

**Nomenklatura  
organiczna po nowemu**

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

# Chemia

## w Szkole

Nr 5  
wrzesień/październik 2021  
354 (LXV) indeks 354562  
CENA 30,00 ZŁ  
(w tym 8% VAT)

### HYDROŻELE

Popularne biomateriały

### DOŚWIADCZENIA

- Chemik rozpala ogień
- Chemiczny wulkan

### Zadania teoretyczne

z 53. Międzynarodowej  
Olimpiady Chemicznej



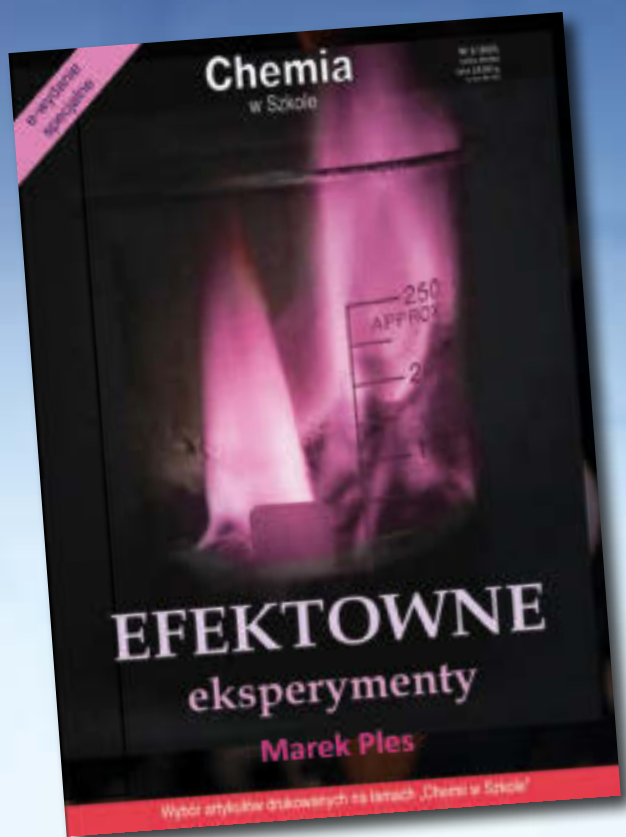
# Chemia barw świata zwierząt



9 7704 11 863 105

# WYDANIE SPECJALNE „Chemii w Szkole” 2/2021

WERSJA ELEKTRONICZNA – plik PDF



- Dlaczego świecą cukierki i kamienie?
- Czy z chaosu będzie porządek?
- Jak uwięzić światło?
- Chemiczne eksperymenty *in vitro*?
- Jak wywołać błędne ognie?
- Kiedy w probówce wywołamy burzę?
- Jak przeprowadzić śledztwo, a jak wyhodować węża?

Cena  
15 zł

w tym 8% VAT



Szczegóły i formularz zamówienia na [www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/](http://www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/)





## Szanowni Państwo!

Piękna, wielobarwna papuga na okładce niniejszego numeru sygnalizuje obszerne, zawarte w nim opracowanie o związkach chemicznych nadających barwę zwierzętom, autorstwa Pani dr Joanny Kurek, z którego dowiedzą się Państwo także m.in. tego, w jaki sposób kameleon może zmienić swoje ubarwienie. Ponadto, wyraźnie antycypując nadejście nieuchronnych jesiennych chłodów, nasi inni stali Autorzy postawili na dosłownie rozumianą tematykę wysokotemperaturową. Państwo mgr Iwona i Krzysztof Orlińscy, po rozwinięciu frażującą opowieści o historii rozpalania ognia, z uwzględnieniem metod zacierpiętych wprost ze sztuki przetrwania, zapraszają na terenową wycieczkę, w trakcie której uczniowie w praktyce poznają trzy wersje „chemicznej zapalniczki”. Jakby wyczuwając tę tematykę, Pan mgr Marek Ples dołączył swoją propozycję, jeszcze bardziej ognistą, którą jest autorska modyfikacja dobrze znanego eksperymentu z wulkanem chemicznym, dostarczająca bardziej efektownych wrażeń wizualnych. Doświadczenia te wymagają oczywiście prowadzenia ich wyłącznie w małej skali, z zachowaniem przynajmniej elementarnej ostrożności, lecz gdyby jednak mały płomyk musnął skórę pechowego eksperymentatora, w sam raz przydadzą się opatrunki z hydrożeli, o których (i nie tylko o takich zastosowaniach tych innowacyjnych materiałów) pisze w swoim ciekawym opracowaniu Pani mgr inż. Anna-Maria Tryba.

Dział metodyczny zawiera także pierwszą część opracowania przygotowanego przez zespół doświadczonych nauczycieli: Pana mgr. Jerzego Maduzię, Panią mgr inż. Ewę Trybalską i Pana mgr Zbigniewa Gawrona, a poświęconego nowym, rekomendowanym w szkołach regułom nazewnictwa związków organicznych, zilustrowanego ponadto reprezentatywnymi przykładami i analizą alternatywnych odpowiedzi uczniów.

W dziale olimpijskim zamieszczamy zadania teoretyczne z (drugi rok z rzędu zdalnie zrealizowanej), już 53. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej (IChO), zorganizowanej tym razem przez Japonię. Proponuję zwrócić szczególną uwagę nie tylko na ciekawą zawartość merytoryczną tych zadań, ale także na ich wysoki poziom trudności, z którym musieli sobie poradzić uczniowie – tym bardziej należy się uznanie wszystkim medalistom, w tym naszym czterem zawodnikom, którzy – przypomnijmy – zdobyli 3 srebrne medale i 1 brązowy.



## Nauka i technika

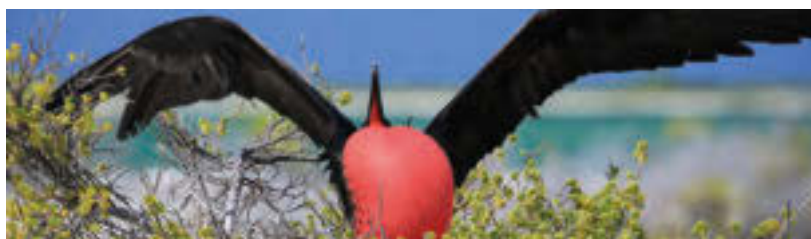
### 4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Nagroda Nobla z chemii 2021 • Zawsze suchy nanomateriał
- Laureaci Ig Nobel 2021 • Plastry szczepionkowe zamiast zastrzyku



### 6 Dlaczego ośmiornice potrafią zmieniać kolory, a kot i pies nie, czyli o barwnikach u różnych zwierząt • Joanna Kurek

Poza wielobarwnym światem roślin istnieje równoległy, niemniej barwny świat zwierząt. Również w nim barwy pełnią różnorodne funkcje.



### 15 Odkrycia – Polska Edycja European Union Contest for Young Scientists (EUCYS). Co można wygrać w konkursie naukowym?

### 16 Woda podstawą wszystkiego, czyli o hydrożelach • Anna Maria Tryba

Wraz z ciągle rosnącą zarówno liczbą ludzi na Ziemi, jak i długością ich życia, narasta zapotrzebowanie na różnego rodzaju materiały wspomagające leczenie i regenerację organizmu. Istotną rolę odgrywają w tym procesie biomateriały.



## Olimpiady i konkursy

### 23 53. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna, 25.07-2.08.2021 r.

Zadania teoretyczne – część 1. • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik, Piotr Kwiatkowski

## Metodyka i praktyka szkolna

### 37 Wulkan. Groźna natura • Marek Ples

Jako chemicy, możemy w naszym laboratorium przygotować niewielką imitację wulkanu. Będzie ona dużo bezpieczniejsza od obserwacji z bezpośredniej odległości erupcji prawdziwego wulkanu, ale na pewno też zapewni nam odpowiednią dawkę emocji.



### 41 Chemik rozpala ogień • Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński

Na otwartej przestrzeni jest możliwe wykonanie eksperymentów, których nie przeprowadzimy w szkole, np. przebiegających z wydzielaniem dużej ilości produktów gazowych lub sypekich.



### 45 Nomenklatura organiczna po nowemu. Część I. Nomenklatura węglowodorów i ich fluorowcopolnych

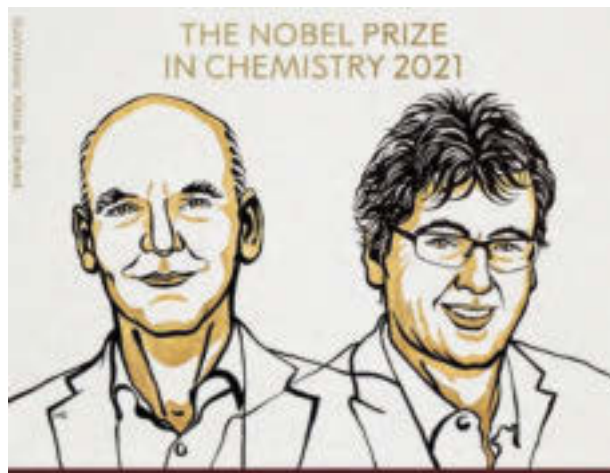
• Jerzy Maduzia, Ewa Trybalska, Zbigniew Gawron

## Nagroda Nobla z chemii 2021

Nagroda Nobla z chemii za rok 2021 została przyznana Benjaminsowi Listowi z *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung* w Mülheim an der Ruhr (Niemcy) i Davidowi W. C. MacMillanowi z *Princeton University* (USA) za opracowanie asymetrycznej katalizy organicznej. Pojęcie organokatalizy ogólnie obejmuje zastosowanie jako katalizatorów małych cząsteczek organicznych, zawierających głównie atomy węgla, wodoru, azotu, siarki i fosforu, ale nie jony metali. Zatem organokatalizatory zasadniczo różnią się m. in. od biokatalizatorów (enzymów) o złożonej strukturze białkowej – zamiast nich są to aminokwasy, monosacharydy, proste organiczne kwasy lub zasady Lewisa albo Brønsteda, które zastępują także drogie syntetyczne katalizatory, zawierające pallad lub platynę.

Co więcej, organokatalizatory mogą także zapewnić selektywny stereochemicznie przebieg reakcji, np. w kierunku pożądanego enancjomeru, eliminując tym samym potrzebę rozdzielania na nie mieszaniny racemicznej. Z tego powodu, że enancjomery tego samego związku chemicznego mogą wykazywać np. zupełnie inną rolę biologiczną, wynika ogromne znaczenie rozwoju stosunkowo taniej w realizacji asymetrycznej organokatalizy m. in. dla przemysłu farmaceutycznego.

W swoich przełomowych pracach z 2020 r. List i MacMillan zastosowali jako katalizatory L-prolinę (naturalny chiralny aminokwas) oraz chiralną pochodną imidazolu, otwierając nowy rozdział w dziedzinie



syntezy organicznej. Bardziej obszerne omówienie tych zagadnień ukaże się w jednym z najbliższych numerów naszego czasopisma.

[1] [www.nobelprize.org](http://www.nobelprize.org)

[2] [https://nauka.uj.edu.pl/aktualnosci/-/journal\\_content/56\\_INSTANCE\\_Sz8leL0jYQen/74541952/148873200](https://nauka.uj.edu.pl/aktualnosci/-/journal_content/56_INSTANCE_Sz8leL0jYQen/74541952/148873200)

## Zawsze suchy nanomateriał



Inspiracją przy tworzeniu nanomateriału była struktura liścia lotosu – foto – Dreamstime

Gdy nadchodzi (tak jak teraz) jesień, producenci ubrań prześcigają się w ofertach nieprzemakalnych ubrań, które jednak wykonywane są zwykle z tych samych materiałów, z ewentualną dodatkową impregnacją. Na miejscu tych producentów zwróciłbym uwagę na innowacyjny nanomateriał, który pozostaje suchy nawet po kilkugodzinnym zanurzeniu w wodzie, bo może będzie to dobry pomysł na biznes przyszłości. Ten nowy materiał został stworzony w zespole prof. Debashisa Chandya na *University of Central Florida* (USA) na podstawie obserwacji niektórych roślin.

Oczywiście zasadniczą cechą takiej materii jest jej silna hydrofobowość, która w naturze służy roślinom do ochrony i samooczyszczania się przed patogenami – grzybami, glonami, cząstkami brudu. Konkretnym wzorcem okazała się... struktura liścia lotosu, na podstawie której zsyntetyzowano nanostrukturalne materiały oparte na kryształach fullerenów – czyli kulistych, klatkowych połączeniach atomów węgla o stechiometriach, np.  $C_{60}$  i  $C_{70}$ .

Okazuje się, że otrzymanie wodoodpornej powłoki jest bardzo proste – wystarczy nanieść na nią kroplę fullerenowego żelu. Nie zmienia to właściwości materiału podłoża, a cała tak przygotowana folia pozostaje sucha nawet po kilkugodzinnym przebywaniu w wodzie na głębokości 60 cm. Egzotycznego posmaku dodaje spostrzeżenie, że taki materiał potrafi wychwytywać i magazynować bąbelki gazu w postaci plastronów, tak jak nurkująca mucha alkali z kalifornijskiego jeziora Mono...

Potencjalne zastosowania takiego superhydrofobowego materiału mogą obejmować także ogniwa paliwowe, poprzez wzmocnienie elektrokatalizacyjnego przebiegu procesów elektrodowych oraz konstrukcję czujników toksycznych gazów. Nie wiadomo jednak jeszcze, ile kosztowałyby fullerenowa kurtka przeciwdeszczowa...

[1] <https://geekweek.interia.pl/technauka/news-innowacyjny-wodoodporny-nanomaterial-zawsze-bedzie-suchy,nld,5479492>

[2] <https://www.ucf.edu/news/ucf-researchers-create-water-repellent-nanomaterial-inspired-by-nature/>

[3] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202102108>



## Laureaci Ig Nobel 2021

Coroczna, 31. już uroczystość wręczenia szczególnego rodzaju nagród, jakimi są Ig Noble, dowiodła niewyczerpanej fantazji badaczy, zarówno co do przedmiotu badań, jak i stosowanych metod [1]. Nas przede wszystkim interesuje wyróżnienie w dziedzinie chemii, które przecież nie co roku się zdarza. Tym razem jednak, dzięki silnemu międzynarodowemu zespołowi uczonych, uznanie zdobyły prace z dziedziny chemii analitycznej.

Celem badań było sprawdzenie czy skład powietrza w salach kinowych odzwierciedla poziom pokazywanej w filmach przemocy, aktywności seksualnej, aspołecznych zachowań, używania narkotyków i niecenzuralnego języka, co przy okazji miało sprawdzić korelację filmów z ich klasyfikacją wiekową. W tej ostatniej kwestii szczególnie obiecujące okazały się badania emisji przez poszczególne osoby ... izoprenu. Zdaniem autorów tego opracowania, poziom emisji izoprenu mógłby służyć w przyszłości jako alternatywna, obiektywna przesłanka przy klasyfikacji filmów do odpowiedniej grupy wiekowej. Dodajmy, że odnośna praca [2] została opublikowana w prestiżowym czasopiśmie PLOS ONE w 2018 roku, musiała więc czekać aż (lub tylko) 3 lata na docenienie jej znaczenia dla rozwoju zastosowań chemii analitycznej.

Pewne wspólne elementy z wyróżnieniem dla chemii wykazuje Ig Nobel w dziedzinie medycyny, przyznany za wykazanie, że w leczeniu zatkanego z powodu kataru nosa, tradycyjnie stosowane leki zmniejszające przekrwienie błon śluzowych można spokojnie zastąpić... orgazmem. Turcko-niemiecki zespół badawczy [3] dowiódł nawet, że działania tego równoważnego czynnika terapeutycznego utrzymuje się do 60 minut, przy czym mechanizm zjawiska pozostaje niestety nieznanym.

Szczególnym dorobkiem mogą poszczycić się w tym roku nauki fizyczne, w których doceniono kolejny międzynarodowy (holenderski, włoski, tajwański i amerykański) wspólny wysiłek, celem którego było eksperymentalne ustalenie przyczyn, dla których piesi nie wpadają ciągle na siebie. Prawdopodobnie, aby docenić inną międzynarodową grupę uczonych, którzy z kolei eksperymentalnie wskazali przyczyny, dla których piesi jednak czasem na siebie wpadają, przyznano im odrębną nagrodę z dziedziny kinetyki, rozumianej tu zapewne jako poddziedzina fizyki.

W dziedzinie biologii bezapelacyjne uznanie zdobyła seria prac o komunikacji między kotem i człowiekiem, z których jedna w wolnym tłumaczeniu nosi tytuł „Melodia w komunikacji między człowiekiem i kotem (miauczenie): źródła, przeszłość, stan obecny i perspektywy na przyszłość” [4].

W pokrewnej dziedzinie ekologii hiszpańsko-irański zespół badawczy zdobył uznanie za ambitne zastosowanie analizy genetycznej do identy-



Badano eksperymentalnie przyczyny, dla których piesi nie wpadają ciągle na siebie – foto Dreamstime.

fikacji flory bakteryjnej rezydującej na porzuconych przez trzy miesiące na chodnikach zużytych gumach do żucia, i to w pięciu różnych krajach! Dodajmy, że odnośna praca ukazała się w bardzo prestiżowym czasopiśmie Nature [5] i z pewnością każdy, kto ją przeczyta nie pokusi się już o ponowne wykorzystanie takiego znaleziska.

W porównaniu z tak ambitnymi osiągnięciami błędna badania w pokrewnej dziedzinie entomologii, poświęcone nowej metodzie zwalczania karaluchów w łodziach podwodnych, co prawdopodobnie dla wielu osób spoza branży marynistycznej było nieznanym wcześniej problemem.

W dziedzinie transportu warto wspomnieć o pracy dowodzącej, iż transportowane helikopterem nosorożce powinny być pod nim podwieszane w pozycji do góry nogami, co znajduje wytłumaczenie we wpływie pola grawitacyjnego na pracę płuc. Może to niszowe badanie, ale pamiętajmy, że czasem kończą się one prawdziwą Nagrodą Nobla. Nie sposób nie wspomnieć o pokojowej nagrodzie Ig Nobel, która w zaskakujący sposób wpisuje się w darwinowską teorię ewolucji – przyroda musiała mieć bowiem jakiś cel w tym, że pojawił się zarost. Odnośna hipoteza sprowadza się do koncepcji, iż dzięki częściowemu pochłanianiu energii przez zarost, twarzoczaszka mężczyzn jest mniej podatna na uszkodzenia mechaniczne, np. w przypadku bezpośredniej fizycznej wymiany argumentów między nimi. Na szczęście eksperymenty przeprowadzono z użyciem tylko epoksydowego modelu z owczą wełną w roli zarostu.

Mimo tak wielu nagrodzonych badaczy z różnych krajów świata należy jednak (z żalem?) odnotować brak polskiego śladu w tegorocznych Ig Noblach. Retransmisję z wręczenia nagród można obejrzeć w serwisie Youtube [6].

[1] <https://www.improbable.com/2021-ceremony/winners/>

[2] <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0203044>

[3] <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0145561320981441>

[4] [https://portal.research.lu.se/portal/en/publications/melody-in-human-cat-communication-meowisc\(e32b4f31-5064-48d1-b38f-7e97390093fe\)/infrastructure.html](https://portal.research.lu.se/portal/en/publications/melody-in-human-cat-communication-meowisc(e32b4f31-5064-48d1-b38f-7e97390093fe)/infrastructure.html)

[5] <https://www.nature.com/articles/s41598-020-73913-4>

[6] <https://www.youtube.com/watch?v=u8u-hrHRvg4&t=0s>

## Plastry szczepionkowe zamiast zastrzyku

W pandemii COVID-19 zwracamy większą niż wcześniej uwagę na różne nowinki dotyczące nie tylko samych innowacyjnych szczepionek, ale także sposobu ich podawania. Sam pomysł stosowania plastrów szczepionkowych z mikroigłami zamiast tradycyjnej iniekcji nie jest co prawda nowy, ale problemem jest dostosowanie jednego typu plastra do różnych rodzajów szczepionek. Ostatnio postęp w tej dziedzinie został osiągnięty za pomocą techniki druku trójwymiarowego (3D), która nosi nazwę CLIP, od słów: *Continuous Liquid Interface Production*.

Metoda, wynaleziona w 2014 roku przez prof. Josepha M. Simone'a i współpracowników, wykorzystuje ogólnie utwardzanie żywic polimerowych światłem UV, służąc w tym przypadku wytworzeniu plastrów o określonym kształcie i rozłożeniu mikroigieł. Plastry takie są łatwe, szybkie i tanie w produkcji, a ponadto można je stosować bez udziału lekarza, ponieważ igły przebijają jedynie zewnętrzną warstwę skóry i rozpuszczają się, umożliwiając uwolnienie szczepionki do okolic

umiejscowionych tam komórek odpornościowych. To z kolei umożliwia obniżenie dawki szczepionki, w porównaniu z tradycyjną techniką wprowadzania jej do całego ustroju.

Trzeba jednak zaznaczyć, że ten konkretny sposób podawania szczepionek został dotychczas przetestowany tylko na myszach, ale wyniki są bardzo obiecujące: odpowiedź limfocytów T i przeciwciał specyficznych dla antygenów była ok. 50-krotnie silniejsza niż w przypadku tradycyjnej iniekcji. COVID-19 to oczywiście nie jedyna choroba, przed którą mogłyby nas chronić plastry szczepionkowe. Tym niemniej obecnie trwają szczególnie intensywne prace nad przygotowaniem plastrów szczepionkowych, za pomocą których można by wprowadzać do organizmu szczepionki mRNA przeciw tej chorobie.

[1] <https://nt.interia.pl/raporty/raport-medycyna-przyszlosci/medycyna/news-zamiast-zastrzyku-powstaly-innowacyjne-plastry-szczepionkowe,nld,5548570>

[2] <https://www.unc.edu/posts/2021/09/23/3d-printed-vaccine-patch/>

[3] <https://www.pnas.org/content/118/39/e2102595118>



# Dlaczego ośmiornice potrafią zmieniać kolory, a kot i pies nie, czyli o barwnikach u różnych zwierząt

Joanna Kurek

**P**oza wielobarwnym światem roślin istnieje również świat zwierząt. Również w nim barwy pełnią różnorodne funkcje. Zarówno organizmy wodne, jak i lądowe, w szczególności tropikalne ryby, ślimaki, żaby i ptaki, zachwycają ciekawą kolorystyką. Swoiste piękno ma też umaszczenie najbliższych człowiekowi psów, kotów, koni oraz innych zwierząt gospodarskich. Nie można też zapomnieć o mniejszych zwierzętach, którymi są różne owady oraz motyle o barwnych skrzydłach.

Odpowiednio stonowane umaszczenie sierści czy upierzenie ptaków stanowi świetny kamuflaż. Szczególnie samice zwierząt, z uwagi na to, iż opiekują się młodymi, mają barwy ciała, sierści czy upierzenia „wtapiające się” w otoczenie. Z kolei charakterystyczne dla samców wielu gatunków zwierząt intensywne i kontrastujące kolory stanowią sposób zwrócenia na siebie uwagi samic tego gatunku; taką rolę pełni np. upierzenie koguta czy samców wielu egzotycznych ptaków.

To, jak postrzegana jest dana barwa ciała, upierzenia czy umaszczenia zwierząt uzależnione jest także od właściwości komórek barwnikowych, struktury skóry, piór czy sierści/włosów, a także od naświetlenia oraz indywidualnych cech oczu obserwatora.

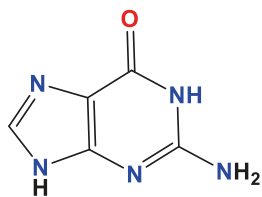
Do typowych barwników zwierzęcych, zwłaszcza dla ptaków i ssaków, zaliczyć należy melaninę. Organizmy zwierząt wykształcają jednak także wiele barwnych związków o szerokiej gamie kolorystycznej. Część cząsteczek barwników zwierzęcych wykazuje budowę zbliżoną do szkieletu cząsteczek barwników roślinnych. Należy podkreślić, że barwne substancje występujące u zwierząt pełnią także inną rolę – są to np. barwniki oddechowe i produkty rozpadu. Człowiek znalazł także praktyczne zastosowanie barwników zwierzęcych.

W tak krótkim opracowaniu nie sposób jest wymienić wszystkich barwników zwierzęcych, stąd poniżej zostaną przedstawione tylko te najważniejsze i z pewnych względów także najciekawsze.

## 1. Chromatofory i melanocyty zwierząt

Organella komórkowe u zwierząt zawierające barwniki to **chromatofory**. Znajdują się one w organizmach bakterii, ryb, skorupiaków, głowonogów, płazów i gadów. W szczególności chromatofory odpowiadają za kolor skóry i oczu zwierząt zmienneocieplnych. Organella te kształtowane są w trakcie rozwoju zarodkowego w grzebieniu nerwowym. W pełni wykształcone chromatofory dzieli się na typy z zależności od koloru, który się dzięki nim obserwuje w świetle białym: białe – leukofory, żółte – ksantofory (lipofory), zawierające barwnik chemicznie zbliżony do karotenów, czer-





Rysunek 1. Wzór strukturalny guaniny.

wone – erytrofory, niebieskie – cyjanofory, brązowe i czarne – melanofory (zawierają melaninę), natomiast tęczyjące i odbijające światło to guanofory (irydofory, irydocyty, ochrofony). W cytoplazmie guanoforów obecne są kryształki guaniny (Rysunek 1), które wywołują zjawisko mienienia się barwy.

Jak wiadomo, niektóre gatunki zwierząt, takie jak kameleony czy ośmiornice są zdolne do natychmiastowej zmiany barwy, a dzieje się tak dzięki mechanizmom umożliwiającym translokację (przemieszczenie) pigmentu oraz reorganizację odblaskowych płytek znajdujących się w chromatoforach. Proces ten regulowany jest poprzez układ nerwowy lub hormonalny, albo oba łącznie. Jest to forma kamuflażu tych zwierząt inicjowana w wyniku zaistniałego bodźca w otaczającym środowisku, jak np. zmiany temperatury, poziomu stresu.

**Melanocyty** to właściwe ptakom i ssakom komórki barwnikowe (pigmentowe) zawierające melaninę. Komór-

ki te, znajdujące się w warstwie naskórka oraz w tęczęwce oka, naczyńwce, ciele rzęskowym oka, uchu wewnętrznym i oponach mózgowo-rdzeniowych, w wyniku melano-genезы wytwarzają w melanosomach wspomniany wyżej barwnik **melaninę**. Mają one istotne znaczenie przy ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe, gdyż stanowią barierę dla narządów wewnętrznych przed nadmiernym nasłonecznieniem i promieniowaniem UV. Nadmierna ekspozycja może powodować ich przekształcenie się w komórki nowotworowe czerniaka.

## 2. Źródła barwy zwierząt i barwniki zwierzęce

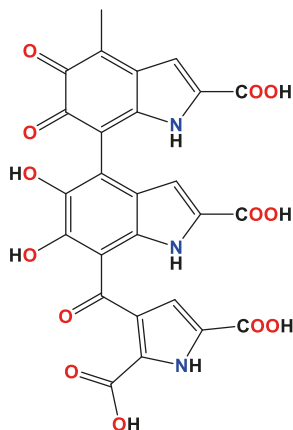
Należy przypomnieć, że barwy zwierząt są nie tylko wynikiem występowania w nich różnych barwników, ale także struktury danego barwnego elementu budowy zwierzęcia, np. piór, łusek, dzioba czy oka. Odpowiednio ukształtowana nanostruktura piór czy łusek daje efekt połysku, mienienia się czy nawet zmiany barwy. Na barwy zwierząt mogą też wpływać składniki ich diety, które wprowadzane do organizmów ulegają kumulacji lub podlegają metabolizmowi, wpływającymi na kolory dzioby ptaków i ich piór, łusek ryb, a także na zabarwienie wielu wodnych bezkręgowców.



Rysunek 2. Umieszczenie sierści różnych gatunków ssaków: kota norweskiego leśnego i kota Ragdoll, konia, osła i kóz.



Rysunek 3. Różnobarwne tęczęwki ludzkiego oka



Rysunek 4. Fragment struktury eumelaniny.

### 2.1 Melaniny jako pigmenty

Wspomniana już wyżej dwukrotnie **melanina**, główny barwnik występujący w świecie zwierząt i syntetyzowany w ich organizmach (Rysunek 2), obecna jest także w ludzkiej skórze, włosach oraz tęczówce oczu (Rysunek 3), zapewniając w ten sposób wpadanie do nich promieni świetlnych tylko przez źrenicę.

Ściśle rzecz, jest to grupa barwnych związków, określanych łącznie mianem **melanin**. Wśród nich wyróżnia się m. in. **feomelaninę i eumelaninę** (Rysunek 4).

W ludzkich włosach eumelanina odpowiada za ich odcień, natomiast feomelanina za ich ton: ciemniejszy ton wynika z większej ilości eumelaniny. Rozróżnia się typowe barwy włosów: jasne: jasny blond, blond, ciemny blond, rude, rudoblond, włosy ciemne: szatyn, czarnobrunatne i czarne. U osób starszych występują włosy siwe, gdyż pozbawione są one feomelaniny. Siwienie włosów może też zostać wywołane długotrwałym silnym stresem. Włosy białe związane są z albinizmem i wynikają z braku barwnika melaniny.

Zarówno ludzie, jak i zwierzęta mają wiele fenotypów kolorów oczu, a właściwie tęczówki. Choć mogłoby się wydawać, że różne barwniki powodują to, że tęczówka ma niebieskie czy zielone zabarwienie, jest to wynikiem obec-

ności tego samego co we włosach barwnika, który jest jedynie w różny sposób rozłożony. O kolorze oczu w obrębie tęczówki decydują bowiem przede wszystkim: zawartość pigmentu – melanin w nabłonku tęczówki oraz w zrębie tęczówki i zagęszczenie w niej komórek zrębu. Gęstość tych komórek wpływa na to, ile światła jest pochłaniane przez pigment nabłonka. U ludzi decydująca jest zmienna ilość eumelaniny produkowanej przez melanocyty w tęczówce. Rozróżnia się następujące kolory oczu wg skali Martina: czarno brązowe, ciemnobrązowe, brązowe (piwne), jasnobrązowe, zielonawo piwne, jasnozielone, ciemnoszare, jasnoszare, niebieskie i jasnoniebieskie.

Melaniny są również barwnkami ptasich piór, którym nadają kolor czarny, brązowy, rudy czy żółty (Rysunek 5). Inne odcienie, które można zaobserwować w upierzeniu ptaków są najczęściej wynikiem mikroskopowej budowy samych piór, a więc czynnikiem natury fizycznej.

Choć może się to wydać dziwne, to wielobarwne skrzydła oraz reszta ciała motyli zawiera te same barwniki, które obecne są także w ludzkiej skórze – **melaniny** (ale także inne – flawonoidy i karoteny). To właśnie głównie melaniny sprawiają, że te delikatne owady zachwycają pięknem swoich kruchych skrzydeł nadając im barwy od żółtej do brązowej. Złudzenie jakby metalicznego blasku kolorów skrzydeł motyli związane jest z kolei ze specyficzną nanostrukturą ich powierzchni. Oznacza to, że barwy motyli są dwójakiego pochodzenia – pigmentowe i strukturalne. Przykłady motyli o skrzydłach zabarwionych na brązowo, żółto oraz w innych barwach pokazane są na Rysunku 6.

### 2.2. Barwy strukturalne

Barwy strukturalne, czyli niewymagające obecności pigmentu, powstają na skutek załamania się albo interferencji (nakładania się fal świetlnych) w strukturze piór czy skrzydeł. Budulcem piór jest keratyna i to od jej mikrostruktury uzależniona jest obserwowana barwa, kiedy to następuje rozszepienie światła i załamywanie się fal świetlnych w komórkach piór. Pióra, gdy pada na nie światło białe, pochłaniają część jego spektrum, a wrażenie barwne wynika z odbitego zakresu promieniowania. To dzięki tym zjawiskom



Rysunek 5. Ptaki o różnym zabarwieniu: mewa, kaczki krzyżówki (samice i samce) łabędź, wrona siwa.





Rysunek 6. Różne gatunki motyli (od góry od lewej do prawej): latolistek cytrynek, modraszek ikar – samica, paź królowej, rusałka pawik, modraszek ikar – samiec i bielinek kapustnik.

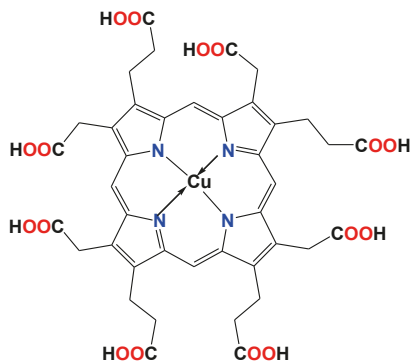
optycznym, wywołanym specyficzną budową komórek piór lub skrzydeł motyli, powstaje barwa niebieska, a także zmieniające się barwy tęczowe, zmieniające się w zależności od kąta padania światła. Połączenie w piórach ptaków strukturalnej barwy niebieskiej z barwami pigmentowymi, pochodzącymi od barwników lipochromowych lub melaninowych, jest źródłem takich kolorów, jak zielony i fioletowy, z różnymi odcieniami. W ten sposób efektowne wrażenie sprawiają barwne pióra pawia oraz innych „barwnych” ptaków, zawierających w rzeczywistości głównie tylko brązo-

we melaniny. Pióra pozbawione zarówno barwników, jak i specyficznej struktury są białe.

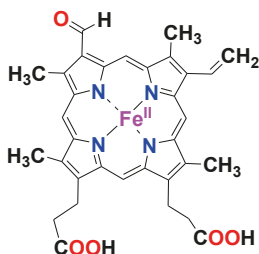
Innym przykładem barw strukturalnych w świecie zwierząt jest zabarwienie pająków ptaszników. Pająki te mają barwną powierzchnię ciała oraz, w zależności od gatunku, pokryte są barwnymi włoskami, co pokazuje Rysunek 7. Na podstawie badań przeprowadzonych na *Chromatopelma cyaneopubescens* (Rysunek 7) wykazano, że włoski u tego pająka są niebieskie nie z powodu pigmentów, ale dlatego, że wewnętrzna nanostruktura włosków odbija



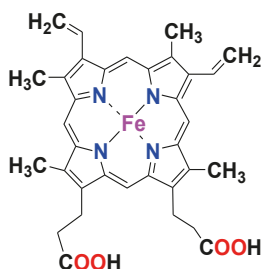
Rysunek 7. Ptasznik białokolonowy, ptasznik słoneczny i *Chromatopelma cyaneopubescens*



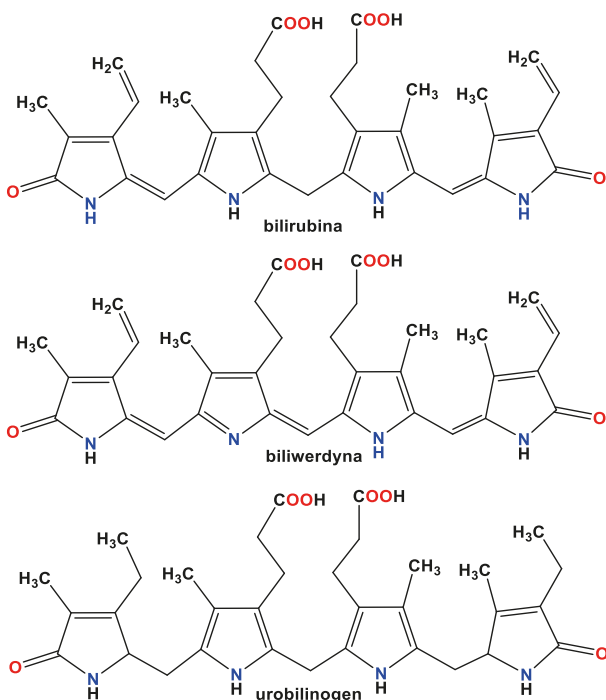
Rysunek 8. Wzór strukturalny cząsteczki turacyny, czerwonego barwnika piór ptaka turaka kameruńskiego



Rysunek 9. Budowa cząsteczki chlorokruoriny



Rysunek 10. Budowa cząsteczki hemu odpowiedzialnego za czerwone zabarwienie hemoglobiny i mioglobiny



Rysunek 11. Barwniki żółciowe: bilirubina, biliwerdyna i urobilinogen

tylko niebieskie światło z oświetlenia otoczenia, a zatem jest to także „kolor strukturalny”.

### 2.3. Barwniki z układem porfiryńowym

U ptaków zwierzęce barwniki zawierające układ porfiryńowy zlokalizowane są w ich dziobach oraz piórach i są związane z dietą określonego gatunku. Przykładem jest **turacyna** – naturalnie występujący czerwony barwnik porfiryńowy, znajdujący się wyłącznie w piórach egzotycznych ptaków z rodziny turakowatych, np. u turaka kameruńskiego. Szkielet jego cząsteczki tworzy **uroporfiryryna III** skompleksowana z jonami miedzi(II) (Rysunek 8), przy czym zawartość miedzi wynosi 6%. Związek ten nadaje piórom czerwono-fioletowe zabarwienie, które pod wpływem wilgoci zmienia się na granatowe.

Ogólnie jednak we wszystkich organizmach zwierzęcych barwniki z układem porfiryńowym znajdują się w ich płynach ustrojowych. Są to barwniki oddechowe, będące substancjami białkowymi (białkami hemowymi) odpowiedzialnymi za transportowanie tlenu i umiejscowionymi w płynie celomy, hemolimfie lub w specjalnych komórkach. Przykładowo, wieloszczety zawierają zieloną **chlorokruorinę** (Rysunek 9) oraz różową **hemoerytrynę**; oba te barwniki zawierają jon żelaza  $Fe^{2+}$ . Chlorokruoryna występuje też u części roztwistów. **Hemoerytryna** jest obecna w organizmach sikwiaków oraz niektórych niezmożowców i ramienionogów.

U mięczaków jest obecna **hemocyjanina** – barwnik oddechowy zawierający miedź, o niebieskiej barwie, gdy jest w postaci utlenowanej. Zawierają ją także stawonogi, takie jak pajęczaki i skorupiaki.

Dla zwierząt kręgowych charakterystycznym barwnikiem jest oczywiście **hemoglobina** (czerwony barwnik) zawierająca układ hemu z jonem żelaza  $Fe^{2+}$  (Rysunek 10), która występuje w erytrocytach. Każda z 4 cząsteczek hemu w hemoglobinie może wiązać jedną cząsteczkę tlenu, a przyłącza się ona do żelaza(II), jednak nie zmienia się w związku z tym jego stopień utlenienia, więc proces ten określa się jako utlenowanie, a hemoglobina przenosząca 4 cząsteczki tlenu to oksyhemoglobina.

Hemoglobina występuje także u niektórych szkarłupni, mięczaków (ślizaków i małży), pijawek, skąposzczetów, stawonogów, pierścienic, nicieni, płazińców, a nawet niektórych pierwotniaków i grzybów (drożdże). Organizm dorosłego człowieka dziennie wytwarza i rozkłada około 8 g hemoglobiny, która zawiera 27 mg żelaza.

Hem zawarty w erytrocytach z czasem ulega rozkładowi i następuje wtedy rozerwanie układu porfiryńowego pod wpływem oksygenazy hemowej. Tak powstała struktura ulega przemianom do barwników żółciowych i związków zabarwiających kał. Są to związki: werdoglobina i **biliwerdyna** o barwie zielonej oraz czerwona **bilirubina** (Rysunek 11).

Bilirubina transportowana jest do wątroby, a następnie ulega dalszym rozpadom do ciemno zabarwionych **sterkobiliny** i **urobiliny**, które dalej wydalane są z kałem i moczem. **Urobilinogen** (Rys. 11) jest barwnikiem w moczu i żółci.



Inną ważną cząsteczką w organizmie związaną z hemem i transportującą tlen jest **mioglobina**, obecna w komórkach mięśniowych, w której także obecność jonów żelaza jest przyczyną jej czerwonego zabarwienia. Mioglobina od hemoglobiny różni się budową łańcuchów bocznych.

**Biliproteiny** są barwnikami zlokalizowanymi u sinicy (barwa niebieska) i krasnorostów (barwa czerwona), absorbującymi kwanty światła o odpowiedniej energii, dzięki czemu organizmy te mogą przeprowadzać fotosyntezę. Biliproteiny występują także u niektórych owadów, ale pełnią oczywiście inną rolę, nadając im barwy kamuflujące.

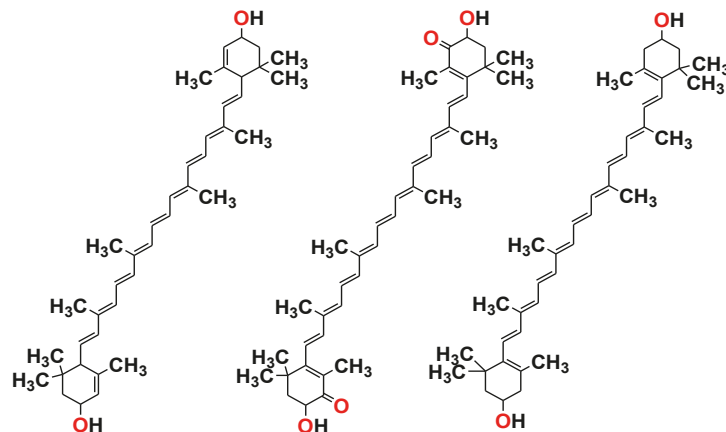
#### 2.4. Barwniki karotenoidowe

Karotenoidy, aby wykazywać zabarwienie od żółtego do czerwonego, muszą mieć w łańcuchu węglowym minimum 7 wiązań podwójnych. Do organizmu zwierząt dostarczane są z pokarmem i kumulują się w tkance tłuszczowej zwierząt. W konsekwencji karotenoidy skumulowane w ludzkiej tkance tłuszczowej uważane są za markery stosowanej diety.

W przypadku wielu gatunków ptaków jasny kolor ich oczu w znacznym stopniu określony jest przez inne niż melaniny pigmenty, którymi są: karotenoidy, pterydyny oraz puryny. W szczególności karotenoidy wykryto w siatkówce i soczewce oka, gdzie są widoczne jako żółty pigment. Związki te nadają ponadto piękne zabarwienie ptasim piórom (pomarańczowe lub czerwone upierzenie) i dziobom, rybim łuskom oraz skórze zwierząt. Ptak fregata średnia ma czerwone upierzenie dzięki karotenoidom: **astaksantynie**  $C_{40}H_{52}O_4$  (w postaci licznych izomerów), **tunaksantynie**  $C_{40}H_{56}O_2$  oraz **zeaksantynie**  $C_{40}H_{56}O_2$ , Rysunek 12). To właśnie astaksantyna nadaje mięsu łososia jego niepowtarzalny ("łososiowy") kolor.

W wyniku połączenia tych związków z niektórymi białkami – *karotenoproteinami*, mogą powstawać substancje o odmiennych zabarwieniach – od niebieskiego do purpurowego lub zielone. Takie połączenia występują u morskich bezkręgowców. Homary, krewetki i kraby wytwarzają barwnik z grupy karotenoidów – **astacynę**  $C_{40}H_{48}O_4$ , która może występować w odcieniu czerwonym i zielonkawobrunatnym (Rysunek 13). Nie jest ona obecna w świecie roślin, ale wyizolowano ją z rybich łusek i rozgwiazd.

Mięczaki, małże i przegrzebki kumulują w swoich organizmach karotenoidy pochodzące ze spożycia alg, które

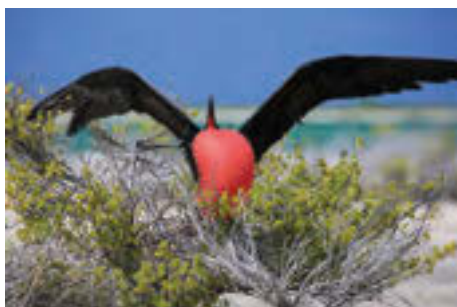


Rysunek 12. Karotenoidy występujące u ptaków: tunaksantyna, astaksantyna i zeaksantyna.

w ich ustroju poddawane są metabolicznym przemianom. Większość metabolitów to pochodne **fukoksantyny**, **perydyny** i **diatoksantyny**, dzięki którym ciała tych mięczaków zyskują intensywne pomarańczowe bądź czerwone zabarwienie. W muszlach ostryg morskich zidentyfikowano natomiast **mytiloksantynę**, **fukoksantynę**, **diatoksantynę**, **cyklopyroksantynę**, **hydratopyrydynę** i **loroksantynę**. Zaliczane do mięczaków ślimaki (takie jak popularny w naszym kraju ślimak winniczek – rys. 14), mają zróżnicowane barwy muszli, jednak najczęściej spotyka się to o zabarwieniach żółto-brązowych.

#### 2.5. Pozostałe barwniki występujące u zwierząt

Gatunek morskiego jadalnego ślimaka z rodziny *Muricidae*, ślimak murex (*Bolinus brandaris*) jest powszechnie znany jako źródło fioletowego barwnika odznaczającego się znacznie lepszą trwałością w porównaniu z barwnikami pozyskiwanymi z porostów. Gatunek ten był używany przez Fenicjan w czasach starożytnych do ekstrakcji **cesarskiej purpury tyryjskiej** jako barwnika do tkanin (Rysunek 15). Poza zastosowaniem w barwiarstwie ślimaki te były także popularnym źródłem pożywienia pod różnymi nazwami, np. *sconcioglio*. Gatunek ten, podobnie jak wiele innych z tej rodziny, ma zdolność wytwarzania wydzieliny (śluzu) z gruczołów podskrzelowych, która jest mleczna i bezbarwna, gdy jest świeża, natomiast po wystawieniu jej na



Karotenoidy nadają piękne zabarwienie ptasim piórom, ovczom i dziobom. Foto – Dreamstime

działanie powietrza zamienia się w silny i trwały fioletowy barwnik – **fiolet tyryjski**. W starożytnej Grecji i Rzymie był on najdroższym i zarazem najslynniejszym fioletowym barwnikiem pochodzenia naturalnego o intensywnej barwie.

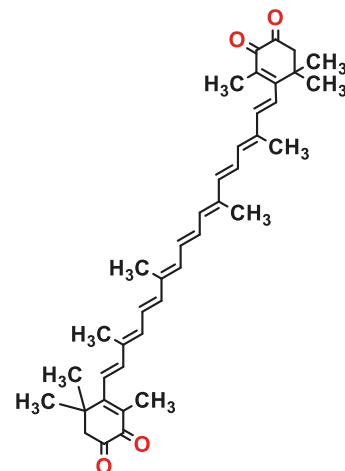
Owadem, który od wieków jest cennym źródłem naturalnego czerwonego/karmazynowego barwnika, stosowanego na Bliskim Wschodzie i Europie, jest koszenila armeńska (koszenila Ararat, Wyżyna Ormiańska) określana też jako „czerwony robak”. Kermes (*Kermes vermilio*) żerujący na zimotrwałych gatunkach dębów i czerwiec kaktusowy żerujący na opuncjach również są źródłami tego barwnika.

W Polsce występuje czerwiec polski, który będąc szkodnikiem, żeruje (jako larwa) głównie na roślinie – czerwcu trwałym. Pozyskiwany z tych owadów barwnik koszenila, inaczej karmina, był stosowany przez wieki do barwienia tkanin oraz w malarstwie, a obecnie jest barwnikiem spożywczym E-120 (ekstrakt koszenili, szkarłatny lub karminowy, naturalna czerwień 4, C.I. 75470), używanym do barwienia jogurtów, chrupek, napojów, a także w przemyśle farmaceutycznym do barwienia tabletek. Odnacza się on wysoką trwałością na działanie światła słonecznego, temperatury i czynników utleniających, zwłaszcza gdy stabilizowany jest połączeniem z jonami glinu. Powstała w ten sposób czerwień karminowa, wykazująca szczególnie głęboki odcień tej barwy, jest kompleksem kwasu karminowego  $C_{22}H_{20}O_{13}$  z jonami glinu oraz wapnia, z udziałem cząsteczek wody (Rysunek 16).

Poza wymienionymi wyżej zastosowaniami karmin może być używany w diagnostyce histologicznej z dodatkiem soli glinu jako zaprawy, jako karmin Besta do barwienia glikogenu, jako mucykarmina do barwienia kwaśnych mukopolisacharydów czy karmalum do barwienia jąder komórkowych. Stosowany jest też w kosmetyce do barwienia cieni do powiek i szamponów.

Charakterystycznym barwnikiem wytwarzanym przez mątwy i ośmiornice, wystrzykiwanym na zewnątrz ciała w sytuacji stresowej bądź w celu odstraszenia drapieżnika jest **sepia** – czarny barwnik zlokalizowany w woreczku czernidłowym. Przez człowieka wykorzystywany jest on do barwienia środków spożywczych celem osiągnięcia ciekawego efektu wizualnego i również smakowego, między innymi do wytwarzania czarnych makaronów i ryżu.

Kolejnymi organizmami zawierającymi specyficzne barwniki są porosty – organizmy dość nietypowe i trudno klasyfikowalne, stanowią symbiotyczną relację pomiędzy glonami i grzybami. Mogą one wzrastać na skałach, glebie oraz na korze drzew, gdzie są naturalnymi wskaźnikami czystych regionów. Ich plecha (ciało) ma różnorodne kształty, a także zróżnicowane zabarwienie, które może być: białe, szare, różowe, żółte, brązowe, zielone czy czarne. Przykłady zabarwień porostów nadrzewnych i naskalnych przedstawia Rysunek 17.



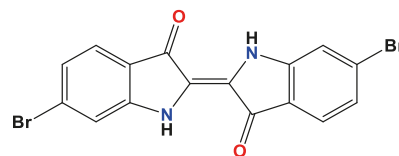
Rysunek 13. Barwna krewetka oraz wzór strukturalny astacyny.



Homar. Foto – Dreamstime

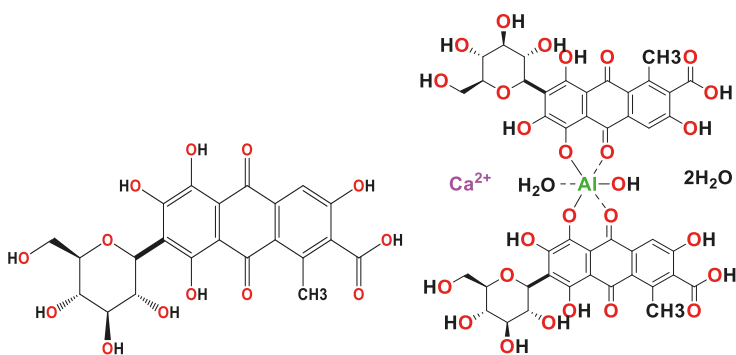


Rysunek 14. Ślimak winniczek



Rysunek 15. Wzór strukturalny purpury tyryjskiej





Rysunek 16. Wzory strukturalne kwasu karminowego (karminy, koszenili) oraz jego kompleksu z jonami glinu i wapnia.

Barwniki znajdujące się w porostach, np. orselce barwierskiej są wykorzystywane od wieków przez ludzi do barwienia tkanin np. jedwabiu, wełny Tweed, gdyż odznaczają się dużą trwałością, a ponadto substancje w nich zawarte działają odstrasżająco na owady. Prawdopodobnie najbardziej znane są porosty określane wspólną nazwą porostów storczykowych. Były one źródłem między innymi fioletowego barwnika dla starożytnych Greków i Rzymian.

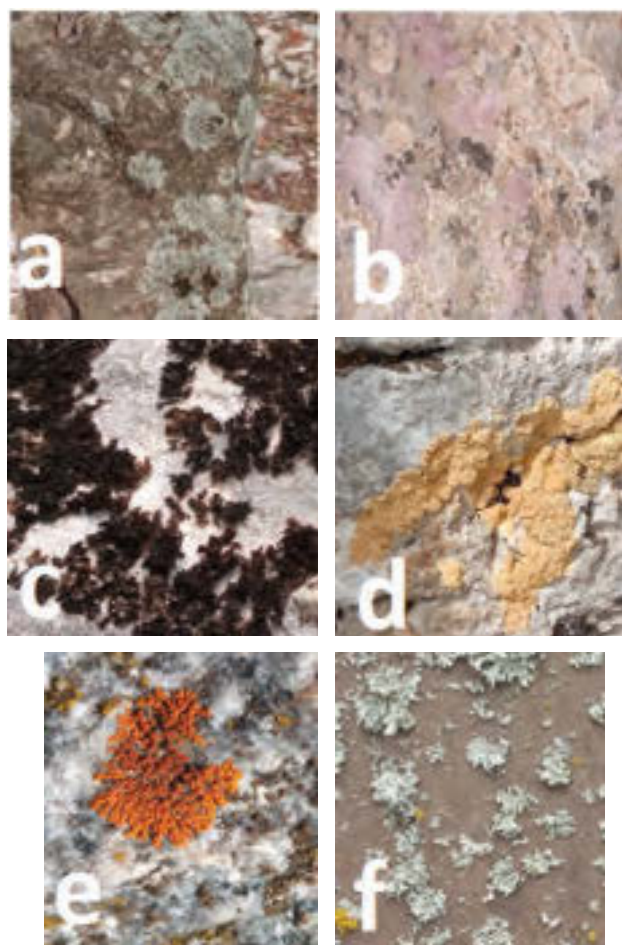
Z kolei grzyby wielkoowocnikowe również stanowią naturalne źródło barwników stosowanych przez ludzi od

setek lat, szczególnie: murszak rdzawy, kolczakówki, wrośniaki, lakownica spłaszczona.

Ryby, zwłaszcza te egzotyczne, przyciągają wzrok obserwatora swoimi intensywnymi barwami (Rysunek 18). Barwniki u ryb zlokalizowane są zasadniczo w trzech rodzajach chromatoforów: czarnych z melaniną, żółtych z ksantyną oraz czerwonych z erytryną. Ryby zawierają też dające wrażenie mienienia się barw irydocyty. Wszystkie kolory ryb są wynikiem zmieszania tych 3 barwników (żółty z czerwonym to kolor pomarańczowy, a czarny z żółtym to kolor brązowy) oraz uzyskania odpowiednich refleksów w wyniku padającego na powierzchnię ich skóry/lusek światła.

### Podsumowanie

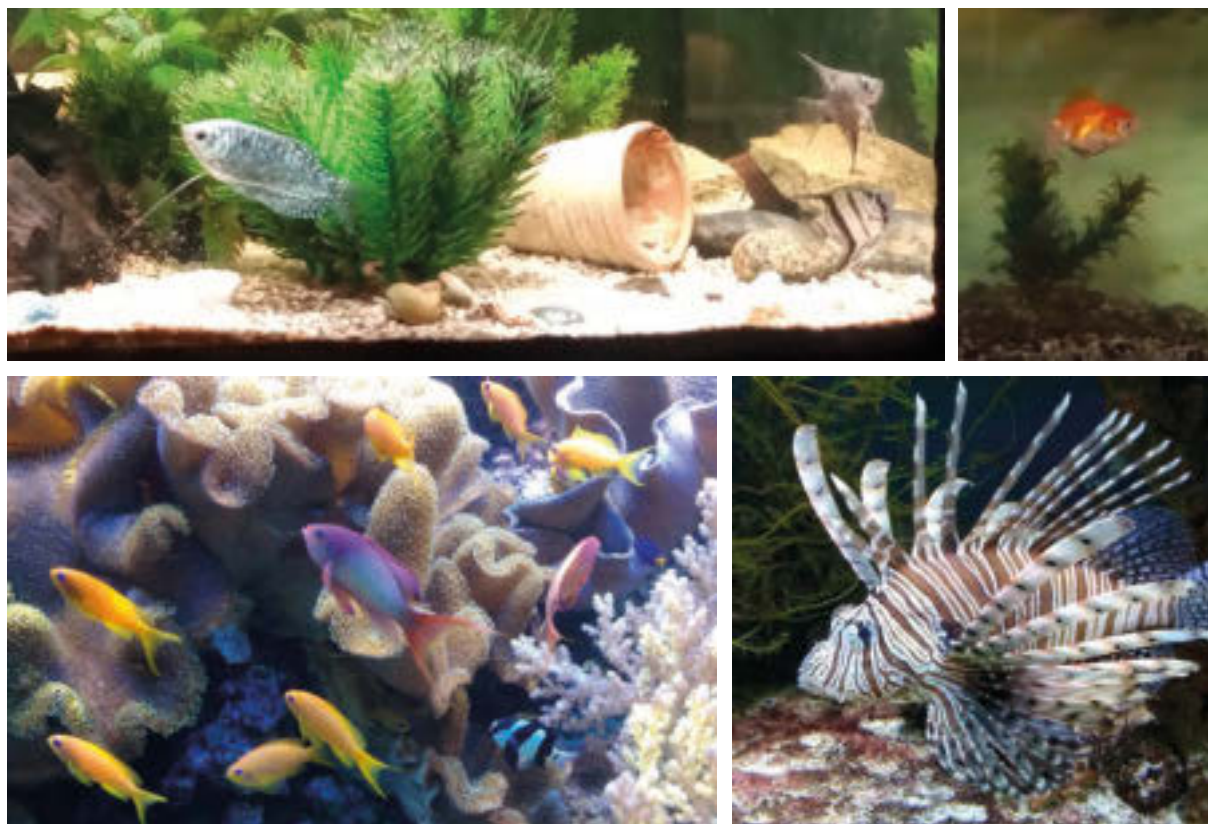
Barwniki występujące w świecie zwierząt są bardzo zróżnicowane, zarówno pod względem kolorystycznym, jak i ze względu na budowę chemiczną ich cząsteczek. Często dane zestawienie barw jest wynikiem nie tyle różnorodnych barwnych związków chemicznych, a specyficznej budowy włosków czy piór w skali mikroskopowej, która daje spektakularne efekty wizualne.



Rysunek 17. Porosty: a. płaskotka rozlana na korze drzewa, b.-d. naskalne: złociszek jaskrawy, e. złotorost pyszny, f. tarczownica bruzdkowana



Murszak rdzawy, kolczakówki, wrośniaki



Rysunek 18. Różne gatunki barwnych ryb akwariowych i egzotycznych: gurami i skalary, karaś chiński, skrzydlica

### Zadania

1. Ile  $\text{dm}^3$  wodoru odmierzonego w warunkach normalnych należy użyć do całkowitego uwodornienia 50 g astacyny ( $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{O}_4$ ); należy wziąć pod uwagę wszystkie wiązania  $>\text{C}=\text{C}<$ .  $M = 592 \text{ g/mol}$ .  
Odpowiedź: 1,86 g wodoru cząsteczkowego, czyli  $20,8 \text{ dm}^3$ .
2. Oblicz zawartość procentową (w % mas.) poszczególnych pierwiastków w cząsteczce fioletu tyryjskiego  $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$ .
3. Ile gramów chlorokruoryny należy odważyć, aby w jej próbce znajdowało się tyle samo żelaza, ile zawarte jest w 100 g hemu?

Dr Joanna Kurek

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

### Literatura:

- [1] Ben-Dov, Y. A Systematic Catalogue of the Scale Insect Family Magarodidae (Hemiptera: Coccoidea) of the World. United Kingdom: Intercept (Lavoisier). 2005
- [2] Donkin, R.A. The Insect Dyes of Western and West-Central Asia. Anthropos. Anthropos Institute. 1977, 72, 5/6, 847-880.
- [3] Forbes, R.J. Studies In Ancient Technology. IV (2nd ed.). Leiden, Netherlands: E.J. Brill. 1964, 102-103.
- [4] Vedeler M. Silk for the Vikings. Oxford, 2014, United Kingdom: OXBOW BOOKS. s.52.
- [5] Cardon D. Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science. London, 2007, United Kingdom: Archetype Books.
- [6] McGovern, P.E., Michel, R.H.; Royal Purple dye: tracing the chemical origins of the industry, Anal. Chem. 1985, 57, 1514A-1522A.
- [7] Dapson R.W., Frank M., Penney D.P., Kiernan, J.A. Revised procedures for the certification of carmine (C.I. 75470, Natural red 4) as a biological stain. Biotechnic & Histochemistry. 2007, 82, 1, 13-15.
- [8] Schweppe, H., Roosen-Runge, H. Carmine – Cochineal Carmine and Kermes Carmine. In Feller, R. L. (ed.). Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics. Oxford University Press. 1986, 255-298.
- [9] Lepp H. Australian lichens. Lichens and people Dyeing 2014, Australian National Botanic Gardens and Australian National Herbarium, Canberra.
- [10] Pallavicini A., Negrisoló E., Barbato R., Dewilde S. The primary structure of globin and linker chains from the chlorocruorin of the polychaete Sabella spallanzanii. J Biol Chem. 2001, 276, 28, 26384-90.
- [11] Sawicki W. Histologia. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2009, s. 601
- [12] Wielgus A.R., Sarna T. Melanin in human irides of different color and age of donors. Pigment Cell Research, 2005, 18, 6, 454-464.
- [13] Protá G i inni, Characterization of melanins in human irides and cultured uveal melanocytes from eyes of different colors, Experimental Eye Research, 1998, 67(3), 293-299.
- [14] Oliphant L.W., Pteridines and Purines as Major Pigments of the Avian Iris, Pigment Cell Research, 1987, 1,2, 129-131.
- [15] Sturm R.A., Frudakis T.N., Eye colour: portals into pigmentation genes and ancestry, Trends in genetics: TIG, 2004, 20, 8, 327-332.
- [16] Fox D.L. Animal Biochromes and Structural Colors. Berkeley, 1976, University of California Press.
- [17] Ghiradella H. Light and colour on the wing: structural colours in butterflies and moths. Appl. Opt., 1991.30, 3492-3500.
- [18] Ghiradella H. Microscopic Anatomy of Insects, Hairs, bristles, and scales. vol. 11A (red. M. Locke), 1998, s. 637-645. New York, Wiley-Liss.
- [19] Parker A.R. Invertebrate structural colours. W: Functional Morphology of the Invertebrate Skeleton (red. E. Savazzi), 1999, s. 65-90. London: John Wiley and Sons.
- [20] Prum R.O., Quinn T., Torres R.H. Anatomically diverse butterfly scales all produce structural colours by coherent scattering. J. Exp. Biol., 2006, 209, 748-765.
- [21] Srinivasarao, M. Nano-optics in the biological world: beetles, butterflies, birds, and moths. Chem. Rev. 1999, 99, 1935-1961.
- [22] Malinowski A., Bożiłow W. Podstawy antropometrii. Metody, techniki, normy. Warszawa-Lódź, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1997



## Co można wygrać w konkursie naukowym?



Zwykle, żeby wygrać konkurs naukowy trzeba mieć wiedzę i dobrze odpowiedzieć na zestandaryzowane pytania. Ta zasada jest prawdziwa w przypadku olimpiad przedmiotowych, jednak są konkursy, w których trzeba wytworzyć wiedzę, a największą wygraną jest życzliwy kontakt z doświadczonymi ekspertami i inspirująca znajomość z rówieśnikami. Takie są właśnie *Odkrycia* – Polska Edycja European Union Contest for Young Scientists (EUCYS), czyli wielodyscyplinarny przegląd uczniowskich projektów naukowych.

Do *Odkryć* przyjmowane są prace teoretyczne lub doświadczalne z zakresu nauk ścisłych, przyrodniczych oraz społecznych, a także projekty techniczne. Badania muszą być zrealizowane przez uczniów przed zakończeniem edukacji na poziomie szkoły ponadpodstawowej. Mogą być prowadzone indywidualnie lub w dwu- i trzyosobowych zespołach.

Zwykle udział w konkursie naukowym to szansa na przywileje w rekrutacji na studia, możliwość startu

w etapie międzynarodowym, a niekiedy także nagrody finansowe lub rzeczowe. *Odkrycia* dają to wszystko, ale co ważniejsze przynoszą też:

- **gwarancję rzetelnej oceny i wsparcia merytorycznego** – od recenzji specjalistycznych, przez rozmowy z członkami jury, po konsultacje eksperckie dla autorów prac,
- **możliwość nawiązania cennych kontaktów naukowych** wśród doświadczonych badaczy, ale także rówieśników z pasją,
- **satysfakcję i motywację** do podążania obraną ścieżką naukową oraz do realizacji samodzielnych projektów badawczych.

Laureaci wcześniejszych edycji *Odkryć* właśnie te doświadczenia cenią najbardziej: „Dzięki EUCYS nauczyłem się dosłownie wszystkiego: hydrodynamiki, analizy danych, symulacji, przeprowadzania eksperymentów, ale przede wszystkim współpracy, umiejętności dyskusji, dążenia do postawionego celu, cieszenia się nauką i wspólnie przeżywaną przygodą” – wspomina młody fizyk Michał Bączyk, współautor projektu wyróżnionego I nagrodą główną w EUCYS 2015 w Mediolanie. Także dr Agata Karska, która otrzymała nagrodę specjalną podczas EUCYS 2005 w Moskwie twierdzi, że konkurs był dla niej ważnym doświadczeniem: „pozwoił mi poznać metody pracy badawczej oraz bardziej świadomie wybrać ścieżkę kariery”.

Na zgłoszenia do kolejnej edycji *Odkryć* czekamy do 15 grudnia 2021 r.

Więcej informacji znajduje się na stronie

[www.fundusz.org/odkrycia](http://www.fundusz.org/odkrycia).

Na pytania chętnie odpowiemy pod adresem

[konkurs@fundusz.org](mailto:konkurs@fundusz.org) lub numerem telefonu 506765578.

Organizatorem *Odkryć* –  
Polskiej Edycji EUCYS jest:

Patronatu honorowego konkursowi  
udzieliła:

Organizację EUCYS w Polsce  
wspiera:



Foto - Dreamstime

# Woda podstawą wszystkiego, czyli o hydrożelach

**Wraz z ciągle rosnącą zarówno liczbą ludzi na Ziemi, jak i długością ich życia, narasta zapotrzebowanie na różnego rodzaju materiały wspomagające leczenie i regenerację organizmu. Istotną rolę odgrywają w tym procesie biomateriały, czyli materiały przywracające funkcję i ułatwiające leczenie ludzi po urazach lub chorobach. Wśród tych materiałów coraz większą popularnością cieszą się hydrożele. Co to takiego, czemu dokładnie służą i jak się je produkuje, postaram się przybliżyć w niniejszym artykule.**

Anna-Maria Tryba

## 1. Ogólna charakterystyka i praktyczne znaczenie hydrożeli

Najpopularniejsza definicja hydrożeli mówi, iż są to materiały przynajmniej dwuskładnikowe, z których jeden to hydrofilowy polimer, a drugi składnik to woda. Ściślej rzecz ujmując, hydrożele to układy koloidalne, w którym fazą zdyspergowaną (rozproszoną) jest woda, a fazą rozpraszającą są polimery – głównie naturalne lub sztuczne lub też ich modyfikacje. Najbardziej pospolitym przykładem koloidu, sporządzanym w większości kuchni, jest galaretka z żelatyny.

Pojawienie się hydrożeli w praktyce leczniczej datowane jest na rok 1960, kiedy to naukowcy O. Wichterle i D. Lim po raz pierwszy zaproponowali użycie hydrofilowych sieci 2-hydroksyetylometakrylanu (PHEMA) do otrzymania soczewek kontaktowych. Pod względem właściwości

fizycznych, dzięki dużej zawartości wody, odpowiedniej gęstości oraz plastyczności hydrożele są podobne do tkanek miękkich organizmów żywych i właśnie to sprawia, że naukowcy pokładają w tych materiałach ogromne nadzieje. Woda w hydrożelach pełni rolę medium transportowego. Możemy umieszczać w nich różne substancje i dowolnie manipulować szybkością ich uwalniania tworząc w ten sposób tzw. inteligentne systemy dostarczania leków (*smart drug delivery system, smart-DDS*).

Leki umieszczone w hydrożelowych systemach uwalniania mogą być podawane doustnie, donosowo, doodbytniczo, dopochwowo oraz do oczu. Z tego powodu ważne jest to, aby polimery stosowane do produkcji były wrażliwe na czynniki wewnętrzne, takie jak fizjologiczna temperatura organizmu, zmiany pH, obecność jonów niektórych metali czy poziom glukozy we krwi. Obecnie na świecie prowadzi się bardzo intensywne badania nad hydrożelami, znajdując dla nich kolejne nowe zastosowania.

W nauce o polimerach wymiennie używa się terminów: żel i hydrożel, nie uwzględniając różnic we właściwościach fizycznych tych układów, a jedynie ich chemiczne



podobieństwo. Żele polimerowe są półstałymi systemami o niskim stopniu usieciowania, łączącymi małe ilości cząstek stałych, rozpuszczonych lub zawieszonych w relatywnie dużej ilości płynów. Terminem hydrożeli powinno natomiast powinno się określać materiał pęczniejący w wodzie lub płynach biologicznych, usieciowany przestrzennie i złożony z hydrofilowych polimerów naturalnych i syntetycznych, który wykazuje zdolność do absorpcji dużej ilości wody przy zachowaniu trójwymiarowej struktury.

Charakterystycznymi cechami hydrożeli są ich elastyczność, gąbczastość, ale także twardość porównywalna do gumy i właśnie dzięki połączeniu tych właściwości hydrożele znajdują wiele zastosowań w dziedzinach medycznych, np. do odbudowy chrząstek, jako implanty do chirurgii nieinwazyjnej oraz do wspomnianego wyżej transportu leków wewnątrz organizmu. Kolejną istotną cechą hydrożeli jest ich temperatura zeszklenia, dla której materiał ten staje się ciałem stałym w wyniku wzrostu lepkości roztworu polimeru. Przemiana polimeru w stan szklisty może mieć znaczenie np. dla właściwości tworzonych przez niego hydrożelowych systemów uwalniania leku. Izotaktyczne polimery (gdy wszystkie podstawniki są rozmieszczone w jednej płaszczyźnie symetrii względem łańcucha głównego) ze względu na bardziej regularną strukturę mają niższą temperaturę zeszklenia w porównaniu do heterotaktycznych odmian polimeru.

Decydujący wpływ na właściwości chłonne ma ilość grup funkcyjnych oraz stopień usieciowania polimeru. Długie łańcuchy polimerów zazwyczaj połączone są za pomocą wiązań kowalencyjnych, wiązań wodorowych oraz interakcji o naturze hydrofobowej, a także dodatkowych sił jonowych (elektrostatycznych). Powstałe dzięki nim żele mają zdolność absorpcji wody, a objętość, do której pęczniają zależy głównie od długości łańcuchów oraz od ilości wiązań poprzecznych między nimi.

W stanie suchym łańcuchy polimerów mają postać ściśle zwiniętych kłębków. Pod wpływem wody grupy funkcyjne ulegają dysocjacji i wtedy dodatnie jony odłączają się, a ujemne ładunki odpychają się wzajemnie pod wpływem sił elektrostatycznych. Prowadzi to do rozluźnienia kłębka polimeru i powstania możliwości dalszej absorpcji wody, aż do utworzenia żelu. Proces przebiega do momentu, w którym łańcuchy tworzące przestrzenną sieć ulegną maksymalnemu wydłużeniu. Chłonność hydrożeli określa, ile gramów roztworu lub cieczy jest w stanie wchłonąć jeden gram suchego żelu. Wartość ta wynosi zazwyczaj od kilku do kilkuset gramów roztworu na gram suchej substancji.

## 2. Mechanizmy tworzenia hydrożeli

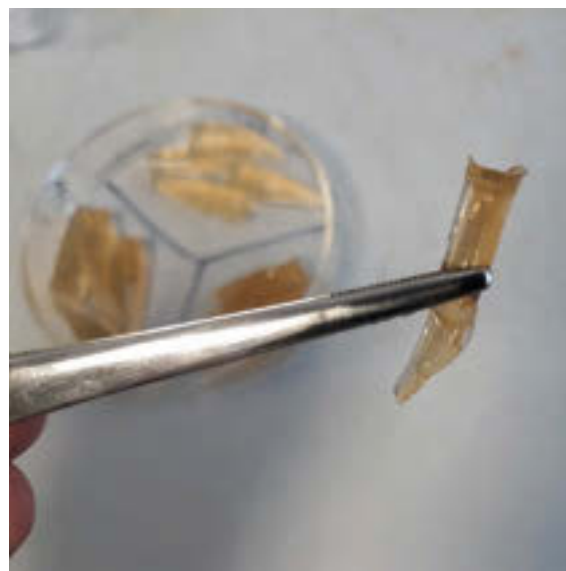
Ze względu na mechanizm ich tworzenia hydrożele można podzielić na fizyczne, chemiczne lub biochemiczne. Żele fizyczne mogą przechodzić z fazy ciekłej do żelowej na drodze fizycznej w odpowiedzi na zmianę warunków środowiskowych, takich jak np. temperatura, stężenie jonów, pH lub innych czynników (proporcje mieszania dwóch składników). W żelach chemicznych zasadnicze znaczenie ma wiązanie kowalencyjne, które wprowadza mechaniczną integralność i odporność na degradację w porównaniu z innymi słabymi materiałami. Z kolei w biochemicznych żelach hydrożelowych w procesie żelowania uczestniczą czynniki chemiczne o znaczeniu biologicznym, takie jak substancje białkowe – enzymy lub ich składniki – aminokwasy.

## 3. Metody otrzymywania hydrożeli

Wytworzony żel musi mieć odpowiednią konsystencję, nie może być ani zbyt miękki, aby po nałożeniu nie spływał, ani zbyt twardy, ponieważ substancja byłaby trudna



Rys. 1 Hydrożele na bazie Gellan Gum domieszkowane białkiem ALP



Rys. 2. Hydrożele na bazie Gellan Gum domieszkowane nanocząstkami srebra pozyskiwanymi z czerwonej herbaty jako reduktora



Rys. 3. Hydrożele na bazie Gellan Gum domieszkowane białkiem ALP o porowatej strukturze



Rys. 4. Przekrój hydrożelu domieszkowanego białkiem ALP

w rozprowadzeniu. Powinien także być wolny od nieprze-reagowanych czynników o małym stopniu porowatości. Ponadto, jeśli substancja taka ma znaleźć zastosowanie w medycynie, powinna być całkowicie sterylna i nietoksyczna. Dodatkowe pożądane właściwości otrzymanych hydrożeli to: zdolność szybkiego pochłaniania dużych ilości wody, dobra wytrzymałość mechaniczna, a także wysoka odporność termiczna i chemiczna.

Sam proces polimeryzacji rozpoczyna się zwykle dzięki obecności inicjatorów polimeryzacji, pod wpływem zmiany temperatury, czy pod działaniem promieniowania o wysokiej energii. Możemy wyróżnić trzy metody otrzymywania hydrożeli: metodę chemiczną, metodę wykorzystującą promieniowanie mikrofalowe oraz metodę radiacyjną.

#### Metody chemiczne

W metodach chemicznych żele otrzymywane są w wyniku kopolimeryzacji lub polimeryzacji wolnorodnikowej monomerów o małych masach cząsteczkowych z użyciem odpowiednich inicjatorów reakcji oraz czynników sieciujących. Dzięki reakcji sieciowania zwiększa się stopień polimeryzacji i wytwarza się siatka przestrzenna. Jak wspomniano, właściwości fizyczne i chemiczne zależą od ilości wytworzonych wiązań poprzecznych oraz ilości i rodzaju wiązań sieciujących. Zastosowanie tradycyjnych metod otrzymywania pozwala uzyskać pożądane substancje w warunkach laboratoryjnych przy niewielkich kosztach.

Ważną cechą tej metody jest łatwość sterowania przebiegiem reakcji poprzez manipulowanie ilością inicjatora, czynników sieciujących oraz odpowiednim doбором temperatury (reakcje mogą zachodzić w temperaturze pokojowej lub podwyższonej). Zdecydowaną jednak wadą tej metody jest brak sterylności oraz powszechne występowanie nieprzereagowanych składników. Do wad zaliczany jest też długi czas przebiegu reakcji dochodzący niekiedy do 24 godzin. Hydrożele otrzymane tą metodą nie mogą być stosowane do produkcji hydrożelowych opatrunków.

#### Metody wykorzystujące promieniowanie mikrofalowe

W warunkach laboratoryjnych hydrożele często otrzymywane są z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego, co pozwala na wielokrotnie zmniejszenie czasu

przebiegu reakcji – produkt gotowy jest już po kilku minutach. Jednak powstałe w wyniku takich działań substancje nie zawsze charakteryzują się właściwościami oczekiwanymi przed rozpoczęciem procesu. Materiały tak otrzymane są zdecydowanie bardziej porowate w porównaniu do materiałów otrzymanych na drodze tradycyjnych metod chemicznych. Kolejnym negatywnym czynnikiem jest kierunek przepływu ciepła, polegający na tym, że ogrzewanie ma charakter objętościowy – przebiega wewnątrz materiału. W konsekwencji, w trakcie procesu żelowania ciepło przepływa od warstw wewnętrznych do zewnętrznych, przez co dosyć często dochodzi do miejscowych przegrzań, które bardzo negatywnie wpływają na końcowe właściwości substancji.

#### Metody radiacyjne

W metodzie radiacyjnej proces sieciowania zachodzi pod wpływem promieniowania gamma pochodzącego z rozpadu izotopów kobaltu  $^{60}\text{Co}$  lub cezu  $^{137}\text{Cs}$ , a także pod wpływem bombardowania substancji wiązką elektronów pochodzącą z akceleratora. Łańcuchy polimerowe łączą się wtedy ze sobą za pomocą trwałych wiązań kowalencyjnych. Żele wytwarzane za pomocą tej metody charakteryzują się najlepszymi właściwościami fizycznymi i całkowitą sterylnością, dzięki czemu znajdują zastosowanie do produkcji opatrunków pooperacyjnych oraz opatrunków stosowanych na pooperacyjne, trudno gojące rany.

Warto dodać, że hydrożele wytworzone za pomocą metod radiacyjnych są wolne od produktów ubocznych, dzięki czemu są bezpieczne dla pacjenta i środowiska naturalnego. Otrzymywanie substancji za pomocą metod radiacyjnych możliwe jest jednak tylko w laboratorium wyposażonym w specjalistyczny sprzęt, co oznacza, iż jest obciążone wysokimi kosztami. Pomimo tego metody radiacyjne stają się realnym alternatywnym rozwiązaniem dla metod chemicznych i mikrofalowych.

## 4. Zastosowania hydrożeli

Poniżej opisane są bardziej szczegółowo główne zastosowania hydrożeli. Należy pamiętać, że nie jest to pełna lista, ale uważa się, że obecnie najbardziej praktyczne za-



stosowania hydrożeli znajdujemy właśnie w medycynie i przemyśle.

### Hydrożelowe systemy uwalniania substancji leczniczych (DDS – Drug Delivery Systems)

Ostatnie lata przyniosły ogromny rozwój systemów tworzonych na bazie polimerów, dostarczających lek w kontrolowany sposób. Systemy te zapewniają lepsze efekty terapeutyczne w porównaniu do konwencjonalnych systemów podawania leku. Dostarczenie substancji bezpośrednio w miejsce docelowe pozwala znacząco zmniejszyć dawkę leku. Obecnie stosowane systemy nie są jednak wystarczająco wrażliwe na zmiany metaboliczne przebiegające w organizmie. Objawy wielu stanów chorobowych pojawiają się w ściśle określonych cyklach i najlepszym sposobem leczenia jest podanie leku dostosowane do ich rytmu.

Forma samoregulacji podawania substancji leczniczych może zostać zoptymalizowana przez wykorzystanie polimerowych matryc i hydrożelowych systemów uwalniania leku. Substancje te mają zdolność pęcznienia w odpowiedzi na zmiany szeregu czynników takich jak temperatura (patrz niżej), pH środowiska, siła jonowa, obecność przeciwciał, zmiany natężenia promieniowania świetlnego. Efekt pęcznienia może być wywołany przez niektóre substancje, takie jak między innymi mocznik czy glukozę, a także jony niektórych metali. Kontrolowane systemy uwalniania leku zostały tak zbudowane, aby substancje uwalniane były stale w równomiernych dawkach. W większości przypadków proces ten zachodzi podczas pęcznienia hydrożelu, jednak odnotowano także przypadki uwalniania podczas mechanicznego ściskania.

**Hydrożele wrażliwe na zmiany temperatury w systemach DDS:** Niektóre uwodnione matryce polimerowe wykazują wpływ temperatury na przejście żo-żel. Przejście z fazy cieczy lepkiej do cieczy sprężystej następuje w określonym zakresie temperatury przez znaczny wzrost lepkości. Trwają bardzo intensywne badania nad termoczułymi hydrożelami, dotyczące możliwości wykorzystania ich jako DDS. Termowrażliwe systemy DDS mogą kontrolować tempo uwalniania substancji leczniczej w odpowiedzi na zmianę temperatury, czyniąc go powolnym przy jej wzroście i przyspieszonym przy jej wyraźnym spadku. Przeważnie jednak obserwowany jest proces odwrotny, czyli szybkie uwalnianie przy temperaturze wysokiej i spowalnianie procesu wraz z jej spadkiem.

**Hydrożele wrażliwe na zmiany pH w systemach DDS:** Hydrożele wrażliwe na pH składają się z polimerowych łańcuchów z wolnymi grupami jonowymi. Polimery reagują na zmiany w otaczającym je środowisku przez zmianę swoich wymiarów. Materiały takie pęcznią lub kurczą się w zależności od pH. Jest to związane z obecnością pewnych grup funkcyjnych w łańcuchu polimeru, pochodzących od słabych kwasów lub słabych zasad. W roztworach wodnych grupy te dysocjują, powodując powstanie trwałych zmian w sieci polimerowej i generowanie elektrostatycznych sił odpychających, odpowiedzialnych za pęcznienie i ustępowanie pęcznienia hydrożelu.

W obrębie naszego ciała panują natomiast różnice w wartościach pH i fakt ten może służyć jako podstawa do konstruowania wrażliwych na zmiany pH matryc polimerowych służących do uwalniania leku. Systemy dostarczania substancji leczniczych sterowane zmianami pH środowiska aplikowane są zazwyczaj drogą doustną. Ich zastosowanie sprawdza się przy leczeniu niektórych wad naczyń wieńcowych, w którym to przypadku lek uwalniany jest automatycznie, gdy rośnie pH krwi.

### Hydrożele w okulistyce

Hydrożele stanowią nowoczesną grupę leków odgrywających znaczące role w okulistyce. Dzieje się tak ze względu na trudności w dostarczaniu substancji leczniczych bezpośrednio do oka. Trudności związane są z występowaniem licznych barier ochronnych oraz niskimi zdolnościami utrzymywania substancji w stanie ciekłym i półpłynnym na powierzchni gałki ocznej.

Hydrożele w przeciwieństwie do klasycznych kropli czy maści do oczu, po aplikacji łatwo mieszają się z płynem łzowym i wywołują mniejsze zakłócenia zdolności widzenia pacjenta. Dzięki zwiększonej lepkości i właściwościom bioadhezyjnym charakteryzują się większą zdolnością utrzymywania się w worku spojówkowym, a w konsekwencji – wyższą biodostępnością zawartych w nich substancji czynnych. Podanie hydrożelu do worka spojówkowego sprawia, że przemieszcza się on wraz z jej ruchami. Zamknięcie powieki powoduje obkurczenie struktury, z której uwalniana jest woda. Jej otwarcie sprawia natomiast, że woda wraca do polimerowego szkieletu. Dzięki temu hydrożelowe substancje dłużej pozostają na powierzchni oka zapewniając odpowiednie nawilżenie, stężenie leku oraz optymalną wymianę gazową. Osobny temat to hydrożele stosowane jako materiał do produkcji soczewek kontaktowych.

#### Hydrożelowe soczewki kontaktowe

Soczewka kontaktowa to małe urządzenie optyczne umieszczone bezpośrednio na rogówce w celu zmiany mocy rogówki. Pod koniec 1960 roku profesor Otto Wichterle opracował soczewki z poli(metakrylanu 2-hydroksyetylu) (PHEMA); ten wspomniany na początku artykułu wynalazek stanowi najważniejszy krok w rozwoju soczewek kontaktowych i początek ery soczewek miękkich.

Bezpośrednie umieszczenie soczewek kontaktowych na powierzchni rogówki hamuje wymianę tlenu atmosferycznego i tym samym zakłóca naturalny metabolizm fizjologiczny rogówki. Ze względu na ten *stres hipoksyczny*, dobre soczewki kontaktowe muszą wykazywać maksymalną przepuszczalność tlenu. Mechaniczny stres rogówki wywołuje te same problemy co stres hipoksyczny, jak np. mitozę komórek nabłonkowych, podwyższoną aktywność proteazy i glikozydazy, wrażliwość rogówki oraz zmiany w nawilżaniu i przejrzystości rogówki. Aby zmniejszyć te obciążenia, konieczny jest odpowiedni dobór materiałów kontaktowych i ich kształt. Hydrożele stosowane do pro-



dukcji soczewek kontaktowych mogą zaspokoić większość wymagań, które są niezbędne przy ich stosowaniu w różnych warunkach fizjologicznych.

Dla materiału hydrożelowego, który jest używany jako soczewka kontaktowa, istnieją oczywiste wymogi, aby uczynić go wygodnym podczas użytkowania. Wymagania te obejmują ilość wody, dobre właściwości mechaniczne, przepuszczalność tlenu, zwilżalność powierzchni, dobre wyposażenie optyczne, stabilność względem hydrolizy i sterylizacji, nietoksyczność oraz wystarczająca tolerancja biologiczna dla żywych komórek. W celu zwiększenia zawartości wody w hydrożelu i uzyskania lepszego efektu pęcznienia można stosować różne rodzaje monomerów. Należą do nich metakrylany dihydroksylu, kwas metakrylowy, akryloamidy i wiele innych monomerów.

Osobną grupę materiałów do produkcji soczewek kontaktowych stanowią *hydrożele silikonowe*. Ich korzystne właściwości: zdolność do pęcznienia i odpowiednia przepuszczalność tlenu wynikają z ich struktury, w której hydrofobowe silikony są połączone z łańcuchami hydrofilowymi w taki sposób, że otrzymany w ten sposób kompozyt ma optymalne właściwości zarówno mechaniczne, jak i optyczne.

### Opatrunki hydrożelowe

Opatrunki hydrożelowe składają się w 90 procentach z wody na bazie żelu i służą do monitorowania wymiany płynów od strony rany. Opatrunki hydrożelowe zazwyczaj występują w trzech różnych formach, w tym jako:

- hydrożel amorficzny: płynny żel, rozprowadzany w tubkach, opakowaniach foliowych i butelkach z aerozolem
- impregnowany hydrożel: zazwyczaj nasycony na gazie, linach i/lub pasach z gąbki nietkanej
- arkusz hydrożelu: hydrożelowy plaster, czyli okład z hydrożelu otoczonego cienką siateczką z syntetycznego włókna

Ze względu na wilgoć dostarczaną do rany z opatrunku hydrożelowego, wspólne fazy gojenia, takie jak ziarninowanie, naprawa naskórka i usuwanie nadmiaru martwej tkanki, stają się łatwiejsze. Oprócz wspomagania etapów leczenia rany, wrażenie chłodu dostarczane przez hydrożel do rany przynosi ulgę w bólu przez co najmniej kilka godzin. Zmniejsza się także dyskomfort związany ze zmianą opatrunku i maleje także ryzyko zakażenia.

Przykłady hydrożelowych produktów handlowych to m.in.:

**Geliperm:** produkt ten jest jednym z pierwszych opatrunków hydrożelowych, pojawił się on na rynku już w latach 80-tych ubiegłego stulecia, w postaci wilgotnych lub suchych płatków. W skład tego opatrunku wchodzi polimer akrylowy i polisacharyd. Badania potwierdziły, że opatrunek ten nadaje się do leczenia ran oparzeniowych.

**Granuflex:** opatrunek zbudowany z karboksymetylocelulozy sodowej, pektyny i żelatyny zawieszonych w macierzy polimerowej. Stosowany jest z leczeniu ran ostrych i przewlekłych na różnych etapach gojenia. Działa na zasadzie opatrunku hydroaktywnego, zapewniając wilgotne środowisko gojenia i pochłanianie wysięku z rany.

**AQUA-GEL:** należy do grupy najbardziej rozpowszechnionych i cieszących się największym zainteresowaniem opatrunków hydrożelowych. Otrzymywany jest za pomocą metod radiacyjnych. Po przeprowadzeniu badań i testów klinicznych został opatentowany i wprowadzony na rynek. Stosowany jest do głównie do nawodnienia ran. Ten rodzaj opatrunku wykorzystuje się do leczenia powierzchniowych ran oparzeniowych, ran głębokich drugiego stopnia oraz ran oparzeniowych oczekujących na operacje przeszczepu.

**Hydrocoll:** Stosowany jest do ran z wysiękiem od umiarkowanego do lekkiego, do ran znajdujących się w końcowym etapie fazy oczyszczania oraz na etapie budowania nowej tkanki. Szybko wchłania wydzielinę z rany wraz ze znajdującymi się w niej drobnoustrojami i zamyka ją w strukturze żelu. Wysoki potencjał chłonności pozwala na dłuższe pozostawianie opatrunku na ranie, co wpływa na ekonomiczność jego stosowania. Tworzy w ranie idealny wilgotny mikroklimat, w szczególności dla fibroblastów, uczestniczących w procesie tworzenia nowej tkanki. Nawet przy niewielkim wysięku nie istnieje niebezpieczeństwo wysychania rany.

**HydroTac:** Wykorzystywany najczęściej jest do zaopatrywania ran trudno gojących się, zarówno sączących jak i relatywnie suchych, w fazie ziarninowania i epitelializacji, czyli procesu przesuwania się komórek naskórka z obwodu rany do jej środka na podłożu ziarninowym. Doskonale nadaje się do stosowania w połączeniu z terapią kompresyjną w przypadkach owrzodzeń podudzi pochodzenia żylnego. Hydroaktywny opatrunek HydroTac jest kombinacją opatrunku piankowego z hydrożelem. Warstwa pianki poliuretanowej ma dużą pojemność chłonną, bezpiecznie zamyka w swojej strukturze nadmiar wydzieliny rany.

### Odzyskiwanie barwników i usuwanie jonów metali ciężkich

Zanieczyszczenia metalami ciężkimi są powszechnie spotykane w ściekach, pochodzących z wielu procesów



przemysłowych i powodują poważne zagrożenia dla zdrowia i systemów ekologicznych. Usuwanie jonów metali ciężkich z różnych zasobów wodnych ma więc duże znaczenie naukowe i praktyczne. Osobnym zagadnieniem jest odzyskiwanie barwników z takich ścieków. Do usuwania toksycznych metali ciężkich z mediów wodnych można stosować usieciowane syntetycznie hydrożele poliakrylowe, jednak na tak dużą skalę jest to kosztowne. Dlatego zamiast pochłaniania takich substancji w całej objętości hydrożelu (absorpcji) wykorzystuje się adsorpcję jonów metali ciężkich na ich powierzchni. Oprócz elastyczności w projektowaniu i działaniu takich systemów, ewidentną korzyścią takich systemów jest możliwość zarówno regeneracji adsorbentu, jaki i ponownego wykorzystania oczyszczonych ścieków.

W badaniach nad zastosowaniami hydrożeli jako adsorbentów do usuwania metali ciężkich, odzyskiwania barwników i usuwania toksycznych składników z różnych ścieków wykorzystywano adsorbenty z grupami karboksylowymi, sulfonowymi, fosfonowymi i azotowymi na ich powierzchni, sprzyjającymi adsorpcji jonów metali. Udowodniono także, że hydrożele są doskonałym materiałem adsorbującym barwniki o bardzo dużej zawartości błękitu metylenowego.

Szczególne znaczenie wśród materiałów tworzących hydrożele mają polielektrolity, ze względu na ich zdolności do wiązania w związki kompleksowe przeciwstawnie naładowanych jonów metali. Istnienie zarówno dodatnich, jak i ujemnych ładunków na warstwie mikro- lub nanożelu zapewnia równoczesne usuwanie przeciwjonów o obu znakach.

### Rusztowania w inżynierii tkankowej

Inżynieria tkankowa jest zdefiniowana jako połączenie materiałów, inżynierii i komórek w celu poprawy lub zastąpienia organów biologicznych. Wymaga to znalezienia odpowiednich typów komórek i kontynuowania ich wzrostu w odpowiednich warunkach, w odpowiednim rusztowaniu. Hydrożele są atrakcyjnym materiałem na takie rusztowania, ponieważ ich struktura jest podobna do budowy macierzy pozakomórkowej wielu tkanek, ponadto często mogą być przetwarzane w stosunkowo łagodnych warunkach, a ich dostarczanie może odbywać się w sposób minimalnie inwazyjny.

Odpowiednia konstrukcja rusztowania i dobór materiału dla każdego konkretnego zastosowania zależy od kilku czynników, w tym właściwości fizycznych, istnienia transportu masowego i czynników biologicznych. Jest to określone przez środowisko, w którym hydrożel ma zostać umieszczony. Na przykład rodzaj rusztowania stosowanego do produkcji sztucznej skóry musi być inny niż podkład stosowany do produkcji sztucznej kości i dlatego potrzebne są inne struktury materiałów. Zarówno materiały syntetyczne, jak i naturalne mogą być używane do tworzenia hydrożeli na rusztowaniach inżynierii tkankowej.

### Biosensory

Połączenie czujników fizycznych i chemicznych z tzw. bioelementem tworzy biosensor. Bioelement jest częścią zdolną do rozpoznawania biologicznego, składającą się z różnych struktur, takich jak enzymy, przeciwciała, żywe



komórki lub tkanki. Biosensor może pełnić dwojaką rolę: jako wykrywacz właściwości biofizycznych badanego systemu lub jako urządzenie, które dostarcza użytecznych informacji analitycznych z przekształcenia danych biochemicznych. przy czym istotne znaczenie ma specyficzność wobec jednego analitu, przy jednoczesnym braku reakcji na inne składniki czy zakłócenia. Jedno z rozwiązań konstrukcyjnych polega na tym, że enzymy są unieruchamiane w warstwach nanorurek i hydrożeli polimerowych. Biosensory znajdują coraz więcej zastosowań, w tym w badaniach prowadzonych w punktach opieki, do diagnostyki domowej i monitorowania środowiska.

### Hydrożele jako superkondensatory

Superkondensatory charakteryzują się pojemnością elektryczną przekraczającą wielokrotnie pojemność tradycyjnych elementów elektronicznych tego typu. Szybki rozwój branży przenośnych urządzeń elektronicznych, takich jak urządzenia noszone na ciele, arbitralnie zakrzywione wyświetlacze, a nawet przezroczyste telefony komórkowe, wymaga stworzenia elastycznych, przezroczystych, lekkich i wydajnych opcji przechowywania. Kluczową kwestią jest jednoczesne zapewnienie (zintegrowanie) mechanicznej wytrzymałości, optycznej przepuszczalności i przewodności elektrycznej takich materiałów. Przewodzące elektrycznie hydrożele polimerowe są znakomitym dla takiej integracji cech materiałem, ze względu na ich doskonałe połączenie ciała stałe-ciecz, dobrą charakterystykę elektryczną i elastyczność mechaniczną.

Polimery przewodzące, takie jak polianilina, polipirol i ich pochodne zapewniają unikatowe właściwości elektryczne metali lub półprzewodników, a także atrakcyjne właściwości związane z polimerami konwencjonalnymi, takie jak łatwość syntezy i elastyczność w przetwarzaniu. Z tego powodu hydrożele przyciągają wiele uwagi jako elementy potencjalnych nowych źródeł energii. Ze względu zatem na duże znaczenie wysokowydajnych, elastycznych superkondensatorów, technika ich wytwarzania wciąż szybko się rozwija. Ostatnio zademonstrowano kilka strategii dotyczących elastycznych superkondensatorów, w tym powlekanie aktywnych materiałów, takich jak  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiOH}$  oraz nanoarkusze grafenowe na włókna przewodzące poprzez elektrochemiczne osadzanie lub odlewanie i wytwarzanie warstw hydrożeli lub aerożeli na bazie grafenu. Metody te mają jednak kilka wad, które utrudniają ich komercjalizację na dużą skalę, takich jak wysoki koszt metali szlachetnych lub drogich materiałów węglowych czy ograniczona przewodność jonowa/elektryczna.

## PODSUMOWANIE

Podsumowując, hydrożele są bardzo ciekawymi substancjami o właściwościach fizycznych zbliżonych do właściwości żywych tkanek, przy czym zdecydowana większość z nich charakteryzuje się brakiem toksyczności. Dzięki swojej konsystencji są bardzo łatwe w aplikacji.

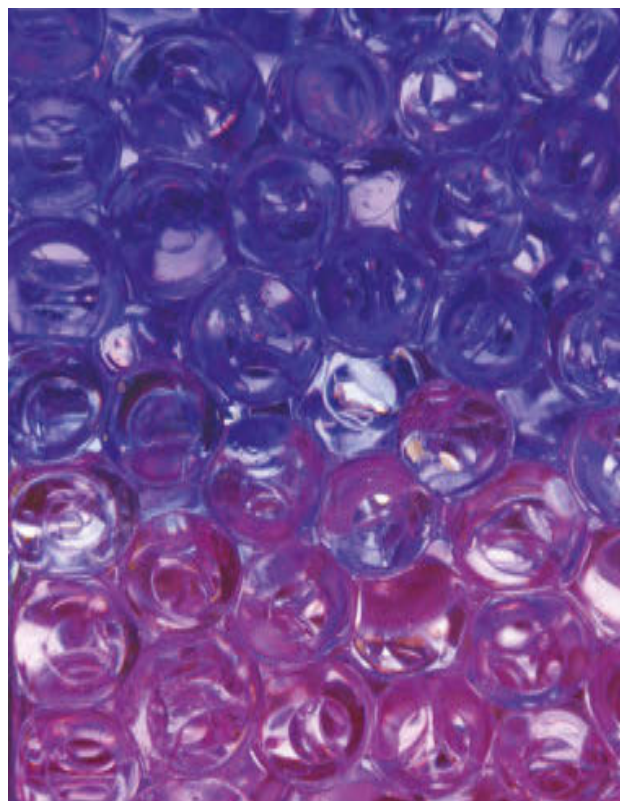


Foto – Adobe Stock

Mogą być użyte jako nośniki enzymów komórek czy też leków uwalnianych w odpowiednim czasie w określonych dawkach. Czynnikiem decydującym o uwolnieniu substancji może być m.in. lokalny wzrost pH czy temperatury. Komórki umieszczone w hydrożelu mogą przyspieszać regenerację uszkodzonych narządów a nawet kości. Po całkowitym uwolnieniu substancji, polimerowe matryce ulegną rozpadowi lub wchłonięciu bez znaczących skutków ubocznych dla pacjenta.

Hydrożele znajdują zastosowanie nawet w ogrodnictwie – mając zdolność pochłaniania dużych ilości wody ułatwiają zatrzymywanie wilgoci w glebie. Dzięki zastosowaniu hydrożeli w uprawie roślin, zarówno w ogrodzie, jak i w uprawie doniczkowej rośliny można podlewać rzadziej oraz zwiększyć przeżywalność nasadzonych roślin. Hydrożele możemy również znaleźć (żele krzemionkowe) jako wypełniacze w przemyśle gumowym lub jako nośniki katalizatorów.

Na całym świecie wciąż prowadzone są badania mające na celu znalezienie nowych zastosowań dla hydrożeli. Ciekawostką jest to, że obecnie badacze próbują stworzyć m. in. hydrożelowego robota.

Mgr inż. Anna-Maria Tryba

Doktorantka Wydziału Materiałoznawstwa i Ceramiki AGH

### Bibliografia:

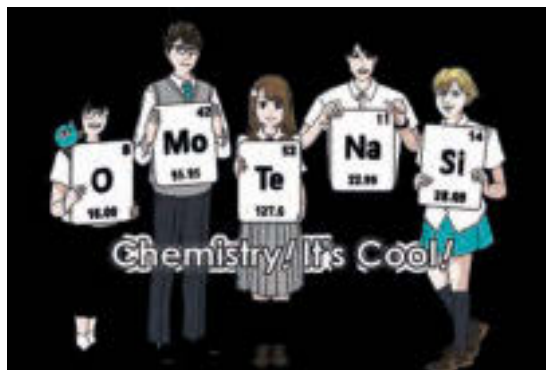
- [1] J. Pluta, B. Karolewicz, Hydrożele: właściwości i zastosowanie w technologii postaci leku. Charakterystyka hydrożeli
- [2] <https://materialyinzynierskie.pl/hydrozel-nowe-perspektywy>
- [3] B. Tyliczszak, K. Pielichowski, Charakterystyka matryc hydrożelowych – zastosowania biomedyczne superabsorbentów polimerowych





## 53. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna, 25.07-2.08.2021 r.

### Zadania teoretyczne – część 1.



Marek Orlik  
Aleksandra Misicka-Kęsik  
Piotr Kwiatkowski

### Ogólne zasady udziału w zawodach

- Do zapisywania rozwiązań możesz używać wyłącznie pióra/długopisu.
- Twój kalkulator **nie** może być programowalny.
- Zawody polegają na rozwiązywaniu **9 zadań**.
- Możesz rozwiązywać poszczególne zadania w dowolnej kolejności.
- Czas rozwiązywania wszystkich zadań to **5 godzin**.
- Możesz **rozpocząć** pracę dopiero po wydaniu polecenia **START**.
- Wszystkie wyniki muszą być wpisywane piórem/długopisem w odpowiednie pola w **arkuszach odpowiedzi**. Jeśli potrzebujesz przestrzeni na brudnopis, użyj w tym celu odwrotnych stron arkuszy z tekstami zadań. Pamiętaj, że rozwiązania podane poza polami odpowiedzi nie będą oceniane.
- Jeśli jest to potrzebne, w odpowiednich okienkach zapisuj przebieg obliczeń. W takich przypadkach maksymalna liczba punktów będzie przyznawana za prawidłowe odpowiedzi tylko wtedy, gdy pokazany zostanie także sposób rozumowania.
- Osoba nadzorująca zawody poinformuje o zbliżającym się zakończeniu pracy (następującym po wydaniu polecenia **STOP**) z **30-minutowym** wyprzedzeniem.
- **Musisz natychmiast zakończyć** pracę po wydaniu polecenia **STOP**. Niezastosowanie się do tego polecenia spowoduje wystawienia zera punktów za całą pracę.
- Oficjalna wersja anglojęzyczna zadań jest dostępna na życzenie, wyłącznie w celu wyjaśnienia wątpliwości.
- Nie możesz opuścić swojego miejsca pracy bez pozwolenia. Jeśli potrzebujesz jakiegokolwiek pomocy (awaria kalkulatora, wyjście do toalety itp.), podnieś rękę i czekaj, aż podejdzie do Ciebie osoba nadzorująca zawody.

### Stałe fizyczne i równania

#### Stałe

Prędkość światła w próżni	$c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Stała Plancka	$h = 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Ładunek elementarny	$e = 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masa elektronu	$m_e = 9,10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Przenikalność elektryczna próżni	$\epsilon_0 = 8,85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Stała Avogadra	$N_A = 6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Stała Boltzmanna	$k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Stała Faradaya	$F = N_A \times e = 9,64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Stała gazowa	$R = N_A \times k_B = 8,31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Ujednolicona jednostka masy atomowej	$u = 1 \text{ Da} = 1,66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Ciśnienie standardowe	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Ciśnienie atmosferyczne	$p_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero stopni Celsjusza	$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$

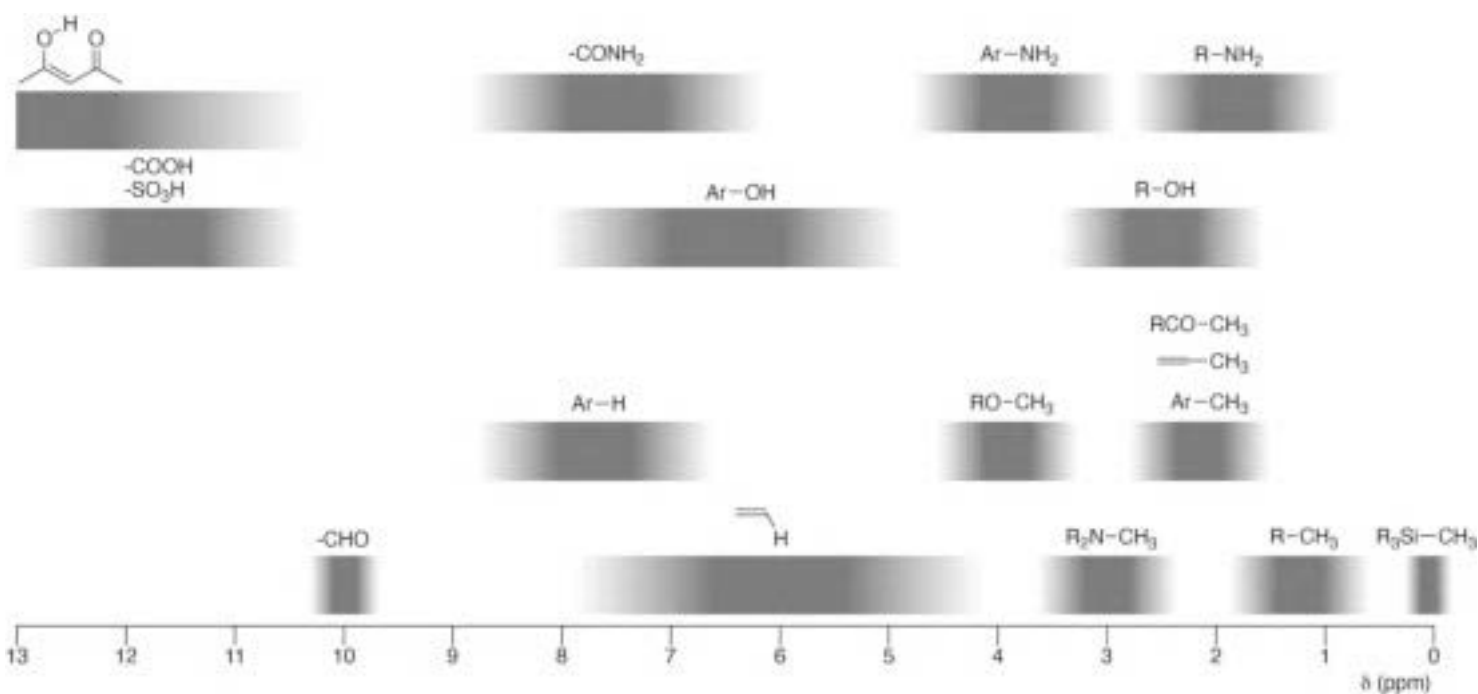
Angstrom	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
Pikometr	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Elektronowolt	$1 \text{ eV} = 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
część na milion	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
część na miliard	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
część na bilion	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3,141592653589793$
Podstawa logarytmu naturalnego (liczba Eulera)	$e = 2,718281828459045$

## Równania

Równanie stanu gazu doskonałego	$PV = nRT$ , gdzie $P$ jest ciśnieniem, $V$ jest objętością, $n$ jest ilością substancji, $T$ jest absolutną temperaturą gazu doskonałego.
Prawo Coulomba	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ , gdzie $F$ jest siłą elektrostatyczną, $k_e (\approx 9,0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ jest stałą Coulomba, $q_1$ i $q_2$ są wartościami ładunków, $r$ jest odległością między ładunkami.
Pierwsza zasada termodynamiki	$\Delta U = q + w$ gdzie $\Delta U$ jest zmianą energii wewnętrznej, $q$ jest dostarczonym ciepłem, $w$ jest wykonaną pracą.
Entalpia $H$	$H = U + PV$
Entropia według Boltzmanna	$S = k_B \ln W$ gdzie $W$ jest liczbą mikrostanów.
Zmiana entropii $\Delta S$	$\Delta S = q_{\text{rev}}/T$ , gdzie $q_{\text{rev}}$ jest ciepłem procesu odwracalnego.
Energia swobodna Gibbsa (entalpia swobodna) $G$	$G = H - TS$ $\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -zF E^0$ gdzie $K$ jest stałą równowagi, $z$ jest liczbą elektronów, $E^0$ jest standardowym potencjałem elektrody.
Iloraz reakcji $Q$	$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$ Dla reakcji $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ gdzie $[A]$ jest stężeniem A.
Wymiana ciepła $\Delta q$	$\Delta q = n c_m \Delta T$ , gdzie $c_m$ jest niezależną od temperatury molową pojemnością ciepłą.
Równanie Nernsta dla reakcji redoks	$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ gdzie $C_{\text{ox}}$ jest stężeniem utlenionej formy substancji, $C_{\text{red}}$ jest stężeniem zredukowanej formy substancji.
Równanie Arrheniusa	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ gdzie $k$ jest stałą szybkości, $A$ jest czynnikiem przedwykładniczym, $E_a$ jest energią aktywacji. $\exp(x) = e^x$
Równanie Lamberta-Beera	$A = \epsilon l c$ gdzie $A$ jest absorbancją, $\epsilon$ jest molowym współczynnikiem absorpcji, $l$ jest długością drogi optycznej, $c$ jest stężeniem roztworu.
Równanie Hendersona-Hasselbalcha	Dla równowagi: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ charakteryzującej się stałą równowagi $K_a$ $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energia fotonu	$E = h \nu = h \frac{c}{\lambda}$ , gdzie $\nu$ jest częstością, $\lambda$ jest długością fali świetlnej.
Suma szeregu geometrycznego	Jeśli $x \neq 1$ , $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Uprozczone równanie, które można zastosować do rozwiązywania zadań	Jeśli $x \ll 1$ , $\frac{1}{1 - x} \approx 1 + x$



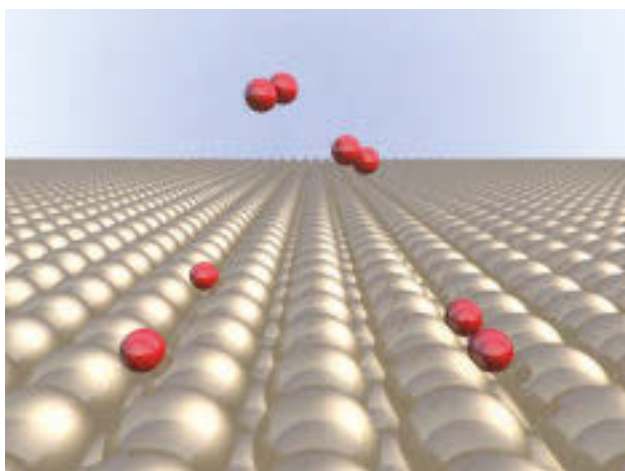
## Przesunięcia chemiczne $^1\text{H}$ NMR



$\Delta\delta$  dla podstawienia jednej grupy alkilowej: *ca.* +0.4ppm

### Zadanie 1

#### Wodór na powierzchni metalu

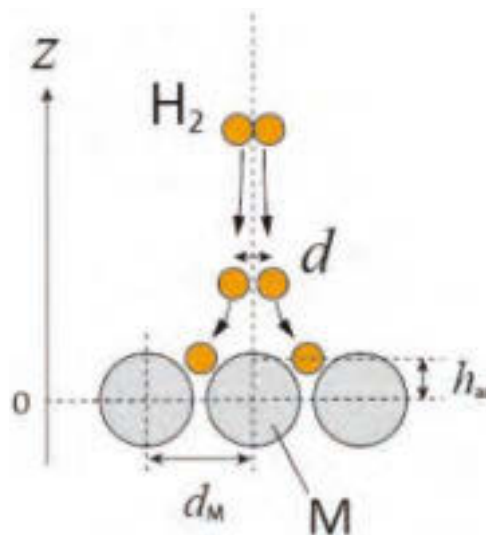


Oczekuje się, że wodór będzie w przyszłości źródłem energii, niezależniacym nas od paliw kopalnych. W zadaniu tym rozważymy proces magazynowania wodoru w metalu, który jest powiązany ze zjawiskami transportu wodoru i technologią jego przechowywania.

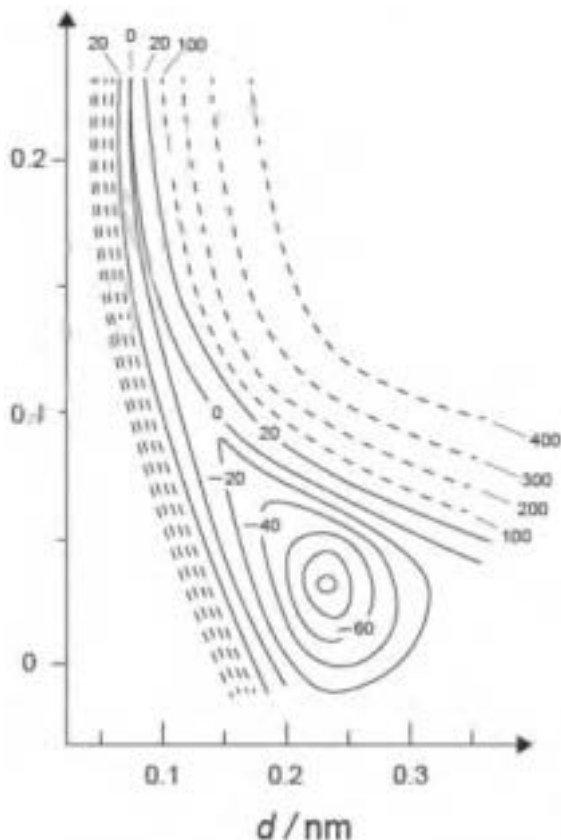
#### Część A

Jako że wodór jest absorbowany do wnętrza fazy metalu poprzez jego powierzchnię, najpierw rozważymy proces adsorpcji wodoru na powierzchni metalicznej,  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ , gdzie stany: gazowy i zaadsorbowany oznaczone są, odpowiednio, przez (g) i (ad). Cząsteczki

wodoru ( $\text{H}_2$ ), które osiągną powierzchnię metalu (M) dysocjują na jego powierzchni i ulegają adsorpcji jako atomy H (Rys.1). Energia potencjalna  $\text{H}_2$  przedstawiona jest jako funkcja dwóch zmiennych: odległości międzyatomowej  $d$  oraz wysokości odniesionej do położenia powierzchniowych atomów metalu,  $z$ . Przyjmuje się, że oś wzdłuż dwóch atomów H jest równoległa do powierzchni oraz że środek ciężkości przypada zawsze na pionowej kropko-



Rys. 1. Definicje zmiennych. Nie jest zachowana skala odległości.



Rys. 2

wanej linii na rys. 1. Rys. 2 pokazuje konturowy wykres energii potencjalnej dla procesu dysocjacji na powierzchni. Wartości liczbowe odpowiadają energii potencjalnej w jednostkach kJ na mol  $H_2$ . Odległość między liniami ciągłymi odpowiada  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , między liniami przerywanymi:  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , natomiast odległość między ciągłymi i przerywanymi liniami odpowiada  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Zerowa energia oscylacji jest zaniedbywana.

**A.1.** Dla każdego ze sformułowań (i)–(iii), wybierz odpowiednią, najbliższą wartość z podanych w punktach A–G.

- (i) Odległość międzyatomowa dla gazowej cząsteczki  $H_2$
- (ii) Odległość międzyatomowa między atomami metalu ( $d_M$  na Rys. 1)
- (iii) Odległość zaadsorbowanych atomów H od powierzchni ( $h_{ad}$  na Rys. 1)

- A. 0,03 nm    B. 0,07 nm    C. 0,11 nm    D. 0,15 nm  
E. 0,19 nm    F. 0,23 nm    G. 0,27 nm

**A.2.** Dla każdego z następujących sformułowań (i)–(ii), wybierz najbliższą wartość z podanych w punktach A–H.

- (i) energia potrzebna do dysocjacji gazowego  $H_2$  do gazowego H [ $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$ ]
- (ii) energia uwalniana w trakcie adsorpcji gazowego  $H_2$  [ $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ ]

- A.  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$     B.  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$     C.  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$   
D.  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$     E.  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$     F.  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$   
G.  $300 \text{ kJ mol}^{-1}$     H.  $400 \text{ kJ mol}^{-1}$

### Część B

Zaadsorbowane atomy wodoru albo ulegają wtedy absorpcji do wnętrza metalu, albo rekombinują i desorbują się na powrót do fazy gazowej, jak pokazują to reakcje (1a) i (1b). H(ab) oznacza atom wodoru zaadsorbowany we wnętrzu metalu.



Szybkości reakcji wyrażone dla miejsca na powierzchni, dla adsorpcji, desorpcji i absorpcji oznaczone są, odpowiednio, jako  $r_1 [s^{-1}]$ ,  $r_2 [s^{-1}]$  oraz  $r_3 [s^{-1}]$ . Opisują je następujące wyrażenia:

$$r_1 = k_1 P_{H_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

gdzie  $k_1 [s^{-1} \text{ Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [s^{-1}]$  oraz  $k_3 [s^{-1}]$  oznaczają stałe szybkości reakcji, natomiast  $P_{H_2}$  jest ciśnieniem  $H_2$ . Wśród dostępnych miejsc na powierzchni,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) oznacza ich ułamek zajęty przez atomy H. Przyjmuje się, że adsorpcja i desorpcja są procesami szybkimi w porównaniu z absorpcją ( $r_1, r_2 \gg r_3$ ) oraz że  $\theta$  pozostaje stałe.

**B.1.**  $r_3$  można wyrazić następującą zależnością:

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{P_{H_2} C}} \quad (5)$$

Wyraź wielkość  $C$  poprzez  $k_1$  i  $k_2$

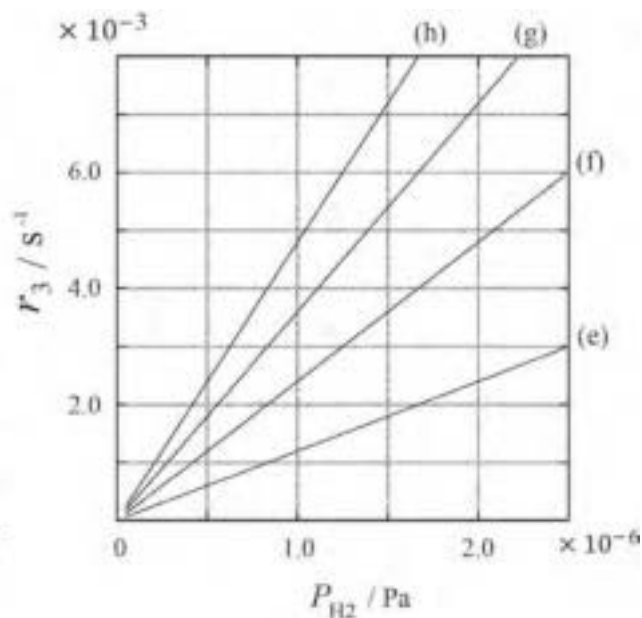
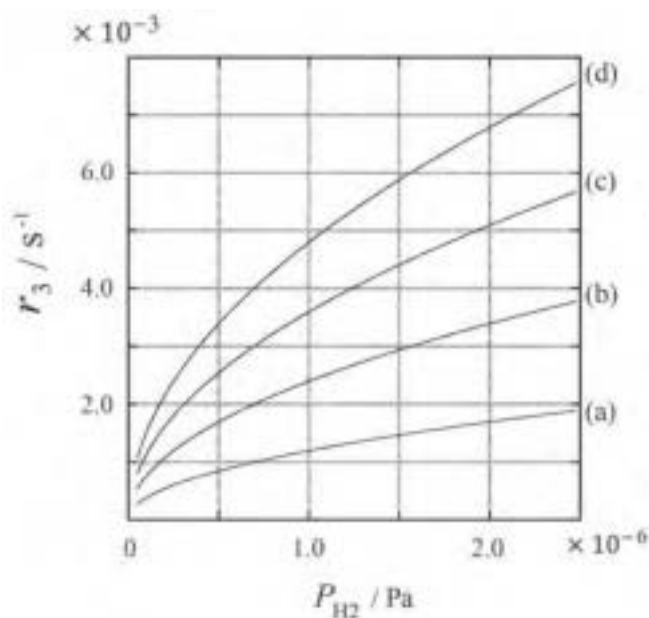
Próbkę metalu o polu powierzchni  $S = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  umieszczono w zbiorniku ( $1 \text{ L} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) zawierającym  $H_2$  ( $P_{H_2} = 1,0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). Gęstość miejsc adsorpcyjnych dla atomowego wodoru na powierzchni wynosiła  $N = 1,3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . Temperaturę powierzchni utrzymywano na wartości  $T = 400 \text{ K}$ . W miarę przebiegu reakcji (1)  $P_{H_2}$  obniżało się ze stałą szybkością  $v = 4,0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . Przyjmij, że  $H_2$  jest gazem doskonałym oraz że objętość próbki metalu jest zaniedbywalna.

**B.2.** Oblicz ilość atomów H (w molach), zaadsorbowanych na jednostkę powierzchni, w jednostce czasu,  $A$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ].

**B.3.** Dla  $T = 400 \text{ K}$ , wartość  $C$  wynosi  $1,0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . Oblicz wartość  $k_3$  dla  $400 \text{ K}$ . Jeśli nie wykonałeś obliczeń w punkcie B.2., przyjmij  $A = 3,6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

**B.4.** Dla innej  $T$  dane są:  $C = 2,5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  oraz  $k_3 = 4,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Dla tej temperatury wybierz właściwy wykres podanych z zależności (a)–(h)  $r_3$  od  $P_{H_2}$



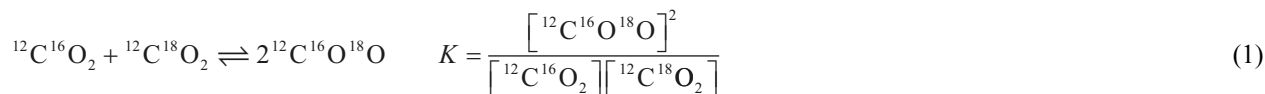


## Zadanie 2 Izotopowa kapsuła czasu

Cząsteczki różniące się tylko składem izotopowym, takie jak  $\text{CH}_4$  i  $\text{CH}_3\text{D}$ , nazywane są izotopologami. Uważa się, że izotopologi mają takie same właściwości chemiczne. W rzeczywistości istnieją jednak między nimi niewielkie różnice.

Założ, że wszystkie substancje, o których mowa w tym zadaniu, znajdują się w fazie gazowej.

Rozważmy następującą równowagę:



Entropia,  $S$ , rośnie ze wzrostem liczby możliwych stanów mikroskopowych układu,  $W$ :

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

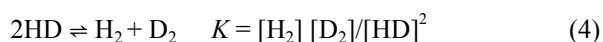
$W=1$  dla  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  oraz  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . Dla odmiany,  $W=2$  dla cząsteczki  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , ponieważ atomy tlenu w tej cząsteczce są rozróżnialne. Ze względu na to, że po prawej stronie równania (1) opisującego równowagę występują dwie cząsteczki  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $W=2^2=4$ .

**A.1.** Zmiana entalpii układu,  $\Delta H$ , dla procesu opisanego równaniem (3) jest dodatnia, niezależnie od temperatury.



Oblicz wartości stałej równowagi,  $K$ , dla reakcji (3), dla bardzo niskich (w granicy  $T \rightarrow 0$ ) i bardzo wysokich (w granicy  $T \rightarrow +\infty$ ) temperatur. Założ, że przebieg reakcji nie ulega zmianie w tych temperaturach oraz że  $\Delta H$  zbiega do stałej wartości dla wysokich temperatur.

$\Delta H$  następującego procesu można zrozumieć, rozważając drgania w cząsteczce.



Dla  $T=0$  K, energia oscylacyjna cząsteczki dwuatomowej o częstości drgań  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ] wyraża się zależnością:

$$E = \frac{1}{2} h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

gdzie  $k$  jest stałą siłową,  $\mu$  – masą zredukowaną, wyrażoną poprzez masy dwóch atomów w cząsteczce dwuatomowej,  $m_1$  i  $m_2$ , zgodnie z zależnością:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$



**A.2.** Drganie w cząsteczce  $H_2$ , wyrażone poprzez liczbę falową, charakteryzuje się wartością  $4161,0 \text{ cm}^{-1}$ . Oblicz wartość  $\Delta H$  następującego procesu dla  $T = 0 \text{ K}$  w jednostkach  $\text{J mol}^{-1}$ .



Załącz, że:

- wkład do wartości  $\Delta H$  pochodzi tylko od energii drgań.
- wartości  $k$  dla  $H_2$ ,  $HD$  i  $D_2$  są identyczne.
- masa  $H$  wynosi  $1 \text{ Da}$ , a masa  $D$  wynosi  $2 \text{ Da}$ .

W układzie znajdującym się w stanie równowagi, wzajemne proporcje molowe  $H_2$ ,  $HD$  i  $D_2$  zależą od temperatury. Oznaczmy przez  $\Delta_{D_2}$  zmianę molowego udziału  $D_2$ .

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R_{D_2}^*} - 1 \quad (9)$$

W równaniu tym  $R_{D_2}$  odpowiada  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$  w próbce, natomiast  $R_{D_2}^*$  odpowiada  $\frac{[D_2]}{[H_2]}$  dla  $T \rightarrow +\infty$ . Należy zwrócić uwagę, że rozkład izotopów staje się losowy dla  $T \rightarrow +\infty$ .

**A.3.** Oblicz  $\Delta_{D_2}$  dla naturalnej zawartości  $D$ , gdy wymiana izotopowa osiąga stan równowagi w takiej temperaturze, że  $K$  w równaniu (4) wynosi  $0,300$ . Załącz, że naturalne proporcje dla występowania  $D$  i  $H$  wynoszą, odpowiednio,  $1,5576 \times 10^{-4}$  oraz  $1 - 1,5576 \times 10^{-4}$ .

W ogólnym przypadku, molowy udział podwójnie podstawionego izotopologu, który zawiera dwa ciężkie atomy izotopowe w jednej cząsteczce, rośnie wraz z obniżającą

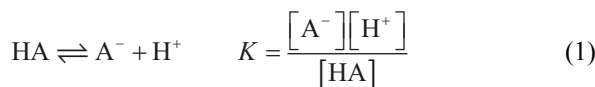
### Zadanie 3

#### Prawo Lamberta-Beera?

W zadaniu tym pomiń absorpcję wykazywaną przez naczynko pomiarowe i rozpuszczalnik. Temperatury wszystkich roztworów i gazów są utrzymywane na stałym poziomie  $25^\circ\text{C}$ .

#### Część A

Używając  $HA$  i  $NaA$ , przygotowano wodny roztwór  $X$ . Stężenia  $[A^-]$ ,  $[HA]$  i  $[H^+]$  w roztworze  $X$  wynoszą, odpowiednio,  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  oraz  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  i są ze sobą powiązane poprzez następującą równowagę kwasowo-zasadową:



W części A długość drogi optycznej wynosi  $l$ . Należy zaniedbać zmianę gęstości pod wpływem rozcieńczania. Załącz, że nie zachodzi żadna inna reakcja, poza opisaną równaniem (1).

**A.1.** Dla długości fali  $\lambda_1$  absorbancja  $X$  wynosiła  $A_1$ . Następnie roztwór  $X$  rozcieńczono do podwojenia początkowej objętości za pomocą kwasu chlorowodorowe-

się temperaturą. Rozważmy molowy udział cząsteczek  $CO_2$  o masach cząsteczkowych  $44$  i  $47$ , oznaczonych niżej jako  $CO_2[44]$  oraz  $CO_2[47]$ . Wielkość  $\Delta_{47}$  jest zdefiniowana następująco:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

$R_{47}$  odpowiada  $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$  w próbce, a  $R_{47}^*$  odpowiada  $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$  dla  $T \rightarrow +\infty$ . Naturalne zawartości atomów węgla tlenu pokazane są niżej; izotopy, które nie są tu pokazane, należą pominać.

	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$
Rozpowszechnienie w przyrodzie	0,988888	0,011112

	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
Rozpowszechnienie w przyrodzie	0,997621	0,0003790	0,0020000

Zależność  $\Delta_{47}$  od temperatury przedstawia się następująco, gdzie  $T$  oznacza temperaturę absolutną w jednostkach  $\text{K}$ :

$$\Delta_{47} = \frac{36,2}{T^2} + 2,920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

**A.4.** Dla skamieniałego planktonu uzyskanego z dna morskiego Antarktydy wartość  $\Delta_{47}$  wynosi  $4,50865 \times 10^{-5}$ . Na podstawie wartości  $\Delta_{47}$  oszacuj temperaturę. Temperatura ta jest interpretowana jako temperatura powietrza w epoce, gdy plankton ten był żywy. W obliczeniach uwzględnij tylko najczęściej występujące izotopologu  $CO_2[47]$ .

go o  $\text{pH} = 2,500$ . Po rozcieńczeniu absorbancja wynosiła nadal  $A_1$  dla długości fali  $\lambda_1$ . Wyznacz iloraz  $\varepsilon_{HA} / \varepsilon_{A^-}$ , w którym  $\varepsilon_{HA}$  i  $\varepsilon_{A^-}$  oznaczają, odpowiednio, współczynniki absorpcji  $HA$  i  $A^-$ , dla długości fali  $\lambda_1$ .

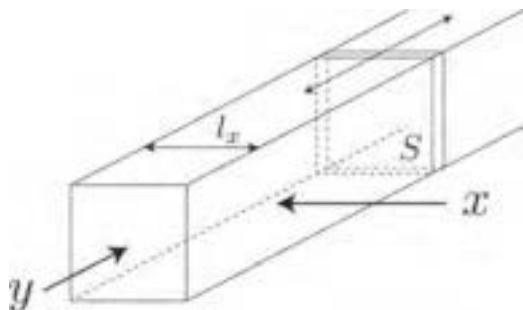
#### Część B

Rozważmy następującą równowagę w fazie gazowej.



Prostopadłościenny zbiornik o przezroczystej, ruchomej ściance o poprzecznym przekroju  $S$  (patrz rysunek poniżej) wypełniono czystym gazem  $D$  o ciśnieniu  $P$ , po czym ustalił się stan równowagi pod całkowitym ciśnieniem utrzymywanym na wartości  $P$ . Absorbancja gazu wynosi  $A = \varepsilon(n/V)l$ , gdzie  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$  oraz  $l$  oznaczają, odpowiednio: współczynnik absorpcji, ilość gazu w molach, objętość gazu i długość drogi optycznej. Przyjmij, że wszystkie składniki mieszaniny gazowej zachowują się jak gazy doskonałe.





Jeśli to potrzebne, wykorzystaj następujące definicje:

	Stan początkowy		Po ustaleniu się równowagi	
	D	M	D	M
Ciśnienie cząstkowe	$P$	0	$p_D$	$p_M$
Ilość w molach	$n_0$	0	$n_D$	$n_M$
Objętość	$V_0$		$V$	

**B.1.** Absorbancja gazu dla  $\lambda_{B1}$  mierzona z kierunku  $x$  ( $l = l_x$ ) wynosiła  $A_{B1}$ , zarówno w stanie początkowym, jak i po osiągnięciu stanu równowagi. Wyznacz iloraz  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  dla  $\lambda_{B1}$ , gdzie  $\varepsilon_D$  i  $\varepsilon_M$  oznaczają współczynniki absorpcji, odpowiednio, D i M.

**B.2.** Absorbancja gazu dla  $\lambda_{B2}$  mierzona z kierunku  $y$  wynosiła  $A_{B2}$  zarówno w stanie początkowym ( $l = l_{y0}$ ), jak i po osiągnięciu stanu równowagi ( $l = l_y$ ). Wyznacz iloraz  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  dla  $\lambda_{B2}$ .

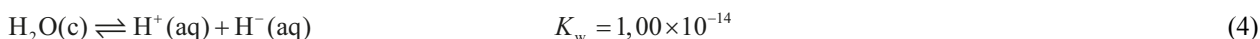
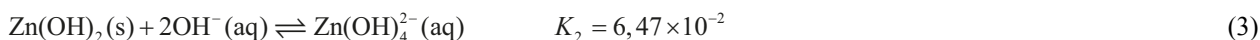
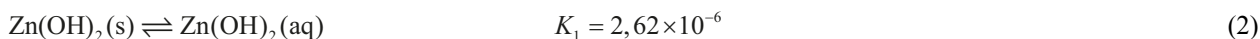
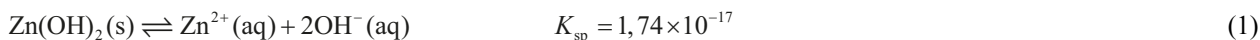
#### Zadanie 4 Reakcje redoks cynku

Cynk od dawna stosowany jest jako składnik stopów do wytwarzania wyrobów z mosiądzu i stali. Cynk zawarty w ściekach przemysłowych, w celu detoksykacji oddziela się przez wytrącanie, a otrzymany osad poddaje redukcji dla odzyskania i ponownego użycia metalicznego cynku.

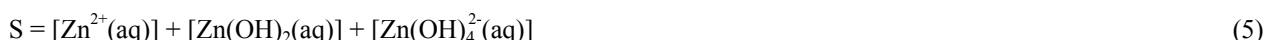


#### Część A

Równowagi rozpuszczania wodorotlenku cynku  $Zn(OH)_2(s)$  w  $25^\circ C$  i odpowiadające im stałe równowagi opisane są równaniami 1–4.



Rozpuszczalność,  $S$ , cynku (stężenie cynku w nasyconym wodnym roztworze) opisana jest równaniem 5.



**A.1.** Dla sytuacji, gdy osiągnięte zostają równowagi opisane równaniami 1–4, oblicz zakres pH, w którym  $[Zn(OH)_2(aq)]$  jest największe wśród stężeń:  $[Zn^{2+}(aq)]$ ,  $[Zn(OH)_2]$  oraz  $[Zn(OH)_4^{2-}]$ .

**A.2.** Przygotowano i przesączono nasycony wodny roztwór  $Zn(OH)_2(s)$  o  $pH=7,00$ . Do przesączu dodano NaOH, aby zwiększyć pH do 12,00. Oblicz procent molowy cynku, który ulega wytrąceniu, gdy pH wzrasta od 7,00 do 12,00. Zaniedbaj zmiany objętości i temperatury.

#### Część B

Następnie odzyskany wodorotlenek cynku ogrzano dla otrzymania tlenku cynku, zgodnie z poniższym równaniem reakcji:



W kolejnym etapie tlenek cynku jest redukowany do metalicznego cynku w reakcji z wodorem:



**B.1.** Aby reakcja (7) zachodziła dla ciśnienia wodoru utrzymywanego na poziomie 1 bar, konieczne jest obniżenie cząstkowego ciśnienia powstającej pary wodnej. Oblicz górną granicę cząstkowego ciśnienia pary wodnej, zapewniającą przebieg reakcji (7) dla  $300^\circ C$ . Dane są następujące wartości energii swobodnej Gibbsa tworzenia tlenku cynku i pary wodnej dla  $300^\circ C$  i ciśnienia 1 bar dla wszystkich składników gazowych:

$$\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2,90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{oraz} \quad \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2,20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Metaliczny cynk stosowany jest jako ujemna elektroda (anoda) w ogniwach z depolaryzacją powietrzną. Elektroda taka składa się z Zn i ZnO. Wytwarzanie energii elektrycznej, charakteryzowanej przez siłę elektromotoryczną (e.m.f.)  $E^0$  w  $25^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem 1 bar, zachodzi dzięki następującej reakcji redoks:



**B.2.** Ogniwo cynkowe z depolaryzacją powietrzną rozładowywano prądem o natężeniu 20 mA przez 24 godziny. Oblicz zmianę masy ujemnej elektrody (anody) tego ogniwa.

**B.3.** Dla ogniwa cynkowego z depolaryzacją powietrzną rozważ zmianę siły elektromotorycznej (e.m.f.), wywołaną wpływem środowiska. Oblicz e.m.f. na szczycie góry Fuji, gdzie temperatura i wysokość wynoszą, odpowiednio,  $-38^\circ\text{C}$  (w lutym) oraz 3776 m. Ciśnienie atmosferyczne wyraża się zależnością:

$$P [\text{bar}] = 1,013 \times \left( 1 - \frac{0,0065h}{T + 0,0065h + 273,15} \right)^{5,257} \quad (9)$$

na wysokości  $h$  [m] i dla temperatury  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ]. Molowy udział tlenu w atmosferze wynosi 21%. Zmiana energii swobodnej Gibbsa dla reakcji (8) wynosi  $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3,26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  w temp.  $-38^\circ\text{C}$  i dla ciśnienia 1 bar.



Góra Fuji

**B.4.** Oblicz zmianę energii swobodnej Gibbsa dla reakcji (6) w  $25^\circ\text{C}$ . Standardowe potencjały redukcji  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  oraz  $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  w  $25^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem 1 bar są dane zależnościami (10) i (11).

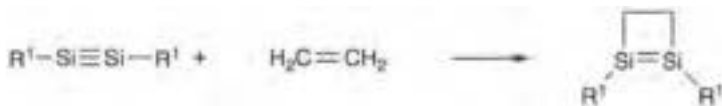


### Zadanie 5 Tajemniczy krzem

Chociaż krzem jest pierwiastkiem z grupy 14, podobnie jak węgiel, ich właściwości znacznie się różnią.

#### Część A

W przeciwieństwie do wiązania potrójnego węgiel-węgiel, wiązanie potrójne krzem-krzem w związku o wzorze ogólnym  $\text{R}^1\text{-Si}\equiv\text{Si-R}^1$  (R: podstawnik organiczny) jest wyjątkowo reaktywne. Na przykład, związek ten reaguje z etylenem, tworząc produkt cykliczny, który zawiera pierścień czteroczłonowy.



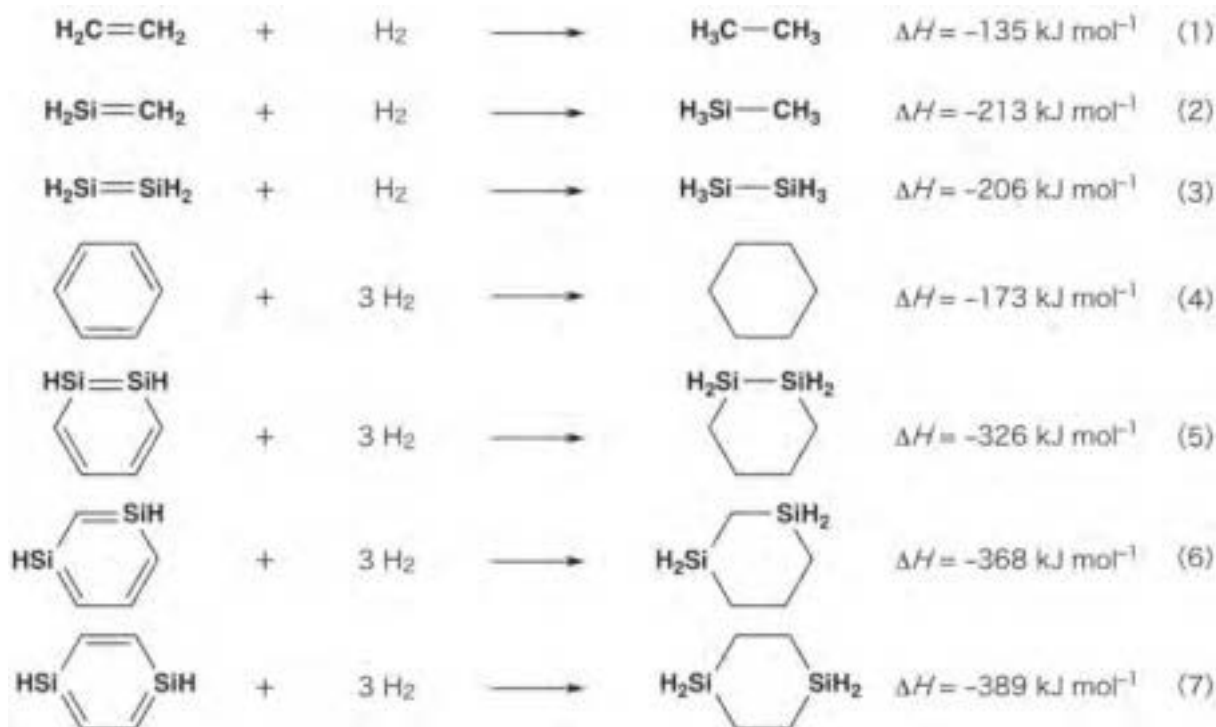
Kiedy  $\text{R}^1\text{-Si}\equiv\text{Si-R}^1$  reaguje z alkinem ( $\text{R}^2\text{-C}\equiv\text{C-R}^2$ ), jako początkowy związek pośredni powstaje związek **A** zawierający pierścień czteroczłonowy. Dalsza reakcja kolejnej cząsteczki  $\text{R}^2\text{-C}\equiv\text{C-R}^2$  z **A** prowadzi do powstania izomerów **B** i **C**, z których oba mają cykliczne sprzężone struktury, podobnie do benzenu, tak zwane „disilabenzeny”, zawierające pierścień sześcioczłonowy, które można przedstawić wzorem ogólnym jako  $(\text{R}^1\text{-Si})_2(\text{R}^2\text{-C})_4$ .



Analiza widm  $^{13}\text{C}$  NMR odpowiednich sześcioczłonowych pierścieniowych szkieletów  $\text{Si}_2\text{C}_4$  wykazuje dwa sygnały dla **B** i jeden sygnał dla **C**.

**A.1.** Narysuj wzory strukturalne **A**, **B** i **C** używając oznaczeń  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , Si i C, wraz z jedną z możliwych struktur rezonansowych.

**A.2.** Oblicz energię stabilizacji aromatycznej (ASE) dla benzenu i **C** (w przypadku, gdy  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ), jako wartości dodatnie, biorąc pod uwagę zmianę entalpii w kilku reakcjach uwodornienia układów nienasyconych, pokazanych poniżej (rys. 1).



Rys. 1

Podczas ogrzewania rozpuszczonego w ksylenie związku **C** zachodzi jego izomeryzacja, prowadząca do równowagowej mieszaniny związków **D** i **E**. Stosunek molowy **D**:**E**=1:40,0 dla  $50,0^\circ\text{C}$  oraz **D**:**E**=1:20,0 dla  $120,0^\circ\text{C}$ .

**A.3.** Oblicz  $\Delta H$  dla przemiany **D** w **E**. Przyjmij, że  $\Delta H$  nie zależy od temperatury.

Izomeryzacja z **C** do **D** i **E** przebiega poprzez przekształcenie wiązań  $\pi$  w wiązania  $\sigma$ , bez rozrywania jakichkolwiek wiązań  $\sigma$ . Analiza widm  $^{13}\text{C}$  NMR wykazała obecność jednego sygnału dla szkieletu  $\text{Si}_2\text{C}_4$  związku **D** i dwóch sygnałów dla tego szkieletu związku **E**. Szkielet **D** nie zawiera żadnych pierścieni trójczłonowych, podczas gdy **E** zawiera dwa trójczłonowe pierścienie, które mają wspólną krawędź.

**A.4.** Narysuj wzory strukturalne **D** i **E** używając oznaczeń  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , Si i C.

### Część B

Krzem może tworzyć związki o dużej liczbie koordynacyjnej (>cztery podstawniki) z pierwiastkami elektroujemnymi, takimi jak fluor. Ze względu na to, że fluorki metali są często stosowane jako odczynniki fluorujące, wysoce skoordynowane fluorki krzemu działają również jako odczynniki fluorujące.

Reakcję fluorowania  $\text{CCl}_4$  przy użyciu  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  przeprowadzono w następujący sposób.

- Nastawianie miana roztworu  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :

#### Przygotowanie

Roztwór wodny **F**: 0,855 g  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188,053 \text{ g mol}^{-1}$ ) rozpuszczono w wodzie (całkowita objętość: 200 ml).

Roztwór wodny **G**: 6,86 g  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568,424 \text{ g mol}^{-1}$ ) rozpuszczono w wodzie (całkowita objętość: 200 ml).



*Procedura*

Miareczkowanie strąceniowe roztworu **F** (50,0 mL) poprzez dodawanie kroplami roztworu **G** w obecności wskaźnika - oranżu ksylenolowego, który wiąże się koordynacyjnie z  $Ce^{3+}$ . Po dodaniu 18,8 ml roztworu **G**, kolor roztworu zmienia się z żółtego na purpurowy. Wytworzony osad jest związkami dwuskładnikowym, zawierającym  $Ce^{3+}$ , a jedynym powstałym związkami krzemu jest  $Si(OH)_4$ .

**B.1.** Napisz zbilansowane równanie reakcji  $Na_2SiF_6$  z  $Ce_2(SO_4)_3$ .

- Reakcja  $CCl_4$  z  $Na_2SiF_6$ :  
(Straty substancji np. przez parowanie są nieistotne podczas kolejnych operacji.)

$Na_2SiF_6$  ( $x$ [g]) dodano do  $CCl_4$  (500,0 g) i ogrzewano do  $300^\circ C$  w szczelnie zamkniętym, odpornym na ciśnienie naczyniu reakcyjnym. Nieprzereagowany  $Na_2SiF_6$  i powstający  $NaCl$  zostały usunięte przez filtrację. Przesącz rozcieńczono za pomocą  $CCl_4$  do całkowitej objętości 1,00 L (roztwór **H**). Widma  $^{29}Si$  i  $^{19}F$  NMR roztworu **H** wskazały na obecność w nim  $SiF_4$  jako jedynego związku krzemu. W widmie  $^{19}F$  NMR, oprócz  $SiF_4$ , zaobserwowano sygnały odpowiadające  $CFCl_3$ ,  $CF_2Cl_2$ ,  $CF_3Cl$ , i  $CF_4$  (p. Tabela 1). Stosunki integracji w widmie  $^{19}F$  NMR są proporcjonalne do liczby jąder fluoru.

**Tabela 1**

Dane z $^{19}F$ NMR	$CFCl_3$	$CF_2Cl_2$	$CF_3Cl$	$CF_4$
Stosunek integracji	45,0	65,0	18,0	2,0

$SiF_4$  hydrolizuje z utworzeniem  $H_2SiF_6$  zgodnie z następującym równaniem (8):



Roztwór **H** (10 ml) dodano do nadmiaru wody, co spowodowało całkowitą hydrolizę  $SiF_4$ . Po oddzieleniu  $H_2SiF_6$  wytworzony w wyniku hydrolizy w roztworze wodnym, został zubożony i całkowicie przekształcony w  $Na_2SiF_6$  (roztwór wodny **J**).

Osad nieprzereagowanego  $Na_2SiF_6$  i  $NaCl$ , który usunięto przez filtrację w początkowym etapie, został całkowicie rozpuszczony w wodzie, z otrzymaniem roztworu wodnego (roztwór **K**; 10,0 L).

Następnie przeprowadzono dodatkowe miareczkowania strąceniowe z użyciem roztworu **G**. Punkty końcowe miareczkowań z roztworem **G** były następujące:

Dla roztworu **J** (całkowita ilość): 61,6 ml.

Dla 100 ml roztworu **K**: 44,4 ml.

Należy zaznaczyć, że jednoczesna obecność  $NaCl$  lub  $SiO_2$  nie ma wpływu na wyniki miareczkowania strąceniowego.

**B.2.** Oblicz masę  $NaCl$  powstałego w naczyniu reakcyjnym i oblicz masę ( $x$ [g])  $Na_2SiF_6$  użytego jako materiał wyjściowy.

**B.3.** 77,8%  $CCl_4$  użytego jako materiał wyjściowy nie przereagowało. Oblicz masę powstałego  $CF_3Cl$ .

### Zadanie 6.

#### Chemia związków metali przejściowych w fazie stałej

Japonia należy do krajów o najwyższej na świecie liczbie wulkanów. W trakcie krystalizacji minerałów krzemianowych z magmy, część obecnych w niej jonów metali przejściowych ( $M^{n+}$ ) jest wbudowywana w te krzemianowe minerały. Jony  $M^{n+}$  analizowane w tym zadaniu są koordynowane przez jony tlenkowe ( $O^{2-}$ ) i przyjmują, z udziałem czterech takich anionów, geometrię tetraedryczną ( $T_d$ ) w magmie oraz z udziałem sześciu takich anionów, geometrię oktaedryczną ( $O_h$ ) w minerałach krzemianowych,



Wulkan na wyspie Sakurajima

w obu przypadkach wykazując wysokospinową konfigurację elektronową. Współczynnik podziału  $M^{n+}$  między minerały krzemianowe i magmę,  $D$ , można wyrazić zależnością:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

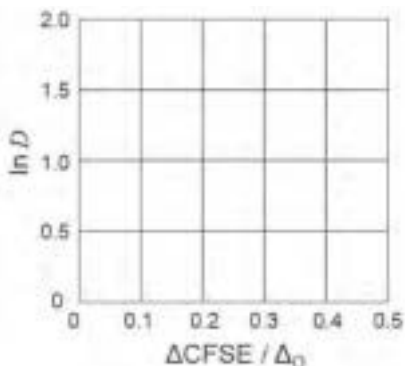
gdzie  $[M]_s$  i  $[M]_l$  oznaczają stężenia  $M^{n+}$ , odpowiednio, w minerałach krzemianowych i w magmie. W poniższej tabeli pokazane są wartości  $D$  dla  $Cr^{2+}$  i  $Mn^{2+}$  jako przykładowo wybranych jonów.

	$Cr^{2+}$	$Mn^{2+}$
$D$	7,2	1,1

Niech  $\Delta_O$  i  $CFSE^O$  oznaczają, odpowiednio, separację energii orbitali  $d$  jonu  $M^{n+}$  oraz energię stabilizacji w polu krystalicznym  $O_h$ . Niech  $\Delta_T$  i  $CFSE^T$  oznaczają analogiczne wielkości dla pola o symetrii  $T_d$ .

**A.1. Oblicz**  $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$  wyrażoną poprzez  $\Delta_O$  dla  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  oraz  $Co^{2+}$ ; Załóż:  $\Delta_T = (4/9)\Delta_O$ .

**A.2.** Obserwuje się liniową zależność  $\ln D$  od  $\Delta CFSE / \Delta_O$  w pokazanym niżej kartezjańskim układzie współrzędnych. **Oszacuj**  $D$  dla  $Co^{2+}$ .



Tlenki metali MO (M: Ca, Ti, V, Mn lub Co) krystalizują w strukturze soli kamiennej, gdzie  $M^{n+}$  przyjmuje geometrię  $O_h$  i elektronową konfigurację wysokospinową. Entalpia sieciowa tych tlenków wynika głównie z oddziaływań kulombowskich, uwzględniających promień i ładunek jonów, z pewnymi wkładami od energii stabilizacji polem krystalicznym (CFSE) dla  $M^{n+}$  w polu o symetrii  $O_h$ .

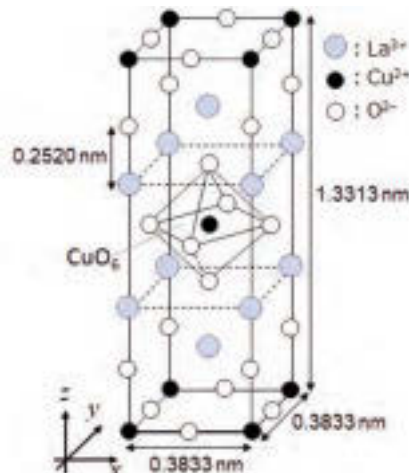
**A.3. Wybierz** odpowiedni zbiór entalpii sieciowych  $[kJ mol^{-1}]$  z przedstawionych opcji od (a) do (f).

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

### Część B

Mieszany tlenek **A**, który zawiera  $La^{3+}$  i  $Cu^{2+}$ , krystalizuje w układzie tetragonalnej komórki elementarnej, pokazanej na rys. 1. W ośmiościanie  $[CuO_6]$  odległość Cu–O wzdłuż osi  $z$  ( $l_z$ ) jest większa niż ta odległość dla osi  $x$  ( $l_x$ ) i  $[CuO_6]$  wykazuje odchylenie od regularnej geometrii  $O_h$ . Odkształcenie to usuwa degenerację orbitali  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$ ).

**A** można zsyntetyzować przez termiczny rozkład (pirolizę) kompleksu **B**, utworzonego przez zmieszanie chlorków metali w rozcieńczonym roztworze amoniaku, zawierającym kwas kwadratowy (ang. *squaric acid*)  $C_4H_2O_4$ , tzn. dikwas. Piroliza **B** w atmosferze suchego powietrza wykazuje utratę masy 29,1% do temp. 200°C z powodu utraty wody krystalizacyjnej, a dla wyższej temperatury, rosnącej do 700°C następuje dalsza utrata masy z powodu uwolnienia  $CO_2$ . Całkowita utrata masy w trakcie tworzenia **A** z **B** wynosi 63,6%. Należy zauważyć, że w trakcie pirolizy uwolnieniu ulegają wyłącznie woda i  $CO_2$ .



Rys. 1

**B.1. Napisz** wzory chemiczne **A** i **B**.

**B.2. Oblicz**  $l_x$  i  $l_z$  na podstawie Rys. 1.

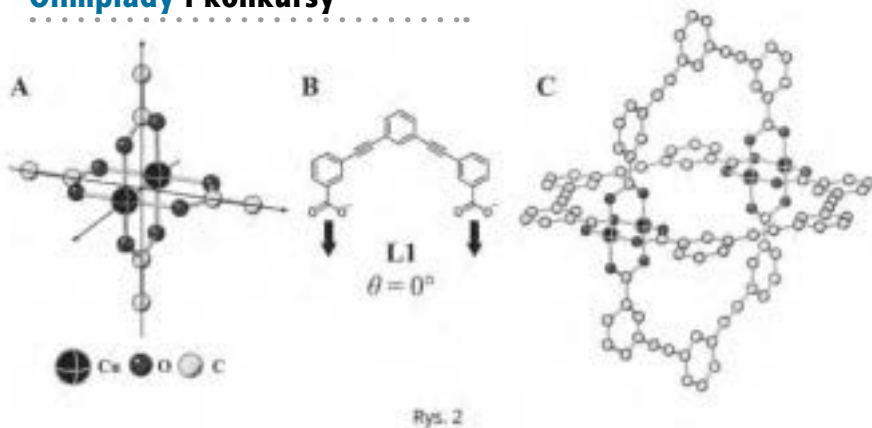
**B.3.** Dla  $Cu^{2+}$  w zniekształconym w **A** ośmiościanie  $[CuO_6]$  (Rys. 1) **przypisz** oznaczenia rozszczepionym orbitalom  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{z^2}$ ) w (i) and (ii) oraz **narysuj** konfigurację elektronową w kropkowanym prostokącie w arkuszu odpowiedzi.

**A** jest izolatorem. Jeśli jeden jon  $La^{3+}$  zostanie zastąpiony przez jeden jon  $Sr^{2+}$ , powstanie dziura w sieci krystalicznej, która może przewodzić elektryczność. W konsekwencji, **A** dotowane  $Sr^{2+}$  wykazuje nadprzewodnictwo poniżej 38 K. Dla **A**, w wyniku reakcji zastępowania jonów wytworzyło się  $2,05 \times 10^{27}$  dziur  $m^{-3}$ .

**B.4. Oblicz** procent jonów  $Sr^{2+}$ , które zastąpiły jony  $La^{3+}$ , na podstawie proporcji molowej w reakcji podstawienia. Zauważ, że wartościowości składowych jonów i struktura krystaliczna nie ulegały zmianie w trakcie reakcji podstawienia.

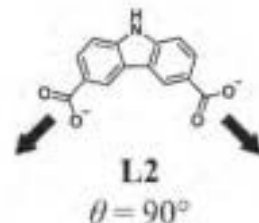
### Część C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$  jest zbudowane z czterech jonów  $CH_3CO_2^-$  skoordynowanych do dwóch jonów  $Cu^{2+}$  (Rys. 2A).  $Cu_2(CH_3CO_2)_4$  wykazuje wysoką symetrię strukturalną, z dwiema osiami przechodzącymi przez atomy węgla czterech jonów  $CH_3CO_2^-$  oraz osią przechodzącą przez dwa jony  $Cu^{2+}$ , przy czym wszystkie te osie są względem siebie ortogonalne. Jeśli zamiast  $CH_3CO_2^-$

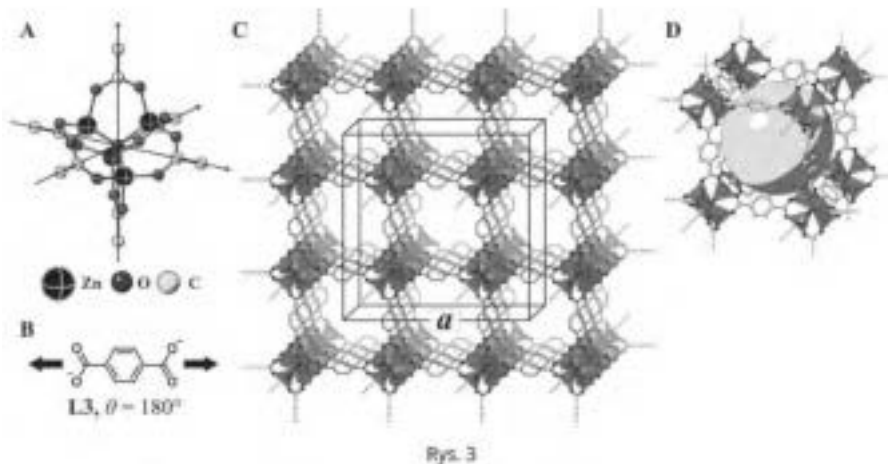


użyje się ligandu dikarboksylanowego, tworzy się „kompleks klatkowy”. Klatkowy kompleks  $\text{Cu}_4(\text{L}1)_4$  składa się z płaskiego dikarboksylanu **L1** (Rys. 2B) i  $\text{Cu}^{2+}$  (Rys. 2C). Kąt  $\theta$  między kierunkami koordynacji dwóch karboksylanów, wskazanymi przez strzałki na rys. 2B, wyznacza strukturę kompleksu klatkowego. Kąt  $\theta$  wynosi  $0^\circ$  dla **L1**. Zauważ, że na rys. 2 nie zostały pokazane atomy wodoru.

**C.1.** Kąt  $\theta$  dla płaskiego dikarboksylanu **L2**, pokazanego obok, jest ustalony na wartości  $90^\circ$ . Jeśli skład kompleksu klatkowego utworzonego z **L2** i  $\text{Cu}^{2+}$  odpowiada  $\text{Cu}_n(\text{L}2)_m$ , **podaj** najmniejszą kombinację liczb całkowitych  $n$  i  $m$ . Załóż, że wiązanie koordynacyjne z jonem  $\text{Cu}^{2+}$  tworzą tylko grupy  $\text{CO}_2^-$  z **L2**.



Kompleks cynku,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , zawiera cztery tetraedryczne  $\text{Zn}^{2+}$ , sześć  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  i jeden  $\text{O}^{2-}$  (Rys. 3A). W  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ ,  $\text{O}^{2-}$  umieszczony jest w początku układu współrzędnych, a trzy osie przechodzące przez atomy węgla  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  są względem siebie ortogonalne. Jeśli zamiast  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  użyje się *p*-benzenodikarboksylanu (Rys. 3B, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ ), klaster  $\text{Zn}^{2+}$  łączą się ze sobą, tworząc krystaliczne ciało stałe (**X**), nazywane „porowatym polimerem koordynacyjnym” (Rys. 3C). Skład **X** jest następujący:  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}3)_3]_n$ , ma strukturę kryształu o układzie regularnym i zawiera pory o rozmiarach w skali nano. Pojedynczy por pokazany jest na rys. 3D jako sfera, a każdy tetraedryczny klaster  $\text{Zn}^{2+}$  reprezentowany jest przez ciemnoszary wielościan – na rys. 3C i 3D. Zauważ, że na rys. 3 nie są pokazane atomy wodoru.



**C.2.** **X** ma regularną komórkę elementarną o długości boku  $a$  (Rys. 3C) i charakteryzuje się gęstością  $0,592 \text{ g cm}^{-3}$ . **Oblicz** wartość  $a$  w [cm].

**C.3.** **X** zawiera znaczną liczbę porów, a 1 g **X** może w tych porach przyjąć  $3,0 \times 10^2 \text{ mL}$  gazowego  $\text{CO}_2$ , pod ciśnieniem 1 bar i w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . **Oblicz** średnią liczbę cząsteczek  $\text{CO}_2$  na por.

### Zadanie 7.

#### Zabawa z niebenzenowymi związkami aromatycznymi

Prof. Nozoe (1902–1996) zapoczątkował badania w obszarze niebenzenowych związków aromatycznych, które są obecnie szeroko stosowane w chemii organicznej.

#### Część A

*Lineariifolianon* to naturalny produkt o unikatowej strukturze, który został wyizolowany z rośliny *Inula lineariifolia*. Z walencenu (**1**), w jednoetapowej konwersji otrzymano **2**, a następnie w wyniku trzyetapowej konwersji, przebiegającej poprzez związek **3**, otrzymano keton **4**. Eremofilen (**5**) jest przekształcany w **6** w wyniku tej samej czteretapowej konwersji.



Zdjęcie dzięki uprzejmości: Tohoku Univ.

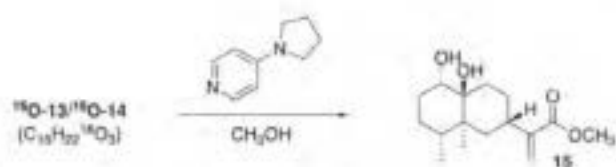
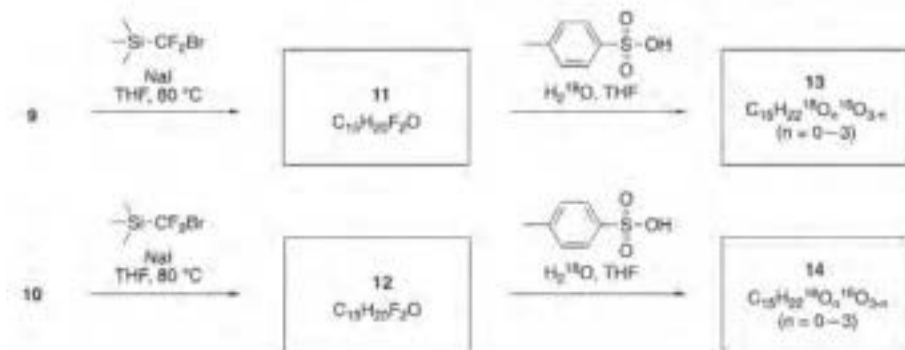
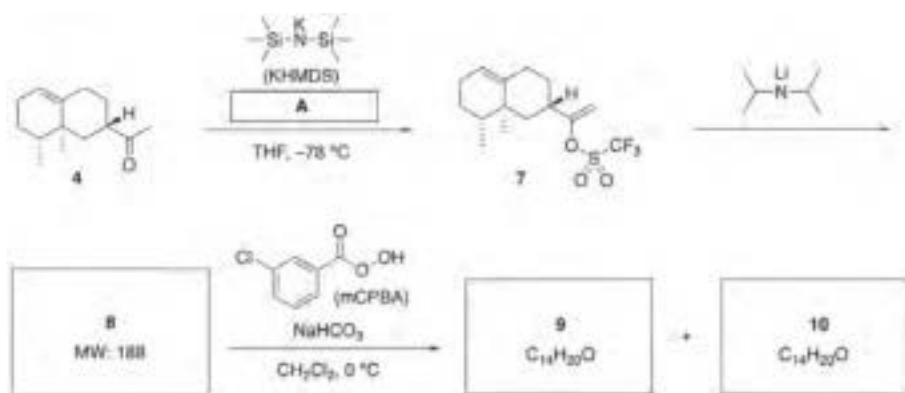
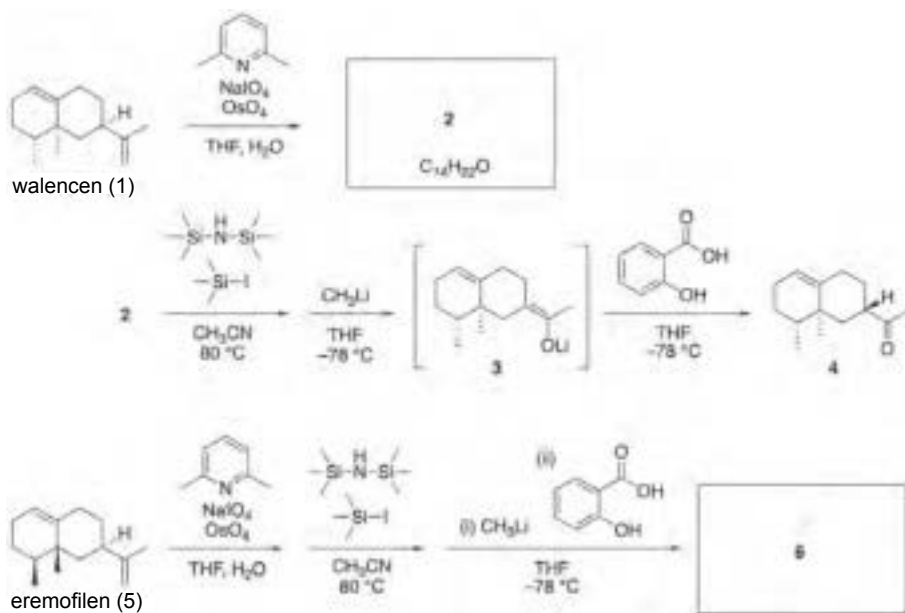


*Inula lineariifolia*

**A.1. Narysuj** wzory strukturalne **2** i **6** i tam, gdzie to jest konieczne, jednoznacznie określając stereochemię.

Następnie keton **4** jest przekształcany w ester **15**. Związek **8** (masa cząsteczkowa: 188) zachowuje wszystkie stereocentra występujące w **7**. Związki **9** i **10** mają pięć centrów stereogenicznych i nie zawierają podwójnych wiązań węgiel-węgiel. Załóżmy, że do syntezy znakowanych  $^{18}\text{O}$ -lineariifolianonów **13** i **14**, wychodząc odpowiednio z **11** i **12**, użyto nie  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , lecz  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Związki **13** i **14** są izotopomerami znakowanymi  $^{18}\text{O}$ . Pomijając znakowanie izotopowe, zarówno **13** jak i **14** prowadzą do tego samego produktu **15** o identycznej stereochemii.

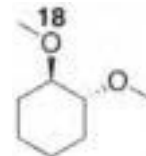




A.2. Wybierz odpowiednią strukturę dla A.

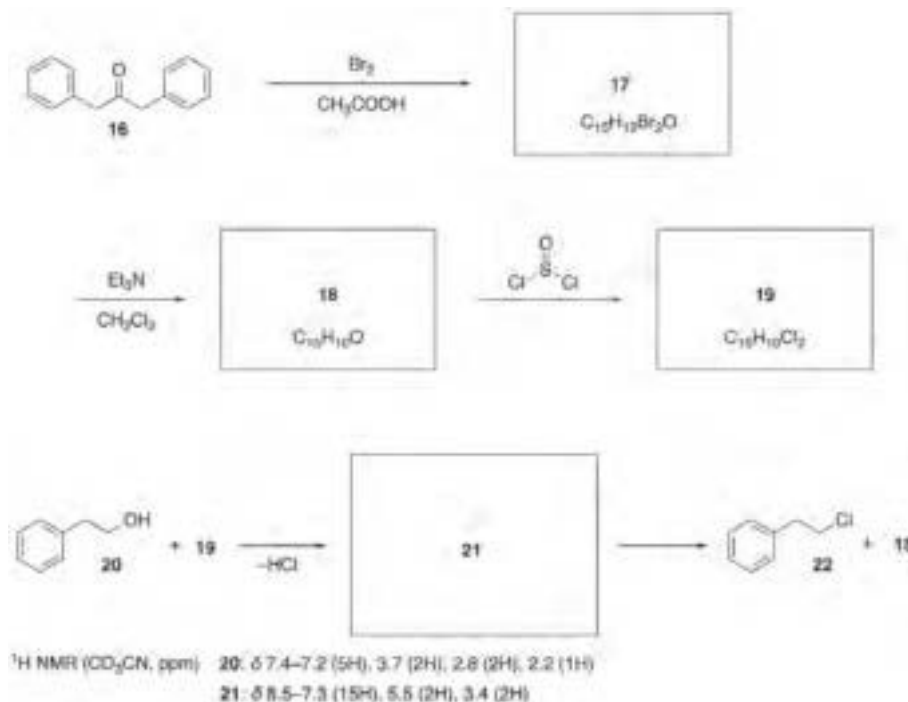


A.3. Narysuj struktury 8–14 i tam, gdzie jest to konieczne, jednoznacznie określ stereochemię. Wskaż również atomy <sup>18</sup>O wprowadzone do 13 i 14, tak jak pokazano na przykładzie obok.



### Część B

Związek 19 jest syntetyzowany tak, jak pokazano poniżej. W odniesieniu do aromatyczności związków niebenzenowych, 19 może być stosowany jako aktywator alkoholi, a 20 został przekształcony w 22 poprzez produkt pośredni 21 o charakterze pary jonowej. Chociaż tworzenie 21 zostało zaobserwowane w widmie NMR, 21 stopniowo rozkłada się tworząc 18 i 22.



B.1. Narysuj struktury związków 17–19 i 21. Nie jest konieczne określenie ich stereochemii.

Prof. dr hab. Marek Orlik<sup>1,2</sup>  
Prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik<sup>1,2</sup>  
Dr hab. Piotr Kwiatkowski<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Komitet Główny Olimpiady Chemicznej  
<sup>2</sup> Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

## Uzależnienie od uczenia się?

Co siódmy młody Polak może być uzależniony od uczenia się – wynika z badań psychologa dra Pawła Atroszko. Stosunkowo bardziej narażone są kobiety. Problem dotyka też dzieci, które „znajdują się pod ogromną presją nieustannej nauki pod testy i niepopętniania błędów”.

Z jego analiz wynika, że problem ma poważne znaczenie epidemiologiczne, czyli może dotyczyć dużej liczby osób. Na stu badanych uczniów szkół średnich czy studentów może być około 15 osób uzależnionych od uczenia się. Dla porównania od gier komputerowych uzależnionych będą jedna lub dwie osoby.

Zdaniem psychologa, jeżeli chodzi o grupę dzieci i młodzieży, problem tkwi głównie w systemie edukacji i podejściu rodziców. „W Polsce szkoła nie przekazuje dzieciom wiedzy, ale uczy pod testy – to system ciągłego oceniania, bo ciągle jakieś kartkówki, testy, egzaminy. A jeżeli ktoś jest sumienny to będzie się uczyć, uczyć i uczyć”.

Kolejną kwestią jest presja ze strony rodziców – np., aby dziecko dostawało same szóstki i piątki w szkole, i kiedy czwórka jest już traktowana jak porażka.

PAP – Nauka w Polska

# Wulkan

## Groźna natura

Marek Ples

Aktywnością wulkaniczną, czy też wulkanizmem nazywamy ogół procesów geologicznych związanych z wydobywaniem się lawy i innych materiałów z głębi litosfery, na skutek ruchów magmy pod powierzchnią. Przejawami wulkanizmu są między innymi takie zjawiska, jak powstawanie i aktywność wulkanów, występowanie ekshalacji, a także tworzenie się skał wulkanicznych. Z wulkanizmem wiążą się także procesy hydrotermalne [1].

Wulkanizm, obok zjawisk tektonicznych (tj. związanych z przemieszczaniem się płyt litosferycznych), jest odpowiedzialny za powstanie wielu masywów górskich. Najdłuższymi pasmami górskimi na całej naszej planecie są tak zwane grzbiety śródoceaniczne, położone na dnie oceanów i utworzone przez aktywność wulkaniczną przejawiającą się szczególnie wyraźnie w miejscach styku płyt tektonicznych.

Najwięcej wulkanów znajduje się w tak zwanym Pacyficznym Pierścieniu Ognia wzdłuż wybrzeży Oceanu Spokojnego. Jeśli chodzi o Europę, to najbardziej aktywnymi wulkanicznie obszarami są Włochy, gdzie możemy trafić na takie wulkany jak Wezuwiusz, Etna, Stromboli i Vulcano, a także Islandia (m.in. Eyjafjallajökull, Hekla i Katla).

Wulkanizm występuje nie tylko na Ziemi, ale także na niektórych innych ciałach naszego Układu Słonecznego. Bardzo aktywny wulkanicznie jest obecnie Io – jeden z wielkich księżyców Jowisza (tzw. Księżyców Galileuszowych, możliwych do zaobserwowania nawet przez lornetkę). Z dużym prawdopodobieństwem podobne zjawiska zachodzą także na Wenus. Dzięki obserwacjom powierzchni wiemy też, że w przeszłości wulkanizm występował na Marsie, gdzie znajdują się wygasłe dziś wulkany tarczowe – jednym z nich jest Olympus Mons, największy wulkan w całym Układzie Słonecznym o wysokości przekraczającej 21 km licząc od średniej powierzchni planety, a nawet 27 km, jeśli weźmiemy pod uwagę otaczającą go równinę. Zwykle przyjmuje się, że jego ostatnie erupcje miały miejsce 100-200 milionów lat temu, ale wyniki niektórych badań wydają się wskazywać, że wulkan był aktywny jeszcze przed 2 milionami lat [2] [3]. Aktywny wulkanicznie w przeszłości był także Merkury i nasz ziemski Księżyc, na którym powstały w ten sposób równiny nazywane morzami księżycowymi, [4].

Lodowe księżycy Jowisza, Saturna, Urana oraz Neptuna także przejawiają aktywność wulkaniczną (tzw. kriowulkanizm). Różni się ona jednak od aktywności typu ziemskiego, ponieważ rolę magmy pełni tam ciekła woda i inne substancje ciekłe lub gazowe w warunkach ziemskich.



Fot. 1. Dichromian amonu



Fot. 2. Proszek metalicznego magnezu

Aktywność wulkaniczna wiąże się z dużymi zasobami wewnętrznej energii cieplnej. Chcąc zdefiniować czym jest wulkan możemy stwierdzić, że mianem tym określa się miejsce, gdzie wydobywają lub wydobywały się spod powierzchni Ziemi produkty wulkaniczne. Wulkany występują pojedynczo lub w większych grupach i mogą dawać początek całym pasmom górskim.

Groźne piękno wulkanów fascynowało wielu artystów i pisarzy. Należy tu wspomnieć o Tolkienie, który opisał we „Władcy Pierścieni” krainę Mordor właśnie jako miejsce zachodzenia gwałtownych zjawisk wulkanicznych:

*„Sam widział przed sobą Orodruinę, Górę Ognia. Wieczne, niewyczerpane ogniska, zagrzebane głęboko pod stożkiem popiołów, rozpalaly się wciąż na nowo, wzbierały i z łoskotem wyrzucały potoki spienionej skały przez pęknięcia i szczeliny ziejące na zboczach. Jedne z nich spływały ku Barad-Durowi szerokimi kanałami, inne wily się torując sobie drogę przez kamienistą równinę, aż wreszcie ochłodzone zastęgały w dziwne kształty, niby potworne smoki wyplute z głębi udreżonej ziemi.”*

J. R. R. Tolkien: Władca Pierścieni – Powrót Króla,  
tłum: Maria Skibniewska

Erupcje rzeczywistych wulkanów często przybierały rozmiary kataklizmu. Wybuch indonezyjskiego Krakatau z 27 sierpnia 1883 roku jest największą odnotowaną w historii erupcją. Huk był słyszalny z odległości prawie 4500 kilometrów, słup dymu osiągnął 27 kilometrów wysokości. Powstała fala sejsmiczna kilkakrotnie obiegła całą planetę. Ilość ofiar szacuje się dziś na około 40 tysięcy. Znane są też mniejsze erupcje, jak choćby Wezuwiusz, którego wybuch zniszczył w 79 roku Pompeje, Hekulanum i inne rzymskie miasta.

Jako chemicy, możemy w naszym laboratorium przygotować niewielką imitację wulkanu. Będzie ona dużo bezpieczniejsza od obserwacji z bezpośredniej odległości erupcji prawdziwego wulkanu, ale na pewno też zapewni nam odpowiednią dawkę emocji.

### Czego potrzebujemy?

Musimy się zaopatrzyć w odczynniki:

- dichromian(VI) amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,
- magnez Mg (w postaci proszku),
- aceton  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ .



Dichromian(VI) amonu w warunkach normalnych jest pomarańczowym ciałem krystalicznym (Fot.1). Jest to amonowa sól kwasu dichromowego. Należy pamiętać, że dichromian amonu, podobnie jak i pozostałe dichromiany, wykazuje działanie rakotwórcze oraz toksyczne [5] [6].

Kolejną potrzebną nam substancją jest metaliczny magnez. Jest to srebrzystobiały metal, który staje się kowalny w wysokiej temperaturze. Jest przy tym dość aktywny chemicznie, przez co łatwo utlenia się na powietrzu, ale podobnie jak w przypadku glinu, proces korozji jest w pewnym stopniu hamowany przez pasywację. W naszym doświadczeniu musimy wykorzystać magnez rozdrobiony do drobnych opiłków lub wręcz proszku – w takiej postaci barwa magnezu jest ciemnoszara (Fot. 2).

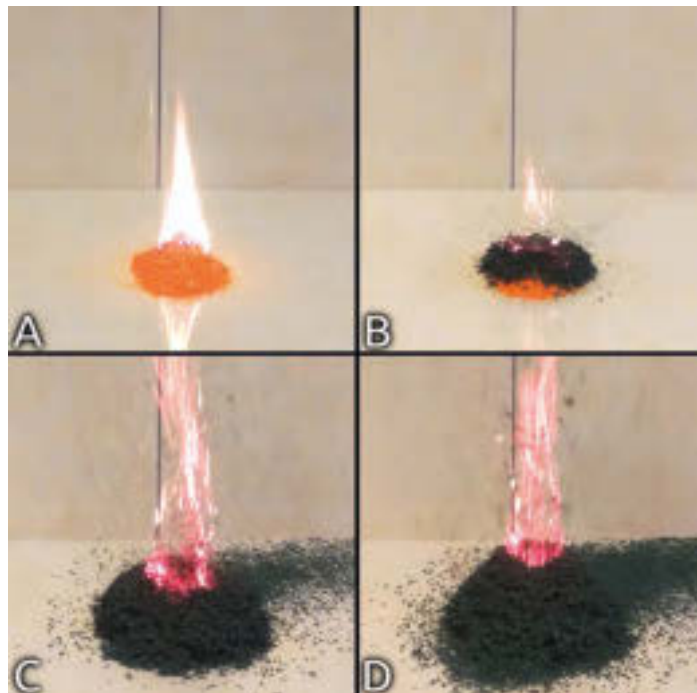
Aceton jest bardzo lotną i łatwopalną cieczą. Posłuży nam do inicjacji termicznego rozkładu dichromianu.

Jak zawsze, podczas przeprowadzania doświadczenia lub pokazu musimy pamiętać o bezpieczeństwie. Dichromian amonu, jak już wspomniano, jest toksyczny, natomiast aceton łatwopalny. W doświadczeniu występuje wysoka temperatura i może dochodzić do rozprysku gorących reagentów. Konieczne jest stosowanie środków ochrony osobistej takich jak odpowiednie okulary, fartuch, rękawiczki. Eksperyment należy prowadzić na wolnym powietrzu lub pod sprawnie działającym wyciągiem.

### Pokaz!

Przygotowanie doświadczenia nie jest skomplikowane; najpierw musimy odważyć kilka gramów sproszkowanego dichromianu amonu. Odmierzoną ilość substancji usypujemy na ogniotrwałej płytce w postaci niewielkiego kopczyka. Można zastosować płytkę ceramiczną, azbestową lub metalową. Następnie na szczyt kopczyka wkraplamy z pipety Pasteura kilka kropli acetonu (Fot. 3). Należy go użyć tyle, by tylko zwilżyć substancję. Potem (zanim wyparuje aceton) zapalamy substancję.

Lokalne podniesienie temperatury dichromianu powoduje rozpoczęcie się jego rozkładu. Powstają żółtoczerwone iskry i duże ilości ciemnozielonego popiołu. Objętość popiołu tworzącego stożek jest wielokrotnie większa od objętości użytego substratu. Efekt rzeczywiście przypo-



Fot. 4. Etapy eksperymentu: A – tuż po zapłonie, B – po 3s, C – po 6s, D – po 9 sekundach

mina erupcję. Kolejne etapy powstawania miniaturowego wulkanu można zobaczyć na Fot. 4.

Kiedy reakcja ustanie, możemy podziwiać prawie doskonałą imitację stożka wulkanicznego, wliczając w to krater na jego szczycie (Fot. 5).

Chcąc uatrakcyjnić pokaz możemy zastosować pewną jego modyfikację. W tym celu warto zmieszać dichromian amonu z 0,5-1 g (wagowo) sproszkowanego magnezu. **Nie wolno tego jednak robić przez żadne, nawet delikatne ucieranie, ponieważ taka mieszanina (utleniacz + reduktor) może się wtedy samoczynnie zapalić lub nawet eksplodować. Jediną akceptowalną formą mieszania jest tu powolne przesypanie sproszkowanych uprzednio osobno substancji na arkuszu papieru. Mieszaniny takiej nie wolno przygotowywać w ilości większej niż pojedyncze gramy i nigdy na zapas!** Myślę, że Czytelnik wybaczy mi te ostrzeżenia, ale trzeba zawsze pamiętać, że zdrowie i życie mamy tylko jedno.

Przygotowując zmodyfikowane doświadczenie należy usypać na niepalnej i odpornej na wysoką temperaturę



Fot. 3 – Przygotowania do doświadczenia



Fot. 5. Po ustaniu reakcji



Fot. 6. Erupcja z białymi iskrami

powierzchni niewielki kopczyk z mieszaniny dichromianu z magnezem, a następnie pokryć go warstwą samego dichromianu, po czym zwilżyć acetonem jak to opisałem uprzednio. Całość powinna odpowiadać schematowi z Rys. 1.

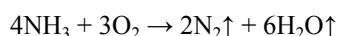
Po zapłonie miejsce widocznych w poprzedniej wersji pomarańczowych iskier zajmuje dużo większa ilość iskier jaskrawobiałych, a sam proces jest dużo bardziej energiczny (Fot. 6).

Opracowałem też inny wariant tego doświadczenia. Zajmuje więcej czasu, jeśli chodzi o przygotowanie, ale efekt jest nawet ciekawszy. Odważoną ilość dichromianu(VI) amonu umieszczamy w niewielkim naczyniu ogniotrwałym. Dobrze nadaje się w tym celu metalowa zakrętka od butelki. To naczynko umieszczamy z kolei w dużo większym płaskim naczyniu, które następnie wypełniamy suchym piaskiem. Dichromian powinien być umieszczony bardzo płytko pod powierzchnią piasku, ale tak, żeby nie było widać jego pomarańczowej barwy. Powierzchnię piasku należy następnie wygładzić (Fot. 7).

Powierzchnię piasku ponad zamaskowanym dichromianem trzeba zwilżyć acetonem i podpalić. Już po chwili na powierzchnię zaczyna wydobywać się popiół formując stożek wulkaniczny w mikroskali (Fot. 8). Ta wersja doświadczenia wywołuje zwykle duży efekt zaskoczenia i czasami bywa nazywana przez widzów kopcem kreta.

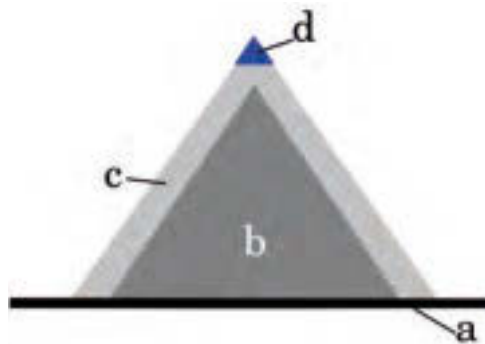
Powstały w czasie reakcji zielony tlenek chromu(III) o wzorze  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Fot. 9) warto zebrać, ponieważ może być przydatny w innych doświadczeniach.

Tlenek ten można wykorzystać do chemicznego odwzorowania widoku robaczek świętojańskich w czerwcową noc – wystarczy wsypać nieco wstępnie podgrzanego tlenku do dużego naczynia wypełnionego gazowym amoniakiem  $\text{NH}_3(\text{g})$ . W takich warunkach na powierzchni tlenku chromu(III) dochodzi do katalitycznego rozkładu amoniaku przy udziale atmosferycznego tlenu w myśl reakcji:



Reakcja jest tak silnie egzotermiczna, że drobiny tlenku ulegają rozżarzeniu i polatują świecąc pomarańczowo we wnętrzu naczynia (Fot.10) [7].

**Warto wspomnieć także, że tlenek chromu(III) jest także dobrym pigmentem, nie blaknącym pod wpływem promieniowania słonecznego.**



Rys.1. Przekrój przez kopczyk substancji; a – ognioodporna podstawa, b – mieszanina dichromianu i magnezu, c – czysty dichromian, d – miejsce zwilżenia acetonem



Fot. 7 – Przyszły wulkan ukryty pod powierzchnią



Fot. 8 – Stożek wulkaniczny vel kopiec kreta



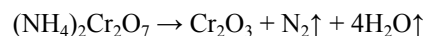
Fot. 9 – Tlenek chromu(III)

Fot.10 – Chemiczne „świetliki” na fotografii o wydłużonej ekspozycji; widoczne tory lotu rozżarzonych cząstek tlenku chromu(III)



## Wyjaśnienie

Dichromian(VI) amonu łatwo ulega termicznej reakcji rozkładu według przedstawionego niżej równania:



Powstały zielony tlenek chromu(III) ma o wiele większą objętość niż użyty dichromian(VI). Z tego powodu obserwujemy formowanie pseudowulkanicznego stożka. Powstały tlenek jest nierozpuszczalny w wodzie i nietoksyczny – może jednak zawierać niewielkie ilości nieprze-reagowanego dichromianu, dlatego przed ewentualnym dalszym wykorzystaniem warto go dokładnie przemyć i wysuszyć.

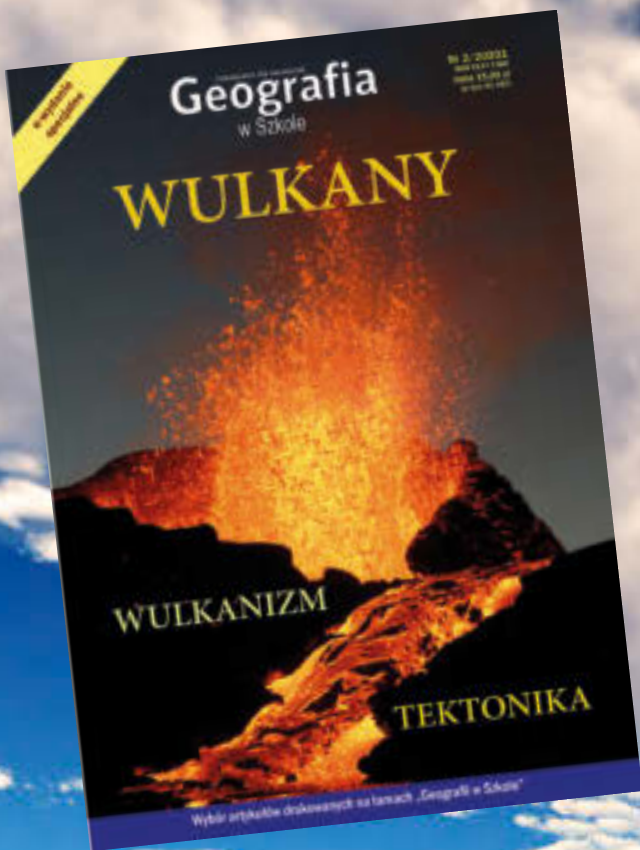
Mgr Marek Ples  
Katedra Biomechatroniki,  
Wydział Inżynierii Biomedycznej  
Politechnika Śląska  
marek.ples@o2.pl  
www.weirdscience.eu

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora.

## Literatura:

- [1] Mizerski W., Rozdział: *Wulkanizm i skały wulkaniczne*, w: *Geologia dynamiczna*, Wyd. II, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2010, str. 70
- [2] Smith D. E., *Mars Orbiter Laser Altimeter: Experiment summary after the first year of global mapping of Mars*, Journal of Geophysical Research: Planets, 106 (E10), 2001
- [3] Caldwell-Moore P., Watson F., Anderson M. i inni, *Kosmos – wielki atlas Wszechświata* (seria: *Z bliska*), Buchmann, Warszawa, 2012, str. 64
- [4] Ples M., *Bajeczne morza*, w serwisie: <https://www.weirdscience.eu/>, dostępne online pod adresem: <https://www.weirdscience.eu/Bajeczne%20morza.html> [dostęp 07.10.2021]
- [5] Dalggaard G. A. P., Hazell A. C., Hazell R. G., *The Crystal Structure of Ammonium Dichromate, (NH4)2Cr2O7*, Acta Chemica Scandinavica A28, 1974, str. 541–545
- [6] Young A.J., *Ammonium Dichromate*, Journal of Chemical Education, 82 (11), 2005, str. 1617
- [7] Ples M., *Ciepłe światło – spalanie bez płomienia i świetliki in vitro*, Chemia w Szkole, 4 (2016), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 6-9





**Cena  
15 zł**  
w tym 8% VAT

**Czym są wulkany  
i na czym polega  
zjawisko  
wulkanizmu?**

**Dlaczego wybuchają?  
Kiedy wybuchają?  
Jak wybuchają?  
Gdzie wybuchają?**

**WYDANIE SPECJALNE**  
**Wersja elektroniczna – plik PDF**

Szczegóły i formularz zamówienia: [www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/](http://www.aspress.com.pl/wydania-specjalne/)



# Chemik rozpala ogień

Iwona Orlińska  
Krzysztof Orliński

**P**opularyzacją wiedzy chemicznej wśród naszych uczniów powinniśmy zajmować się nie tylko podczas zajęć szkolnych. Polecamy zwłaszcza wycieczki, gdy młodzież nie stresuje się ocenianiem, a wiadomości przekazane w formie zabawy łatwiej „wchodzą do głowy” niż na lekcjach. W naszym artykule przedstawiamy propozycje trzech prostych doświadczeń dotyczących tytułowego rozpalania ognia. Eksperymenty uatrakcyjnią piknik połączony z ogniskiem, czyli typową jednodniową wycieczkę z klasą.

## Chemiczny plener

Na otwartej przestrzeni jest możliwe wykonanie eksperymentów, których nie przeprowadzimy w szkole, np. przebiegających z wydzielaniem dużej ilości produktów gazowych lub sypkich. Dla przykładu wymienimy znane wszystkim z pokazów i pikników naukowych:

- wulkan chemiczny – termiczny rozkład dichromianu (VI) amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;
- chemiczna lokomotywa – rozkład perhydrolu (30% roztwór nadtlenu wodoru  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pod wpływem katalizatora (np. jodku potasu KI lub dichromianu(VI) potasu  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) przeprowadzony w cylindrze;
- pasta do zębów dla słonia – jak wyżej, do perhydrolu należy dodać płynu do mycia naczyń.

Powyższe eksperymenty są bardzo atrakcyjne, a na zewnątrz można je zrealizować w większej skali (oczywiście i tym razem należy zachować umiar i rozsądek). Ich wykonanie wiąże się jednak z zabraniem ze sobą potrzebnych odczynników i szkła laboratoryjnego, a następnie posprzątaniem otoczenia. Pamiętajmy również o zachowaniu zasad BHP: obowiązują ochronne okulary lub przyłbica zakrywająca całą twarz oraz rękawice chroniące skórę dłoni. Szczegółowe opisy doświadczeń są dostępne w literaturze

(np. w [1]) i zasobach Internetu. Jeżeli jednak nie mamy zamiaru przeprowadzać powyższych eksperymentów, zawsze można pokazać, ...

## ...jak rozpalic ognisko bez zapalek.

Zapałki w znanej współcześnie postaci liczą niespełna 200 lat, ale człowiek radził sobie z rozpalaniem ognia od znacznie dawniejszych czasów, liczonych w dziesiątkach tysięcy lat. Przy czym mówimy tu o umiejętności samodzielnego rozniecania ognia, a nie tylko podtrzymywania płomienia pojawiającego się w wyniku uderzenia pioruna (to z kolei umiejętność liczona już w setkach tysięcy lat).

Do rozpalenia ognia potrzebne są trzy elementy: tlen (jest w powietrzu), palna substancja (i ją łatwo można znaleźć) oraz lokalne podniesienie temperatury powyżej temperatury zapłonu (wtedy reakcja dalej będzie już samorzutnie). Najdawniejsze sposoby wykorzystywały fizykę, a ściślej ciepło wydzielające się pod wpływem tarcia, np. dwóch kawałków drewna o siebie. Prymitywnym plemionom do dziś rozpalanie ognia tym sposobem ułatwia łuk ogniowy: w cięciwę łuku włożony jest drewniany pręt, ręka trzyma jeden z końców pręta, a drugi znajduje się w otworze zrobionym w kawałku drewna. Szybkie ruchy łuku powodują obrót pręta i wytworzenie wysokiej temperatury we wgłębieniu, do którego wystarczy przytknąć np. wysuszoną trawę. Łuk ogniowy jest stosowany także we współczesnym surwiwalu.

Również w zamierzonej przeszłości zauważono, że niektóre kamienie iskrzą przy uderzeniu podczas ich obróbki. Dzięki spostrzegawczości naszego praprzodka przez tysiące lat ogień rozpalano uderzając kawałkiem krzemienia w piryt. Po wiekach złoisty minerał zastąpiono kawałkiem żelaza, uderzenie metalu (krzesiwa) w krzemień powodowało wytworzenie iskier, które – padając na odpowiednio przygotowaną podpałkę (hubkę, nazwa pochodzi od rosnącego na drzewach grzyba, którego wysuszony miąższ jest łatwopalny) – wzniecały płomień. Krzesiwa to również element surwiwalowego ekwipunku.



Plenerowe doświadczenia (od lewej): wulkan chemiczny, lokomotywa, pasta dla słonia.

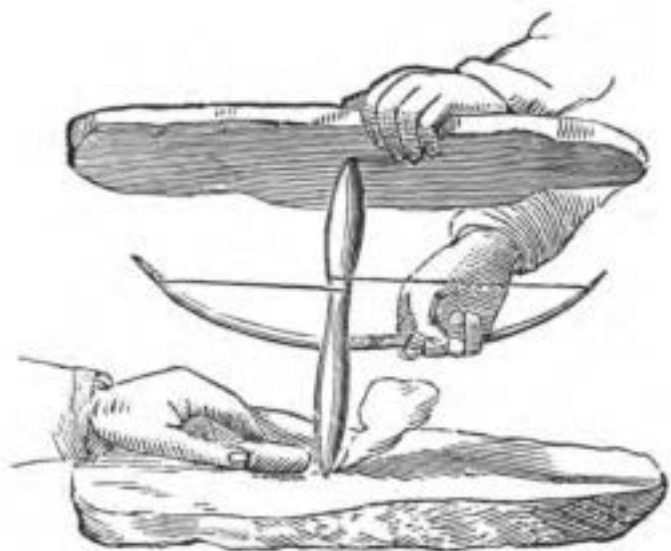
Inne techniki wykorzystują ciepło skupionych promieni słonecznych. Do rozpalenia ognia wystarczy ciepłota trzymania soczewki, dawniej używano rybich pęcherzy wypełnionych wodą. Według *surwiwalowych lifehacków* sprawdzą się również plastikowe butelki lub torebki, ale w naszym klimacie nie zawsze można liczyć na pogodne niebo. Poradniki przetrwania polecają także użycie baterii i stalowej waty – przepływ prądu powoduje podniesienie temperatury metalu na tyle, że można zapalić materiał organiczny (chusteczkę jednorazową, suche elementy roślin).

Sposoby te pozostawmy jednak koleżance lub koledze uczącym fizyki, naszą domeną będą reakcje chemiczne powodujące zapłon. Wspólne chwile przy płonącej już ognisku warto urozmaicić opowieścią o tym, że ...

### ...chemia zaczęła się od ognia.

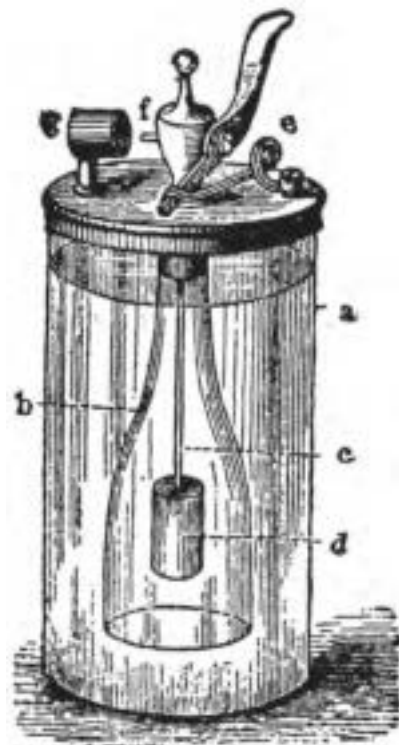
To dzięki opanowaniu tego żywiołu możliwe stały się pierwsze praktyczne zastosowania chemii: wytop metali z rud oraz produkcja szkła i ceramiki. Piec stanowił serce każdej alchemicznej pracowni, a i dziś, mimo powszechnego stosowania ogrzewania elektrycznego, a nawet mikrofalowego, palnik gazowy to nieodzowny sprzęt w wielu laboratoriach chemicznych.

Już w zamierzchłych czasach zauważono, że do podtrzymywania ognia potrzebne jest powietrze. Jednak ograniczona ilość powietrza była w stanie umożliwić palenie tylko przez pewien czas. Spostrzeżenie to sugerowało obecność w atmosferze czynnika podtrzymującego ogień, który w dodatku zużywał się podczas spalania. Dziś już wiemy, że czynnikiem tym jest tlen, do którego odkrycia przyczynił się również najslawniejszy polski alchemik – Michał Sędziwój [2]. Z obserwacji, że pozostałość po spalaniu substancji organicznych i węgla waży znacznie mniej niż paliwo, wyciągnięto jednak inny wniosek: spalana substancja traci jakiś składnik. W końcu XVII wieku nazwano go flogistonem (z gr. *phlogistos* = palny) i uwa-



Łuk ogniowy. Licencja Wikimedia Commons

**Lampa Döbereinera.** W szklanym naczyniu (a) znajduje się kwas siarkowy oraz butelka bez dna (b). W butelce na drucie (c) zawieszony jest kawałek cynku (d). Butelka wypełniona jest gazem, który uniemożliwia dostanie się kwasu do jej wnętrza. Podniesienie zaworu (e) powoduje wypływ gazu przez dyszę (f), kwas dostaje się wtedy do butelki i reaguje z cynkiem z wydzieleniem wodoru. Wypływający gaz zapala się na katalizatorze platynowym (g). Po zamknięciu zaworu ciśnienie gazu wypycha kwas z butelki i wydzielenie wodoru ustaje. Licencja Wikimedia Commons.



żano, że wchodzi w skład każdego ciała palnego. Podczas spalania oraz oddychania ludzi i zwierząt miał on przechodzić do powietrza. Gdy zaś powietrze nasyciło się flogistonem, ogień wygasał, a powietrze nie nadawało się do oddychania. Zużyte powietrze było regenerowane przy udziale roślin, które pochłaniały flogiston i wbudowywały go w swoje tkanki (zauważmy, że w ten sposób działa obieg węgla w przyrodzie, w idei flogistonu tkwiło więc ziarno prawdy). Procesy, które dziś nazwiemy reakcjami utleniania-redukcji, takie jak spalanie, rdzewienie czy oddychanie (te dwa ostatnie uważano za powolne spalanie), interpretowano jako przechodzenie flogistonu z jednej substancji do drugiej. Dla przykładu: metal ogrzewany na powietrzu wydzielał flogiston i zamieniał się w niepalną ziemię (jak wtedy nazywano tlenek tego metalu). Gdy zaś ogrzewano tak powstałą ziemię (a także rudę metalu) z zawierającym dużo flogistonu węglem, czynnik ten z węglem przechodził do tlenku metalu, ponownie tworząc czysty metal. Teoria na pozór prezentowała się logicznie, tłumaczyła wiele zjawisk oraz zapoczątkowała rozwój przemysłu chemicznego (na jej podstawie opracowano technologię produkcji kwasu siarkowego metodą komorową). Powszechniejsze użycie wagi w XVIII-wiecznych pracowniach chemików spowodowało jednak zakwestionowanie teorii flogistonowej. Okazało się, że otrzymana ziemia waży więcej niż metal, z którego powstała, a w ujemną masę flogistonu nikt już w tych czasach nie wierzył. Gdy w bilansie masy substratów i produktów uwzględniono również substancje gazowe (do tej pory wymykające się badaczom), wyjaśnienie było tylko kwestią czasu. Antoine Laurent de Lavoisier dowiódł, że spalanie to nie utrata flogistonu, lecz łączenie się substancji z tlenem. Od wyjaśnienia tajemnic spalania w końcu XVIII wieku rozpoczęła się nowoczesna chemia.

## Chemiczne zapalniczki

Zanim do powszechnego użycia weszły zapalniczki, wynaleziono chemiczne zapalniczki. Nie były one jednak wygodne w użyciu i wymagały niebezpiecznych reagentów. W początkach XIX wieku popularność zdobyła lampa Döbereinera (autora prawa triad). W urządzeniu wykorzystano fakt samorzutnego zapalania się wodoru, otrzymanego w reakcji kwasu siarkowego(VI)  $H_2SO_4$  z cynkiem, na katalizatorze platynowym. Pierwowzorem znanych dziś zapalek były zaś drewniane patyczki nasyczone chloranem(V) potasu  $KClO_3$ , które w celu zapalenia zanurzano w stężonym roztworze  $H_2SO_4$ .

Chemik bez trudu wskaże reakcje, w których dochodzi do zapalenia substancji, np. potasu z wodą. Nasze biwakowe zapalniczki muszą być jednak w miarę bezpieczne w użytkowaniu (przy zachowaniu zasad BHP), a odczynniki do ich wykonania – tanie, łatwo dostępne i nietoksyczne.

Poniżej proponujemy trzy przykładowe eksperymenty z chemicznymi zapalniczkami, ale przed ich wypróbowaniem podczas wycieczki, zapoznajmy się najpierw z lokalnymi przepisami dotyczącymi rozpalania ognisk. Pamiętajmy, że nie wolno używać ognia w lesie, bo może skończyć się to dotkliwym mandatem, nie wspominając już o możliwości wybuchu pożaru. Na leśnych parkingach często znajdują się specjalnie przygotowane paleniska – tam można rozpałić ognisko. Dozwolone jest to również na własnym terenie lub podczas biwaku w odległości nie mniejszej niż 100 metrów od lasu. Zawsze należy zadbać, aby w pobliżu nie było łatwopalnych przedmiotów, nie należy także pozostawiać ognia bez nadzoru. Po zakończeniu biwaku wygasłe palenisko zalewamy wodą lub zasypujemy piaskiem. Zastosujmy się do przepisów przeciwpożarowych tak, aby klasowe ognisko kojarzyło się wszystkim z miłym spędzeniem czasu i oczywiście ciekawymi eksperymentami.

### Doświadczenie 1.

**Odczynniki:** chloran(V) potasu  $KClO_3$  (popularnie chloran potasu lub kalichlorek), stężony roztwór kwasu siarkowego(VI)  $H_2SO_4$ , sacharoza (cukier spożywczy).

**Wykonanie doświadczenia:** na papier nasyp zmieszane razem chloran(V) potasu i cukier, a następnie przy pomocy bagietki nanieś na mieszaninę kroplę stężonego roztworu kwasu siarkowego(VI). Jeżeli jest to próba przed zapaleniem ogniska, papier umieść na niepalnym podłożu, np. w dużej parownicy. Pamiętaj o zachowaniu bezpiecznej odległości od łatwopalnych substancji oraz o przygotowaniu podręcznych środków gaśniczych, np. piasku czy starego koca. Jeżeli chcesz rozpałić ognisko, papier umieść pod ułożonym drewnem tak, jak standardowo się je rozpała.

**Obserwacje:** pod wpływem stężonego roztworu  $H_2SO_4$ , mieszanina zaczyna płonąć, a od płomienia zapala się papier. Na początku reakcji można zauważyć żółtawe zabarwienie – powstaje tlenek chloru(IV)  $ClO_2$ , substancja o silnym działaniu utleniającym: [3]



Ponieważ posługujesz się stężonym roztworem  $H_2SO_4$ , pamiętaj o zakryciu oczu okularami lub przyłbicą oraz ochronie skóry rąk rękawicami z gumy lub tworzywa sztucznego. Do rozpalenia ogniska wystarczy szczypta mieszaniny chloranu potasu z cukrem – większa ilość może nawet eksplodować. Podczas II wojny światowej reakcja była stosowana w prostych zapalniczkach konstruowanych przez ruch oporu. Oddajmy głos panu Stefanowi Sękowskiemu (1925-2012), żołnierzowi AK i znanemu popularyzatorowi chemii: [4]

*Kwas siarkowy był oddzielony metalową blaszką od mieszaniny chloranu potasu z cukrem, dalej znajdowała się magnezja i termit. Grubość blaszki była tak dobrana, że kwas siarkowy przeżerał ją w ciągu 1/2 - 1 godziny i rozpoczynały się reakcje prowadzące do zapalenia się termitu.*

**Doświadczenie 1:** dotknięcie mieszaniny chloranu(V) potasu z cukrem bagietką zanurzoną w kwasie siarkowym(VI) powoduje gwałtowną reakcję prowadzącą do zapalenia się papieru.



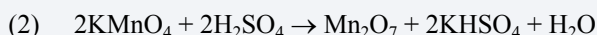


## Doświadczenie 2.

**Odczynniki:** manganian(VII) potasu  $\text{KMnO}_4$  (popularnie nadmanganian potasu lub kali), stężony roztwór kwasu siarkowego(VI)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aceton lub zmywacz lakieru do paznokci.

**Wykonanie doświadczenia:** kawałek papieru (np. chusteczkę higieniczną) zwilż niewielką ilością acetonu lub zmywacza. Koniec szklanej bagietki zanurz w roztworze  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a następnie włóż do pojemnika z nadmanganianem potasu tak, aby przykleiło się kilka kryształów. Dotknij końcem bagietki do papieru. Uwagi dotyczące zasad BHP są takie same, jak w doświadczeniu 1.

**Obserwacje:** papier po chwili zajmuje się ogniem. Pod wpływem stężonego roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dochodzi do rozkładu nadmanganianu potasu i utworzenia tlenku manganu(VII)  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , substancji o równie silnych jak tlenek chloru(IV) właściwościach utleniających: [5]



Kolejne etapy doświadczenia 2: chusteczkę jednorazową zwilż acetonem lub zmywaczem; dotknij papier bagietką zwilżoną stężonym roztworem kwasu siarkowego z przyklejonymi kryształami nadmanganianu potasu; chusteczka zapala się.

Mechanizmy reakcji w doświadczeniach 1 i 2 są analogiczne: rozkład soli i odwodnienie powstającego kwasu pod wpływem stężonego roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (dodatkowo w pierwszym doświadczeniu kwas dysproporcjonuje). Tlenki, które wydzielają się po odwodnieniu kwasów, mają tak silne właściwości utleniające, że dochodzi do zapłonu materiału organicznego. Obie próby niosą jednak pewne zagrożenie ze względu na konieczność posługiwania się żrącym roztworem kwasu, dlatego też ich wykonaniem powinniśmy zająć się sami. Natomiast przeprowadzenie kolejnego eksperymentu pozostawmy uczniom.

## Doświadczenie 3.

**Odczynniki:** manganian(VII) potasu  $\text{KMnO}_4$ , gliceryna  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  (propano-1,2,3-triol lub glicerol).

**Wykonanie doświadczenia:** kryształy nadmanganianu potasu utrzyj w moździerzu na proszek i nasyp na kartkę. Na powierzchnię proszku nalej kilka kropli gliceryny. Tym razem nie posługujesz się stężonym roztworem kwasu siarkowego(VI), ale podczas wykonywania próby w parownicze również zachowaj zasady bezpieczeństwa przeciwpożarowego. [1, 6]

**Obserwacje:** widoczny jest biały dym, a potem płomień, od którego zapala się papier.



Doświadczenie 3: zwilżenie proszku nadmanganianu potasu gliceryną powoduje jej zapłon.

Nadmanganian potasu to odczynnik stosowany m.in. do utleniania związków organicznych. Jedną z rodzin związków, szczególnie wrażliwych na jego działanie, są alkohole wycinalne, czyli alkohole z grupami OH przyłączonymi do sąsiadujących atomów węgla [7]. W doświadczeniu można zaobserwować, jak energicznie reaguje gliceryna, która również należy do tej grupy związków. Pakiety survivalowe często zawierają niezbędnik do rozpalenia ognia: utarty na proszek nadmanganian potasu w foliowej torebce i buteleczkę gliceryny.

## Literatura

- [1] Orliński K., *Chemiczne rozpoczęcie nowego roku szkolnego*, „Chemia w Szkole”, nr 4/2011, s. 45-48.
- [2] Orlińska I., *Odkrycie tlenu*, „Chemia w Szkole”, nr 5/2016, s. 38-43.
- [3] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, wydanie szóste zaktualizowane i uzupełnione, Warszawa, 2013, s. 593.
- [4] *Wywiad ze Stefanem Sękowskim*, „Kurier chemiczny”, nr 5/1994, s. 34-36. Dostęp online: <http://chemfan.pg.gda.pl/Publikacje/WywiadS.html>
- [5] Bielański A., *op. cit.*, s. 941.
- [6] Orlińska I., *Chemia na wesole*, „Chemia w Szkole”, nr 4/2014, s. 27-34.
- [7] Morrison R. T., Boyd R. N., *Chemia organiczna. Tom 1*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1985, s. 257, 270.

Mgr Iwona Orlińska  
I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich  
Mgr Krzysztof Orliński  
Zespół Szkół Ponadpodstawowych nr 3 w Końskich

# Nomenklatura organiczna po nowemu

## Część I. Nomenklatura węglowodorów i ich fluorowcopochodnych.

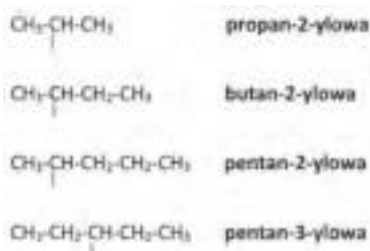
Jerzy Maduzia, Ewa Trybalska, Zbigniew Gawron

Ostatnia reforma oświaty spowodowała zmiany w podstawach programowych. Objęła ona uczniów, którzy ukończyli szkołę podstawową i mogą realizować naukę w 4-letnim liceum ogólnokształcącym i 5-letnim technikum. W dzisiejszym artykule skupimy się na obowiązujących zasadach nazewnictwa związków organicznych. Rekomendacje IUPAC oraz Komisji Terminologii Chemicznej Polskiego Towarzystwa Chemicznego zostały wprowadzone już kilka lat temu, jednak jeszcze niedawno istniejące Ministerstwo Edukacji Narodowej zaleciło wprowadzenie nowej nomenklatury organicznej do podręczników dla uczniów realizujących nową podstawę programową. Na klada to na nauczycieli chemii obowiązek posługiwania się nią w pracy z młodzieżą. Fakt ten budzi wśród wielu z nich obawy, brakuje bowiem na rynku zadań poruszających tę tematykę. Co się zmieniło, o czym należy wiedzieć?

1. Nazywając dany węglowódor, wybieramy w nim najdłuższy łańcuch węglowy. Jednak jeżeli dany węglowódor posiada wiązanie wielokrotne między atomami węgla, to nie jest już ono ważniejsze od długości łańcucha węglowego, albowiem podstawnik, który zawiera wiązanie wielokrotne możemy nazwać według nowych zasad, np.



2. Nie używamy już nazw grup: izopropylowa i izobutylova czy sec-butylova. Obecnie nazwy tych podstawników tworzymy podając nazwę głównego węglowodoru + numer atomu węgla, przez który dołączamy podstawnik do łańcucha głównego + końcówka -ylova, np.



Jedyną zalecaną wciąż nazwą grupy jest *tert*-butylova.

3. Należy pamiętać, że obecnie układy pierścieniowe mają pierwszeństwo przed łańcuchem węglowym, niezależnie od ilości tworzących je atomów.

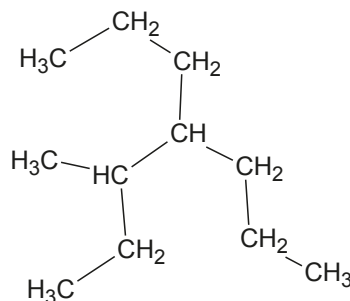
4. Używanie nazw przedrostków orto-, meta-, para- w odniesieniu do dwupodstawionych pochodnych benzenu nie jest zalecane.

Poniżej zamieszczamy zadanie w którym staraliśmy się uwzględnić najczęściej popełniane błędy przez uczniów.

### Zadanie

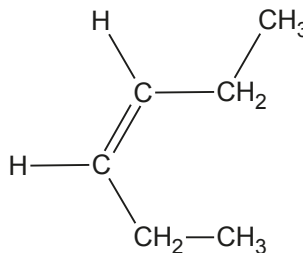
Dwoje uczniów otrzymało za zadanie ustalić nazwę systematyczną podanych węglowodorów i ich chlorowcopochodnych. Oceń, czy nazwy zaproponowane przez uczniów są prawidłowe, wpisując do tabeli słowa: błędna lub poprawna.

1)



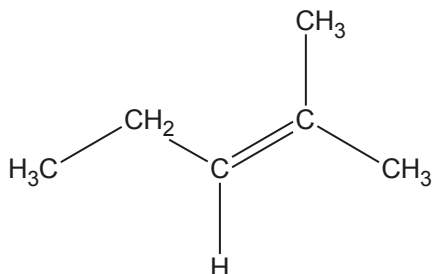
	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	4-(butan-2-ylo)heptan	
Uczeń 2	3-metylo-4-propyloheptan	

2)



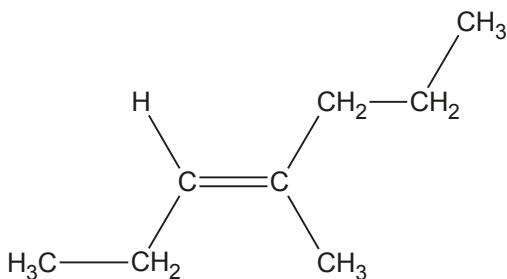
	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	heks-3-en	
Uczeń 2	cis-heks-3-en	

3)



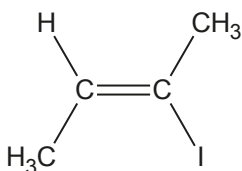
	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	2-metylopent-2-en	
Uczeń 2	cis-2-metylopent-2-en	

4)



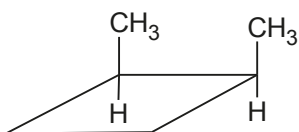
	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	trans-4-metylohept-3-en	
Uczeń 2	(3E)-4-metylohept-3-en	

5)



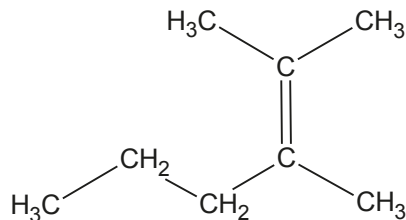
	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	(2E)-2-jodobut-2-en	
Uczeń 2	(2Z)-2-jodobut-2-en	

6)



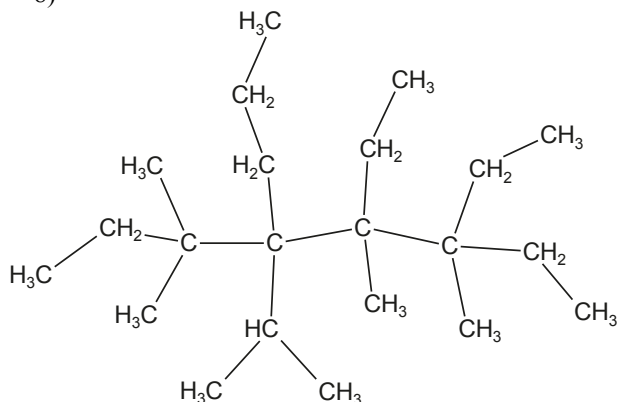
	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	cis-1,2-dimetylocyklobutan	
Uczeń 2	cis-1,4-dimetylocyklobutan	

7)



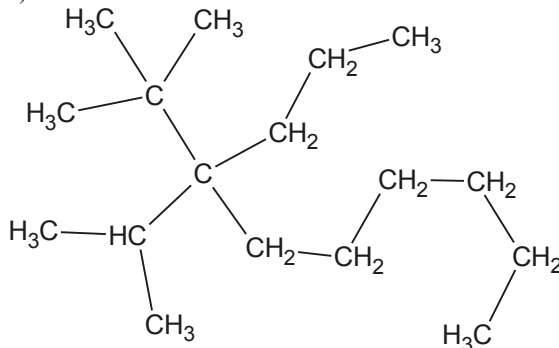
	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	2-metylo-2-propylobut-2-en	
Uczeń 2	2,3-dimetyloheks-2-en	

8)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	3,4-dietylo-3,4,6,6-tetrametylo-5-propylo-5-(propan-2-ylo)oktan	
Uczeń 2	3,4,6,6-tetrametylo-3,4-dietylo-5-propylo-5-(propan-2-ylo)oktan	

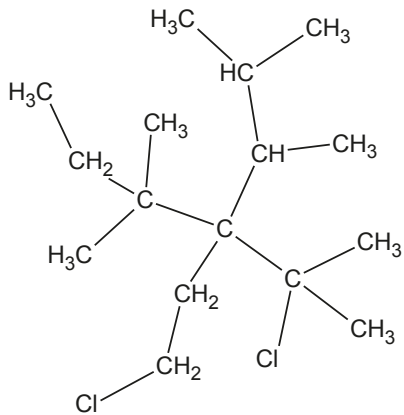
9)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	4-tert-butylo-4-(propan-2-ylo)dekan	
Uczeń 2	4-tert-butylo-4-izopropylodekan	

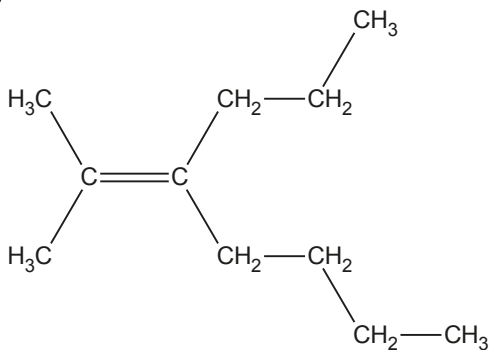


10)



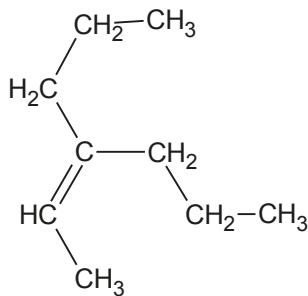
	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	4-(2-chloropropan-2-yl)-4-(2-chloroetylo)-2,3,5,5-tetrametyloheptan	
Uczeń 2	4-(2-chloroetylo)-4-(2-chloropropan-2-yl)-2,3,5,5-tetrametyloheptan	

11)



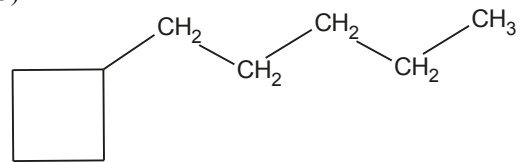
	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	3-butylo-2-metyloheks-2-en	
Uczeń 2	4-(propan-2-ylideno)oktan	

12)



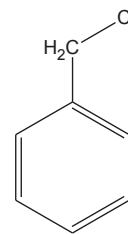
	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	4-etylidenoheptan	
Uczeń 2	3-propyloheks-2-en	

13)



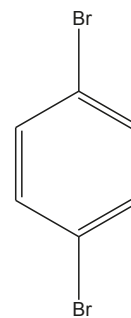
	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	pentylcyklobutan	
Uczeń 2	cyklobutylopentan	

14)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	chlorometylobenzen	
Uczeń 2	chlorofenylometan	

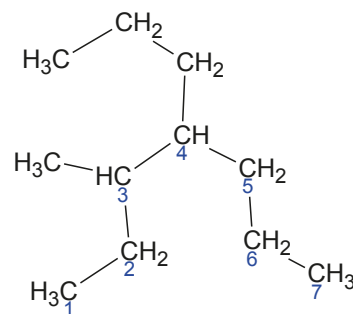
15)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	para-dibromobenzen	
Uczeń 2	1,4-dibromobenzen	

## Odpowiedzi i komentarze

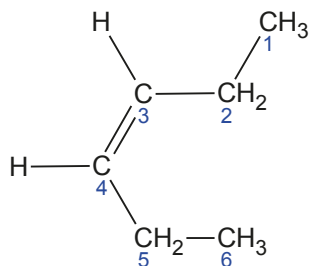
1)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	4-(butan-2-ylo)heptan	błędna
Uczeń 2	3-metylo-4-propyloheptan	poprawna

Komentarz: Łańcuchy główne wybrane przez obu uczniów zawierają 7 atomów węgla, ale w przypadku ucznia 2 do łańcucha głównego dołączone są dwa podstawniki, a w przypadku ucznia 1 – tylko jeden podstawnik.

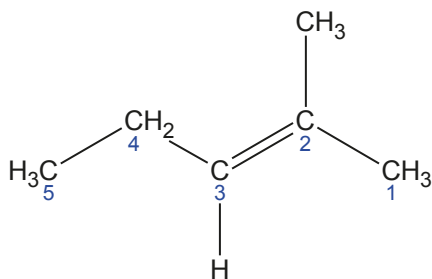
2)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	heks-3-en	błędna
Uczeń 2	cis-heks-3-en	poprawna

Komentarz: W związku występuje izomeria cis-trans: przy atomach węgla o lokantach 3 i 4 znajdują się atomy wodoru oraz takie same podstawniki. Uczeń 1 nie uwzględnił tego faktu.

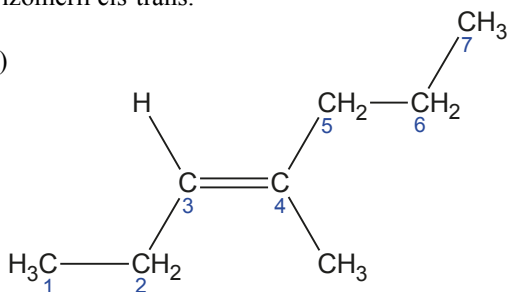
3)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	2-metylopent-2-en	poprawna
Uczeń 2	cis-2-metylopent-2-en	błędna

Komentarz: Przy atomie węgla oznaczonym lokantem 2 są dwa identyczne podstawniki. Związek nie wykazuje zatem izomerii cis-trans.

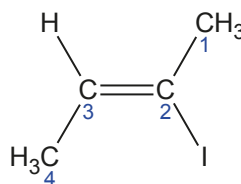
4)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	trans-4-metylohept-3-en	błędna
Uczeń 2	(3E)-4-metylohept-3-en	poprawna

Komentarz: Związek występujący w postaci izomerów geometrycznych nazywamy według nomenklatury cis-trans tylko w przypadku, gdy do każdego z atomów węgla związanych wiązaniem podwójnym przyłączone są takie same podstawniki (najczęściej są to atomy wodoru). W podanym przykładzie podstawniki są różne, więc do opisu ich struktury należy użyć nazewnictwa E/Z, według reguł starszeństwa podstawników Cahn-Ingolda-Preloga.

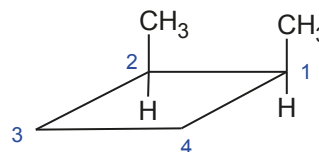
5)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	(2E)-2-jodobut-2-en	błędna
Uczeń 2	(2Z)-2-jodobut-2-en	poprawna

Komentarz: Uczeń 1 nie uwzględnił reguły Cahn-Ingolda-Preloga, według której ważniejszym podstawnikiem jest jod niż grupa metylowa (jod ma większą liczbę atomów niż węgiel).

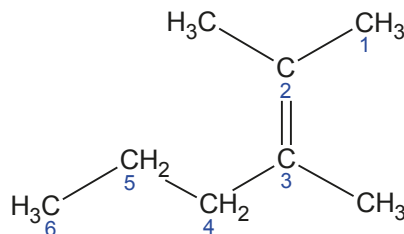
6)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	cis-1,2-dimetylocyklobutan	poprawna
Uczeń 2	cis-1,4-dimetylocyklobutan	błędna

Komentarz: Uczeń 2 nieprawidłowo ponumerował atomy węgla w pierścieniu. Numerujemy je tak, aby lokanty atomów węgla, przy których znajdują się podstawniki, były najniższe.

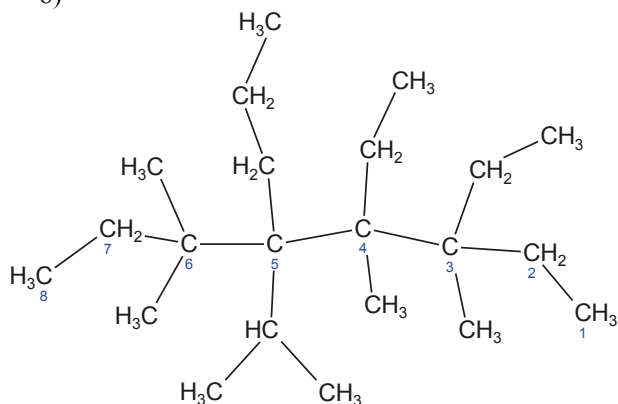
7)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	2-metylo-2-propylobut-2-en	błędna
Uczeń 2	2,3-dimetyloheks-2-en	poprawna

Komentarz: Uczeń 1 wybrał nieprawidłowo łańcuch główny. Obecnie przy wyborze łańcucha jego (maksymalna możliwa) długość jest ważniejsza, niż obecność (w nim) wiązań wielokrotnych.

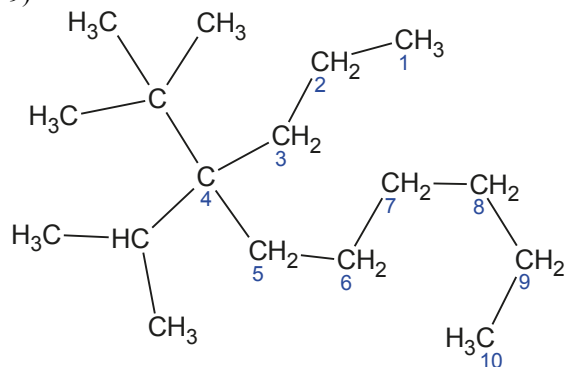
8)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	3,4-dietyl-3,4,6,6-tetrametylo-5-propylo-5-(propan-2-ylo)oktan	poprawna
Uczeń 2	3,4,6,6-tetrametylo-3,4-dietyl-5-propylo-5-(propan-2-ylo)oktan	błędna

Komentarz: Uczeń 2 w pierwszej kolejności wymienił grupy metylowe, a dopiero po nich etylowe. Powinien zrobić to odwrotnie, zgodnie z kolejnością liter w alfabecie.

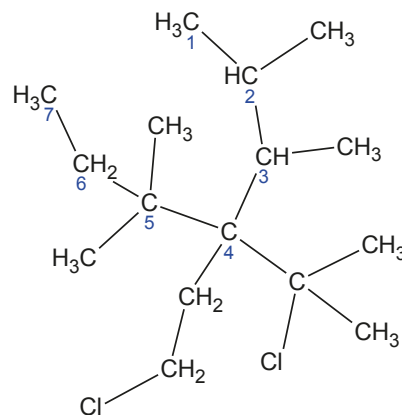
9)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	4-tert-butyl-4-(propan-2-ylo)dekan	poprawna
Uczeń 2	4-tert-butyl-4-izopropylodekan	błędna

Komentarz: Uczeń 2 zastosował niezalecaną nazwę „izopropyl”.

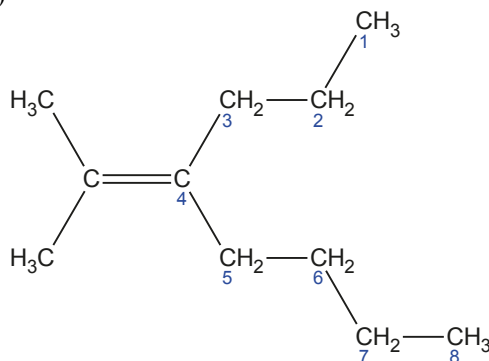
10)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	4-(2-chloropropan-2-ylo)-4-(2-chloroetylo)-2,3,5,5-tetrametyloheptan	błędna
Uczeń 2	4-(2-chloroetylo)-4-(2-chloropropan-2-ylo)-2,3,5,5-tetrametyloheptan	poprawna

Komentarz: Uczeń 1 w nazwie najpierw wymienił podstawnik 2-chloropropan-2-yl a potem 2-chloroetyl, a powinien to zrobić zgodnie z kolejnością alfabetyczną.

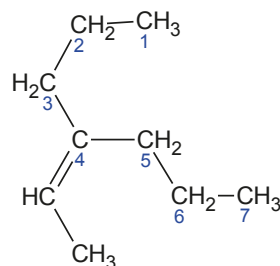
11)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	3-butylo-2-metyloheks-2-en	błędna
Uczeń 2	4-(propan-2-ylideno)oktan	poprawna

Komentarz: Uczeń 1 nie wybrał najdłuższego łańcucha węglowego. Obowiązujące zasady nazewnictwa pozwalają nazwać podstawnik, który dołączony jest do łańcucha głównego wiązaniem podwójnym. Jest to podstawnik propan-2-ylidenu.

12)





	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	4-etylidoheptan	poprawna
Uczeń 2	3-propyloheks-2-en	błędna

Komentarz: Uczeń 2 nie wybrał najdłuższego łańcucha węglowego. Obowiązujące zasady nazewnictwa pozwalają nazwać podstawnik, który dołączony jest do łańcucha głównego wiązaniem podwójnym (do węgla nr 4). Jest to podstawnik etylidenowy.

13)

	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	pentylocyklobutan	poprawna
Uczeń 2	cyklobutylopentan	błędna

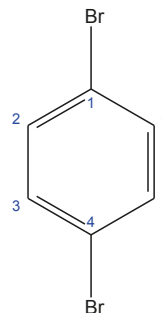
Komentarz: Uczeń 2 podał nieprawidłową nazwę, albowiem układ pierścieniowy ma zawsze pierwszeństwo przed łańcuchem węglowym.

14)

	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	chlorometylobenzen	poprawna
Uczeń 2	chlorofenylometan	błędna

Komentarz: Uczeń 2 podał nieprawidłową nazwę, albowiem układ pierścieniowy ma zawsze pierwszeństwo przed łańcuchem węglowym.

15)



	Nazwa związku proponowana przez ucznia	Ocena poprawności wykonania zadania
Uczeń 1	para-dibromobenzen	błędna
Uczeń 2	1,4-dibromobenzen	poprawna

Komentarz: Uczeń 1 użył niezalecanego nazewnictwa izomerów orto-, meta-, para.

Mgr Jerzy Maduzia

nauczyciel chemii Z.S. Nr6 w Jastrzębiu-Zdroju, konsultant w RODNIP WOM Rybnik

Mgr inż. Ewa Trybalska

nauczycielka chemii w V LO z Oddziałami Dwujęzycznymi w Gliwicach

Mgr Zbigniew Gawron

nauczyciel chemii w I LO Dwujęzycznym w Gliwicach

## Literatura:

- [1] K. Dudek-Różycki, M. Płotek, T. Wichur „Kompendium terminologii oraz nazewnictwa związków organicznych. Poradnik dla nauczycieli i uczniów”. Wydawnictwo Szkolne Omega ISBN: 978-83-7267-761-7

## W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Nagroda Nobla z chemii 2021 r.
- Ustalanie wzorów chemicznych elektrolitów
- Nomenklatura związków organicznych – cz. 2

### I. PRENUMERATĘ NA ROK 2022 MOŻNA ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

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

### Cena prenumeraty w 2022 roku

Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocze)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w I półroczu
<b>Dwumiesięczniki</b>				
Chemia w Szkole	6 (3+3)	35,00	210,00	105,00
Geografia w Szkole	6 (3+3)	35,00	210,00	105,00
Fizyka w Szkole z Astronomią	6 (3+3)	35,00	210,00	105,00
Wiadomości Historyczne z WOS	6 (3+3)	35,00	210,00	105,00

### II. PRENUMERATA DOSTARCZANA PRZEZ FIRMY KOLPORTERSKIE:

- RUCH** – zamówienia na prenumeratę w wersji papierowej i na e-wydania można składać bezpośrednio na stronie [www.prenumerata.ruch.com.pl](http://www.prenumerata.ruch.com.pl). Eventualne pytania prosimy kierować na adres e-mail: [prenumerata@ruch.com.pl](mailto:prenumerata@ruch.com.pl) lub kontaktując się z Centrum Obsługi Klienta „RUCH” pod numerami: 22 693 70 00 lub 801 800 803 – czynne w dni robocze w godzinach 7.00–17.00. Koszt połączenia wg taryfy operatora.
- GARMOND PRESS** – tel. 22 836 69 21 [prenumerata.warszawa@garmondpress.pl](mailto:prenumerata.warszawa@garmondpress.pl).
- KOLPORTER S.A.** – prenumeratę instytucjonalną można zamawiać w oddziałach firmy. Informacje: [www.kolporter.com.pl](http://www.kolporter.com.pl).
- POCZTA POLSKA** – zamówienia we wszystkich urzędach pocztowych lub u listonoszy, drogą elektroniczną: [www.poczta-polska.pl](http://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](mailto:szewczyk24@gmail.com).

Zamów prenumeratę przez Internet  
[www.aspress.com.pl/prenumerata/](http://www.aspress.com.pl/prenumerata/)

# PRENUMERATA 2022

## PRZEDŁUŻ LUB ZAMÓW!



Zamów  
wydanie  
darmowe!



### PRENUMERATA:

- w wersji drukowanej,
- w wersji elektronicznej (pliki PDF),
- roczna,
- półroczna.

Szczegóły i formularz zamówienia na [www.aspress.com.pl/prenumarata/](http://www.aspress.com.pl/prenumarata/)



**Wymyślicieś?  
Zbadacieś?  
Pokaż!**



**Odkrycia**

Polska Edycja EUCYS



**Weź udział w kolejnej  
edycji EUCYS!**

[fundusz.org/odkrycia](https://fundusz.org/odkrycia)