodatek środków powierzchniowo czynnych (w tym SLS-u) wpływa na działanie środków odkażających, zarówno jako samodzielny składnik oraz w roztworze wody, alkoholu i gliceryny. W przypadku użycia SLS-u najlepszy efekt uzyskano, gdy stanowił on dodatek do płynu dezynfekcyjnego, ponieważ wszystkie eksperymenty wykazały znaczny wzrost czasu odparowania produktu odkażającego z powierzchni, a także nasilenie inaktywacji wirusów [4].

Podsumowanie

Krytyczny przegląd toksyczności SLS potwierdza, że jest on akceptowalnym środkiem powierzchniowo czynnym do stosowania w formułacjach domowych środków czyszczących. Lata kampanii anty-SLS doprowadziły do obaw konsumentów i nieporozumień dotyczących jego bezpieczeństwa. Jednak główny problem – czyli działanie drażniące SLS na oczy i skórę – można łatwo rozwiązać poprzez odpowiednie opracowanie receptury, w tym dobór jego stężenia oraz odpowiednich testów podrażnień przeprowadzanych przez producentów danego produktu. Ponadto niepodważalnym jest fakt, że SLS jest uważany za zrównoważony materiał ze względu na 100% pochodzenie biologiczne, biodegradowalność i niski potencjał bioakumulacji [3].

Mgr Elżbieta Adamska
Doktorantka, Uniwersytet Gdański

Literatura

- [1] S. Rebello, A.K. Asok, S. Mundayoor, M.S. Jisha, Surfactants: Chemistry, Toxicity and Remediation, in: E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert (Eds.), Pollutant Diseases, Remediation and Recycling, Springer International Publishing, Cham, 2013: pp. 277–320. https://doi.org/10.1007/978-3-319-02387-8_5.
- [2] Alina Sionkowska, Chemia kosmetyczna. Wybrane zagadnienia, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, n.d.
- [3] C.A. Bondi, J.L. Marks, L.B. Wroblewski, H.S. Raatikainen, S.R. Lenox, K.E. Gebhardt, Human and Environmental Toxicity of Sodium Lauryl Sulfate (SLS): Evidence for Safe Use in Household Cleaning Products, Environ Health Insights. 9 (2015) 27–32. <https://doi.org/10.4137/EHI.S31765>.
- [4] R. Jahromi, V. Mogharab, H. Jahromi, A. Avazpour, Synergistic effects of anionic surfactants on coronavirus (SARS-CoV-2) virucidal efficiency of sanitizing fluids to fight COVID-19, Food and Chemical Toxicology. 145 (2020) 111702. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111702>.

Dlaczego Covid-19 tak szkodzi?

Pacjenci, którzy zmarli z powodu COVID-19, padli ofiarą triady działających w płucach groźnych mechanizmów chorobowych - wynika z analiz naukowców kierowanych przez specjalistów z *Columbia University* i *Herbert Irving Comprehensive Cancer Center*. Wymieniają oni: gwałtownie przebiegające zapalenie płuc, bezpośrednie uszkodzenie komórek płuc uczestniczących w wymianie gazowej (i ich osłabioną regenerację) oraz przyspieszone powstawanie blizn.

„To wyniszczająca choroba, ale obraz płuc, jaki uzyskujemy, jest pierwszym krokiem w stronę określenia potencjalnych celów terapii, pozwalających przerwać niektóre z najbardziej szkodliwych procesów. Zwłaszcza wczesne oddziaływanie na komórki odpowiedzialne za zwłóknienie płuc potencjalnie mogłoby zapobiec lub ograniczyć długofalowe komplikacje u osób, które przeszły ciężką postać COVID-19” - mówi kierujący pracami prof. Benjamin Izar.

Naukowcy dokładnie przeanalizowali tkankę płuc 19 osób zmarłych po infekcji SARS-CoV-2. „Normalne płuca zawierają wiele tych samych komórek, które znajdujemy w przypadku Covid-19, jednak w innych proporcjach i stanach aktywacji. Aby zrozumieć, jak płuca po Covid-19 różnią się od zdrowych oraz od tych po innych zapaleniach wywołanych zakażeniem, trzeba się przyjrzeć tysiącom komórek, jednej po drugiej” - tłumaczy specjalista.

Po pierwsze, płuca osób chorych były pełne makrofagów - komórek odpornościowych, które niszczą patogeny i regulują nasilenie stanów zapalnych.

„W Covid-19 widzimy ekspansję i niekontrolowaną aktywację makrofagów, w tym makrofagów pęcherzykowych i makrofagów wywodzących się z monocytów. Są one całkowicie wytrącone z równowagi i pozwalają na niekontrolowany rozwój stanu zapalnego. Prowadzi to do błędnego koła, kiedy to w tym miejscu pojawiają się kolejne komórki odpornościowe i wywołują jeszcze silniejszy stan zapalny. Ostatecznie prowadzi to do uszkodzeń płuc” - wyjaśnia ekspert.

Badacze zauważyli m.in. szczególnie wysoką produkcję interleukiny-1 beta przez wspomniane makrofagi. Tymczasem istnieją już leki, oddziałujące na tę substancję. Niektóre z nich są już testowane na pacjentach z COVID-19.

Choroba w ciężkim przebiegu upośledza także regenerację płuc. Otóż wirus nie tylko niszczy komórki pęcherzyków płucnych niezbędnych dla wymiany gazów, ale też dochodzi do stanu zapalnego, który uniemożliwia komórkom (niezbędnym do regeneracji) przejście do ostatniej fazy dojrzewania i odtworzenie nabłonka. Wydaje się, że odpowiada za to właśnie wspomniana interleukina-1.

Naukowcy wykryli też dużą liczbę tzw. patologicznych fibroblastów, które szybko tworzą blizny i prowadzą do nieodwracalnych uszkodzeń.

W ramach dalszych analiz badacze zidentyfikowali już kilka ważnych dla działania tych komórek cząsteczek, które także można wykorzystać jako cele dla potencjalnych leków.

Więcej informacji na stronie <https://www.nature.com/articles/s41586-021-03569-1> (PAP)



Właściwości prozdrowotne arabinoksylianów – głównych polisacharydów błonnika pokarmowego

Wioletta M. Dynkowska

Na łamach szkolnych podręczników goszczą dwa najpopularniejsze biopolimery – skrobia i celuloza: przedstawiciele substancji organicznych, zbudowanych z jednostek węglowodanowych. Istotnie, substancje te ze względu na swoje rozpowszechnienie w przyrodzie i zastosowanie w życiu codziennym zajmują zaszczytne miejsce w nauczaniu podstaw chemii organicznej.

Skrobia, w postaci mąki pszennej, żytniej, kartoflanej, a przede wszystkim - produktów jej przetwarzania, jest jednym z podstawowych składników żywnościowych. Celuloza, główny składnik strukturalny roślin, nadającym im sztywność i kształt, jest podstawowym surowcem do produkcji papieru.

Oczywiście nie są to jedyne zastosowania tych dwóch wielkocząsteczkowych związków. Ponadto skrobia i celuloza nie są jedynymi związkami polisacharydowymi występującymi w świecie roślin. Znaczącą rolę w roślinach, przede wszystkim roślinach zbożowych, pełnią także inne polisacharydy – **arabinoksyliany**.

Błonnik a zdrowie

Na początek kilka słów wprowadzenia. Włókno pokarmowe, określane również mianem **blonnika pokarmowego**, jest istotnym elementem codziennej diety. Według definicji Komisji Kodeksu Żywnościowego obecna definicja włókna pokarmowego obejmuje polimery węglowodanowe z minimum trzema jednostkami monomerycznymi, które nie ulegają strawieniu enzymami ludzkimi ani wchłonięciu w ludzkim jelicie cienkim. Polimery te tworzą następujące kategorie:

- są jadalnymi węglowodanowymi polimerami naturalnie występującymi w spożywanej żywności,
- są węglowodanowymi polimerami jadalnymi otrzymanymi z surowców naturalnych za pomocą metod fizycznych, chemicznych bądź enzymatycznych,
- są węglowodanowymi polimerami syntetycznymi.

Wszystkie te trzy grupy muszą charakteryzować się korzystnym fizjologicznym wpływem na funkcjonowanie organizmu człowieka, wykazanym na podstawie ogólnie przyjętych dowodów naukowych.

Błonnik pokarmowy pochodzi głównie z roślinnych ścian komórkowych, które nie są trawione w jelicie cienkim człowieka. Dzięki temu mogą wpływać na proces trawienia pozostałych składników pokarmowych. Wieloletnie badania wykazały, że składniki błonnika pokarmowego, a także jego metabolity mogą korzystnie wpływać na stan zdrowia organizmu oraz mogą stanowić element profilaktyki i leczenia wielu chorób dietozależnych. Przykładami tego typu schorzeń są: otyłość, cukrzyca typu 2, choroby wieńcowo-naczyniowe, a także nowotwory jelita grubego oraz wiele innych chorób.

Dominacja arabinoksylianów

Pod względem chemicznym roślinny błonnik pokarmowy pochodzenia zbożowego stanowi złożoną mieszaninę wielu składników, wśród których dominują **arabinoksyliany**. Są to polisacharydy o nieregularnym i zmiennym stopniu rozgałęzienia. Podstawą budowy tego biopolimeru jest łańcuch zbudowany z jednostek ksylozy – monosacharydu składającego się z pięciu atomów węgla. Ksyloza tworzy układ pierścieniowy w postaci piranozy – pochodnej piranu, sześcioczłonowego pierścienia, którego pięć atomów węgla połączonych jest atomem tlenu.

Monomery ksylozy połączone są ze sobą wiązaniami β -(1 \rightarrow 4)-glikozydowymi. W tym miejscu należy dodać, że w przyrodzie występują także polimery nierozgałęzione, zbudowane jedynie tak, jak powyżej – tylko z jednostek ksylozowych. Mówimy wówczas o ksylianach. Jeśli natomiast do opisanego łańcucha ksylozowego dodamy grupy innego monocukru pięciowęglowego – arabinozy, wówczas mówimy o arabinoksylianach. Arabinoza stanowi zatem rozgałęzienie łańcucha głównego. Monosacharyd ten również tworzy struktury łańcuchowe, jednak są one maksymalnie trójelementowe, co wynika z jego struktury.

W przeciwieństwie do ksylozy arabinoza tworzy układ furanozowy, czyli pochodny furanu: cztery atomy węgla tworzą razem z atomem tlenu pierścień pięcioczłonowy, natomiast piąty atom węgla wystaje poza pierścień. Arabinoza przyłączona jest do ksylozy wiązaniem α -(2→1)-glikozydowymi oraz α -(3→1)-glikozydowymi. Co ciekawe, to nie koniec. Do reszty arabinozy przyłączone są kwasy fenolowe, przede wszystkim kwas ferulowy. W budowie arabinoksylianów znajdziemy również reszty sześciowęglowych kwasów uroonowych, pochodnych glukozy lub innego sześciowęglowego cukru – galaktozy; a także maleńkie, w porównaniu z opisywanymi jednostkami, grupy acetylowe.

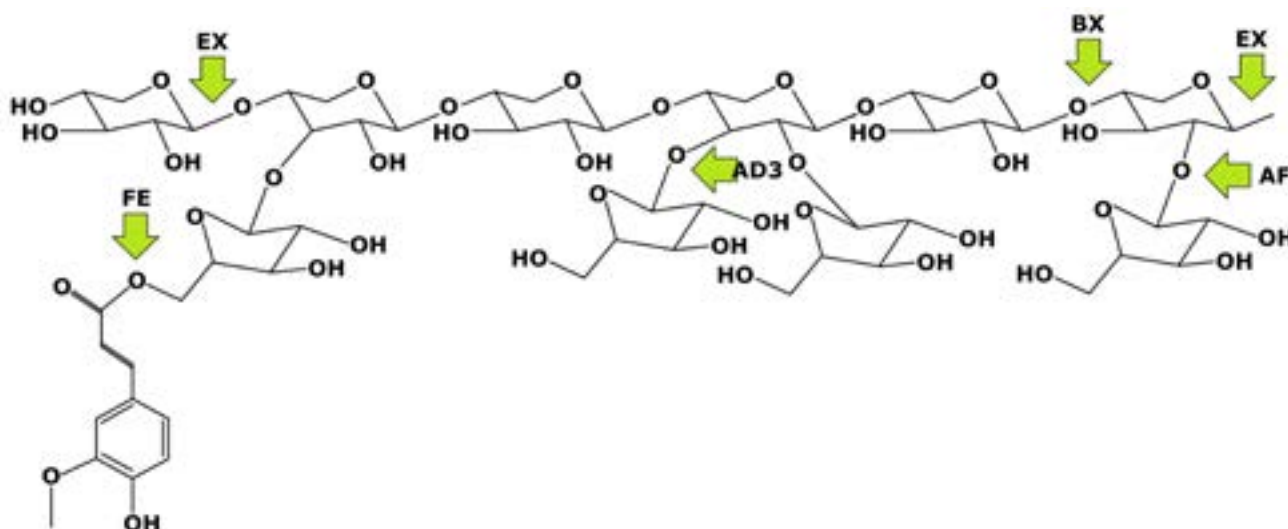
Należy zaznaczyć, że arabinoksyliany odznaczają się wysoką niejednorodnością w budowie cząsteczek, czego dowiodły badania strukturalne, przeprowadzone przy użyciu zaawansowanych technik analitycznych, takich jak magnetyczny rezonans jądrowy ($^1\text{H-NMR}$), czy wysokosprawna chromatografia wykluczania z detektorami laserowymi (HP-SEC-MALDI). Cząsteczki arabinoksyliany mogą być przy tym słabo rozgałęzione – gdy grupy arabinozy dołączone są tylko w jednej pozycji do jednostki ksylozowej w łańcuchu głównym, mogą nie zawierać w ogóle reszt arabinozy lub grupy te występują niezmiernie rzadko, a pomiędzy miejscami połączeń z arabinozą obecne są jedynie pierścienie ksylozy. Możliwa jest także sytuacja, gdy do jednego pierścienia ksylozy dołączone są dwie grupy arabinozy.

Ogólnie obecność podstawników arabinozowych powoduje zwiększenie asymetryczności makrocząsteczki, co obniża stopień agregacji. Asymetria ta jest tym większa, im wyższy jest stopień podstawienia arabinozą (stopień arabinozylacji). Przekłada się to bezpośrednio zarówno na rozpuszczalność tych biopolimerów w wodzie, jak również na właściwości funkcjonalne arabinoksylianów, a także na ich w fazie wodnej - arabinoksyliany nie są bowiem strukturami płaskimi, ale poprzez szereg wiązań wewnątrzcząsteczkowych tworzą „kłębki” lub „pręty”.

Z powodu tej strukturalnej różnorodności biopolimery te występują zarówno w formie rozpuszczalnej w wodzie, jak i nierozpuszczalnej. Należy przypomnieć, że ksyloza i arabinoza to związki, w cząsteczkach których, podobnie jak dla innych cukrów, występuje kilka grup hydroksylowych. Umożliwia to powstawanie wiązań wodorowych pomiędzy monomerami ksylozy w niepodstawionej części polimeru, co powoduje agregację arabinoksyliany, tym samym zmniejsza jego rozpuszczalność w wodzie.

Cząsteczka wody może być związana „mostkowo”, czyli obie pary elektronowe atomu tlenu cząsteczki wody zaangażowane są w tworzenie wiązań pomiędzy dwiema grupami hydroksylowymi jednego łańcucha arabinoksyliany lub jedna para elektronowa atomu tlenu cząsteczki wody jest przyłączona koordynacyjnie do atomu wodoru grupy hydroksylowej arabinoksyliany, podczas gdy druga z par elektronowych wiąże kolejną/kolejne cząsteczki wody. Następuje wówczas maksymalna hydratacja polimeru, a takie struktury polisacharydowe, oprócz największej swobody ruchu zarówno cząsteczek polisacharydu jak i cząsteczek wody, wykazują największą hydrofilowość. Co ciekawe, usieciowany arabinoksylian ma zdolność do wiązania znacznie większej ilości wody, niż jego mniej usieciowany odpowiednik.

W strukturze arabinoksylianów obecne są także dehydromery kwasu ferulowego (DiFA, z ang. *dehydrodiferulic acids*), odpowiadające za usieciowanie tych polimerów. Odbyna się ono wówczas, gdy dwie reszty kwasu ferulowego znajdują się niedaleko siebie, przy czym mechanizm tego procesu polega na katalitycznej dehydrogenacji grupy hydroksylowej w pozycji C4 pierścienia aromatycznego kwasu ferulowego. Tworzą się wówczas izomeryczne rodniki fenoksylowe o wysokiej reaktywności. Rodniki te łączą się ze sobą tworząc wiązania C-C, formując w ten sposób dehydromery kwasu ferulowego. Reakcję tę katalizuje układ oksydacyjno-redukujący, w skład którego



Rys. 1. Miejsca działania enzymów hydrolizujących arabinoksylian. Oznaczenia: EX – 1,4- β -D-ksylanaza, FE – esteraza ferulonowa, jedna z esteraz kwasów cynamonowych, AD3, AF – α -L-arabinofuranozydazy, BX – 1,4- β -D-ksylozydaza.

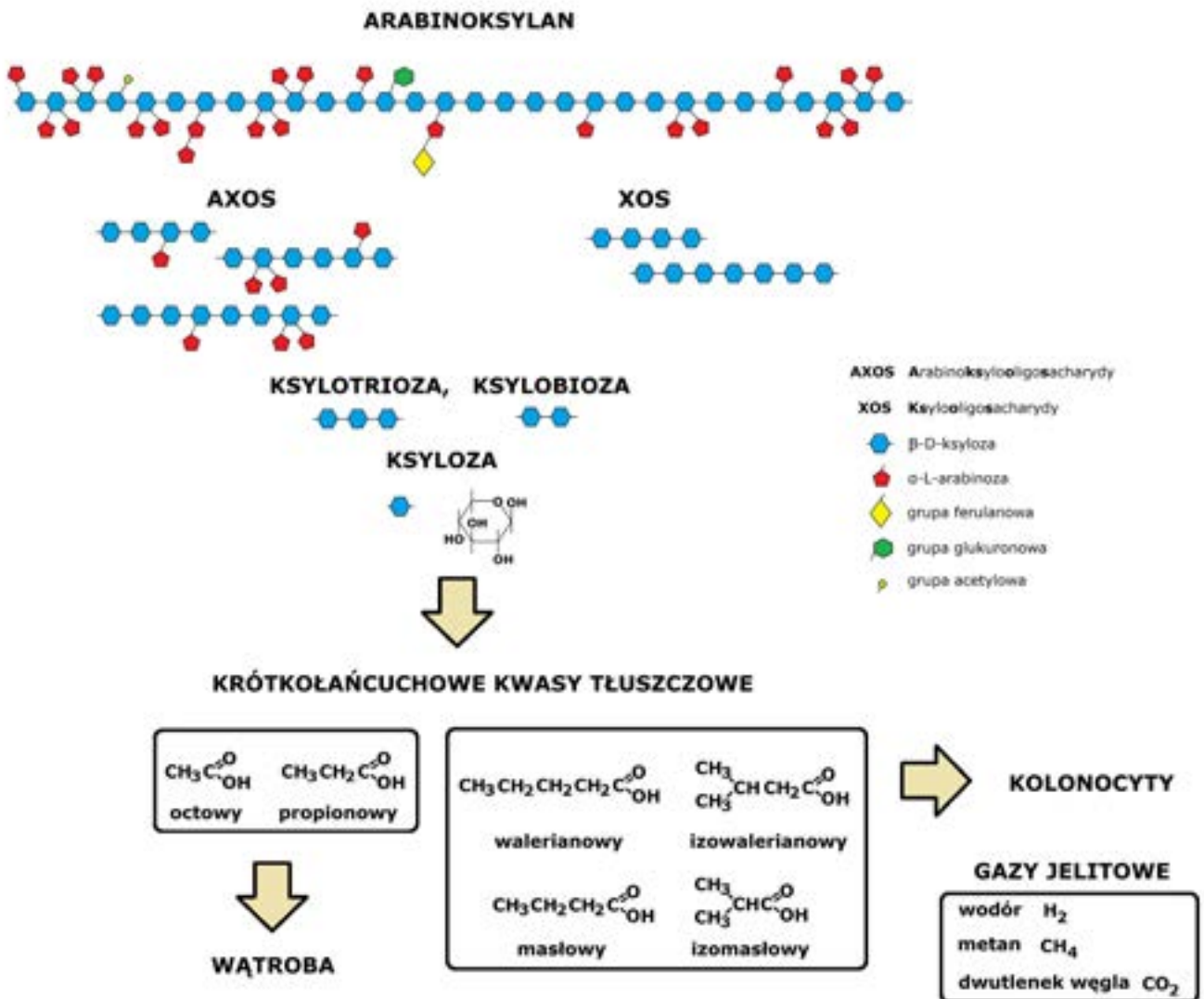
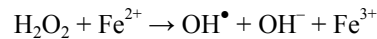
wchodzi nadtlenek wodoru i peroksydaza nadtlenkowa lub lakaza grzybowa z peroksydazą związaną ze ścianą komórkową.

Czynnikiem limitującym sieciowanie arabinoksyłanu jest zawartość nadtlenu wodoru, natomiast kwas ferulowy i kwas wanilinowy są inhibitorami sieciowania, podobnie jak kwas askorbinowy i cysteina. Sieciowanie stanowi swoisty łącznik pomiędzy arabinoksyłanami a ligniną – kolejnym związkiem wielkocząsteczkowym występującym w ścianie roślin. Obecność tych struktur, zwanych również mostkami ferulowymi, powoduje, że enzymy z grupy β -ksylanaz i β -ksylozydaz mają utrudnione zadanie i nie następuje rozkład tego polisacharydu na monocukry.

Ważne jest to, że arabinoksyłany łączą się z innymi składnikami ściany komórkowej, takimi jak wspomniana wcześniej celuloza czy lignina, ale również inny ważny biopolimer – β -glukan oraz białka. Oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe pomiędzy tymi składnikami, zarówno kowalencyjne, jak i koordynacyjne powodują

powstanie trójwymiarowego heterokompleksu, w którym mikrowłókna celulozowe oplecione są ksyłanami usieciowanymi mostkami diferulowymi, a całość dopełniają białka strukturalne oraz lignina.

Arabinoksyłany wykazują działanie **antyoksydacyjne**, o dwojakim mechanizmie. Pierwszym z nich jest działanie przeciwrodnikowe reszt kwasu ferulowego znajdujących się w strukturze tego polisacharydu – można określić to jako bezpośrednie działanie antyoksydacyjne. Natomiast innym sposobem jest pośredni mechanizm działania antyoksydacyjnego, który polega na chelatowaniu jonów metali, w szczególności jonów miedzi Cu^{2+} odpowiadających za katalityczną oksydację lipidów, a także jonów żelaza Fe^{2+} , odpowiadających za reakcję Fentona. Dla przypomnienia, reakcja Fentona zachodzi w trakcie oddziaływania nadtlenu wodoru z jonami Fe^{2+} , co prowadzi do wytwarzania jednej z reaktywnych form tlenu – rodnika hydroksylowego:



Rys. 2. Przemiany arabinoksyłanu w organizmie: hydroliza enzymatyczna arabinoksyłanu prowadzi najpierw do powstania oligomerów, disacharydów oraz monosacharydów. Uwolniona ksyloza i arabinoza podlega kolejnym degradacjom do utworzenia kwasów organicznych oraz gazów jelitowych, czyli wodoru i metanu.

Chociaż arabinoksyłany stanowią ważny komponent błonnika pokarmowego, nie ulegający trawieniu w przewodzie pokarmowym człowieka, mogą one także ulegać degradacji. Ich degradacja przebiega pod wpływem enzymów bakteryjnych ludzkiej mikroflory jelitowej zasiedlającej dolny odcinek przewodu pokarmowego człowieka. Enzymy te należą do grupy hydrolaz: 1,4-β-D-ksylanaz, 1,4-β-D-ksylozydaz, α-L-arabinofuranazy oraz esteraz kwasów cynamonowych. Depolimeryzują one arabinoksyłan do ksylooligosacharydów (XOS), arabinoksylooligosacharydów (AXOS), ksylotrozy i ksylobiozy, która następnie hydrolizowana jest do wolnej ksylozy. Uwolnione kwasy fenolowe i dehydrodimery kwasu ferulowego są następnie degradowane przez *Lactobacillus brevis* do winylofenoli w wyniku procesu dekarboksylacji.

Arabinoksyłany a zdrowie

Końcowymi produktami degradacji arabinoksyłanów są krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe (SCFA, z ang. *short-chain fatty acids*), głównie kwas masłowy, propionowy i octowy, a w zależności od substratu ulegającemu procesowi fermentacji, mogą również powstawać kwasy izowalerialnowy bądź izomasłowy. To właśnie ten proces jest jednym z najbardziej istotnych w kwestii ochrony zdrowia przez działanie arabinoksyłanów, a konkretnie – produktów degradacji tych biopolimerów. Grupa SCFA wpływa na wiele procesów życiowych w organizmach żywych, między innymi na działanie układu odpornościowego. Ich produkcja obniża pH światła jelita, w ten sposób przyczyniając się do poprawy składu jelitowej flory bakteryjnej. Jednak kwasy te są szybko absorbowane ze światła jelita. Kwas masłowy wzmacnia apoptozę komórek nowotworowych ludzkiej okrężnicy, jest głównym substratem energetycznym dla kolonocytów i jest przez te komórki metabolizowany.

Kwas propionowy metabolizowany jest w wątrobie, gdzie jest inhibitorem w procesach glukoneogenezy i cholesterologenezy, czyli enzymatycznego przekształcania niecukrowych prekursorów odpowiednio w glukozę i cholesterol, a także zwiększa wydajność glikolizy w hepatocytach. Kwas octowy również utylizowany jest w wątrobie, gdzie stanowi prekursor w lipogenezy, czyli estryfikacji

kwasów tłuszczowych do triacylogliceroli, ale także stymuluje glukoneogenezę. Krótko mówiąc, produkty degradacji tych biopolimerów są zarazem substratami wielu procesów biochemicznych, bez których organizm funkcjonowałby wadliwie. Końcowymi produktami metabolizmu arabinoksyłanu są również gazy jelitowe, czyli wodór, dwutlenek węgla i metan.

Głównym miejscem działania prozdrowotnego arabinoksyłanów jest jelito cienkie oraz okrężnica. W szczególności dotyczy to rozpuszczalnej frakcji arabinoksyłanów, gdyż jej struktura stanowi niejako barierę dla enzymów hydrolizujących skrobię oraz utrudnia nadmierne wchłanianie substancji odżywczych. Z tego względu następuje obniżenie poziomu stężenia glukozy poposiłkowej we krwi po spożyciu produktów zbożowych. W konsekwencji działanie arabinoksyłanów zmniejsza ryzyko i wspomaga leczenie chorób serca, cukrzycy i otyłości.

Z kolei arabinoksyłany nierozpuszczalne, w bardzo małym stopniu ulegające degradacji bakteryjnej, z uwagi na swoją wysoką zdolność wiązania wody oraz części gazów jelitowych wpływają na zwiększenie mas kałowych. Tym samym stają się „rozpuszczalnikiem” dla substancji nie trawionych w układzie pokarmowym, zwłaszcza toksyn. Objętość nagromadzonej masy kałowej prowadzi do podrażnień receptorów nerwowych, co powoduje wzmożoną perystaltykę jelit, przyspiesza czas tranzytu posiłku w jelicie, a także zmniejsza podatność na zaparcia.

Trzeba jednak zaznaczyć, że wiedza na temat mechanizmu fermentacji arabinoksyłanów w jelicie grubym człowieka jest nadal bardzo ogólna i pochodzi głównie z badań pośrednich (analiza zawartości gazów jelitowych i krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych w kale). Należy także pamiętać o tym, że obróbka termiczna i obecność związków, takich jak białka czy tłuszcze również modyfikuje zachowanie tego polimeru w organizmie żywym.

Artykuł ten stanowi popularnonaukową wersję fragmentu części literaturowej rozprawy doktorskiej autorki.

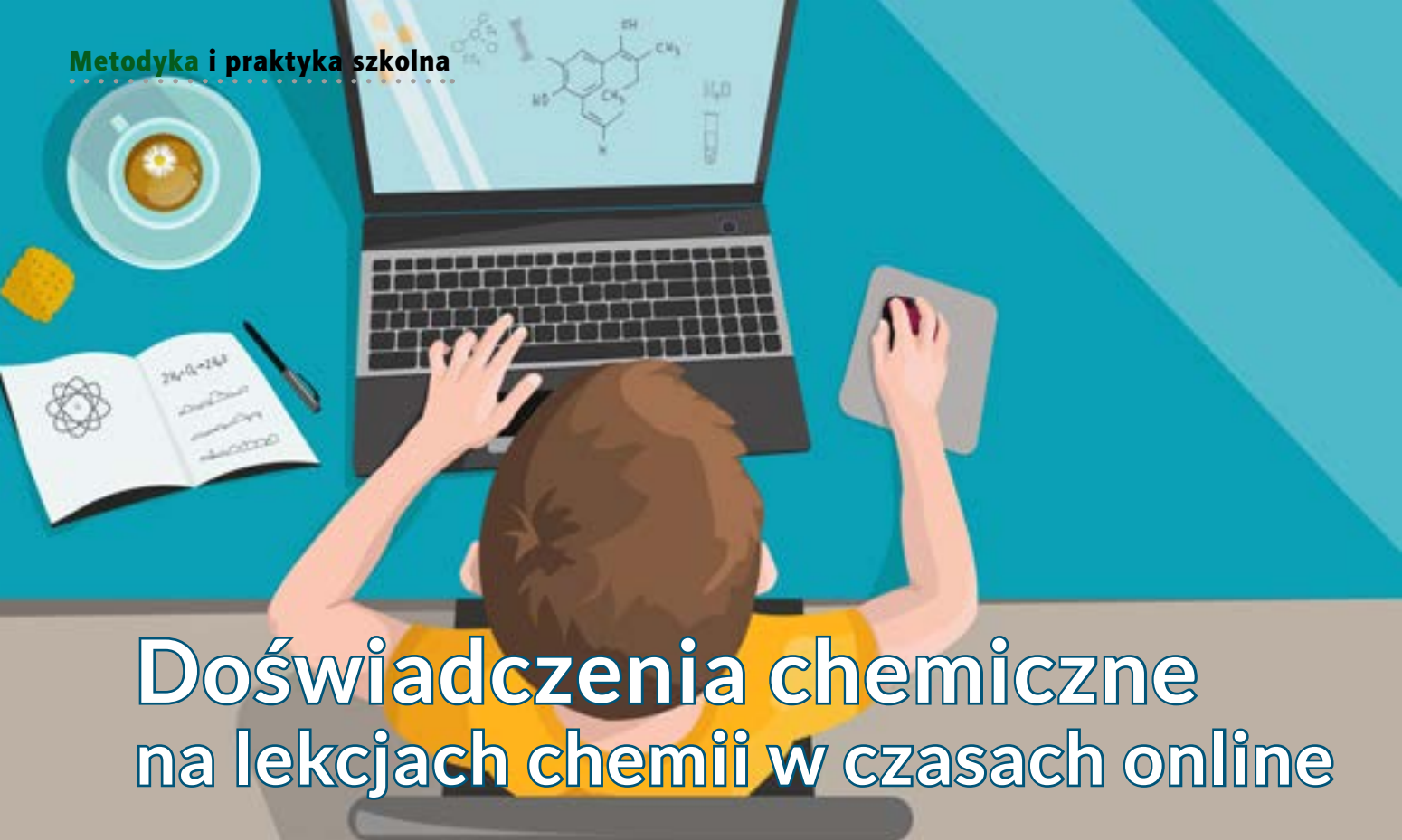
Dr Wioletta Monika Dynkowska
Zakład Biochemii i Fizjologii Roślin
Instytut Hodowli i Aklimatyzacji Roślin – PIB w Radzikowie

Supramolekularne klatki z lekami

Jak można przetransportować wysoce skuteczny lek do dokładnego miejsca w organizmie - tam, gdzie jest najbardziej potrzebny? W prestiżowym czasopiśmie *Angewandte Chemie* chemicy z Uniwersytetu Heinricha Heinego w Düsseldorfie (HHU) wraz z kolegami z Aachen przedstawiają rozwiązanie wykorzystujące oktaedryczną molekularną klatkę, która otwiera się poprzez działanie ultradźwięków. Zaproponowane rozwiązanie polega na zastosowaniu opartych na związku palladu klatek „Pd^{II}₆ (TPT)₄”, gdzie TPT oznacza 2,4,6-tris(4-pyridylo)-1,3,5-triazinę. Do każdego wierzchołka oktaedrycznego układu przyłączone są

polimeryczne łańcuchy glikolu etylenowego, a powstający supramolekularny układ osiąga masę 60 kDa. Klatki takie ulegają spontanicznej organizacji (*self-assembly*), a w jej wnętrzu o charakterze hydrofobowym zamykają się cząsteczki takich leków, jak ibuprofen i progesteron. Siły ścinające pojawiające się pod wpływem ultradźwięków powodują rozpad tej struktury i uwolnienie leku bez jego destrukcji.

[1] Robin Küng, Tobias Pausch, Dustin Rasch, Robert Göstl and Bernd M. Schmidt, Mechanochemical Release of Non-Covalently Bound Guests from a Polymer-Decorated Supramolecular Cage, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2021). DOI: 10.1002/anie.202102383



Doświadczenia chemiczne na lekcjach chemii w czasach online

„Jeden obraz wart jest więcej aniżeli tysiąc słów.”

Maciej Waligórski, Kamila Borowczyk, Ewa Stronka-Lewkowska

Rok 2020 nie był łatwy. Wybuch pandemii COVID-19, wywołanej wirusem SARS COVID-2 spowodował wiele zmian w każdej dziedzinie naszego życia. Wprowadzone ograniczenia, uciążliwe, ale niezbędne dotknęły nie tylko gospodarkę, ale również oświatę. Szkoły były zamykane, otwierane i ponownie zamykane. Praca nauczycieli została niespodziewanie przeniesiona do Internetu, na platformy komunikacji masowej, w tzw. cyberprzestrzeń. Uczniowie zmuszeni do nauki w domu znaleźli się w sytuacji, w której zaciera się granica między pracą a odpoczynkiem.

Wprowadzane obostrzenia wymusiły na nauczycielach zmianę metod nauczania oraz stosowanych środków dydaktycznych. Tablica, tak bardzo popularna w polskich szkołach, zastąpiona została interaktywnym „czymś”, na czym każdy rysunek czy schemat wygląda pokraccznie. Zamiast twarzy uczniów mogliśmy oglądać jedynie ich inicjały na tle ładnego kółka. I wreszcie nie wiedząc, czy jeszcze ktoś słucha, wygłaszaliśmy naszą lekcję niczym przemówienie. Jednak, czy w tym wszystkim znajdzie się mały promyczek nadziei? Myślę, że tak. Ostatnim polem bitwy nauczyciela chemii zostaje doświadczenie chemiczne, które zawsze przyciąga uwagę uczniów. I tutaj pojawia się pytanie: „Jak w czasach *online* przeprowadzić doświadczenie chemiczne bez odpowiednich środków i zaplecza?”

Pierwszym, z pozoru najłatwiejszym sposobem pozyskania multimedialnych materiałów dydaktycznych jest

znalezienie odpowiedniego filmu w Internecie. Liczne serwisy oferują gamę doświadczeń sfilmowanych zarówno amatorsko jak i profesjonalnie. Niestety, nie każdy film dostępny w Internecie, przedstawiający eksperyment chemiczny można zaliczyć do udanych. Wiele z nich zawiera wady lub wręcz błędy merytoryczne uniemożliwiające wykorzystanie ich w trakcie zajęć. Jedne są złej jakości, drugie nie pokazują właściwie przebiegu i efektu doświadczenia, a jeszcze inne są błędnie wykonane. W takim przypadku z pomocą przychodzą filmy oferowane przez fachowe wydawnictwa, jednak i one nie zawsze mogą sprostać naszym oczekiwaniom.

W takiej sytuacji sami możemy pokusić się o wykonanie doświadczenia i nakręcenie filmu dydaktycznego. Zastanówmy się wspólnie nad tym pomysłem. Postaramy się przeprowadzić Państwa krok po kroku przez plan, jak się do tego zadania przygotować oraz co wykorzystać w trakcie jego realizacji.

Na początku musimy wiedzieć, że nakręcenie filmu dedykowanego uczniom, zarówno szkół podstawowych jak i średnich jest kłopotliwe. Proces nagrywania należy rozpocząć od ułożenia scenariusza. Ułatwi to nam przemyślenie i zaplanowanie naszych działań, choć oczywiście może się zdarzyć, że mimo to będziemy zmuszeni do powtórzenia eksperymentu. Stworzenie spisu odczynników i niezbędnego sprzętu znacznie przyspieszy cały proces.

Podczas przygotowań do nagrywania filmu należy zwrócić uwagę na wiele kwestii jednocześnie, np. dźwięk, tło i przedmioty w otoczeniu, w którym wykonujemy film. Kluczowym jednak jest efekt wizualny jaki może-

my uzyskać w naszym doświadczeniu. Na nasze szczęście wszystkie doświadczenia z podstawy programowej do szkoły średniej charakteryzują się łatwymi do zaobserwowania i zarejestrowania przez kamerę zmianami. No właśnie! Kamera? Skąd wziąć kamerę? Dzięki wszechobecnej technologii wystarczy telefon komórkowy. Za uchwyt dla kamery może posłużyć statyw laboratoryjny, stos kilku gazet lub tekturowe pudełko. Na szczęście, poza samym nauczycielem - filmowcem w jednym, nikt nie wie jak wygląda zaplecze reżyserskie. Telefon należy ustawić tak, aby w centrum obrazu pojawił się główny bohater, w tym wypadku próbówka lub zlewka. Ważne, aby zastosowany drugi plan, czyli tło, pozwalał w jak najlepszy sposób pokazać przejawy przebiegającej reakcji chemicznej, ale również nie rozpraszał uwagi widza. Warto wykonać kilka zdjęć sprzętu i używanych odczynników, które później wzbogacą tworzony materiał dydaktyczny.

Kiedy mamy przygotowane już stanowisko, można rozpocząć nagrywanie filmu edukacyjnego. Nasze ruchy powinny być możliwie dokładne i wolne, tak aby wszystkie czynności były dobrze widoczne dla uczniów. Tutaj proszę zwrócić uwagę na swoją pozycję podczas przebiegu eksperymentu, aby przypadkowo nie zasłonić obiektywu. Równie istotne jest odpowiednie oświetlenie stanowiska pracy tak, aby wszystko było dobrze widoczne. Przygotowane filmy prezentujące poszczególne sceny – etapy eksperymentu i zdjęcia można połączyć w darmowych programach do obróbki zdjęć, które umożliwią stworzenie pełnego filmu edukacyjnego. Polecamy te najprostsze, takie jak aplikacja Zdjęcia, wbudowana w system Windows 10 zainstalowany w większości komputerów dostępnych w szkołach

Należy zwrócić uwagę także na bardzo ważny aspekt psychologiczny, tzn. to, aby film pokazywał zaangażowanie nauczyciela, które (zapewne jednak nie każdy) uczeń doceni. Ponadto przygotowane przez nas doświadczenia są znakomitym punktem wyjścia do rozmowy z uczniami o naszych porażkach i sukcesach, okazją do zadawania przez nich pytań, a tym samym sposobem sprawdzenia wiedzy w bardziej niekonwencjonalny sposób.

Gdzie można przygotować film dydaktyczny?

W szkole, zwłaszcza pustej, dysponujemy obecnie ciszą i spokojem, musimy jednak pamiętać, że nakręcenie dobrego materiału dydaktycznego zabiera dużo czasu. Czy nie wygodniej zatem byłoby zabrać wszystko ze szkoły i przygotować film w zaciszu domowego ogniska? Jednak, po pierwsze nasuwa się pytanie, czy wolno nam wypożyczać odczynniki i szkło laboratoryjne ze szkoły i czy wolno nam wykonywać eksperymenty chemiczne w domu? Analiza odnośnych ustaw, zarządzeń itp. wykazuje, że kwestia ta nie jest regulowana na tak wysokim poziomie. Wystarczające powinny być zatem zapisy w Regulaminie szkoły albo pracowni chemicznej. Jeżeli i tam nie znajdziemy potrzebnej informacji, należy zwrócić się do dyrektora danej szkoły o pozwolenie na użycie odczynników i sprzętu chemicznego w określonym celu poza murami placówki.

Ważną kwestią przy wyborze miejsca rejestrowania filmu jest bezpieczeństwo nasze i domowników. Jako nauczyciele musimy dawać uczniom dobry przykład, dlatego powinniśmy przestrzegać zasad BHP. Doświadczenia chemiczne w szkole podstawowej są z reguły bezpieczne, jednak kilka z nich wymaga pracy pod dygestorium. Inną kwestią jest wyposażenie w specjalnie przygotowane powierzchnie, na których można bezpiecznie prowadzić eksperyment chemiczny. W szkole dysponujemy blatami odpornymi na chemikalia, w domu natomiast musielibyśmy pracować na blacie kuchennym lub drewnianym biurku. Możemy wybrać grupę doświadczeń, które wykonamy w domu z zachowaniem zasad bezpieczeństwa, a następnie zachęcić uczniów do jego samodzielnego powtórzenia. Pozostałe natomiast należy wykonać w specjalnie przygotowanej do tego pracowni chemicznej.

Podsumowując, chcielibyśmy zachęcić Państwa do takiej formy pracy. W naszej ocenie, przygotowanie filmu dydaktycznego według zaproponowanych przez nas zasad nie jest trudne, o ile odpowiednio się do tego przygotowujemy. Każdy z wymienionych przez nas kroków jest niezbędny, aby nasze „dzieło” pozwoliło w odpowiedni sposób przedstawić uczniom przebieg doświadczenia chemicznego. Ponadto uważamy, że za pomocą środka dydaktycznego jakim jest film, możemy także zwrócić uwagę uczniów na wszystkie aspekty i problemy pracy w laboratorium. Pamiętajmy jednak, że zasadniczym celem przygotowywania materiału jest i pozostaje pokazanie uczniom efektów danego eksperymentu w sposób przejrzysty i przekonujący.

Maciej Waligórski

Wydział Chemii UŁ, Katedra Chemii Środowiska
maciej.waligorski@o2.pl

dr Kamila Borowczyk

Wydział Chemii UŁ, Katedra Chemii Środowiska
kamila.borowczyk@chemia.uni.lodz.pl

mgr Ewa Stronka-Lewkowska

Wydział Chemii UŁ, Zakład dydaktyki chemii i popularyzacji nauki
ewa.lewkowska@chemia.uni.lodz.pl

Bibliografia

- [1] P. Półturzycki, *Dydaktyka dla nauczycieli*, (2002), Wydawnictwo Naukowe NOVUM.
- [2] K. Denek, F. Bereźniński, J. Świrko-Pilipczuk, *Dydaktyka ogólna wyzwania a rzeczywistość*, (2001), Agencja Wydawnicza „Kwadra”.
- [3] D. Jankowski, K. Przyszczypkowski, J. Skrzypczak, *Podstawy edukacji dorosłych*, (1996), Wydawnictwo Naukowe UAM.
- [4] H. Kwiatkowska, *Pedagogia*, (2008), Wydawnictwa akademickie i profesjonalne.
- [5] Podstawa programowa kształcenia ogólnego. Chemia liceum/technikum. Ministerstwo Edukacji Narodowej.
- [6] Statut VIII Liceum Ogólnokształcącego im. Adama Asnyka w Łodzi 31.08.2020.
- [7] Statut Publicznego Liceum Ogólnokształcącego Uniwersytetu Łódzkiego im. Sprawiedliwych wśród Narodów Świata 30.12.2018.
- [8] Statuty XXXII Liceum Ogólnokształcącego im. Kaliny Poświatowskiej w Zespole Szkół Ogólnokształcących nr 1 w Łodzi, data dostępu: 09.01.2021.
- [9] Kodeks Pracy, (art. 220 i 221).
- [10] Ustawa z 11 stycznia 2001 r. o substancjach i preparatach chemicznych (Dz.U. 2001 nr 11 poz. 84).
- [11] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (Dz. U. z 2005 r. Nr 11, poz. 86).
- [12] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z 26 września 1997 r. w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy (t.j. Dz.U.2003, 169, 1650) § 92 i następn.
- [13] ROZPORZĄDZENIE (WE) NR 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywę Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE.
- [14] R. Gawron, *Aktualne przepisy w zakresie przechowywania i użytkowania odczynników chemicznych w szkołach*, (2007), Lublin.

W poszukiwaniu nadtlenu wodoru

Marek Ples

Jedną z piękniejszych, moim oczywiście zdaniem, cech naszej materialnej rzeczywistości jest to, że wszystko, co widzimy składa się ze stosunkowo niewielkiej liczby różnych pierwiastków (choć obecnie znamy ich około 118). Na drodze różnorodnego ich łączenia – a liczba możliwych kombinacji jest przecież ogromna – możemy uzyskać każdą istniejącą lub możliwą do otrzymania na drodze syntezy chemicznej substancję.

Mimo istnienia tak wielu połączeń chemicznych, istnieją substancje, które stosujemy w naszych pracowniach zdecydowanie częściej niż inne. Myślę, że nie będzie przesadą, że jako jedną z nich wymienię nadtlenek wodoru H_2O_2 .

Wspomniana substancja jest nieorganicznym związkiem chemicznym z grupy nadtlenuków i jednocześnie jedną z tak zwanych reaktywnych form tlenu [1]. Układ wiązań $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ w cząsteczce nadtlenu jest nieliniowy, podobnie zresztą jak układ $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ w wodzie.

Nadtlenek wodoru w temperaturze pokojowej jest lepką, prawie bezbarwną cieczą. Istnieją doniesienia, że czysty i wysoce stężony H_2O_2 staje się niebieskawy. Jego temperatura topnienia jest nieco wyższa niż dla wody i wynosi $-0,44^\circ\text{C}$, natomiast temperatura wrzenia to już około 150°C . Ma silne właściwości utleniające, co według niektórych źródeł wynika z powstawania w czasie jego rozkładu silnie reaktywnego tlenu atomowego, tak zwanego tlenu *in statu nascendi* [2]. Czas istnienia tlenu w takiej formie jest jednak tak krótki, że dziś stawia się w wątpliwość jego rolę.

Czysty lub stężony nadtlenek wodoru jest bardzo nietrwały i może ulegać egzotermicznemu rozkładowi, który często przyjmuje formę wybuchową. Produktami rozkładu jest woda i tlen. Czynniki wywołującymi tę reakcję może być obecność metali (w szczególności rozdrobionych i o silnie rozwiniętej powierzchni), światło ultrafioletowe oraz widzialne, wiele związków chemicznych, a nawet kontakt ze szkłem.

Nadtlenek wodoru jest substancją wykazującą działanie żrące wobec żywych tkanek. Przy kontakcie ze skórą pozostawia białe martwicze plamy. Roztwory o niewielkim stężeniu (ok. 3%, jako tzw. woda utleniona) są jednak wykorzystywane w celach medycznych jako środki odkażające. Bardziej stężony nadtlenek wodoru znajduje zastosowanie jako wybielacz. Niebagatelną rolę jest także zastosowanie omawianej substancji jako utleniacza w wielu procesach chemicznych, prowadzonych zarówno na skalę laboratoryjną, jak i przemysłową.

Jako że z nadtlakiem wodoru mamy do czynienia całkiem często, to myślę, że warto poznać interesujący sposób wykrywania tej substancji. Bardzo przydatnym w tym celu

odczynnikiem będzie siarczan(VI) tytanu TiOSO_4 , o specyficznej strukturze – uwodniony kryształ $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zawiera nieskończone zygzakowate łańcuchy $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$, z dopełnieniem koordynacji oktaedrycznej wokół każdego kationu za pomocą jednej cząsteczki wody i trzech jonów SO_4^{2-} . Kationy TiO^{2+} istnieją zapewne tylko w roztworach wodnych [3, 4].

W celu poznania tego związku i możliwości jego wykorzystania, musimy najpierw dokonać odpowiedniej syntezy.

Otrzymywanie

Dla przeprowadzenia syntezy siarczanu(VI) tytanu potrzebujemy jedynie takich odczynników, jak:

- kwas siarkowy(VI) H_2SO_4 (stężony),
- tlenek tytanu(IV) TiO_2 .

Szczęśliwie dla nas, wszystkie materiały są stosunkowo łatwo dostępne i ich cena nie jest zaporowa. Synteza według przedstawionego opisu nie nastęrcza żadnych trudności nawet w podstawowo wyposażonej pracowni chemicznej [5].

Musimy pamiętać, że stężony kwas siarkowy(VI) jest silnie żrący i może wywoływać ciężkie oparzenia skóry i innych tkanek. Bezwzględnie konieczne jest zachowanie odpowiednich środków ochrony osobistej.

Tlenek tytanu(IV) o wzorze TiO_2 jest najpowszechniej spotykanym i najtrwalszym tlenkiem tytanu [6]. Związek ten występuje naturalnie w trzech odmianach polimorficznych jako minerały anataz, brukit i rutyl. Tlenek tytanu(IV) znajduje zastosowanie jako trwały pigment o czystej białej barwie i dlatego jest nazywany inaczej bielą tytanową. W warunkach normalnych występuje jako proszek o temperaturze topnienia ok. 1830°C (Fot. 1).

Przystępując do syntezy musimy odważyć i umieścić w próbówce około 0,5 g bieli tytanowej (Fot. 2).

Do próbówki wlewamy następnie kilka centymetrów sześciennych stężonego kwasu siarkowego(VI) i ostrożnie mieszamy. Objętość kwasu powinna być około dwa razy większa niż użytego tlenku.



Fot.1 – Tlenek tytanu(IV)



Fot. 2 – Odważona ilość substancji w probówce



Fot. 3 –Sposób ogrzewania mieszaniny



Fot. 4 – Po ogrzewaniu

Następnie musimy zamocować probówkę w uchwycie na statywie. Pamiętajmy, że zawartość naczynia jest bardzo żrąca, a zdarza się, że probówka w czasie ogrzewania pęka. Dlatego ogrzewanie palnikiem musimy prowadzić umieszczając probówkę (pochyloną, wylotem skierowanym **od nas**) nad dużym naczyniem wypełnionym zimną wodą. Odpowiednia w tym celu jest miska lub spory kryształizator (Fot. 3).

Mieszaninę ogrzewamy delikatnie do wrzenia. Trzeba koniecznie robić to pod sprawnie działającym wyciągiem lub na zewnątrz, ponieważ powstająca przy tym biaława para zawiera między innymi silnie trujące tlenki siarki.

Po chwili delikatnego wrzenia mieszaniny przerywamy ogrzewanie (Fot. 4).

Mieszaninę trzeba następnie pozostawić do ostygnięcia i wlać jednym ruchem do około 500 cm³ wody destylowanej, a potem wymieszać. Uzyskuje się zawiesinę pozostałego tlenku w kwaśnym roztworze (Fot. 5).

Ostatnim etapem jest filtracja zawiesiny przez sączenie – wystarczy grawitacyjne na sączku celulozowym. Klarowny przesącz zbieramy do szczelnie zakręcanej butelki (Fot. 6). Jest to roztwór pożądanego przez nas siarczynu(VI) tytanu.



Fot. 5 – Zawiesina



Fot. 6 – Gotowy odczynnik

Trzeba zaznaczyć, że roztwór jest nietrwały i należy go chronić przed intensywnym światłem.

Wykrywamy nadtlenek wodoru

Aby przetestować działanie otrzymanego przed chwilą odczynnika, umieścimy nieco silnie rozcieńczonego roztworu nadtlenku wodoru w probówce (Fot. 7A). Możemy w tym celu wykorzystać apteczną wodę utlenioną – kilka centymetrów sześciennych uzupełnić wodą do takiej objętości, aby uzyskać stężenie zbliżone do 1%, a nawet niższe.

Do probówki wprowadzamy następnie kilka kropli roztworu siarczynu tytanu i mieszamy jej zawartość, która przyjmuje wtedy wyraźne zabarwienie żółte, co wskazuje na dodatni wynik próby i obecność nadtlenku wodoru w układzie (Fot. 7B).

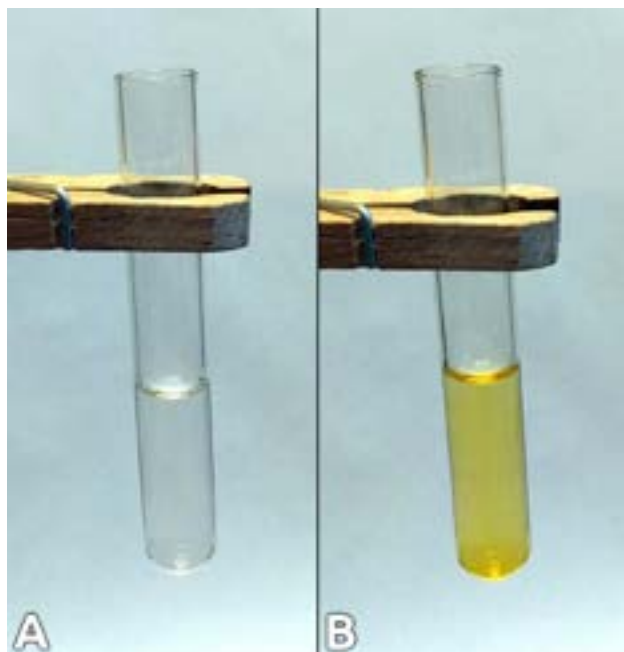
Opisana reakcja jest bardzo czuła i pozwala na wykrycie nawet śladowych ilości nadtlenku wodoru. Dla jego wyższych stężeń barwa roztworu zbliża się do pomarańczowej, może także dochodzić do wytrącania się pomarańczowo-brunatnego osadu.

Wykorzystajmy poznaną metodę analityczną, by potwierdzić działanie procesu Thénarda. Nazwą tą określa się pierwszą, historyczną metodę otrzymywania nadtlenku wodoru, jaka została wdrożona na skalę przemysłową [7]. Potrzebujemy w tym celu nadtlenku baru BaO₂, który w warunkach normalnych jest szarobiałym ciałem stałym (Fot. 8).

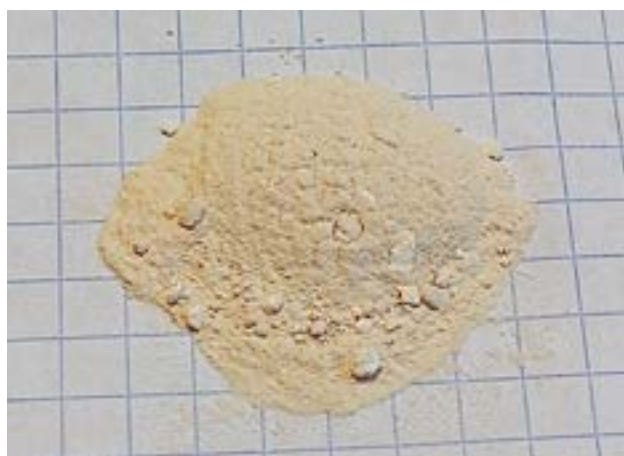
Wodorotlenek baru jest utleniaczem stosowanym m.in. do bielenia i w pirotechnice. Jak zdecydowana większość pozostałych związków baru jest silnie trujący, musimy więc zachować ostrożność.

Odważmy około 10 g nadtlenku baru, po czym zalejmy tę porcję 15-20 cm³ kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 5%. Zawartość naczynia zamieszajmy i pozostawmy następnie na kilkanaście minut. Po tym czasie na dnie zlewki zbierze się nieco nierozpuszczalnego osadu (Fot. 9).

Osad filtrujemy, zbierając klarowny przesącz (Fot. 10).

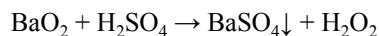


Fot. 7 – Działanie odczynnika; A – rozcieńczony roztwór nadtlenu wodoru, B – ten sam roztwór po dodaniu kilku kropli odczynnika



Fot. 8 – Nadtlenek baru

Reakcję, która zaszła w układzie możemy opisać równaniem:



Jak widzimy, w reakcji nadtlenu baru z kwasem siarkowym(VI) otrzymaliśmy nierozpuszczalny osad siarczanu(VI) baru i nadtlenek wodoru. O jego obecności możemy przekonać się dodając do przesączu nieco roztworu siarczanu(VI) tytanu – zgodnie z oczekiwaniami obserwujemy żółte zabarwienie (Fot. 11).

W dzisiejszych czasach proces Thénarda został zastąpiony innymi technikami otrzymywania nadtlenu, między innymi metodą antrachinonową.

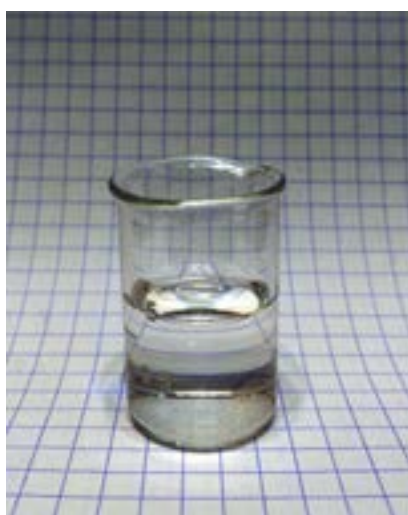
Ciekawym i mało znanym jest fakt, że podczas spalania wodoru w tlenie, poza produktem głównym jakim jest woda, powstają też niewielkie ilości nadtlenu wodoru – w odpowiednich warunkach nie jest trudno to zaobserwować [8]. W tym celu na kostkę wodnego lodu umieszczoną na szkiełku zegarkowym musimy skierować niewielki płomień wodoru palącego się w tlenie atmosferycznym (Fot. 12). Płomień wodoru jest zwykle prawie niewidoczny i niebieskawy, ale na potrzeby zdjęcia został on zabarwiony na żółto jonami sodu. Pochodzą one z łatwotopliwego szkła stanowiącego materiał dyszy przez którą uchodzi wodór – jest to po prostu najwzyczajniejsza szklana pipeta Pasteura.

Wykorzystując wodór musimy pamiętać o niebezpieczeństwach, jakie są z tym związane. Podpalać możemy jedynie czysty wodór, nie zanieczyszczony powietrzem. Mieszanki tlenu z powietrzem lub tlenem są łatwopalne i wybuchowe – najbardziej niebezpieczne są te, w których stosunek masowy obu składników jest identyczny z występującym w wodzie (mieszanina piorunująca).

Po chwili, kiedy z kostki wytopieniu uległo kilka centymetrów sześciennych lodu, przerywamy ogrzewanie (Fot. 13A). Jeśli do wytopionej wody wprowadzimy nieco soli tytanu, zauważymy wystąpienie żółtego za-



Fot. 9 – Proces Thénarda w małej skali



Fot. 10 – Przesącz



Fot. 11 – Żółte zabarwienie roztworu świadczące o obecności nadtlenu wodoru



Fot. 12 – Topienie lodu płomieniem wodoru

barwienia potwierdzającego obecność nadtlenu wodoru (Fot. 13B). Jest ono zwykle nieco bledsze niż w poprzednich przypadkach z racji niewielkiego stężenia wykrywanej substancji.

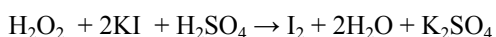
Powstające początkowo w postaci pary woda i nadtlenek wodoru ulegają skropleniu w kontakcie z lodem. Doświadczenie to jest nieco kapryśne i ze względu na znikome ilości powstającego nadtlenu nie zawsze się udaje.

Można też inaczej

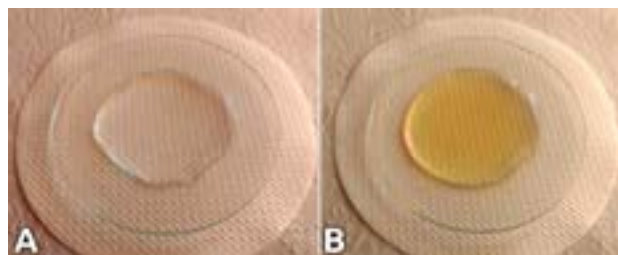
Inną, częściej wykorzystywaną metodą wykrywania obecności nadtlenu wodoru, a także innych nadtlenuków jest wykorzystanie zakwaszonego roztworu jodku sodu lub potasu. Aby to sprawdzić, musimy przygotować kilkuprocentowy roztwór któregoś ze wspomnianych jodków w wodzie destylowanej delikatnie zakwaszonej np. kwasem siarkowym(VI). Opisany roztwór jest bezbarwny i klarowny. Po dodaniu choćby odrobiny nadtlenu wodoru roztwór barwi się na żółto-pomarańczowo, czy nawet brązowo pod wpływem powstającego pierwiastkowego jodu (Fot. 14).

Metodę można delikatnie zmodyfikować, wprowadzając do układu nieco roztworu skrobi ziemniaczanej – dzięki tworzeniu z nią granatowego kompleksu możemy zaobserwować wyraźnie efekt nawet przy wydzieleniu się stosunkowo niewielkich ilości wolnego jodu (Fot. 15).

Pierwiastkowy jod powstaje tutaj na drodze reakcji:



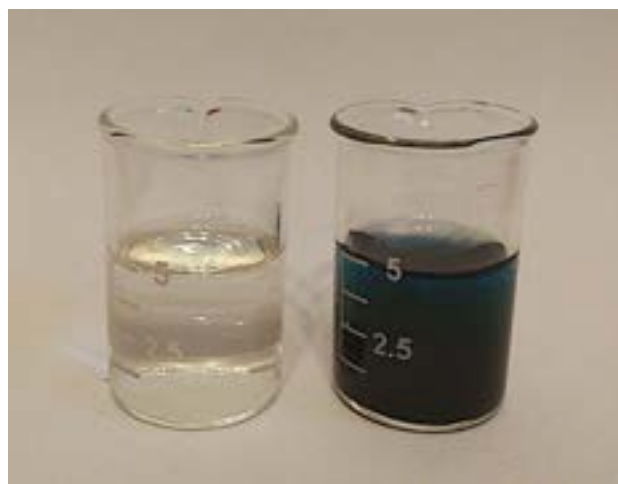
Próba z jodkami, chociaż mniej kłopotliwa, to jest zdecydowanie mniej czuła niż próba z siarczanem(VI) tytanu.



Fot. 13 – Nadtlenek wodoru z kostki lodu; A – woda wytopiona płomieniem wodoru, B – dodatni wynik próby



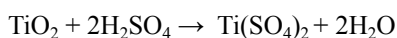
Fot. 14 – Wykrywanie nadtlenu wodoru za pomocą zakwaszonego roztworu jodku; po lewej – przed dodaniem nadtlenu, po prawej – dodatni wynik próby



Fot. 15 – Wykrywanie nadtlenu wodoru za pomocą zakwaszonego roztworu jodku z dodatkiem skrobi ziemniaczanej; po lewej – przed dodaniem nadtlenu, po prawej – dodatni wynik próby

Wyjaśnienie

Przeprowadzoną przez nas reakcję otrzymywania siarczanu(VI) tytanu opisuje się zwykle jako proces dwuetapowy. Początkowo tlenek tytanu(IV) reaguje z kwasem siarkowym(VI) tworząc w wyniku siarczan(VI) tytanu(IV):

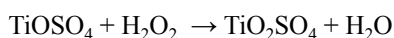


Powstały siarczan(VI) tytanu(IV) reaguje następnie w kwaśnym roztworze z wodą:



Uzyskujemy więc uwodniony siarczan(VI) tytanu o wzorze $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7]. Stanowi to jednak jedynie przybliżenie, ponieważ w rzeczywistości substancja ta tworzy przestrzenną strukturę polimeryczną [1, 2, 8].

Tworzenie żółtego produktu w reakcji z nadtlakiem wodoru zapisuje się często w uproszczeniu – szczególnie w dawniejszych opracowaniach – jako reakcję powstawania siarczanu(VI) nadtlakotytanu:



Dzisiaj jednak produkt reakcji traktuje się powszechnie jako związek kompleksowy.

Mam nadzieję, że przedstawione doświadczenia przyślą się Czytelnikowi do wzbogacenia jego pracowni o przynajmniej jeden nowy, przydatny odczynnik i metodę analizy.

Wszystkie fotografie zostały wykonane przez autora.

mgr Marek Ples

Katedra Biomechaniki,
Wydział Inżynierii Biomedycznej
Politechnika Śląska
marek.ples@o2.pl www.weirdscience.eu

Literatura:

- [1] Cotton F. A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*, wyd. 5, Wiley, New York 1988, s. 656
- [2] Greenwood N. N., Earnshaw A., *Chemistry of the Elements*, wyd. 2, Elsevier, Amsterdam, 2003, s. 966
- [3] Bartosz G., *Druga twarz tlenu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2008, str. 28 i 46.
- [4] Nadtlak wodoru, w: *Encyklopedia techniki. Chemia*, Gajewski W. (red.), Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1965, str. 449
- [5] Waselowsky K., *225 doświadczeń chemicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1987, str. 41
- [6] Hassa R., Mrzigod J., *Podręczny słownik chemiczny (wyd. I)*, Videograf II, Katowice, 2004, str. 55
- [7] Goor G., Glenneberg J., Jacobi S., *Hydrogen Peroxide*, w: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, Weinheim, 2007
- [8] Waselowsky K., *225 doświadczeń chemicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1987, str. 42
- [9] Brauer G., *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie - 3*, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1978
- [10] Gatehouse B. M., Platts S. N., Williams T. B., *Structure of Anhydrous Titanyl Sulfate, Titanyl Sulfate Monohydrate and Prediction of a New Structure*, Acta Crystallographica Section B. 49, 1993, str. 428-435

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Historia spektroskopii
- Chromatografia w praktyce szkolnej – część 2
- Zadania z 53. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Japonii

I. PRENUMERATĘ NA ROK 2021 MOŻNA ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

- **Przez internet:** zakładka *Prenumerata 2021* 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

Cena prenumeraty w 2021 roku

Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocz)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w II półroczu
Dwumiesięczniki				
Chemia w Szkole	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00
Geografia w Szkole	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00
Fizyka w Szkole z Astronomią	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00
Wiadomości Historyczne z WOS	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00

II. PRENUMERATA DOSTARCZANA PRZEZ FIRMY KOLPORTERSKIE:

1. **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.
2. **GARMOND PRESS** – tel. 22 836 69 21 prenumerata.warszawa@garmondpress.pl.
3. **KOLPORTER S.A.** – prenumeratę instytucjonalną można zamawiać w oddziałach firmy. Informacje: www.kolporter.com.pl.
4. **POCZTA POLSKA** – zamówienia we wszystkich urzędach pocztowych lub u 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.

WYDANIE SPECJALNE „Fizyki w Szkole” 1/2021
WERSJA ELEKTRONICZNA – PLIK PDF

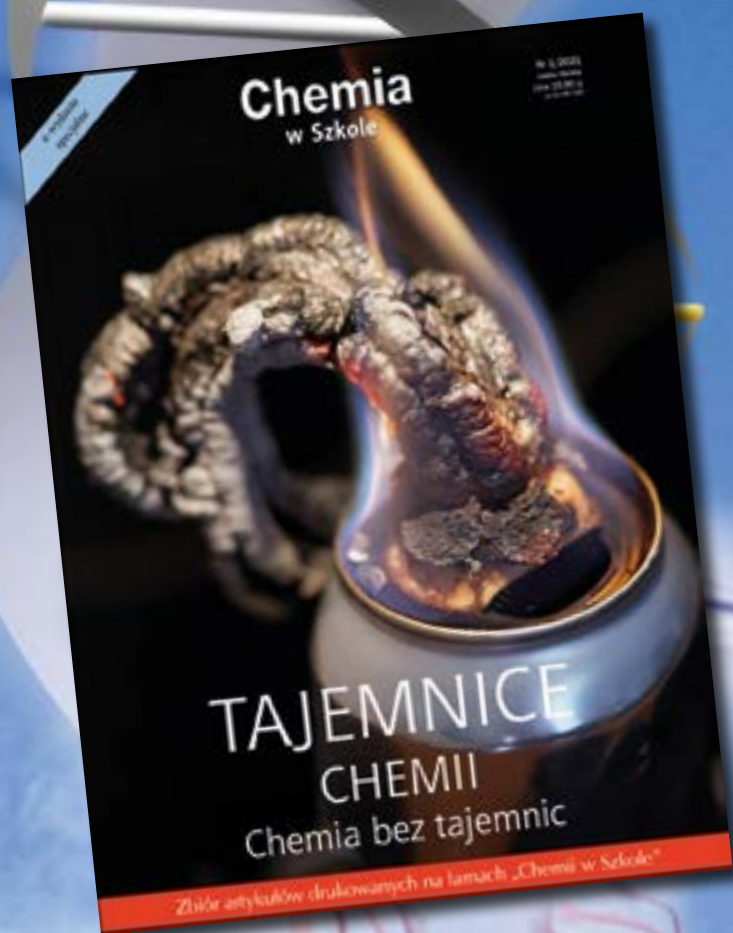


16 artykułów
z „Fizyki w Szkole”
z ostatnich lat

Cena 15 zł
w tym 8% VAT

Szczegóły i formularz zamówienia na www.aspress.com.pl/specjalne/

WYDANIE SPECJALNE „Chemii w Szkole” 1/2021
WERSJA ELEKTRONICZNA – pliki PDF



**Wybór
najciekawszych
artykułów
z ostatnich lat**

Cena 15 zł
w tym 8% VAT

Szczegóły i formularz zamówienia na: ww.aspress.com.pl/specjalne/