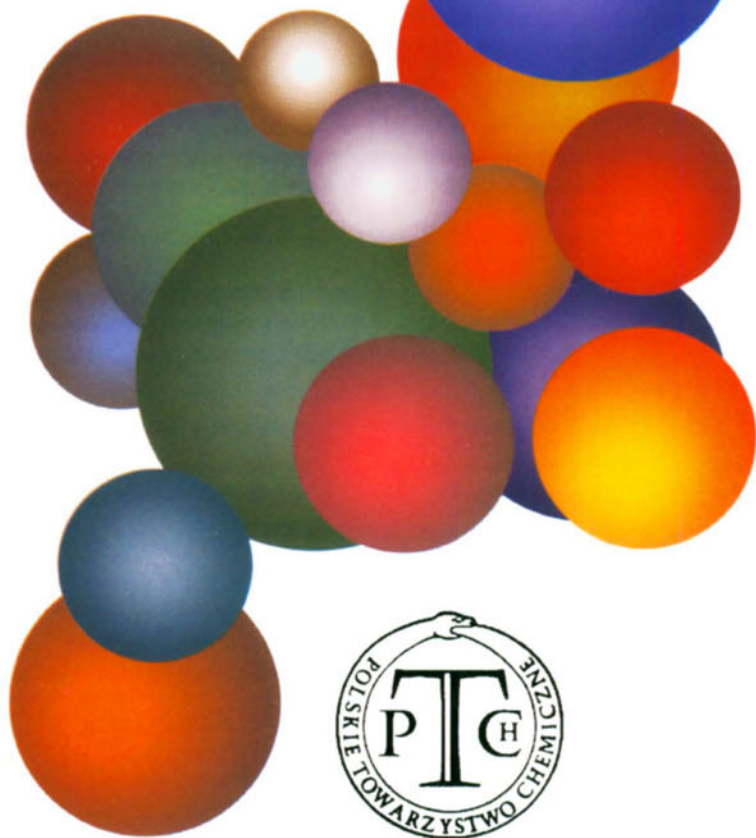


WIADOMOŚCI *chemiczne*



OBSZARY BADAŃ W ZAKRESIE DYDAKTYKI CHEMII

THE RESEARCH AREAS OF CHEMISTRY DIDACTICS

**Hanna Gulińska¹, Ryszard M. Janiuk²,
Iwona Maciejowska³**

*¹ Zakład Dydaktyki Chemii, Wydział Chemii UAM
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

*² Zakład Dydaktyki Chemii, Wydział Chemii UMCS
Plac Marii Curie Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin*

*³ Zakład Dydaktyki Chemii, Wydział Chemii UJ
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków*

Abstact

Wprowadzenie

1. Badania czynników wpływających na przebieg i efekty nauczania chemii
 - 1.1. Trudności w uczeniu się wybranych zagadnień chemicznych
 - 1.2. Nowe środki i metody wspomagające kształcenie chemiczne
 - 1.3. Sprawdzanie osiągnięć szkolnych uczniów
 - 1.4. Realizacja celów wychowawczych w nauczaniu chemii
 - 1.5. Badania przebiegu kształcenia na poziomie szkoły wyższej
2. Praktyczne zastosowania badań z dydaktyki chemii
 - 2.1. Współpraca ze środowiskiem szkolnym
 - 2.2. Podręczniki do nauczania chemii
3. Współpraca międzynarodowa w zakresie dydaktyki chemii
 - 3.1. Udział w konferencjach międzynarodowych i ich organizacja w Polsce
 - 3.2. Miejsce polskiej dydaktyki chemii w badaniach międzynarodowych
4. Współpraca z dydaktykami innych przedmiotów przyrodniczych

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



prof. UAM, dr hab. Hanna Gulińska ukończyła studia na Wydziale Chemii UAM w Poznaniu. Stopień dr habilitowanego otrzymała w 1997 na podstawie pracy habilitacyjnej pt. „Strategia multimedialnego kształcenia chemicznego”. Jest autorem i współautorem podręczników chemii, których integralnym elementem są płyty CD-ROM, zawierające filmy, animacje ilustrujące przebieg procesów chemicznych, trójwymiarowe modele oraz zadania problemowe i gry edukacyjne, a także autorem prac opisujących efektywność różnych metod wizualizacji w nauczaniu chemii. Jest przewodniczącą Sekcji Dydaktycznej PTCh.



dr hab. Ryszard Maciej Janiuk od ukończenia studiów chemicznych zainteresowania naukowe związał z dydaktyką chemii. W swoich badaniach zajmuje się procesem nauczania i uczenia się teorii chemicznych, rolą wiedzy chemicznej w zintegrowanym kształceniu przyrodniczym oraz przygotowaniem zawodowym nauczycieli chemii. Autor publikacji naukowych z tego zakresu, a także podręczników do nauczania chemii. Jest kierownikiem Zakładu Dydaktyki Chemii na Wydziale Chemii UMCS w Lublinie.



dr Iwona Maciejowska ukończyła studia na Wydziale Chemii UJ. Stopień doktora otrzymała w 2000 roku. Jest autorem i współautorem prac z zakresu dydaktyki chemii, szczególnie dydaktyki akademickiej, poradnictwa zawodowego oraz edukacji ekologicznej, współprezentuje Polskę w DivCED EuCheMS.

ABSTRACT

The article describes the research in chemical education carried out in Poland and its significance for improvement of chemical education on each level, as well as for the general development of learners and their future career choices. The research was carried out in cooperation with world scientific centers through, participation of polish researchers in international conferences, organization of cyclic international meetings, carrying out many years' standing common research, and taking part by the university and PhD students in European exchange programs. Particular attention has been paid to the importance of information technology development, including for instance e-teaching. It has been proven that research in chemical education contributes to elaboration of theoretical assumptions concerning teaching processes. The results are now aimed at their application in chemistry teaching and learning efficacy improvement.

Keywords: chemistry, chemical education, information technology, multimedia textbooks.

Słowa kluczowe: chemia, dydaktyka chemii, technologia informacyjna, podręczniki multimedialne

WPROWADZENIE

Dydaktyka chemii rozwinęła się jako nauka w drugiej połowie XX w., kiedy to środowisko umocowane w jednostkach badawczych skupionych na wyższych uczelniach podjęło badania z tej dziedziny i zaczęło organizować konferencje naukowe poświęcone wymianie informacji o prowadzonych badaniach, których wyniki publikowano w utworzonych wówczas czasopismach naukowych i popularnonaukowych. Prace te, zarówno w tamtych czasach, jak i obecnie, ze względu na swój interdyscyplinarny charakter, wymagają ścisłego współdziałania dydaktyków i naukowców z różnych dziedzin wiedzy [1].

Rozwój badań z dydaktyki chemii w Polsce wiąże się również z powołaniem w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku kierunków nauczycielskich na studiach chemicznych. Spowodowało to utworzenie odpowiednich pracowni i zakładów zajmujących się kształceniem i doksztalcaniem nauczycieli, w których to jednostkach zaczęto równocześnie podejmować specjalistyczne badania naukowe, obejmujące szereg ważnych od strony teoretycznej i praktycznej problemów, dotyczących procesu kształcenia chemicznego. Stopniowo środowisko dydaktyków chemii włączyło się w różnego rodzaju działania poza granicami Polski, zajmując znaczącą pozycję międzynarodową.

1. BADANIA CZYNNIKÓW WPLYWAJĄCYCH NA PRZEBIEG I EFEKTY NAUCZANIA CHEMII

1.1. TRUDNOŚCI W UCZENIU SIĘ WYBRANYCH ZAGADNIEŃ CHEMICZNYCH

Ważnym i ciągle aktualnym z punktu widzenia społecznego tematem badawczym, podejmowanym przez dydaktyków chemii, są czynniki wpływające na przebieg i efekty nauczania chemii [2, 3]. Badania nad przyczynami trudności w przyswajaniu wiedzy chemicznej przez uczniów skupiały się m.in. wokół charakterystyki wiedzy potocznej uczących się [4], stopnia trwałości tej wiedzy [5], wpływu transferu ujemnego (utrudnienie w przyswojeniu nowych wiadomości i umiejętności przez nabyte wcześniej wiadomości i umiejętności) [6], a także wokół form przekazu informacji oraz metod kontroli i oceny. Prowadzone poszukiwania obejmowały również analizę wpływu sposobu pracy nauczycieli na postawy uczniów i osiągnięte przez nich efekty nauczania [7, 8]. Prace te miały za zadanie ustalenie, jak wielki wpływ na przyswajanie treści chemicznych w poszczególnych etapach edukacji mają w/w czynniki [9]. Dotychczasowe badania dotyczyły, między innymi, sposobu nauczania teorii kwasów i zasad Brønsteda na poziomie gimnazjalnym i ponadgimnazjalnym [10]. Korzystając z uzyskanych wyników, opracowano nowe rozwiązania dydaktyczne (m.in. zaproponowano sposób wprowadzania teorii kwasów i zasad oraz reguły nauczania o budowie materii uwzględniające od początku edukacji struk-

tury atomowe, jonowe i cząsteczkowe) [11]. Podjęto prace nad przygotowaniem animacji procesów zachodzących na poziomie mikro i oceną ich odbioru przez uczniów. W ten sposób powstała oryginalna, wspierana odpowiednimi programami komputerowymi, koncepcja wyjaśniania modelowego przebiegu prostych procesów chemicznych, w oparciu o aktualne poglądy na budowę atomu – propedeutyczny model kwantowy. Badania nad kierunkami wykorzystania modeli atomów i cząsteczek oraz procesów chemicznych opisano w literaturze krajowej i zagranicznej [12–14]. Opracowania te obejmują także nauczanie przedmiotów innych niż chemia [15].

Badaniami objęto zagadnienia sprawiające uczniom szczególne trudności, wśród nich zapisywanie równań reakcji utleniania i redukcji [16] również mechanizmów reakcji z zakresu chemii organicznej [17], oraz tematy związane z katalizą [18, 19] i kinetyką [20], a także równowagą chemiczną [21]. Do wspomagania nauczania wymienionych tematów przygotowano w ostatnim czasie szereg pomocy dydaktycznych, a wśród nich pakiet *Mechanizmy reakcji chemicznych*, w skład którego wchodzi kilkadziesiąt modułów zawierających animacje ukazujące przebieg mechanizmu reakcji, filmy ukazujące wykonanie w warunkach laboratoryjnych eksperymentu adekwatnego do zilustrowanego mechanizmem reakcji, dynamiczne modele związków chemicznych oraz informacje na temat zasad bezpieczeństwa w laboratorium chemicznym [22].

W procesie poznawania podstaw chemii, zwłaszcza gdy celem ma być zdobycie przez uczniów umiejętności stosowania nowej wiedzy, jest konieczne, aby w rozumowaniu potrafili wykorzystać odpowiednie teorie chemiczne, zwłaszcza teorię atomistyczną [23–25]. Niestety, wyniki wielu badań wyraźnie wskazują, że większość uczniów nie potrafi korzystać z poznanych praw i reguł [26]. Spostrzeżenia te dały asumpt do podjęcia badań mających na celu ustalenie charakteru i przyczyn trudności występujących podczas poznawania przez uczniów teorii atomistycznej oraz warunków, jakie muszą być spełnione, aby mogli ją zrozumieć w stopniu pozwalającym na zastosowanie w dalszym procesie uczenia się chemii [27]. Poszukiwania skoncentrowały się na przebiegu procesu uczenia się teorii atomistycznej. Uzyskane wyniki wykorzystano do opracowania założeń podręcznika do nauczania chemii w szkole podstawowej, a po reformie edukacji – w gimnazjum [28]. Praktyczne wskazówki odnośnie działań nauczyciela mających spowodować, aby teoria atomistyczna w procesie nauczania chemii spełniła założoną dla niej rolę opisano w powiązanej z podręcznikiem książce dla nauczyciela. Zestaw ten jest sukcesywnie uzupełniany o środki dydaktyczne (folio i fazogramy, symulacje i animacje na płycie CD-ROM), uwzględniające wnioski z badań nad nauczaniem teorii atomistycznej [29].

1.2. NOWE ŚRODKI I METODY WSPOMAGAJĄCE KSZTAŁCENIE CHEMICZNE

Podążając za zmianami cywilizacyjnymi, za stale rosnącymi wymaganiami tworzącego się społeczeństwa informacyjnego, opracowano założenia merytoryczne i metodyczne nowych środków dydaktycznych (filmów, animacji, symulacji), mających na celu dostosowanie metod pracy z uczniem do jego oczekiwań i predyspozycji, a tym samym do poprawienia skuteczności działań edukacyjnych. Większość współczesnych dydaktyków dostrzega potrzebę odejścia od encyklopedyzmu i wykorzystania potencjału tkwiącego w każdym uczniu/studentcie, czyli zasobu jego intelektu, emocji, myśli, uczuć, wyobraźni oraz zmysłów. W tym kontekście mieści się poszukiwanie efektywnych i efektownych metod nauczania, m.in. poprzez wizualizację zagadnień dydaktycznych. Szczególnie użyteczna okazuje się technika komputerowa oferująca liczne możliwości obrazowania zagadnień z zakresu chemii na wszystkich poziomach edukacyjnych, wspomagając jej nauczanie za pośrednictwem nowoczesnych środków multimedialnych. Ich efektywność przebadano w kontekście indywidualizacji kształcenia, skrócenia czasu uczenia się w wyniku jego optymalnego wykorzystania, zwiększenia liczby poprawnie rozwiązywanych problemów merytorycznych, rozwijania aktywności poznawczej, doskonalenia umiejętności [30, 31]. Przeprowadzone badania dowodzą, że trafnie dobrana wizualizacja treści nauczania ułatwia dotarcie do rzeczywistych, wewnętrznych i subiektywnych emocji, doznań i wyobrażeń i w konsekwencji przyczynia się do lepszego poznania i zrozumienia przekazywanych treści [32].

Podstawowym narzędziem badawczym chemika jest z pewnością eksperyment – doświadczenie, próba, dowód [33]. Nauczanie chemii bez udziału eksperymentu staje się procesem nieefektywnym, bo od uczącego się wymagamy wiary w prawdziwość poglądów głoszonych przez autora podręcznika czy wykładowcę. Stał się więc eksperyment nie tylko narzędziem badawczym, ale również narzędziem dydaktycznym i jako takie został objęty wnikliwą oceną dydaktyków, spod pióra których wyszło wiele zbiorów opisujących eksperymenty, ale także pozycji wskazujących jak z eksperymentu korzystać w sposób efektywny [34]. Uczący się poznają funkcjonalność doświadczenia laboratoryjnego, kształcą swe umiejętności w operowaniu sprzętem laboratoryjnym, nabywają umiejętności praktyczne. Eksperyment sprzyja więc gruntownemu poznaniu zjawisk i praw chemicznych przez uczących się, aktywizuje ich myślowo, uczy jak samodzielnie na drodze doświadczalnej otrzymywać odpowiedzi na postawione pytania [35, 36]. Eksperyment chemiczny może jednak stanowić źródło zagrożeń, dlatego też wszystkie doświadczenia, które mają być przeprowadzone podczas zajęć, muszą zostać uprzednio sprawdzone przez nauczyciela. Warunkiem pozwalającym na samodzielne wykonywanie doświadczeń przez uczących się jest ich odpowiednie przygotowanie. Muszą oni posiadać wymagany zakres wiedzy teoretycznej, w tym również wiedzy z zakresu BHP, oraz opanować technikę pracy laboratoryjnej w zakresie pozwalającym na bezpieczne wykonywanie ćwiczeń [37]. Rozwiązywanie problemów opisanych w najnowszych podręcznikach (np. *Ciekawa Chemia* [38]) zachęca uczniów do formułowania pomysłów, które

mogą zostać zweryfikowane za pomocą określonego eksperymentu. Prowadzone badania wykazują, że w tak pomyślanym problemowym nauczaniu oznacza to ukierunkowanie procesu kształcenia na aktywne współdziałanie uczących się w stawianiu i rozwiązywaniu zadań i problemów [39].

Udowodniono, że zawarte w podręcznikach multimedialnych możliwości symulowania przebiegu doświadczeń chemicznych oraz działania aparatury i urządzeń przemysłowych pozwalają uczącym się na bezpieczne zapoznanie z nimi, a także na pokazanie konsekwencji nieprzemyślanego i błędnego działania, bez narażania na niebezpieczeństwo i straty finansowe [40]. Komputery pomagają uczącym się chemii również w symulacji prowadzenia badań, eksperymentowania na modelach i zbiorach danych liczbowych, pozwalając wyrobić właściwe nawyki związane z prowadzeniem badań i opracowywaniem ich wyników (kodowanie danych empirycznych, porządkowanie, sporządzanie zbiorów danych, wyznaczanie charakterystyk, dokonywanie obliczeń, sporządzanie wykresów, itp.) [41].

Przygotowanie takie pomaga w spełnieniu dyrektyw, które wraz z wejściem Polski do Unii Europejskiej zaczęły obowiązywać w naszym kraju, w tym także, odnoszące się do zasad BHP w laboratoriach i klasach szkolnych. Nauczyciele musieli wprowadzić znaczne zmiany, zarówno w samych pracowniach chemicznych, jak i w sposobie nauczania, m.in. poprzez konieczność zapoznawania uczniów z kartami charakterystyk substancji niebezpiecznych, a także rezygnacji z doświadczeń, podczas których korzysta się z odczynników chemicznych uznanych jako stanowiące zagrożenie dla uczniów. Wychodząc naprzeciw nowym potrzebom, w ramach projektu CHLASTS, przeprowadzono badania dotyczące kształcenia opartego na eksperymencie chemicznym (m.in. porównano wyposażenia pracowni w wybranych krajach Europy oraz metody wprowadzania zagadnień BHP na lekcjach chemii) [42]. Tematyka ta pojawiła się też w wielu publikacjach pracowników Zakładów Dydaktyk Chemii, dostarczając w formie drukowanej [43, 44] i multimedialnej [45–47] zarówno propozycji postępowania w laboratorium szkolnym, jak i propozycji bezpiecznych doświadczeń.

Ciekawym urozmaicheniem eksperymentu chemicznego jest jego komputerowe wspomaganie, które otwiera nowe możliwości, m.in. dla szkolnych prac laboratoryjnych [48]. Wykonywanie doświadczeń z wykorzystaniem instrukcji przedstawionej przez program komputerowy, a następnie wprowadzanie wyników wykonanych badań do struktury programu multimedialnego znacznie poszerza atrakcyjność eksperymentu oraz skuteczność nauczania, zwłaszcza przedmiotów doświadczalnych [49–51]. Dobrze, jeśli eksperyment komputerowy i eksperyment wykonywany realnie można połączyć w całość. Takie podejście niewątpliwie zwiększa atrakcyjność nauczania, istnieje jednak obawa, że laboratorium w formie wideo może prowadzić do eliminacji udziału niektórych zmysłów obserwacji i zadziwienia światem procesów chemicznych. Obaw tych nie potwierdzają badania prowadzone z pomocą podręcznika *Ciekawa Chemia*, które dowodzą, iż odpowiednia obudowa multimedialna materiałów drukowanych stanowić może podstawę obserwacji, dzięki której uczący się bezpiecznie ustalają stan rzeczy lub zjawisko w sposób bezpośredni [52].

Podręczniki multimedialne, dzięki wsparciu wieloma środkami przekazu, ułatwiają tworzenie sytuacji wymagających podejmowania decyzji i wykonywania określonych czynności badawczych, w tym zapewniających możliwość ingerencji w modelowane procesy. O podręcznikach tych mówi się, że „stymulują przez symulację”. Podczas pracy z nimi następuje identyfikacja osoby uczącej się z symulowaną sytuacją, a to prowadzi do wytworzenia w procesie kształcenia zdolności do samodzielnego myślenia i rozwiązywania problemów. Ponadto symulacje pozwalają na stawianie i weryfikowanie kolejnych hipotez, a to sprzyja kształtowaniu twórczej aktywności podczas rozwiązywania określonych zadań. Wyniki badań potwierdzają, że wykorzystanie możliwości podręczników i programów multimedialnych wprowadza nową jakość do procesu kształcenia chemicznego [53].

Nowoczesne środki dydaktyczne z powodzeniem spełniają swoją rolę w kształceniu chemicznym uczniów ze specyficznymi trudnościami w uczeniu się, którzy mimo dużego wysiłku włożonego w uczenie się, nie osiągają zadowalających efektów nauczania [54]. Przyczyny niepowodzeń mogą być różne [55]. Jest grupa uczniów, którzy pomimo dobrej sprawności intelektualnej i inteligencji powyżej przeciętnej, przejawiają trudności w czytaniu i pisaniu i w rezultacie mają problemy w opanowaniu podstawowych wiadomości i umiejętności z różnych przedmiotów. Trudności w uczeniu się, wynikające z zaburzeń w sferze percepcyjno-motorycznej są nazywane dysleksją rozwojową [56]. Poznanie przyczyn trudności uczniów dyslektycznych jest niezbędnym warunkiem do zdiagnozowania ich problemów występujących w procesie nauczania-uczenia się chemii i zastosowania adekwatnych metod kształcenia [57, 58]. Prowadzone badania wykazały, że zmiany wywołane wprowadzeniem multimedialnych gier edukacyjnych na każdym poziomie procesu nauczania-uczenia się i dla różnych intelektualnie grup uczniów, nie tylko objawiają się wzrostem efektywności kształcenia mierzonej ilością i szybkością uczenia się, ale przede wszystkim zmieniają jakość tego procesu. Gry pomagają kształtować wiele cech potrzebnych człowiekowi w życiu codziennym: uczą cierpliwości, rozwijają wyobraźnię, pogłębiają wiedzę i sprawność podejmowania decyzji [59].

Mając na uwadze różnego rodzaju trudności, jakie przypisuje się nauczaniu elektronicznemu, zwrócono uwagę na możliwość łączenia technik kształcenia zdalnego (ang. *distance learning*, *distance education*) i tradycyjnego, czyli na tzw. nauczanie mieszane (ang. *blended learning*). Proponowana koncepcja zakłada etapowe wprowadzanie elementów nauczania elektronicznego oraz nauczania zdalnego do procesu kształcenia chemicznego, poprzez integrację opracowanych rozwiązań technicznych, takich jak moduły symulacyjne, internetowe, instrukcje interaktywne, internetowe programy hipermedialne, ćwiczeniowe, multimedialne oraz interaktywne bazy danych. Efekty zastosowania mieszanego trybu organizacji procesu nauczania w zakresie technologii informacyjnej i grafiki komputerowej w uczelni wyższej są obiecujące, a zwiększenie poziomu indywidualizacji procesu nauczania-uczenia się pozwala oczekiwać podniesienia jego efektywności [60, 61].

Wbrew badaniom wykazującym, że coraz większa liczba nauczycieli chce brać udział w szkoleniach *on-line*, coraz częściej dostrzega się w zdalnej formie kształcenia szereg niedoskonałości [62]. Brak kontaktu z prowadzącym, brak czasu na przygotowanie się do lekcji, brak dostępu do Internetu, brak stałego łącza, to przyczyny ograniczenia metod nauczania do tradycyjnych lekcji. Tablica interaktywna (narzędzie coraz powszechniej wchodzące do polskich szkół), jak dowodzą przeprowadzone badania, jest nowością techniczną, mogącą wyznaczyć nowe cele i metody przydatne w kształceniu zdalnym oraz przyczyniającą się do zmian w metodyce nauczania w szkołach [63]. Korzystanie z tablicy interaktywnej ułatwia prowadzenie zajęć frontem do uczących się oraz interaktywną prezentację multimedialną usytuowaną na jednym (tablicy interaktywnej) ekranie, co ułatwia łączenie działań nauczyciela i uczniów oraz efektywne uczenie się poprzez rozwijanie zdolności i umiejętności, takich jak refleksyjne obserwacje, tworzenie hipotez, aktywne prowadzenie eksperymentów. Szczególnie interesujący, z punktu widzenia nauczania zdalnego, jest jeden z trybów pracy tablicy interaktywnej, czyli telekonferencja [64].

1.3. SPRAWDZANIE OSIĄGNIĘĆ SZKOLNYCH UCZNIÓW

Kolejny obszar prowadzonych badań obejmuje wykorzystanie zadań testowych, rachunkowych i problemowych do oceny jakości i skuteczności kształcenia chemicznego. Badania te zaowocowały szeregiem znakomych zbiorów przeznaczonych dla uczniów gimnazjów i szkół ponadgimnazjalnych [65–67]. Komputerowe programy nauczająco-monitorujące informują ucznia o każdym popełnionym błędzie, naprowadzają na prawidłową odpowiedź lub korygują błędne rozwiązanie. Równocześnie monitorują działania uczących się zmierzające do rozwiązania zadania, co pozwala nauczycielowi ustalić najslabsze ogniwa w rozumowaniu ucznia. Badania nad przebiegiem wykonywania operacji myślowych w czasie rozwiązywania zadań chemicznych dotyczą obserwacji uczniów mających kłopoty z przyswajaniem wiedzy chemicznej. W badaniach tych proces rozwiązywania problemu rozbija się na elementarne kroki, których wykonanie poddaje się następnie analizie.

Specjalną troską badawczą objęto zagadnienia związane z oceną i sprawdzaniem wiadomości, również z rolą zadania domowego w kształceniu chemicznym [68, 69]. Stwierdzono, że nauczyciel prowadzący lekcję chemii w formie tradycyjnego wykładu potrzebuje na ten cel 10–15 minut, przekazanie tych samych treści w formie wykładu z pokazem eksperymentu wymaga 15–20 minut, natomiast zastąpienie pokazu doświadczeniami uczniowskimi wydłuża czas lekcji do 30–35 minut [70]. Z podanego zestawienia wynika, że tylko dwa pierwsze sposoby pozostawiają nauczycielowi dostatecznie wiele czasu, aby mógł sprawdzić przygotowanie uczniów do zajęć, ocenić ich postępy i utrwalić nowy materiał. Dogodnym i w ostatnich latach powszechnie stosowanym rozwiązaniem dydaktycznym były testy, zawierające zadania otwarte i zamknięte [71]. Za ich pomocą trudno było jednak sprawdzić umiejętność posługiwania się sprzętem laboratoryjnym (pewne możliwości posia-

dały testy laboratoryjne, choć ich regularne stosowanie w warunkach szkolnych nastęrczało wiele trudności technicznych), ocenić precyzję wykonania pomiaru, umiejętność prowadzenia obserwacji, szybkość wyszukiwania danych z tablic czy poprawność oceny uzyskanego wyniku. Te i inne ograniczenia, wynikające z niedoskonałości dotychczasowych metod kontroli i oceny, mogą zostać zminimalizowane w systemie kształcenia multimedialnego, co związane jest z podejmowaniem przez programy multimedialne wielostronnego systemu kontroli wiadomości i umiejętności uczących się (również ich zdolności rozwiązywania problemów i wykonywania zadań praktycznych) [72]. Rzadko kiedy są to już tradycyjne testy, częściej – pytania testowe obudowane szeregiem dodatkowych wyjaśnień (np. przyczyn błędów popełnianych w udzielanych odpowiedziach) i uzupełnione możliwością korzystania z pomocy hipertekstowej. Dobrze zaprojektowany blok kontroli multimedialnej, bez względu na to, czy program ma strukturę encyklopedii, czy podręcznika multimedialnego, może zapewnić sprawdzenie takich umiejętności, jak budowanie modeli, pisanie równań reakcji, rozwiązywanie problemów, symulowanie na komputerze przebiegu wybranych procesów czy nawet werbalne formułowanie wniosków [73–75]. Niepodważalnym walorem stosowania komputerowego sprawdzania wiadomości i umiejętności jest i to, że programy tego typu umożliwiają prowadzenie analizy wyników kontroli z zastosowaniem wymaganych wzorów (obliczanie średniej arytmetycznej, wariancji testu, odchylenia standardowego, rzetelności testu, błędu standardowego) i graficzne przedstawienie uzyskanych w ten sposób rezultatów w postaci zestawień i wykresów [76, 77].

We współczesnym systemie kształcenia dużą rolę spełniają egzaminy zewnętrzne. Pozwalają one na obiektywne porównanie osiągnięć uczniów oraz dostarczają ważnych informacji na temat przebiegu procesu kształcenia. Wyniki przeprowadzanych od kilku lat egzaminów gimnazjalnych stanowią jeden z podstawowych czynników uwzględnianych podczas ubiegania się o przyjęcie do szkoły ponadgimnazjalnej, podobnie jak wyniki egzaminu maturalnego, przeprowadzanego zgodnie z nowymi zasadami, decydują o przyjęciu na studia wyższe. Dlatego dużym zainteresowaniem uczniów cieszą się zbiory zadań, pozwalające na dobre przygotowanie się do tych egzaminów. Wykorzystując bogate doświadczenie teoretyczne i praktyczne w zakresie teorii pomiaru dydaktycznego, opracowano takie zbiory zadań [78, 79] z odpowiednimi materiałami pomocniczymi dla nauczyciela [80].

1.4. REALIZACJA CELÓW WYCHOWAWCZYCH W NAUCZANIU CHEMII

Ważnym zagadnieniem, w ostatnim okresie dość zaniedbywanym, jest realizacja celów wychowawczych w nauczaniu chemii [81, 82]. Ten temat badawczy, podjęty kilka lat temu, koncentruje się wokół określenia czynników, które mogą wpływać na osiągnięcie wymienionych celów, przede wszystkim w powiązaniu z treścią podręczników oraz odpowiednimi działaniami nauczycieli [83]. Odnosi się to także do kształtowania podczas lekcji chemii właściwych postaw w stosunku do środo-

wiska naturalnego [84]. Włączenie do systemu kształcenia chemicznego programów multimedialnych sprzyja urzeczywistnieniu takich zadań wychowawczych współczesnego szkolnictwa, jak wdrażanie do systematycznej i aktywnej pracy z komputerem i programami komputerowymi o odmiennej strukturze i przeznaczeniu, a co za tym idzie kształtowanie otwartego stosunku do pojawiających się nowości technicznych i możliwości ich wykorzystania w pracy zawodowej (idea edukacji ustawicznej) [85]. Realizacja powyższych zadań uwrażliwia uczących się na różne formy działalności zespołowej, a jednocześnie sprzyja ćwiczeniu samodzielności uczenia się z wykorzystaniem mediów (praca w sieci komputerowej, tworzenie i korzystanie z baz danych). Jednym z istotniejszych celów wychowania z udziałem komputera jest nabywanie przez uczących się umiejętności posługiwania się nim przy rozwiązywaniu problemów (ich formułowaniu, precyzyjnym analizowaniu metod rozwiązania, określaniu koncepcji postępowania i odpowiednich algorytmów czynności oraz weryfikowaniu poprawności rozwiązań drogą eksperymentalną). *Kształtowanie osobowości ucznia, opanowanie przez niego wiedzy o świecie i sposobach postępowania staje się tym skuteczniejsze, im wszechstronniejsza, głębsza i silniejsza jest aktywizująca go sytuacja oraz im większa jest jego aktywność w uczeniu się, różnorodniejsze są jej formy i w im większym stopniu treść tej aktywności wiąże się z zasadniczym celem konkretnego działania* [86].

Zmiany systemu rekrutacji na studia wyższe (w październiku 2005 roku po raz pierwszy absolwenci zreformowanych szkół ponadgimnazjalnych, po zdaniu nowej matury, wstąpili w progi wyższych uczelni) [87] zdeterminowały potrzebę określenia czynników wpływających na zainteresowanie i motywację uczniów do uczenia się chemii oraz decydujących o wyborze chemii jako kierunku studiów [88], jak również skłoniły do analizy poziomu wiedzy i umiejętności nowych kandydatów na studia [89]. Uzyskane wyniki badań zamieszczano sukcesywnie w czasopismach *Chemia w szkole*, *Niedzialki*, *Horyzonty dydaktyki chemii* [90], oraz omawiano podczas konferencji metodycznych organizowanych m.in. przez Okręgową Komisję Egzaminacyjną oraz Sekcję Dydaktyczną Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

1.5. BADANIA PRZEBIEGU KSZTAŁCENIA NA POZIOMIE SZKOŁY WYŻSZEJ

Badania przebiegu kształcenia na poziomie szkoły wyższej skupiły się wokół problematyki trudności wynikających z niedostatecznego przygotowania do studiów [91], skutecznego przygotowania studentów do podjęcia pracy zawodowej zarówno w przemyśle chemicznym, jak i w szkolnictwie, pomiaru jakości kształcenia, skutecznej werbalnej i niewerbalnej komunikacji edukacyjnej, doskonalenia kompetencji komunikacyjnych nauczycieli i ich wpływu na podniesienie jakości kształcenia, wpływu środowiska komunikacji edukacyjnej na skuteczność procesu kształcenia, naturalnych i sztucznych języków przedmiotowych (w tym języka chemicznego) jako narzędzia komunikacji edukacyjnej, indywidualizacji kształcenia i rozpoznawania stylów uczenia się, zastosowania w pomiarze dydaktycznym procedur kom-

puterowego testowania adaptacyjnego i osiągnięć współczesnej teorii testu (ang. *Item Response Theory*, IRT), a w szczególności jej modeli probabilistycznych w analizie wyników testowania, konstruowania testów i realizacji procesu testowania. Badania te zaowocowały w ostatnich latach kilkoma znaczącymi publikacjami książkowymi [92, 93] oraz publikacjami w czasopiśmie polskich i zagranicznych [94–97]. Przeprowadzono analizę porównawczą kształcenia praktycznego na wydziałach chemicznych w Polsce, obejmującą dwa kierunki: chemia i ochrona środowiska. Wydano związany z tymi badaniami zbiór szczególnie wartościowych przykładów (laboratoria, zajęcia terenowe, praktyki itd.) [98]. Ponadto dokonano analizy rynku pracy dla chemików (absolwentów techników i studiów chemicznych) [99].

Prowadzone przez różne ośrodki uniwersyteckie badania nad kształtowaniem kompetencji nauczycielskich [100–103] dały asumpt do opracowania strategii takiego kształcenia [104–106]. Dużo uwagi poświęcono również problemom związanym z właściwym zorganizowaniem praktyk szkolnych mających podstawowe znaczenie dla przygotowania dobrego nauczyciela chemii [107–110] oraz stosowaniem aktywnych metod kształcenia nauczycieli [111, 112].

W zajęciach z metodyki nauczania chemii starano się uwzględniać wszystkie bieżące problemy, z którymi może zetknąć się w swojej pracy nauczyciel chemii, w tym odnoszące się do ściślejszego wiązania wiedzy poznawanej na lekcjach chemii z życiem codziennym [113]. Zainteresowania badawcze związane z kształceniem nauczycieli obejmują także bardzo aktualny problem odnoszący się do doskonalenia umiejętności zawodowych nauczycieli przyrody [114, 115].

Działania te zaowocowały zbiorem materiałów drukowanych i multimedialnych, w tym podręczników akademickich [116, 117]. Dla potrzeb rozwijania technik eksperymentowania przygotowano kilka skryptów [118, 119] i inne materiały drukowane [120, 121]. Przykładowo: skrypt *Eksperyment chemiczny w kształceniu fakultatywnym* zawiera opis eksperymentów należących do takich działów, jak: *Chemiczne reakcje barwne*, *Reakcje utleniania-redukcji*, *Efekty energetyczne różnych reakcji chemicznych*, *Reakcje chemiczne o znaczeniu analitycznym*, *Reakcje zobojętniania*, *Reakcje powstawania gazów*, *Chemia w naszym otoczeniu*, *Reakcje fotochemiczne i procesy fotograficzne*, *Reakcje strącania osadów*. Skrypt wyposażono również w opis zasad BHP oraz składowania i utylizacji odpadów laboratoryjnych [122].

Do zajęć z technologii informacyjnej przygotowano skrypty wspomagające wykorzystanie programów narzędziowych do działań dydaktycznych oraz pracę z dostępnym oprogramowaniem edukacyjnym [123]. Przykładowo: podczas zajęć komputerowych prowadzonych w Zakładzie Dydaktyki Chemii UAM w Poznaniu, mających na celu wdrożenie przyszłych nauczycieli do efektywnego wykorzystywania narzędzi komputerowych w procesie nauczania, oprócz programów uczących, w tym multimedialnych, prezentowane są techniki opracowywania informacji ze źródeł rozproszonych – internetowych baz katalogów i baz danych. Wspomniane działania obejmują m.in. projektowanie plansz, biuletynów i prezentacji dydaktycz-

nych. Realizacja takich zadań wymaga zastosowania różnych narzędzi komputerowych i uaktywnienia wielu umiejętności. Powiązanie z metodyczną stroną zadania uzyskuje się na etapie projektu tworzonego zgodnie z zasadami tej metody. Wykorzystanie specyficznych narzędzi komputerowych pozwala na utrzymanie uwagi studentów na stronie merytorycznej i metodycznej zadania, a działania techniczne i manualne przenosi do sfery objętej zasadami nauczania programowanego [124]. Decydujące znaczenie dla przygotowania nauczycieli chemii do efektywnego posługiwania się technikami komputerowymi ma ściśle powiązanie celów zajęć z aktualnymi osiągnięciami w zakresie wykorzystania tych technik w procesie kształcenia [125, 126].

Większość uniwersyteckich wydziałów chemii w Polsce prowadzi studia podyplomowe dla nauczycieli. Mają one charakter doksztalcający, często przygotowują do nauczania drugiego przedmiotu [127–129]. I tak prowadzone są studia w zakresie: *Chemia*, *Chemia z biologią*, [130]. Absolwent tych ostatnich będzie kompetentny w prowadzeniu podstawowych badań typowych dla nauk przyrodniczych, potrafi zhierarchizować wiedzę o przyrodzie w obszarze chemia, biologia, fizyka, geografia oraz posiada umiejętności laboratoryjne i warsztatowe. W obrębie bloku pedagogicznego będzie kompetentny w podstawowych kwestiach związanych z pedagogiką, socjologią edukacji, psychologią, również z techniką kierowania klasą szkolną, posiada umiejętność posługiwania się mediami i technologią informacyjną, konstruowania szkolnych programów nauczania oraz opanuje umiejętności posługiwania się językiem obcym, zgodnie z normami Unii Europejskiej, przypisanymi dla tego etapu kształcenia w szkołach polskich.

Rosnąca liczba absolwentów przyjmowanych na studia doktoranckie i nałożony na nich obowiązek prowadzenia zajęć dydaktycznych w liczbie 90 godzin rocznie wymaga starannego przygotowania młodych pracowników nauki w zakresie dydaktyki szkoły wyższej. Tego niełatwego zadania podejmuje się coraz większa liczba wydziałów chemicznych, między innymi na Uniwersytecie Jagiellońskim [131, 132] oraz Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu [133]. Zajęcia te dopracowały się już ustalonego programu, metodyki nauczania wykorzystującej m.in. mikro-nauczanie i materiałów drukowanych, co egzemplifikują liczne doniesienia w czasopiśmie krajowych [134–136] i zagranicznych [137, 138]. Również i w tym wypadku końcowym efektem prowadzonych badań było zastosowanie ich w praktyce.

2. PRAKTYCZNE ZASTOSOWANIA BADAŃ Z DYDAKTYKI CHEMII

2.1. WSPÓLPRACA ZE ŚRODOWISKIEM SZKOLNYM

Prowadzone przez polskich dydaktyków badania naukowe pozostają w ścisłej zależności z ich pracą dydaktyczną i popularyzatorską, która obejmuje m.in. prowadzenie zajęć dydaktycznych w zakresie dydaktyki chemii dla studentów na studiach dziennych, słuchaczy i nauczycieli chemii na studiach podyplomowych i kursach. Zadanie to jest szczególnie trudne w dobie reformy edukacji szkolnej [139], zgodnego z procesem bolońskim wymagającej zgodnie z założeniami procesu bolońskiego podziału 5-letnich studiów magisterskich na studia pierwszego i drugiego stopnia [140] oraz permanentnych zmian w standardach kształcenia nauczycieli. Włączenie w system kształcenia nauczycieli, zgodnie ze standardami obowiązującymi od roku 2002, nowych przedmiotów, jak: *technologia informacyjna*, *emisja głosu i bezpieczeństwo w pracowni szkolnej* wymagało przygotowania specjalistów z określonych dziedzin oraz przygotowania przez nich autorskich programów nauczania. Do programu zajęć dydaktycznych realizowanych przez większość Zakładów Dydaktyki Chemii w Polsce wpisano trwale: propagowanie powrotu doświadczeń chemicznych do szkół każdego typu [141–144]; integrowanie treści przyrodniczych [145–147]; kształtowanie świadomości ekologicznej [148–151]; wykorzystanie technologii informacyjnej w nauczaniu chemii [152, 153]. Przedmiotem badań objęto m.in. możliwości modyfikacji aktualnych programów nauczania chemii i przyrody, pod kątem możliwości wprowadzania problematyki współczesnej biochemii oraz chemii środowiska [154, 155]. Pracom programowym towarzyszą badania sondażowe prowadzone wśród nauczycieli i uczniów, pozwalające określić w jakim stopniu aprobowane są proponowane zmiany. Podstawowym założeniem przyjętym podczas opracowywania zmodyfikowanych programów jest odwołanie się do eksperymentu chemicznego i modeli oraz wykorzystanie technik multimedialnych [156].

Spotkania dydaktyków w ramach różnego rodzaju programów, konferencji i kursów mają na celu doskonalenie umiejętności badawczych tej grupy zawodowej poprzez bezpośrednią wymianę doświadczeń, wspólne przygotowywanie materiałów dydaktycznych oraz zajęcia poświęcone analizie aktualnych osiągnięć dydaktyk szczegółowych. Efektem tych działań są m.in. analizy przeglądowe dotyczące edukacji chemicznej w Polsce i Europie [157–161]. Niezależnie od wypracowanych w ten sposób rozwiązań, wdrożenie na studiach pierwszego stopnia obowiązku kształcenia dwuprzedmiotowego, przygotowującego przyszłych nauczycieli do nauczania chemii i drugiego przedmiotu [162–164], okazało się szczególnie trudne. Zachodzące zmiany przyspieszyło otrzymanie przez niektóre ośrodki uniwersyteckie grantów ministerialnych [165]. Uruchomienie na Wydziale Chemii UAM studiów *Chemia i Przyroda* oraz *Chemia i Informatyka* zaowocowało przygotowaniem nie tylko materiałów drukowanych w postaci obszernych skryptów [166, 167], ale również zbiorem materiałów audiowizualnych [168, 169]. Zamieszczono w nich

opisy eksperymentów chemicznych dobrze wpasowujących się w system kształcenia zintegrowanego, a zarazem bezpiecznych do wykonania w warunkach klasy szkolnej. Równolegle wprowadzano do programów szkolnych na wszystkich poziomach kształcenia zagadnienia interdyscyplinarne, oparte między innymi na wynikach badań na temat świadomości ekologicznej uczniów [170, 171].

2.2. PODRĘCZNIKI DO NAUCZANIA CHEMII

Wraz z reformą systemu edukacji, jaka miała miejsce w Polsce w roku 1999, na rynku wydawniczym pojawiła się znaczna liczba podręczników szkolnych uwzględniających nową podstawę programową kształcenia chemicznego. Z uwagi na wysoki stopień ogólności charakteryzujący nowe przepisy, podręczniki te różniły się znacznie proponowanym zakresem treści, sposobem ich objaśniania i stosowanymi środkami dydaktycznymi, co z jednej strony tworzyło szeroką ofertę dla nauczycieli i uczniów, a z drugiej budziło ich obawy co do poprawności dokonanego często na całe lata wyboru. Kilka proponowanych przez wydawnictwa cykli dla szkół podstawowych, gimnazjów i szkół ponadgimnazjalnych zostało przygotowanych przez pracowników Zakładów Dydaktyk Chemii w oparciu o autorskie programy nauczania [172] i znajomość najnowszych rozwiązań merytorycznych i metodologicznych, których stosowanie winno podnieść efektywność nauczania chemii i zainteresowanie przedmiotem [173–175]. Podręczniki te wyposażono w zeszyty dla ucznia, poradniki dla nauczyciela [176], zbiory zadań wraz z objaśnieniami i wskazówkami metodycznymi [177], scenariusze lekcji [178–180], materiały uzupełniające [181] i doksztalcające nauczycieli [182–184] oraz zestawy środków dydaktycznych (fazogramy, kasety magnetowidowe i programy komputerowe [185] oraz multimedialne [186, 187]).

Trudny wybór podręcznika i odpowiednich materiałów drukowanych pozostawiono nauczycielowi. przy wsparciu opinii wydawanych przez odpowiednią komisję PAU, dostarczając mu jednak informacji wynikających z analizy efektów nauczania. W związku z powyższym rozpoczęto analizę podręczników oraz poradników dla nauczycieli. Jeden z badanych aspektów dotyczył znaczenia, jakie ich autorzy podręczników przypisują metodzie eksperymentalnej, a w szczególności ilości i rodzajowi proponowanych do wykonania w klasie szkolnej doświadczeń chemicznych, a także zakresowi i sposobom wprowadzania zagadnień BHP [188]. Rozpoczęto także badania opinii czytelników, tj. w pierwszym etapie nauczycieli [189], a następnie uczniów. Efektem prowadzonych badań było sformułowanie kryteriów wyboru podręczników do nauczania chemii przez nauczycieli. Za najważniejsze uznano poprawność merytoryczną i językową, atrakcyjność graficzną i medialną, skuteczność kontroli i samokontroli [190, 191]. Warto podkreślić, że podręczniki chemii, obecne na polskim rynku wydawniczym, w niczym nie odbiegają, a niejednokrotnie przewyższają oferowane w innych krajach i choć problem związany z analizą porównawczą podręczników jest trudny (z uwagi na odmienny czas wejścia chemii w cykl

kształcenia oraz odmienną organizację systemu kształcenia), możemy śmiało uważać się za liderów w tym zakresie.

Nowe trendy pojawiające się w kształceniu chemicznym zarówno na poziomie merytorycznym i metodycznym, jak i technicznym dały asumpt do przygotowania kolejnych podręczników szkolnych obudowanych medialnie [192]. Należą do nich m.in. opisane dalej *Chemia i my* [193], *Chemia w gimnazjum* [194], *Ciekawa Chemia* [195], jak również pakiety podręczników chemii do liceum, szkół ogólnokształcących, profilowanych i technikum, przygotowane dla poziomu podstawowego i rozszerzonego [196]. Treści podręczników są bogato ilustrowane, zwłaszcza w zakresie prezentacji przebiegu eksperymentów chemicznych. Łącznikiem między obrazem medialnym a słowem drukowanym bywa coraz częściej zamieszczana w tekście ikona odsyłająca do odpowiednich elementów przygotowanej płyty CD-ROM lub do treści i zadań usytuowanych w portalach edukacyjnych danego wydawnictwa. I tak, np. na płycie dołączonej do podręcznika *Ciekawa chemia*, uczący się znajdzie ilustracje, animacje procesów i zjawisk, dynamiczne i trójwymiarowe modele, ćwiczenia i zadania, a także wiele ciekawych gier edukacyjnych, które wykorzystując skłonności młodzieży do tego sposobu pracy z komputerem, pomagają uczyć się przez zabawę. W pakiecie, obok komputerowych gier przygodowych i strategicznych, zamieszczono gry symulacyjne o charakterze eksperymentalnym. Możliwość koncentracji na wykonywanych zadaniach zachęca uczniów do lepszego i dokładniejszego opanowania wymaganych umiejętności, co w dalszej perspektywie służy bezpiecznemu wykonaniu sprawdzonych czynności laboratoryjnych w rzeczywistej pracowni chemicznej.

3. WSPÓŁPRACA MIĘDZYNARODOWA W ZAKRESIE DYDAKTYKI CHEMII

Rozwój każdej dziedziny wiedzy uzależniony jest od możliwości konfrontowania uzyskiwanych efektów w kontekście międzynarodowym. Odnosi się to również do dydaktyki chemii. Ograniczenia, które występowały w naszej części Europy przed zmianami na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku, wpływały również na możliwości i charakter kontaktów międzynarodowych, które poza nielicznymi wyjątkami, obejmowały wówczas kraje „bloku komunistycznego”. Nie oznacza to oczywiście, że nie przynosiły konkretnych korzyści. Rezultatem ósmego, i ostatniego z cyklu, *Symposium Problemów Dydaktyki Chemii Krajów Socjalistycznych*, które odbyło się w 1983 roku we Wrocławiu, było opublikowanie materiałów zawierających interesujące i wartościowe dane ilustrujące sytuację szkolnictwa i poziom badań naukowych w Bułgarii, Czechosłowacji, Niemieckiej Republice Demokratycznej, Związku Radzieckim, w Polsce i na Węgrzech [197]. Nawiazane wówczas kontakty miały duże znaczenie dla rozwoju naukowego osób zajmujących się dydaktyką chemii w Polsce.

3.1. UDZIAŁ POLSKICH DYDAKTYKÓW CHEMII W KONFERENCJACH MIĘDZYNARODOWYCH I ICH ORGANIZACJA W POLSCE

Zmiany następujące w Polsce na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia, miały również wpływ na rozwój dydaktyki chemii, dzięki poszerzeniu się możliwości współpracy międzynarodowej. Dużo łatwiejszy stał się udział praktycznie we wszystkich konferencjach organizowanych na całym świecie. Wynikało to nie tylko ze zniesienia ograniczeń formalnych związanych z wyjazdami zagranicznymi po 1989 roku, lecz również z relatywnego zmniejszenia się związanych z tym kosztów. Spośród konferencji międzynarodowych dużym zainteresowaniem wśród dydaktyków chemii cieszą się organizowane od kilkunastu lat Europejskie Konferencje Badań z Dydaktyki Chemii (ang. *European Conference on Research in Chemical Education*, ECRICE). Tematyka ostatniej z tego cyklu, VIII Konferencji, która odbyła się we wrześniu 2006 roku w Budapeszcie, bezpośrednio po I Europejskim Kongresie Chemicznym, obejmowała szeroki wachlarz zagadnień, poczynając od zastosowania w nauczaniu chemii doświadczeń i technologii informacyjnej, poprzez wprowadzanie do nauczania chemii zagadnień dotyczących nanotechnologii i ochrony środowiska, skończywszy na problemach, jakie Deklaracja Bolońska stwarza w odniesieniu do kształcenia nauczycieli chemii [198]. Wśród 135 uczestników tej Konferencji znalazło się 7 dydaktyków chemii z Polski. Prezentowane przez nich wyniki badań wzbudziły duże zainteresowanie. Konferencją poświęconą nauczaniu chemii na poziomie uniwersyteckim jest organizowane corocznie przez RSC, *Variety in Chemistry Education*. Od roku 2002 biorą w niej udział także naukowcy i dydaktycy z Polski, w tym doktoranci Wydziału Chemii UJ prezentujący nowatorskie rozwiązania stosowane na zajęciach ze studentami studiów licencjackich i magisterskich. W roku 2005 UJ zaproponował poszerzenie konferencji o inne kraje kontynentu i na Wydziale Chemii UJ zorganizowano tzw. *European Variety in Chemistry Education* [199].

Problemom edukacji chemicznej na wszystkich poziomach nauczania poświęcone są międzynarodowe konferencje, zainicjowane przez Międzynarodową Unię Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC). Jedną z pierwszych takich konferencji odbyła się w 1973 roku we Wrocławiu. W kolejnych zaznaczali swój udział uczestnicy z Polski, czego przykładem może być 19 Międzynarodowa Konferencja Edukacji Chemicznej (ang. *International Conference on Chemical Education*, ICCE), która odbyła się w 2006 roku w Seulu (Korea). W konferencji tej, obok takich znanych dydaktyków chemii, jak Shakhashiri B.Z. (*Enlightenment, the responsibilities of the enlightened, and exhortations for good teaching*), Atkins P. (*The challenge of education*), Obedndrauf V. (*Conditions for improving context-based chemistry education*), uczestniczyli naukowcy z Zakładu Dydaktyki Chemii UAM w Poznaniu, prezentując m.in. nowoczesne metody wizualizacji treści chemicznych na różnych poziomach edukacyjnych [200–202]. Polscy dydaktycy biorą także aktywny udział w konferencjach międzynarodowych poświęconych komputeryzacji i kształceniu na odległość [203, 204]. Długą tradycję ma również udział uczestników z Polski

w konferencjach dydaktyki chemii, organizowanych co roku na przemian w Czechach i na Słowacji. Regularnie kilka, a niejednokrotnie kilkanaście osób, prezentuje tam swój dorobek związany z badaniami w zakresie dydaktyki chemii.

Poza konferencjami naukowo-dydaktycznymi poświęconymi wyłącznie problemom nauczania chemii, reprezentanci naszego środowiska uczestniczą także w spotkaniach, których tematyka obejmuje nauczanie wszystkich przedmiotów przyrodniczych. Od kilkudziesięciu lat odbywają się sympozja organizowane przez Międzynarodową Organizację Edukacji Przyrodniczej i Technicznej (ang. *International Organization for Science and Technology Education*, IOSTE). Liczne grono uczestników z wielu krajów świata ma tam okazję poznać wyniki najnowszych badań oraz wymienić się doświadczeniami praktycznymi w zakresie nauczania przedmiotów przyrodniczych. Poczynając od 8 Sympozjum, które odbyło się w 1996 roku w Edmonton (Kanada), oprócz dydaktyków innych przedmiotów przyrodniczych z Polski, biorą w nich czynny udział także dydaktycy chemii. Organizacja ta ma swoje oddziały regionalne, które koncentrują swoją działalność na problemach specyficznych dla edukacji przyrodniczej i technicznej grupy państw z danego regionu świata. Od ponad dziesięciu lat aktywność swoją rozwija oddział dla krajów Europy Centralnej i Wschodniej, o czym świadczy m.in. kolejne już, szóste sympozjum regionalne, organizowane w czerwcu 2007 roku przez Uniwersytet w Siałui (Litwa). W dotychczasowych sympozjach polscy dydaktycy chemii wyraźnie zaznaczali swoją obecność, zarówno poprzez prezentowany dorobek, jak i włączając się w ich organizację.

Powyższe przykłady to jedynie wybrane, ważniejsze międzynarodowe konferencje, w których brali udział dydaktycy chemii. Podanie pełnego wykazu nie jest oczywiście możliwe, ani celowe, natomiast o pozycji polskiej dydaktyki chemii na arenie międzynarodowej może świadczyć fakt, że w pracach komitetów naukowych większości z wymienionych wyżej konferencji brali udział przedstawiciele z Polski. Inną istotną informacją, świadczącą o zaangażowaniu na tym polu, jest poniższy wykaz konferencji międzynarodowych, które w okresie ostatnich kilkunastu lat zostały zorganizowane w Polsce:

- III European Conference on Research in Chemical Education „*Research in Chemical Education and its Influence on Teaching Chemistry at School*”, UMCS, Lublin 1995
- II IOSTE Regional Symposium of East and Central European Countries „*Science and Technology Education for Social and Economical Development*”, UMCS, Lublin 1997
- „*Education of Science Teachers*”, UMCS, Lublin 1998
- XI Symposium of International Organization for Science and Technology Education „*Science and Technology Education for a Diverse World – dilemmas, needs and partnerships*”, UMCS, Lublin 2004
- *European Variety in Chemistry Education*, UJ, Kraków 2005
- International Conference „*Research in Didactics of Chemistry*”, AP, Kraków 2006

- IX–XIII Szkoła Problemów Dydaktyki Chemii, Sekcja Dydaktyczna PTCh, Sobieszewo 1997, Kiekrz k/Poznania 1997 i 1999 oraz Sucha Beskidzka 2004 i 2006. Pierwsze Szkoły nie miały charakteru międzynarodowego, jednak liczba uczestników z ośrodków zagranicznych systematycznie rosła, a wykładowcami były takie osobistości, jak Peter Atkins i Tadeusz Maliński.

Kontynuując zapoczątkowaną przez *European Variety in Chemistry Education* tradycję spotkań kadry dydaktycznej wydziałów chemicznych, w czerwcu 2007 odbyło się w Krakowie mikrosymposium PTChem pod nazwą „ICT w dydaktyce chemii”. Uczestnicy zaprezentowali nie tylko stosowane przez nich w kształceniu studentów chemii nowoczesne środki dydaktyczne (programy komputerowe wspomagające nauczanie i sprawdzanie wiedzy, tablicę interaktywną itd.), zasady *e-learningu*, efektywność *blended learningu*, ale i zarządzanie kursami oparte na systemach Modle, czy Aria.

3.2. MIEJSCE POLSKIEJ DYDAKTYKI CHEMII W BADANIACH MIĘDZYNARODOWYCH

Istotą postępu w każdej dziedzinie badań jest nie tylko szeroka wymiana informacji, lecz również możliwość bezpośredniej współpracy pomiędzy naukowcami z różnych krajów. Obecnie, w zmienionej sytuacji społeczno-politycznej, wiele kontaktów wywodzących się z poprzedniego okresu jest dalej kontynuowanych, lecz równocześnie stworzone zostały warunki do znacznego ich rozszerzenia. Dla przykładu Zakłady Dydaktyki Chemii współpracują obecnie z Uniwersytetem Lwowskim imienia Iwana Franka na Ukrainie, z University of Jyväskylä w Finlandii; Larttic-Cdiec, University de Nice Sophia Antipolis we Francji; Tokio University of Science w Japonii, University of Reading, Uniwersytet Hradec Kralove, Nottingham Trent University, European Fresenius Fachhochschule Idestein, oraz Instytutem Edukacji Przyrodniczej w Kilonii i Uniwersytetem Karola w Pradze. Coraz częściej uczestniczą oni również w międzynarodowych projektach badawczych. Jednym z nich jest „*The Relevance of Science Education – ROSE*”, koordynowany przez Uniwersytet w Oslo (<http://www.ils.uio.no/english/rose/>). Celem badań realizowanych w ramach tego projektu jest zebranie i przeanalizowanie informacji o tym, co uczniowie w różnych częściach świata myślą o poznawanej w szkole wiedzy z zakresu przedmiotów przyrodniczych, jej znaczeniu w codziennym życiu oraz o czynnikach wpływających na ich motywację do poznawania tej wiedzy. Uczestniczy w nich ponad 40 krajów z całego świata. W Polsce badania ankietowe przeprowadzono w 2003 r., a ich wyniki są sukcesywnie publikowane [205].

Akces Polski do UE otworzył również drogę do korzystania ze środków przeznaczonych na różnego rodzaju projekty związane z nauczaniem przedmiotów przyrodniczych, w tym oczywiście chemii. W latach 1997–2000 realizowany był projekt TEMPUS, „*Science Teachers Education Project*”, koordynowany przez Uniwersy-

tet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Jego efektem było opracowanie programów i utworzenie nowych studiów kształcących nauczycieli dwu przedmiotów przyrodniczych w kilku uczelniach polskich, a także wydanie podręcznika akademickiego „Lubię chemię. Podstawy chemii w ćwiczeniach laboratoryjnych” [206] oraz interesujących zbiorów zadań i doświadczeń. Coraz częściej dydaktycy chemii biorą udział w projektach finansowanych z funduszy programu Socrates. Efektem jednego z pierwszych tego typu projektów realizowanych w Polsce był zorganizowany w 2000 roku kurs dla nauczycieli chemii z krajów europejskich. Jego uczestnicy mogli doskonalić swoje umiejętności zawodowe, zapoznając się z aktualnymi osiągnięciami dydaktyki chemii w trakcie zajęć prowadzonych w języku angielskim przez znanych europejskich specjalistów w zakresie dydaktyki chemii: dr Onno de Jonga z Holandii oraz dr Michaela Gagana, Kena Gadda i Johna Oversby z Wielkiej Brytanii [207]. Kolejny projekt z pakietu Leonardo da Vinci „CHLASTS” (ang. *Chemistry Laboratory Safety Training System*), mający na celu zebranie przykładów dobrej praktyki oraz opracowanie materiałów szkoleniowych dla nauczycieli, wykładowców, laborantów, władz oświatowych itd. poświęcony bezpieczeństwu w pracowniach chemicznych (filmy instruktażowe, poradniki, nowe piktogramy, oznakowanie odpadów chemicznych, zbiory przepisów prawnych i procedur, prezentacje multimedialne, wielojęzyczny słownik pojęć związanych z tematem itd.) był koordynowany przez Uniwersytet Jagielloński [208]. Obecnie uniwersytet ten bierze udział w kolejnym projekcie w ramach programu Socrates Comenius pod nazwą „*Chemistry and Industry for Teachers in European Schools*” – CITIES. Celem projektu jest opracowanie modułowego kursu dla nauczycieli ułatwiającego im wykorzystanie wiedzy o osiągnięciach przemysłu chemicznego i pokrewnych w podnoszeniu efektywności kształcenia chemicznego w szkołach średnich.

Postępujący stale rozwój badań w zakresie dydaktyki przedmiotów przyrodniczych wymagał stworzenia organizacji, które zapewniłyby możliwość lepszej współpracy w tym zakresie oraz dbałyby o właściwy poziom tych badań. W Europie taką organizacją jest istniejące od 1995 roku Europejskie Stowarzyszenie Badań z Dydaktyk Przedmiotów Przyrodniczych (ang. *European Science Education Research Association*, ESERA). Spośród siedmiu aktualnych członków tego stowarzyszenia z Polski, dwie osoby to dydaktycy chemii. Co dwa lata organizuje ono konferencje naukowe cieszące się bardzo dużym zainteresowaniem i uznaniem w środowisku dydaktyków przedmiotów przyrodniczych, nie tylko w Europie. Podczas pierwszej konferencji, która odbyła się w 1997 roku w Rzymie, wykłady plenarne poświęcone były przedstawieniu stanu badań w dydaktykach przedmiotów przyrodniczych. Na temat dorobku badawczego dydaktyki chemii wykład taki przygotował przedstawiciel naszego środowiska [209].

Bardzo dobre warunki do rozwijania współpracy międzynarodowej stwarza udział naszych przedstawicieli w pracach *Division of Chemical Education* EuCheMS (<http://www.euchems.org/Divisions/DivCEd/index.asp>). W trakcie corocznych spotkań przedstawiane są raporty zawierające informacje o ważniejszych wydarzeniach

i działaniach odnoszących się do edukacji chemicznej w danym kraju. Współpraca w ramach *Division* zaowocowała między innymi zorganizowaniem w Polsce kilku międzynarodowych konferencji, a także ułatwiła realizację projektów TEMPUS oraz Socrates.

Istotną rolę w wymianie informacji w zakresie badań z dydaktyki i metodyki nauczania chemii pełnią czasopisma o obiegu międzynarodowym. Są wśród nich i takie jak *Journal of Chemical Education*, o ugruntowanej od prawie stu lat pozycji, i pisma stale powstające, co świadczy o wzrastającej liczbie prac o wysokim poziomie naukowym i dydaktycznym. Ukazujące się w nich prace polskich dydaktyków podejmują szeroki zakres tematyki, między innymi: czynniki wpływające na przebieg procesu uczenia się chemii [210, 211] i kształcenie nauczycieli chemii [212, 213]. Przedstawiciele naszego środowiska są członkami komitetów redakcyjnych wielu międzynarodowych czasopism, wśród których można wymienić: *Journal of Baltic Science Education*, *Revista de Educación en Ciencias /Journal of Science Education*, *Chemistry Education Research and Practice* oraz *Gamtamokslinis ugdymas/Natural Science Education*.

Jednym z warunków, od którego zależało włączenie się w międzynarodową wymianę informacji, był dostęp do odpowiednich czasopism. Miało to szczególne znaczenie w okresie, kiedy generalnie ograniczone były możliwości korzystania z literatury naukowej z krajów zachodnich. Dzięki staraniom Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, udało się wówczas zgromadzić jeden z najpełniejszych zbiorów czasopism z zakresu dydaktyki i metodyki nauczania przedmiotów przyrodniczych. W chwili obecnej omawiany zbiór obejmuje następujące tytuły:

- Journal of Research in Science Teaching
- Science Education
- Journal of Chemical Education
- Praxis der Naturwissenschaften Chemie
- Education in Chemistry
- The School Science Review
- International Journal of Science Education
- Revista de Educación en Ciencias/ Journal of Science Education
- Der mathematische und naturwissenschaftliche Unterricht
- Journal of Baltic Science Education.

4. WSPÓŁPRACA Z DYDAKTYKAMI INNYCH PRZEDMIOTÓW PRZYRODNICZYCH

Wiele problemów, na które napotykają w swojej pracy dydaktycy chemii, zarówno tych o charakterze badawczym, jak i dotyczących samego kształcenia, można łatwiej rozwiązać odwołując się do doświadczeń dydaktyków pozostałych przedmiotów przyrodniczych. Dlatego wielokrotnie ze środowiska dydaktyków chemii wychodziły inicjatywy mające na celu integrację wszystkich dydaktyków przedmio-

tów przyrodniczych. W 1986 roku zorganizowane zostało przez Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie sympozjum „Perspektywy rozwoju i współpracy dydaktyk przedmiotów przyrodniczych”, w którym wzięli udział przedstawiciele praktycznie wszystkich ośrodków akademickich [214]. W referatach zaprezentowano najważniejsze problemy dotyczące dydaktyk biologii, chemii, fizyki i geografii, a mianowicie kierunki rozwoju badań w tych dziedzinach, sytuację w zakresie stanu kadry i warunków pracy oraz kształcenia nauczycieli przedmiotów przyrodniczych. Kolejne sympozjum „Metodologia badań w dydaktykach przedmiotów przyrodniczych”, zorganizowane dwa lata później, podejmowało zagadnienie istotne dla właściwego rozwoju badań w zakresie edukacji przyrodniczej [215].

Duże znaczenie dla współpracy pomiędzy dydaktykami przedmiotów przyrodniczych miał ogólnopolski program badawczy „Unowocześnienie procesu dydaktycznego. Model dydaktyk przedmiotowych”, który realizowany był w latach 1986–1990. Jego główne cele obejmowały dokonanie diagnozy osiągnięć i braków w zakresie wiedzy i umiejętności uczniów, podniesienie skuteczności kształcenia ogólnego oraz pobudzenie rozwoju badań edukacyjnych, przez poprawę sytuacji dydaktyk przedmiotowych. Program ten podzielony był na 13 grup tematycznych, z których cztery „Dydaktyka biologii”, „Dydaktyka chemii”, „Dydaktyka fizyki” i „Dydaktyka geografii” podejmowały badania w zakresie nauczania przedmiotów przyrodniczych. W pracach każdej z nich uczestniczyło po kilkadziesiąt osób praktycznie ze wszystkich ośrodków uniwersyteckich w Polsce. Efekty przeprowadzonych badań zostały opublikowane, a ich wyniki wykorzystane do doskonalenia procesu nauczania przedmiotów przyrodniczych. W podsumowaniu tych badań, w odniesieniu do grupy dydaktyk przedmiotów przyrodniczych stwierdzono między innymi, że nawiązana w ich wyniku współpraca będzie sprzyjać umacnianiu tożsamości naukowej tych dydaktyk, ułatwi kontakty z zagranicą, powiększy liczbę dobrze przygotowanych pracowników naukowych prowadzących badania na odpowiednio wysokim poziomie, umożliwiając przy okazji rozwiązanie ważnych problemów organizacyjnych, od których zależy dalszy rozwój tych dydaktyk [216].

Pod koniec 1999 roku, z inicjatywy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, z udziałem Polskich Towarzystw: Biologicznego, Fizycznego, Geograficznego, utworzona została Komisja ds. Edukacji Przyrodniczej. Był to kolejny krok w kierunku skoordynowania dotychczasowych działań tych Towarzystw w zakresie dotyczącym problemów związanych z nauczaniem przedmiotów przyrodniczych. Pierwszym, poważniejszym efektem działań Komisji było zorganizowanie w lutym 2000 r. sympozjum naukowo-dydaktycznego „Społeczne znaczenie wiedzy przyrodniczej” [217]. Jego celem było przedyskutowanie aktualnych problemów dotyczących edukacji przyrodniczej w Polsce, wymiana doświadczeń w zakresie praktycznych aspektów kształcenia przyrodniczego oraz ustalenie głównych kierunków działań w kierunku poprawy stanu nauczania przedmiotów przyrodniczych. Kolejnym zadaniem, którego realizacji podjęła się Komisja, było opracowanie „Raportu o stanie dydaktyk przedmiotów przyrodniczych w Polsce” [218]. Przedstawiono w nim stan kadrowy tych

dydaktyk, warunki pracy dydaktycznej w zakresie kształcenia i doskonalenia nauczycieli, prowadzone badania naukowe oraz perspektywy rozwoju z uwzględnieniem takich czynników, jak: możliwości awansu naukowego, współpraca z oświatą itp.

PODSUMOWANIE

Wiek XX to czasy rosnącego prestiżu polskiej dydaktyki chemii w Polsce i poza jej granicami. Nawiązana współpraca zaczyna owocować powszechnymi już udziałami w konferencjach zagranicznych, i to w takich krajach jak Korea, Indie, Hiszpania, Słowenia, Finlandia, Holandia, Anglia, Niemcy, Szwecja, Malezja. Owocem tych konferencji jest udział polskich dydaktyków w tworzonych komitetach naukowych, redakcjach czasopism, planowanie kolejnych wspólnych badań, ale także wyjazdy studentów i doktorantów na różnego rodzaju długoterminowe stypendia do ośrodków zajmujących się dydaktyką chemii lub technologią informacyjną.

Dalszy rozwój dyscypliny winien skupiać się na kontynuacji badań nad czynnikami wpływającymi na efektywność procesu nauczania/uczenia się, a co za tym idzie na opracowywaniu stosownych programów nauczania, programów kształcenia nauczycieli, środków dydaktycznych itd., a także na popularyzacji rezultatów już zakończonych badań (zarówno krajowych, jak i zagranicznych) oraz promocji współpracy międzynarodowej zaczynając na poziomie szkół a na wymianie doktorantów kończąc. Należy zaznaczyć także, że najbardziej obiecującym, a dotychczas słabo eksploatowanym polem badań jest dydaktyka chemii w szkole wyższej. Badania te wymagają jednak życzliwej współpracy szerokiego grona nauczycieli akademickich, w tym czytelników tej publikacji.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] O. de Jong, H.J. Schmidt, N. Burger, H. Eyre, *Badania w zakresie dydaktyki chemii. Przyczyny powstania, obszar badań, metody i powiązania rozwijającej się dziedziny naukowej*, Orbital 3, 1999, s. 150–153.
- [2] R.M. Janiuk, *Wiedza chemiczna uczniów – czy rzeczywiście uczymy tego, co będzie przydatne po ukończeniu szkoły?*, Materiały XIII Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii „Nauczanie chemii w dobie reformy edukacji”, Sucha Beskidzka 2006, s. 46–50.
- [3] R.M. Janiuk, *Factors Influencing Changes in Chemical Education*, [w:] *Annals of the Polish Chemical Society*, Year 2003, Volume 2 Part II, 2003, s. 855–858.
- [4] M. Nodzyńska, *Trudności w odróżnieniu objawów reakcji chemicznej od objawów przemiany fizycznej*, Materiały XIII Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii „Nauczanie chemii w dobie reformy edukacji”, Sucha Beskidzka 2006, s. 168–171.
- [5] M. Kucharska-Żądło, J.R. Paško, *Stopień trwałości wiedzy potocznej na przykładzie substancji chemicznych, wśród uczniów III klas gimnazjum*, Súčasost a perspektívy didaktiky chémie, Fakulta prirodných vied UMB, Banská Bistrica 2006 s. 171–175.

- [6] J.R. Paško, *Wpływ transferu na kształtowanie pojęć na wyższych etapach edukacji*, XIII Ogólnopolska Konferencja Psychologii Rozwojowej Człowiek w świecie - świat w człowieku, Trans Humana, Białystok 2004.
- [7] E. Kowalik., *Komunikowanie się nauczyciela z uczniami na lekcjach chemii*, Materiały XIII Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii „Nauczanie chemii w dobie reformy edukacji”, Sucha Beskidzka 2006, s. 160–162.
- [8] K. Skrok, *Role of chemistry lesson to enable pupils getting to know themselves and guiding development of their personalities*, Book of Abstracts II International Conference „Research in didactics of chemistry – Extended with the Research in Didactics of the Sciences”, Pedagogical University of Kraków 2006, s. 67.
- [9] I. Paško, J.R. Paško, *O synektyce na początkowych etapach kształcenia chemicznego*, Chemické rozhl'ady 5/2004 IUVENTA Bratislava 2004, s. 125–127.
- [10] J.R. Paško, M. Komperda-Grochał, *Nowe podejście do modelowania reakcji kwasów z wodorotlenkami*, Informační technologie ve výuce chemie, Gaudeamus, Hradec Králové, 2004, s. 159–163.
- [11] J.R. Paško, *Trochę inaczej o doświadczalnym wprowadzaniu teorii kwasów i zasad*, Chemia w Szkole, XLVI, 2000, str. 204–206.
- [12] P. Bieniek, J.R. Paško, *Wyobrażenie modelu atomu i cząsteczki wśród uczniów szkół podstawowych*, Uniwersytet Opolski, Opole 2000, s. 61–65.
- [13] J.R. Paško, I. Paško, *Nauczanie o strukturze materii w klasach I–III szkoły podstawowej*, Aktualni otázky výuky chemie, Gaudeamus, Hradec Králové 2002 s. 131–133.
- [14] J.R. Paško, *Koncepcja tworzenia modeli dynamicznych do stosowania w procesie kształtowania pojęć dotyczących struktury materii na poziomie mikroświata*, Informační technologie ve výuce chemie, Gaudeamus, Hradec Králové 2004, s. 149–152.
- [15] M. Krzeczowska, *Modele w nauczaniu przyrody*, Geografia w Szkole, 1, 2005.
- [16] J. Kulig, J. Głowacki, J. Bednarczyk, *Problemy związane z wprowadzaniem reakcji utleniania-redukcji w szkole ponadgimnazjalnej*, Aparatura Badawcza i Dydaktyczna, TOM X, Nr 3, 2005, s. 178–183.
- [17] H. Gulińska. M. Bartoszewicz, *Możliwości obrazowania multimedialnego wybranych zagadnień chemii organicznej na różnych poziomach edukacyjnych*, Komputer w edukacji, Wyd. Naukowe AP, s. 95–102.
- [18] J. Głowacki, J. Kulig, *Różne modele reakcji katalitycznych*, Materiały XIII Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii „Nauczanie chemii w dobie reformy edukacji”, Sucha Beskidzka 2006, s. 125.
- [19] G. Osiecka, *Katalizatory w doświadczeniach szkolnych*, Materiały XIII Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii „Nauczanie chemii w dobie reformy edukacji”, Sucha Beskidzka 2006, s. 172.
- [20] J. Kulig, *Kinetyka reakcji chemicznych*, Niedziałki, 2006, 1(62), s. 6–13.
- [21] J. Kulig, *Równowaga chemiczna*, Niedziałki, 2006, 2(63), s. 40–46.
- [22] H. Gulińska, M. Bartoszewicz, *Multimedia software for representation of chemical reaction mechanism – high school and college level*, Journal of Science Education, 1, Vol. 7, 2006.
- [23] R.M. Janiuk, *Kształcenie umiejętności rozumowania z użyciem modeli budowy materii na lekcjach chemii*, V Konferencja nauczycieli gimnazjów i szkół ponadgimnazjalnych, Rzeszów 2006.
- [24] R.M. Janiuk, *Jaka jest faktyczna rola abstrakcyjnych (matematycznych) modeli przyrodniczych w nauczaniu podstawowym*, VII Forum Nauczycieli Przedmiotów Przyrodniczych, Akademia Świętokrzyska, Kielce 2006.
- [25] J.R. Paško, *Koncepcja tworzenia modeli dynamicznych do stosowania w procesie kształtowania pojęć dotyczących struktury materii na poziomie mikroświata*, Informační technologie ve výuce chemie, Gaudeamus, Hradec Králové 2004, s. 149–152.
- [26] P. Bieniek, J.R. Paško, *Wyobrażenie modelu atomu i cząsteczki wśród uczniów szkół podstawowych*, Wyd. Uniwersytet Opolski, Opole 2000, s. 61–65.

- [27] R.M. Janiuk, *Research on learning atomic theory and its influence on school practice*, Annales Universitatis M. Curie-Skłodowska Lublin-Polonia vol. LIX Sectio AA, pp. IX–XXIV.
- [28] R. Janiuk, K. Skrok, *Chemia i my*, WSiP, Warszawa 1999 wyd. I i kolejne w następnych latach.
- [29] R.M. Janiuk, K. Skrok, *Płyta CD-ROM jako pomoc w pracy nauczyciela chemii w gimnazjum*, [w:] Biuletyn Klubu Nauczycieli – Pomagamy uczyć, 1/2005, s. 16–19.
- [30] M. Bilek, P. Cieśla, K. Kolář, J. Kmet'ová, P. Opatrný, M. Melicherčík, M. Nodzyńska, I. Paško, J.R. Paško, J. Rychtera, P. Silný, D. Vačulčíková, *Wstępne uwagi o odbiorze modeli komputerowych wizualizujących reakcji chemicznych*, Súčasnosc' a perspektívy didaktiky chémie, Fakulta prírodných vied UMB, Banská Bystrica, 2006, s. 171–175.
- [31] H. Gulińska, *Strategia multimedialnego kształcenia chemicznego*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 1997.
- [32] M. Woźniczka, J.R. Paško, *Odbiór animacji procesów chemicznych przez uczniów V i VI klas szkoły podstawowej oraz I i II klas gimnazjum*, Jaxa, Kraków 2006, s. 354–358.
- [33] J. Kulig, J. Bednarczyk, *Rola doświadczeń w procesie nauczania chemii. Wybrane doświadczenia chemiczne dla licealistów*, Aparatura Badawcza i Dydaktyczna, TOM VIII, Nr 4, 2003, s. 313–323.
- [34] J. Kulig, J. Bednarczyk, *Doświadczenia chemiczne*, Forum Nauczycieli Liceum 2, 45–50, 2003.
- [35] H. Gulińska, *Eksperyment w nauczaniu przedmiotów przyrodniczych*, Nauczanie przedmiotów przyrodniczych 19 (3/2006), Toruń 2006, s. 25–30.
- [36] H. Gulińska, *Zrozumieć eksperyment chemiczny – zrozumieć życie*, Podstawy proekologiczne u progu XXI wieku, Sulów 2006.
- [37] P. Gorczyca, P. Kita, I. Maciejowska, G. Stopa, J. Wilamowski, P. Stepnowski, *Bezpieczeństwo w laboratorium chemicznym. Praktyczny poradnik dla nauczyciela*, Kraków 2005.
- [38] H. Gulińska, J. Smolińska, *Ciekawa Chemia*, tom 3., WSiP, Warszawa 2007.
- [39] H. Gulińska, M. Bartoszewicz, *Komputerowe wspomaganie procesu kontroli wiadomości w procesie nauczania-uczenia się*, Komputer w edukacji, Wyd. Naukowe AP, Kraków 2006, s. 69–76.
- [40] H. Gulińska, *Wyniki badań nad skutecznością gier edukacyjnych w kształceniu chemicznym*, Horyzonty Dydaktyki Chemii, MEN, zeszyt 10, Scholaris 2006.
- [41] M. Słonina, J. Głowacki, *Prezentacja gier dydaktycznych możliwych do wykorzystania na lekcjach chemii*, Aparatura Badawcza i Dydaktyczna, TOM VIII, Nr 4 (2003), s. 294–297.
- [42] I. Maciejowska, C. Gonzales, P. Gorczyca, A. Kazubski, E. Maia, P. Stepnowski, A. Soel, D. Soevogarto, G., Stopa, N. Valanides, *Chemistry is beautiful, make it safe*, Science and Technology Education for a Diverse World – dilemmas, needs and partnerships, XI Symposium, Lublin 2004.
- [43] E. Odrowąż, *Analiza chemiczna w szkolnym laboratorium*, Niedziałki 4, 2002.
- [44] I. Eilks, C. Gonzales, P. Gorczyca, N.A. Katafias, I. Maciejowska, M.E. Maia, A. Siol, D. Sövegarto-Wigbers, P. Stepnowski, G. Stopa, J. Wilanowski, N. Valanides, *Safety in the Chemistry Laboratory – a practical guide for teachers*, Gdansk, Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego 2005 (opracowane w ramach projektu CHLASTS).
- [45] A. Burewicz, P. Jagodziński, R. Wolski, *Ciekawy eksperyment chemiczny w kształceniu alternatywnym*, Materiały XIII Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii, Sucha Beskidzka 2006, s. 95–99.
- [46] A. Burewicz, P. Jagodziński, R. Wolski, *Techniki laboratoryjne w doświadczeniach chemicznych*, Materiały XIII Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii, Sucha Beskidzka 2006, s. 196–199.
- [47] A. Burewicz, P. Jagodziński, R. Wolski, A. Józefowicz, *Problemy i zadania laboratoryjne w filmie edukacyjnym Chemia w szkołach ponadgimnazjalnych*, Materiały VIII Środowiskowej Konferencji Naukowej Chemików, Wyd. UAM, Poznań 2006, s. 563–566.
- [48] H. Gulińska, *Możliwości i metody wizualizacji przebiegu wybranych reakcji chemii organicznej*, Eksperyment w nauczaniu, Zakład Poligrafii Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2006, s. 23–27.

- [49] J. Kulig, A. Kończyk, *Wykorzystanie systemu Windows Pres do tworzenia dydaktycznych programów komputerowych na przykładzie aplikacji: „Kwasy karboksylowe”*, Aparatura Badawcza i Dydaktyczna, TOM VIII, Nr 4, 2003, s. 278–287.
- [50] A. Kończyk, J. Kulig, *Dydaktyczna aplikacja systemu Windows Pres – „Kwasy karboksylowe”*, Materiały konferencji „Rozwój aparatury dla potrzeb dydaktyki ze szczególnym ukierunkowaniem na nauczanie chemii i fizyki”, Kielce 2003.
- [51] J. Kulig, M. Kurkowska, *Aplikacje systemu Windows Pres „Estry i tłuszcze” oraz „Węglowodany” do wykorzystania w szkołach ponadgimnazjalnych*, Aparatura Badawcza i Dydaktyczna, TOM X, Nr 3, 2005, s. 184–194.
- [52] H. Gulińska, *Phyta CD-ROM jako element podręcznika multimedialnego*, Komputer w edukacji, Wyd. Naukowe AP, Kraków 2006, s. 61–69.
- [53] H. Gulińska, *O sztuce łączenia wizualizacji, ćwiczeń i eksperymentu w podręczniku do nauczania chemii w gimnazjum*, Horyzonty Dydaktyki Chemii, MEN, zeszyt 6, Scholaris 2006.
- [54] A. Kamińska-Ostęp, H. Gulińska, *Uczniowie ze specyficznymi trudnościami w uczeniu się*, Ciekawa Chemia – Poradnik Nauczyciela część 2, WSiP, Warszawa 2006, s. 142–151.
- [55] A. Kamińska-Ostęp, H. Gulińska, *Charakterystyka trudności w uczeniu się chemii uczniów dyslektycznych*, Materiały XIII Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii, Sucha Beskidzka 2006, s. 211–214.
- [56] A. Kamińska-Ostęp, H. Gulińska, *Studies on chemical education of dyslexic pupils*, Book of Abstracts 8th European Conference on Research in Chemical Education, Budapeszt 2006, s. 145–146.
- [57] A. Kamińska-Ostęp, H. Gulińska, *Badania nad procesem kształcenia chemicznego uczniów z dysleksją*, Materiały XIII Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii, Sucha Beskidzka 2006, s. 131–133.
- [58] A. Kamińska-Ostęp, H. Gulińska, *Studies of efficacy of various type models application in teaching and learning chemistry*, II International Conference „Research in didactics of chemistry – Extended with the Research in Didactics of the Sciences”, Akademia Pedagogiczna, Kraków 2006.
- [59] H. Gulińska, *Visualization Multimedial Handbooks of chemistry*, 19th International Conference on Chemical Education, Korea, Seoul 2006.
- [60] A. Burewicz, M. Miranowicz, B. Mączyńska, *Narzędzia e-learning – macromedia captivate*, Chemia w zrównoważonym rozwoju, Wyd. UAM Poznań 2006, s. 633–637.
- [61] A. Burewicz, N. Miranowicz, M. Miranowicz, *I teach innovative teacher*, Chemia w zrównoważonym rozwoju, Wyd. UAM, Poznań 2006, s. 633–637.
- [62] A. Burewicz, H. Gulińska, P. Jagodziński, M. Miranowicz, N. Miranowicz, R. Wolski, *Akademicki podręcznik multimedialny Dydaktyka Ochrony Środowiska w systemie kształcenia stacjonarnego i zdalnego*, Wiadomości Chemiczne 56, Wrocław-Warszawa 2002, s. 1054–1085.
- [63] Gulińska H., *Technologia informacyjna w kształceniu chemicznym*, Wiadomości Chemiczne, 5-6/2007, s. 303–338.
- [64] H. Gulińska, M. Bartoszewicz, A. Salamońska, *Tablica interaktywna StarBoard jako element w kształceniu zdalnym*, Edukacja informacyjna – komputer, Internet i multimedia w domu, szkole i w pracy, red. K. Wenta, E. Perzycka, Oficyna Wydawnicza CDiDn, ISBN 83-89-882-41-8, Szczecin 2006, str. 310–317.
- [65] J. Głowacki, T. Szrama, *Chemia bliżej życia w zadaniach – prezentacja nowego zbioru zadań*, Konferencja dla doradców metodycznych, Wyd. Uniwersytet Łódzki, Łódź 2003.
- [66] J. Głowacki, T. Szrama, *Zbiór zadań z chemii dla gimnazjum*, Chemia w Szkole, 2 (245), 2003.
- [67] D. Kossak, J. Głowacki, *Zbiór zadań z chemii do gimnazjum jako przykład narzędzia do efektywnej stymulacji poznawczej*, Aparatura Badawcza i Dydaktyczna, TOM VIII, Nr 4, 2003, s. 298–303.

- [68] J. Głowacki, *Konstruowanie narzędzi do sprawdzania kompetencji uczniów gimnazjum w zakresie chemii*, Materiały XII Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii „Różne oblicza chemii u progu XXI wieku”, Sucha Beskidzka 2003, s. 94.
- [69] P. Bieniek, H. Gulińska, *Stopień trudności zagadnień dotyczących budowy materii w świetle wyników monitorowania domowej pracy uczniów*, Súčasnosc' a perspektivy didaktiky chemie, Univerzita Mateja Bela, Banská Bystrica, Donovaly 2006, s. 222–226.
- [70] H. Gulińska, *Strategia multimedialnego kształcenia chemicznego*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 1997.
- [71] M. Bilek, J.R. Paško, *Porównanie wyników testu obrazkowego z testem słownym*, Badania w Dydaktyce Chemii, Wyd. Naukowe AP, Kraków 2004, s. 21–25.
- [72] J. Hurek, A. Szejnberg, *Analiza porównawcza wyników zastosowania procedur tradycyjnego testowania pismem i procedury komputerowego testowania w pełni adaptacyjnego w pomiarze osiągnięć studentów*, [w:] K. Myška, P. Opatrný (ed.) Mezinárodní seminář „Soudobé trendy v chemickém vzdělávání” (Aktuální otázky výuky chemie XVI), Univerzita Hradec Králové, Gaudeamus 2006, s. 12–18.
- [73] M. Nodzyńska, R. Obryk, J.R. Paško, I. Paško, *Komputerowy program sprawdzająco-monitorujący*, Modelování ve výuce chemie, Gaudeamus, Hradec Králové 2005, s. 154–158.
- [74] P. Cieśla, J.R. Paško, *Ucząco-sprawdzająco-monitorujący program do nauki odczytu i zapisu symboliki chemicznej*, Komputer w edukacji, Wyd. Naukowe AP, Kraków 2005, s. 56–60.
- [75] P. Cieśla, J.R. Paško, *O komputerowych programach nauczających*, Materiały XIII Szkoła Problemów Dydaktyki Chemii „Nauczanie chemii w dobie reformy edukacji””, PRO CHEMIA, Kraków 2006, s. 111–113.
- [76] J. Głowacki, *Ściągać czy nie ściągać – oto jest pytanie*. Artykuł dyskusyjny, Niedziałki, Wyd. UJ, 2(45), 2002.
- [77] J. Głowacki, *Kształtowanie uczciwości egzaminacyjnej*, IX Ogólnopolska Konferencja z cyklu „Diagnostyka Edukacyjna” – Trafność pomiaru jako podstawa obiektywizacji egzaminów szkolnych, Wyższa Szkoła Humanistyczno-Ekonomiczna, Łódź 2003.
- [78] J. Berecka, A. Borkowska, E. Bytniewska-Rozwód, Z. Kloc., *Chemia. Nowa Matura 2005, Testy dla ucznia liceum ogólnokształcącego, liceum profilowanego i technikum*, Wyd. Pedagogiczne Operon, Gdynia 2004.
- [79] A. Persona, J. W. Dymara, *Maturalnie, że zdasz. Chemia. Zakres podstawowy i rozszerzony*, WSiP, Warszawa 2004, wyd. II, poprawione.
- [80] J. Berecka, A. Borkowska, E. Bytniewska-Rozwód, Z. Kloc., *Chemia. Nowa matura 2005 – zakres podstawowy i rozszerzony. Suplement dla nauczycieli liceum ogólnokształcącego, liceum profilowanego i technikum*, Operon, Gdynia 2005.
- [81] K. Skrok, *Role of chemistry lesson to enable pupils getting to know themselves and guiding development of their personalities*, II International Conference „Research in didactics of chemistry – Extended with the Research in Didactics of the Sciences”, Akademia Pedagogiczna, Kraków 2006.
- [82] K. Skrok, *Research of Education Process in Chemistry Teaching*, [w:] *Annals of the Polish Chemical Society*, Volume 3, Wrocław 2004, s. 1203–1206.
- [83] K. Skrok, *Wartości w nauczaniu chemii*, Materiały XIII Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii, Sucha Beskidzka 2006, s. 81–85.
- [84] K. Skrok, *Formation of pupils' ecological responsibility and chemistry teaching contents in Junior Secondary School*, Book of Abstracts 8th European Conference on Research in Chemical Education, Budapeszt, 2006, s. 163–164.
- [85] H. Gulińska, *Strategia multimedialnego kształcenia chemicznego*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 1997.
- [86] W. Szewczuk, *Psychologia zapamiętywania*, PWN, Warszawa 1972.

- [87] M.M. Poźniczek, Z. Kluz, *Rozważania o nowej maturze*, Materiały XIII Szkoła Problemów Dydaktyki Chemii, Sucha Beskidzka 2006.
- [88] Z. Kloc, Z. Rzączyńska, *Osiągnięcia studentów I roku z chemii ogólnej a wymagania egzaminacyjne nowej matury*, Materiały XIII Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii, Sucha Beskidzka 2006, s. 144–147.
- [89] T. Buszewska, J. Iwaszkiewicz-Nowak, A. Kazubski, K. Nowakowski, *Badania diagnostyczne studentów I roku chemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu*, Badania w Dydaktyce Chemii, Wydawnictwo Naukowe Akademii pedagogicznej, Kraków 2004, str. 26–31; M. Krzeczowska, I. Maciejowska, *Transition from secondary to higher education – Jagiellonian example*, 8th ECRICE, Budapest 2006, str. 149–150.
- [90] <http://www.scholaris.pl/dydaktykachemii>
- [91] Z. Kloc, *Umiejętności studentów I roku chemii w zakresie rozwiązywania zadań rachunkowych z chemii ogólnej*, Materiały XLIX Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Gdańsk 2006, s. 270.
- [92] A. Szejnberg, *Komunikacyjne środowisko nauczania i uczenia się*, Wyd. Astrum, Wrocław 2006, s. 360.
- [93] A. Szejnberg, *Środowisko proksemiczne komunikacji edukacyjnej*, Wyd. Uniwersytetu Opolskiego, Opole 2007, s. 220.
- [94] A. Szejnberg, S. Piotrowski, *Rozpoznawanie przez uczniów stylów komunikacyjnych nauczycieli*, [w:] K. Myška, P. Opatrný (ed.) Mezinárodní seminář „Soudobé trendy v chemickém vzdělávání” (Aktuální otázky výuky chemie XVI), Univerzita Hradec Králové, Gaudeamus 2006, s. 19–25.
- [95] J. Hurek, A. Szejnberg, *Analiza porównawcza wyników zastosowania procedur tradycyjnego testowania pisemnego i procedury komputerowego testowania w pełni adaptacyjnego w pomiarze osiągnięć studentów*, [w:] K. Myška, P. Opatrný (ed.) Mezinárodní seminář „Soudobé trendy v chemickém vzdělávání” (Aktuální otázky výuky chemie XVI), Univerzita Hradec Králové, Gaudeamus 2006, s. 12–18.
- [96] A. Szejnberg, J. Hurek, Astleitner H., *FEASP – related emotions of Polish Secondary School Teachers and Students*, Journal of Instructional Psychology, vol. 33, nr 1, 2006, s. 63–65.
- [97] A. Szejnberg, *Zastosowanie techniki IPA w pomiarze jakości kształcenia*, Pedagogika Pracy, nr 47, 2005, s. 108–116.
- [98] *Kształcenie zawodowe na studiach chemicznych*, ed. Frankowicz M., Maciejowska I., Kraków-Tarnów 2004.
- [99] I. Maciejowska, *A questionnaire for the faculties – a Summary*, *Chemical Education for Competitive and Dynamic Europe*, Impuls, 16, s. 49; Maciejowska I., *Job market for chemists*, *ibid*, s. 55–56.
- [100] R.M. Janiuk, *Jak wykształcić dobrego nauczyciela chemii*, Aktualne problemy edukacji chemicznej, Uniwersytet Opolski, Opole 1999, s. 191–192.
- [101] R.M. Janiuk, *Education of Science Teachers – Some Remarks from the Polish Perspective*, Journal of Baltic Science Education 2003, No 2, s. 38–48.
- [102] R.M. Janiuk, *Aktualne problemy związane z kształceniem nauczycieli chemii w Polsce*, Sborník přednášek z mezinárodní konference. Pregraduální příprava a postgraduální vzdělávání učitelů chemie, Ostrava 2003, s. 106–110.
- [103] R.M. Janiuk, *Teachers' training in the light of Bologna declaration*, Book of Abstracts 8th European Conference on Research in Chemical Education, Budapest 2006, s. 23–25.
- [104] J. Głowacki, J. Kulig, praca zbiorowa pod redakcją T. Gumuły, *Kształtowanie kompetencji nauczycielskich w toku studiów wyższych*, Wydawnictwo Akademii Świętokrzyskiej, Kielce, 2002, s. 181–185.

- [105] J. Kulig, J. Glowacki, *Uwagi na temat przygotowywania studentów chemii Akademii Świętokrzyskiej do zawodu nauczyciela*, Konferencja „Dokąd zmierza chemia w polskiej edukacji?”, Kraków 2006.
- [106] J. Dymara, R.M. Janiuk, Z. Kloc, K. Skrok, *Sylwetka zawodowa nauczyciela chemii*, Materiały XLVI Zjazdu Naukowego PTChem i SITPChem. Lublin 2003, s. 1080.
- [107] J.W. Dymara, *Zajęcia z metodyki nauczania chemii przygotowujące do praktyk przedmiotowo-metodycznych*, [w:] Sbornik přednášek. Pregraduální příprava a postgraduální vzdělávání učitelů chemie, Ostravská Univerzita v Ostravě. Ostrava 1999, s. 91–96.
- [108] Z. Kloc, K. Skrok, *Praktyki przedmiotowo-metodyczne w opinii studentów chemii*, [w:] Materiały Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Kształcenie praktyczne przyszłych nauczycieli nowoczesnej szkoły”, Wyd. Naukowe AP, Kraków 2002, s. 167–171.
- [109] K. Skrok, *Motywacyjna rola studenckich praktyk przedmiotowo-metodycznych*, [w:] Materiały Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Miejsce i rola praktyk pedagogicznych w przygotowaniu nauczycieli dla zreformowanej szkoły”, Wyd. Naukowe AP, Kraków 2002, s. 373–377.
- [110] I. Maciejowska, J. Maciejowski, *Praktyki pedagogiczne*, [w:] Kształcenie zawodowe na studiach chemicznych, Kraków-Tarnów 2004.
- [111] K. Skrok, *Educational skills of prospective chemistry teachers*, [w:] Book of Abstracts „European variety in chemistry education” Faculty of Chemistry, Jagiellonian University. Kraków 4–7.07.2005. s. 29–32.
- [112] K. Skrok, *Metody aktywizujące w kształceniu i doskonaleniu nauczycieli oraz nauczaniu przedmiotów przyrodniczych*, [w:] Społeczne znaczenie wiedzy przyrodniczej, Wyd. UMCS Lublin 2002, s. 121–124.
- [113] Z.J. Kloc, *Zagadnienia życia codziennego w programie ćwiczeń z metodyki nauczania chemii*, Sbornik přednášek. Pregraduální příprava a postgraduální vzdělávání učitelů chemie, Ostravská Univerzita v Ostravě. Ostrava 2003, s. 189–193.
- [114] E. Samonek-Miciuk, R.M. Janiuk, *Preparation of Elementary Science Teachers: Some Remarks from the Polish Perspective*, Programme and Sympozjum „Science and Technology Literacy in the 21st Century”, Uniwersytet Cypryjski – Nikozja 2006, s. 61.
- [115] R.M. Janiuk, E. Samonek-Miciuk, *Improving science teachers skills in order to promote development of pupils' cognitive activity*, [w:] Proceedings of the 11th IOSTE Symposium, Lublin 2004, s. 263–264.
- [116] A. Burewicz, H. Gulińska (red.), *Dydaktyka Chemii*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 2002, s. 369–460.
- [117] W. Bergandy, *Od alchemii do chemii kwantowej*, Wyd. Naukowe UAM, Poznań 1997.
- [118] A. Burewicz, H. Gulińska, *Zadania laboratoryjne w przedmiotach przyrodniczych*, Wyd. UAM, Poznań 2003.
- [119] A. Burewicz, P. Jagodziński, *Eksperyment laboratoryjny w nauczaniu chemii*, Wyd. UAM, Poznań 2005.
- [120] K. Chmieleńska, D. Mrozińska, *Laboratorium z chemii organicznej dla nauczycieli gimnazjalnych – propozycje doświadczeń*, Materiały XII Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii „Różne oblicza chemii u progu XXI wieku”, Wyd. ProChemia, Kraków 2003.
- [121] K. Chmieleńska, A. Puszyński, *Tworzywa sztuczne a problemy środowiska w nauczaniu szkolnym. Syntezy tworzyw w eksperymencie uczniowskim*, [w:] „Aktualni otázky vyuky chemie XII” Gaudeamus 2002, Hradec Kralove, s. 196–201.
- [122] A. Burewicz, P. Jagodziński, R. Wolski, *Eksperyment chemiczny w kształceniu fakultatywnym*, ZDCh, Poznań 2005.
- [123] A. Burewicz, N. Miranowicz, M. Miranowicz, *Strukturyzacja i wizualizacja treści dydaktycznych za pomocą narzędzi technologii informacyjnej*, ZDCh UAM, Poznań 2005.

- [124] A. Burewicz, N. Miranowicz, *System Visual Basic dla Aplikacji w algorytmice i wizualizacji*, ZDCh UAM, Poznań 2005.
- [125] J.W. Dymara, *Co przyszły nauczyciel chemii umieć powinien?* [w:] Związek między treściami nauczania technologii informacyjnych a kompetencjami słuchaczy, pod red. B. Gocłowskiej i Zdz. Łojewskiego. Wyd. UMCS Lublin 2004, s. 29–32.
- [126] J.W. Dymara, *Praktyczne przykłady realizacji zajęć na kierunku chemii i fizyki*, [w:] Związek między treściami nauczania technologii informacyjnych a kompetencjami słuchaczy, pod red. B. Gocłowskiej i Zdz. Łojewskiego. Wyd. UMCS Lublin 2004, s. 115–120.
- [127] R.M. Janiuk, *Podstawy wiedzy o nauce jako element edukacji chemicznej*, XLIX Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Gdańsk 2006.
- [128] M. Poźniczek, Z. Kluz, E. Odrowąż, *Curriculum of the Interfaculty. Postgraduate study for science teachers*, TEMPUS SEMINAR – Interdisciplinary education – challenge of 21st century, Kraków 2002.
- [129] K. Skrok, *Studia podyplomowe – wspomaganie rozwoju zawodowego nauczycieli chemii*, Chemia w Szkole 1/ 2001, s. 58–59.
- [130] H. Gulińska, *Chemia i Przyroda – dwuprzmiotowe kształcenie nauczycieli*, Materiały pokonferencyjne Ochrona środowiska na uniwersyteckich studiach przyrodniczych, Słubice 2005, s. 227–233.
- [131] M. Brindell, I. Maciejowska, J. Mania, R. Wietecha-Posłuszny, P. Yates, *Residential Course – New Proposal For Academic Teachers Training*, Annals of the Polish Chemical Society 2006.
- [132] I. Maciejowska, *Improving quality of chemistry teaching at universities. Academic teachers training – dream and reality?*, Proceedings of 7 European Conference on Research in Chemical Education, Ljubljana 2004.
- [133] H. Gulińska, A. Burewicz, *Training post-graduate students of the department of chemistry*, European Variety in Chemistry Education, Wyd. UJ, Kraków 2005 (Proceedings – płyta CD-ROM).
- [134] I. Maciejowska, G. Stopa, „Mam Wam coś do przekazania – kształcenie umiejętności prezentacji, warsztaty”, II Seminarium Dydaktyki Akademickiej, Kraków 2004.
- [135] I. Maciejowska, *Własny przykład najlepszą metodą*, [w:] Dobre obyczaje w kształceniu akademickim pod red. K. Kłoca i E. Chmieleckiej, Kraków 2007, s. 138–143.
- [136] I. Maciejowska I., *Umiejętności dydaktyczne kadry akademickiej czyli „Czy znamy się na tym co robimy?”*, Ogólnopolska konferencja Krynica '04, Czarny Potok 2004.
- [137] I. Maciejowska, T. Overton, *Context and Problem-Based Learning*, Newly Appointed University Chemistry Teaching Staff – Summer School, Malta 2005.
- [138] I. Maciejowska, Development of Transferable Skills in the Framework of Chemical Education at Tertiary level, The Finnish Graduate School of Mathematics, Physics, and Chemistry Education Winter Seminar, Turku 2006; I. Maciejowska, Image of chemistry – should we improve it? *ibid.*
- [139] Z. Kluz, M.M. Poźniczek, *Chemia w nowym systemie szkolnym*, Interdyscyplinarne Nauczanie Przedmiotów Przyrodniczych, UMK, Pracownia Dydaktyki Chemii, Toruń 2002.
- [140] H. Gulińska, A. Burewicz, *The new system of teacher training at licentiate studies chemistry and computer studies, chemistry and science*, European Variety in Chemistry Education, Wyd. UJ, Kraków 2005 (Proceedings – płyta CD-ROM).
- [141] H. Gulińska, *Eksperyment chemiczny jako element kształcenia chemicznego wspomaganego medialnie*, Ekologia i technika, Vol. XIII, nr 6, 2005, s. 247–252.
- [142] H. Gulińska, *Zrozumieć eksperyment chemiczny – zrozumieć życie*, Podstawy proekologiczne u progu XXI wieku, Sułów 2006.
- [143] H. Gulińska, *Sztuka wizualizacji zjawisk i procesów chemicznych*, Nauczanie chemii w dobie reformy edukacyjnej, Fundacja PROCHEMIA, Kraków 2006, s. 40–44.

- [144] H. Gulińska, *O sztuce łączenia wizualizacji, ćwiczeń i eksperymentu w podręczniku do nauczania chemii w gimnazjum*, Horyzonty Dydaktyki Chemii, zeszyt 6, MEN, Scholaris 2006.
- [145] H. Gulińska, M. Zielińska, *The results of research on the efficiency of Multimedia Lexicon of Chemical Experiments in Teaching Science*, Science and Technology Education for a Diverse World, Wyd. UMCS, Lublin 2006, s. 269–281.
- [146] H. Gulińska, *Eksperyment w nauczaniu przedmiotów przyrodniczych*, Nauczanie przedmiotów przyrodniczych 19, 3/2006, Toruń 2006, s. 25–30.
- [147] K. Chmieleńska, K. Rudolf, *Chromatografia w analizie leków i środków spożywczych. Propozycja dla nauczycieli chemii i biologii w gimnazjum* [w:] „Postawy proekologiczne u progu XXI wieku” – Materiały VI Sympozjum pod red. N.W. Skinder, Sułów k/Milicza 2004, s. 95–102.
- [148] A. Burewicz, H. Gulińska, M. Bartoszewicz, *Degradacja środowiska przyrodniczego – przyczyny i wpływ na zdrowie człowieka oraz związki z formami działalności ludzi*, Wyd. Nauka, Poznań 2003, dysk CD-ROM i przewodnik metodyczny, s. 1–55.
- [149] M. Miranowicz, N. Miranowicz, H. Gulińska, A. Burewicz, *Educational Websites in Poland Research in Chemical Education*, Research in Chemical Education, University of Ljubljana, Slovenian Chemical Society, Ljubljana 2004, s. 144–146 + płyta CD-ROM z pełnym tekstem.
- [150] K. Borecka, J. Szewczyk, *Szkolne mikrosystemy edukacji ekologicznej szansą podnoszenia jej jakości i skuteczności*, [w:] Śmigiełska M. (red.) Środowisko lokalne a edukacja, Polskie Towarzystwo Geograficzne Uniwersytet Opolski, Opole 2004, s. 19–23.
- [151] K. Chmieleńska, H. Pasternak, *Biopaliwa*, Materiały VIII Sympozjum „Postawy proekologiczne u progu XXI wieku”, Sułów k/Milicza 2006, s. 63–68.
- [152] H. Gulińska, *Efektywność kształcenia chemicznego wspomaganego technologią informacyjną*, Przyroda i człowiek, Opole 2005, zeszyt 12, s. 155–174.
- [153] H. Gulińska, *Sztuka wizualizacji zjawisk i procesów chemicznych*, Nauczanie chemii w dobie reformy edukacyjnej, Fundacja PROCHEMIA, Kraków 2006, s. 40–44.
- [154] A. Florek, *Struktura treści biochemicznych w nauczaniu chemii w liceum*, Chemickie rozhlady, Bratislava 2004.
- [155] A. Florek, *Dilemmas of implementation of interdisciplinary problems of science into the school curricula*, [w:] „Actual questions of chemistry education”, 2005, Wyd. Uniwersytet Hradec Kralove, Gaudeamus.
- [156] A. Florek, *New approach of modern science disciplines in chemistry school curricula*, Joint North American-European and South American Symposium Science and technology literacy in the 21-st Century, 2006, Cypr.
- [157] I. Eilks, J. Apotheker, L. Anastasiadou, T. Ashmore, G. Avitabile, L. Brandt, P.E. Childs, C. Ctrnactova H., R. Dambrauskiene, I. Dukov, P. Labudde, I. Maciejowka, S. Markic, I. Matrai, H. Moeller-Anderson, P. Nilson, A. Priksane, M. Ranikmae, J.M. Ricart, H. Voglhuber, *Chemistry (science) teaching and chemistry (science) teacher education in Europe – An ECTN survey*. European Chemistry Thematic Network Newsletter, Vol. 2(7), 2006.
- [158] I. Maciejowska, *Praktyczne aspekty edukacji chemicznej w szkolnictwie wyższym*, [w:] Kształcenie zawodowe na studiach chemicznych, Kraków-Tarnów 2004.
- [159] I. Maciejowska, M. Frankowicz, G. Stochel, *Development of Transferable Skills in the Framework of Chemical Education*, Proceedings ICASE World Conference, Penang 2003.
- [160] I. Maciejowska, B. Buszewski, *Raport of the Federation of European Chemical Societies (FECS)*, Division of Chemistry and the Environment Rome, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 11, No 4, 2002, s. 449–450.
- [161] I. Maciejowska, M. Frankowicz, G. Stochel, *Interdyscyplinarne nauczanie przedmiotów przyrodniczych w Europie – od przedszkola po doktorat*, Interdyscyplinarne Nauczanie Przedmiotów Przyrodniczych, UMK, Pracownia Dydaktyki Chemii, Toruń, 2002, s. 84–87.

- [162] M.M. Poźniczek, Z. Kluz, *Przyroda nowy przedmiot w szkole podstawowej*, Interdyscyplinarne Nauczanie Przedmiotów Przyrodniczych, UMK, Pracownia Dydaktyki Chemii, Toruń 2002.
- [163] M. Krzeczowska, *Dydaktyka przyrody – nowa forma zajęć dla studentów chemii*, Niedzialki 4, 2002.
- [164] A. Szpilka, Z. Kluz, M. Poźniczek, H. Wojciechowska, *Teaching Natural Science in Primary School in Poland*, TEMPUS SEMINAR – Interdisciplinary education – challenge of 21st century, 2000.
- [165] H. Gulińska, *Chemia i Przyroda – dwuprzedmiotowe kształcenie nauczycieli*, Ochrona środowiska na uniwersyteckich studiach przyrodniczych, Słubice 2005, s. 227–233.
- [166] H. Gulińska, *Eksperyment w nauczaniu przedmiotu przyroda*, Wyd. UAM, Poznań 2007.
- [167] H. Gulińska, *Środki dydaktyczne w nauczaniu przedmiotu przyroda*, Wyd. UAM, Poznań 2007.
- [168] H. Gulińska, M. Bartoszewicz, *Przyroda: wybrane doświadczenia*, ZDCh, Poznań 2004.
- [169] A. Burewicz, H. Gulińska, P. Jagodziński, *Pakiet wideoprogramów PRZYRODA*, Studio filmowe Nauka, Warszawa 2004.
- [170] R.M. Janiuk, J. Dymara, E. Samonek Miciuk, *Results from the ROSE project and science education in Poland*, Proceedings of the XII Sympozjum IOSTE, „Science and Technology Education in the Service of Humankind”, Malezja 2006, s. 817–824.
- [171] K. Chmieleńska, D. Mrozińska, *Wiedza chemiczna niezbędna nauczycielowi przyrody w zreformowanej szkole podstawowej*, Materiały XI Wiosennej Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii, Ośrodek Wydawnictw Naukowych, Poznań 1999, s. 297–298.
- [172] J.R. Paško, *Chemia, podręcznik dla kl VII i VIII* (do programu autorskiego), Kraków 1998.
- [173] Z. Kluz, K. Łopata, *Chemia w gimnazjum*, WSiP, Warszawa 1999 wyd. I i kolejne w następnych latach.
- [174] R. Janiuk, K. Skrok, *Chemia i my*, WSiP, Warszawa 1999 wyd. I i kolejne w następnych latach.
- [175] Z. Kluz, M. Poźniczek, *Chemia. Podręcznik dla liceum ogólnokształcącego, liceum profilowanego i technikum*, WSiP, Warszawa 2002, Z. Kluz, M.M. Poźniczek, *Chemia dla szkół ponadgimnazjalnych. Zakres rozszerzony*, Wyd. ZamKor, Kraków 2003.
- [176] Z. Kluz, M.M. Poźniczek, E. Odrowąż, A. Kandia, K. Łopata, A. Warchoń, i inni, *Chemia w gimnazjum. Chemia i my. Scenariusze lekcji. Karty pracy*, WSiP, Warszawa 2004.
- [177] I. Maciejowska, *Zadania obliczeniowe z chemii – parę wskazówek technicznych*, Materiały XIII Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii, Sucha Beskidzka 2006, s. 224–228.
- [178] I. Maciejowska, *Zagadka śmierci pani Pritchard – konspekt lekcji chemii*, *Chemia w Szkole* 2003.
- [179] K. Łopata, *Scenariusze zajęć z chemii dla szkół ponadgimnazjalnych*, *Aura* 11, 2002, Dodatek do *Aury* 11, 2002, nr 10, 11.
- [180] E. Odrowąż, *Świat reakcji chemicznych – lekcja powtórzeniowa*, *Chemia w Szkole*, 2003.
- [181] K. Łopata, *Encyklopedia powszechna tom I–VIII. Hasła: biogramy chemików i nie chemików ale noblistów z zakresu chemii*, Wyd. Kluszczyński, Kraków 2002.
- [182] Z. Kluz, M. Krzeczowska, E. Odrowąż, M.M. Poźniczek, *Jak przygotować ucznia do egzaminu maturalnego z chemii. Chemia. Kształcenie w zakresie podstawowy*, WSiP, Warszawa 2004.
- [183] K. Łopata, A. Jewuła, *Żelazo i jego związki w programach nauczania chemii*, *Chemia w Szkole*, 4/2006.
- [184] B. Żarnowska, M. Krzeczowska, A. Kurek, *Wielkie nic, czyli powietrze*, *Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Nauczycieli Przedmiotów Przyrodniczych*, Nr 17, 1/2006; *Czy każda woda zdrowia nam doda?, Czy każda woda zdrowia nam doda?*, Nr 20, 4/2006.
- [185] P. Broś, M. Bryk, *Wędrówka w krainę przyrody – prezentacje komputerowe wspomagające proces nauczania przyrody*, *Niedzialki* 5, 2002.

- [186] K. Szczupiał, P. Broś, M. Poźniczek, Z. Kluz, *Multimedia tools in teaching chemistry in polish secondary schools*, Sbornik prednasek, Informacni technologie ve vyuce chemie, Univerzita Hradec Kralove, GAUDEAMUS 2004.
- [187] P. Bernard, P. Broś, E. Migdał, A. Palonek, M.M. Poźniczek, *Programy multimedialne wspomagające samodzielną pracę uczniów*, Materiały XIII Szkoły Problemów Dydaktyki Chemii, Sucha Beskidzka 2006.
- [188] I. Maciejowska, M. Krzeczowska, *Safety Issues in Polish Chemistry Handbooks*, Critical Analysis of School Science Textbook 2007, s. 1190–1199.
- [189] M. Babiarska, M. Krzeczowska, I. Maciejowska, A. Warchoń, *Analysis of Feedbacks of Chemistry Handbooks Users in Poland*, Critical Analysis of School Science Textbook 2007, s. 1100–1108.
- [190] K. Skrok, *Development of pupils' interest in the processes occurring in the closest environment, in nature and formation of their attitudes and behaviours in teaching chemistry*, Annals of the Polish Chemical Society vol. II, Poznań 2005, s. 532–535.
- [191] K. Skrok, *Cechy współczesnego podręcznika chemii dla gimnazjum i jego rola w edukacji przyrodniczej*, W poszukiwaniu nowoczesnej koncepcji podręcznika szkolnego, Instytut Nauk o Ziemi UMCS, Lublin 2006.
- [192] M. Kwiatkowski, M. Czaja, K. Krzywiński, A. Florek, B. Karawajczyk, *A new multimedia chemistry course for the post-secondary school students in Poland*, Materiały konferencji „Actual Questions of Chemistry Education XV”, Hradec Kralove, 2005, s. 333.
- [193] R. Janiuk, K. Skrok, *Chemia i my*, WSiP, Warszawa 1999 wyd. I i kolejne w następnych latach.
- [194] Z. Kluz, K. Łopata, *Chemia w gimnazjum*, WSiP, Warszawa 1999 wyd. I i kolejne w następnych latach.
- [195] H. Gulińska, J. Haładuda, J. Smolińska, *Ciekawa Chemia 1 i 2* oraz H. Gulińska, J. Smolińska, *Ciekawa Chemia 3*, WSiP, Warszawa 2006.
- [196] A. Czerwiński, A. Czerwińska, M. Jelińska-Kazimierczuk, K. Kuśmierczyk, *Chemia 1*, *Chemia 2* oraz A. Czerwiński, A. Czerwińska, M. Jeziorska, M. Kańska, *Chemia 3*, WSiP, Warszawa 2002–2004.
- [197] Н.В. Скиндер (ред.), *Материалы VIII Симпозиума вопросов дидактики химии социалистических стран. Строение вещества и химические реакции*. Вроцлав IKN ODN, 1987.
- [198] M. Riedel, Z. Tóth (red), *8th European Conference on Research in Chemical Education*. Book of abstracts. Hungarian Chemical Society 2006.
- [199] <http://www.chemia.uj.edu.pl/~eurovariety/html/index.html>.
- [200] H. Gulińska, *Visualization in multimedia, handbooks of chemistry*, 19 th International Conference on Chemical Education, Proceedings, Seoul 2006, s. 308.
- [201] A. Burewicz, N. Miranowicz, M. Miranowicz, *E-learning In chemistry – interactive visualizations and exercises*, 19th International Conference on Chemical Education, Proceedings, Seoul 2006, s. 324.
- [202] A. Burewicz, P. Jagodziński, R. Wolski, *Laboratory problems and tasks in educational videos. Chemistry in secondary schools*, 19th International Conference on Chemical Education, Proceedings, Seoul 2006, s. 377.
- [203] H. Gulińska, M. Bartoszewicz, *How to use multimedia to assist learning on the mechanisms of chemical reactions*, Recent Research Developments in Learning Technologies, Vol. 3, Caseres 2005, s. 1089–1093.
- [204] H. Gulińska, *Effectiveness of Visualization in Multimedial Handbooks of Chemistry, and The Effectiveness of Visualization of Environmental Protection Problems Visualization in Science & Education*, Gordon Research Conferences, Oxford 2003.

- [205] R.M. Janiuk, J. Dymara, E. Samonek-Miciuk, *Results from the ROSE project and science education in Poland*, [w:] Proceedings of the XII Sympozjum IOSTE, „Science and Technology Education in the Service of Humankind”, Mależja 2006.
- [206] Z. Rzączyńska, M. Iwan (red.), „LUBIEŃ CHEMIE”. Podstawy chemii w ćwiczeniach laboratoryjnych”, Wyd. UMCS, Lublin 2002.
- [207] R.M. Janiuk, *Kurs dla nauczycieli chemii z krajów europejskich*, Orbital nr 1, 2001.
- [208] <http://www.chlasts.org/>
- [209] R.M. Janiuk, *The State of the Art in Research in Chemistry Education*, [w:] M. Bandiera, S. Caravita, E. Torracca I.M. Vicentini (red.), *Research in Science Education in Europe*, Kluwer Academic Publishers, 1999, s. 49–56.
- [210] R.M. Janiuk, *The Process of Learning Chemistry – A Review of the Studies*, Journal of Chemical Education, 1993, nr 10, s. 828–829.
- [211] H. Gulińska, *Multimedia as a component/element of a chemistry course book*, Natural Science Education 2 (16) 2006.
- [212] R.M. Janiuk, *Education of Science Teachers – Some Remarks from the Polish Perspective*, Journal of Baltic Science Education 2003, No 2, s. 38–48.
- [213] H. Gulińska, M. Bartoszewicz, *Multimedia software for representation of chemical reaction mechanism – high school and college level*, Journal of Science Education Vol. 7, 1, 2006.
- [214] R.M. Janiuk, B. Gocłowska (red. nauk.), *Perspektywy rozwoju i współpracy dydaktyk przedmiotów przyrodniczych*, Wyd. UMCS, Lublin 1988.
- [215] R.M. Janiuk, B. Gocłowska (red.), *Metodologia badań w dydaktykach przedmiotów przyrodniczych*, Wyd. UMCS Lublin 1991.
- [216] R.M. Janiuk, *Synteza badań grup tematycznych przedmiotów matematyczno-przyrodniczych wykonanych w ramach RPBP.III.30 w latach 1986–91*, [w:] *Synteza wyników badań RPBP.III.30*. 1991, Wyd. WSP, Bydgoszcz, s. 54–80.
- [217] R.M. Janiuk, *Spoleczne znaczenie wiedzy przyrodniczej*, Wyd. UMCS, Lublin 2002.
- [218] R.M. Janiuk, E. Samonek-Miciuk, W. Stawiński, A. Walosik, *Raport o stanie dydaktyk przedmiotów przyrodniczych w Polsce*, [w:] *Materiały Sympozjum Naukowo-Dydaktycznego*, Lublin 2000 oraz „Spoleczne znaczenie wiedzy przyrodniczej”, Wyd. UMCS Lublin 2002, s. 169–182.

Praca wpłynęła do Redakcji 12 czerwca 2007

**MECHANIZM ELEKTRODOWEGO OSADZANIA
I ROZPUSZCZANIA MAGNEZU
W ROZPUSZCZALNIKACH NIEWODNYCH**

**MECHANISM OF ELECTRODE DEPOSITION
AND DISSOLUTION OF MAGNESIUM
IN NON-AQUEOUS SOLVENTS**

Jan S. Jaworski

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

Abstract

Wstęp

1. Zastosowania elektrodowego osadzania magnezu
2. Elektrolity pozwalające odwracalnie osadzać i rozpuszczać magnez
3. Charakterystyka powierzchni metalicznego magnezu w typowych roztworach niewodnych
4. Mechanizm reakcji elektrodowych magnezu

Piśmiennictwo cytowane



Prof. dr hab. Jan S. Jaworski jest absolwentem (w 1970 roku) i pracownikiem (od 1972 roku) Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, gdzie obecnie kieruje Pracownią Elektrochemii Organicznej. Odbýwał staż po-doktorski i był gościnnie profesorem w University of Guelph w Kanadzie.

Jego zainteresowania naukowe obejmują problemy fizykochemii związków organicznych, a w swoich badaniach stosuje głównie eksperymentalne metody elektrochemiczne. W szczególności zajmuje się mechanizmami reakcji elektrodowych, wpływem środowiska, zwłaszcza rozpuszczalnika, na kinetykę reakcji elektrodowych i reakcji towarzyszących, reaktywnością jonorodników powstających przy elektrodzie, kinetyką ich protonizacji, a ostatnio kinetyką rozrywania wiązań węgiel–chlor w reakcjach elektrodowych związków organicznych. We współpracy z prof. D. Kuckiem z Niemiec bada właściwości elektrochemiczne pochodnych centropoliindanów.

ABSTRACT

Reversible deposition of magnesium on electrodes and its anodic dissolution in non-aqueous solvents are possible only from particular electrolytes, like ethereal solutions of Grignard reagents or recently elaborated complexes of alkylaluminum chlorides with dialkylmagnesium. The above processes are important in developing rechargeable magnesium batteries but can also help organic chemists for deeper understanding of the formation of Grignard reagents in classic reactions.

Magnesium deposition from solutions of Grignard reagents has been known for more than 80 years but repeated efforts to explain the reason of reversibility and find other suitable electrolytes were unsuccessful for a long time. Recently, a significant progress was achieved due to the application of modern spectroscopic methods combined with electrochemical measurements. These results are presented. They include a finding of Liebenow [27, 28] that the magnesium dissolution strongly depends on the morphology of depositions and conclusions from reports of Aurbach and coworkers [12, 32–42] which explained in detail characteristics of the magnesium surface in a contact with different electrolytes, the role of adsorption of ions and radicals in electrode processes and the nature of electro-active species in various solutions. Finally, the proposed electrode mechanism of the magnesium deposition and dissolution from different electrolytes, shown in Scheme 2 and reactions (12)–(16), is presented.

Keywords: magnesium electrode processes, organomagnesium ions, Grignard compounds, magnesium organochloroaluminates, adsorption, rechargeable batteries

Słowa kluczowe: procesy elektrodowe magnezu, jony magnezoorganiczne, związki Grignarda, organochloroglinianowe kompleksy magnezu, adsorpcja, ogniwa wtórne

WSTĘP

Elektrodowe osadzanie metalicznego magnezu z roztworów w rozpuszczalnikach niewodnych i proces powrotny jego rozpuszczania wzbudzają zainteresowanie głównie z powodu zastosowań praktycznych w galwanotechnice i jako potencjalne anody odwracalnych ogniów galwanicznych. W odróżnieniu od elektrolizy stopionych soli, stosowanej do przemysłowego otrzymywania magnezu, niewątpliwą zaletą użycia roztworów niewodnych jest praca w temperaturze pokojowej. Ale badania takich procesów, prowadzone w ostatnich latach, mają znacznie szerszy aspekt poznawczy.

Od prac elektrochemicznych prowadzonych w latach dwudziestych ubiegłego wieku [1–4] wiadomo było, że z eterowych roztworów związków Grignarda można odwracalnie osadzać metaliczny magnez. Natomiast wielorakie próby zastosowania innych elektrolitów przez kolejne siedemdziesiąt lat nie przynosiły pozytywnych rezultatów. I chociaż opatentowano metody elektrochemicznego osadzania magnezu i generalnie proponowano poprawne wyjaśnienia obserwowanych faktów, do ostatnich lat były one tylko spekulatywne i fragmentaryczne. Dopiero zastosowanie współczesnych metod spektroskopii sprzężonych z badaniami elektrochemicznymi pozwoliło dostarczyć niezbitych dowodów na to, jak wygląda powierzchnia metalicznego magnezu w różnych roztworach, jakie jony i rodniki adsorbują się na takiej powierzchni, i które z nich rzeczywiście uczestniczą w procesach elektrodowych.

Prace te, w spektakularny sposób pokazujące możliwości współczesnej elektrochemii, która coraz bardziej staje się nauką o powierzchni, badającą skład i strukturę indywidualów zaadsorbowanych na dobrze zdefiniowanej powierzchni ciał stałych oraz procesy wymiany ładunku i masy przebiegające z ich udziałem, mogą zainteresować nie tylko elektrochemików. Przecież klasyczną syntezę odczynników Grignarda na drodze reakcji halogenków organicznych z metalicznym magnezem, którą stosuje wielu chemików organicznych, rozpoczyna etap przeniesienia elektronu od atomu magnezu na molekulę organiczną, a wiele aspektów tego procesu, wynikających z powierzchniowej natury reakcji, nie jest wciąż dobrze poznanych [5, 6].

Niedawne badania porównawcze reakcji metalicznego magnezu i potasu w roztworach eterowych z halogenkami pokazały podobieństwo do procesów heterogenego rozpuszczania metalu katody. A jednym z wniosków, jaki sugerują autorzy [6], jest propozycja zastosowania formalizmu znanego z opisu reakcji elektrodowych do rozwiązania niejasnych wciąż problemów mechanizmu powstawania związków Grignarda, jak na przykład udziału w reakcji dwu-ujemnych anionów.

W niniejszym przeglądzie, po krótkiej prezentacji w porządku chronologicznym elektrolitów, z których osadzano elektrodowo magnez w temperaturze pokojowej, omówione zostaną najnowsze badania, głównie Liebenowa i zespołu Aurbacha, dotyczące morfologii osadów magnezu, stanu powierzchni elektrody magnezowej w kontakcie z różnymi elektrolitami, natury elektroaktywnych jonów w roztwo-

rze i indywidualów zaadsorbowanych, a także proponowany mechanizm reakcji elektrodowych.

1. ZASTOSOWANIA ELEKTRODOWEGO OSADZANIA MAGNEZU

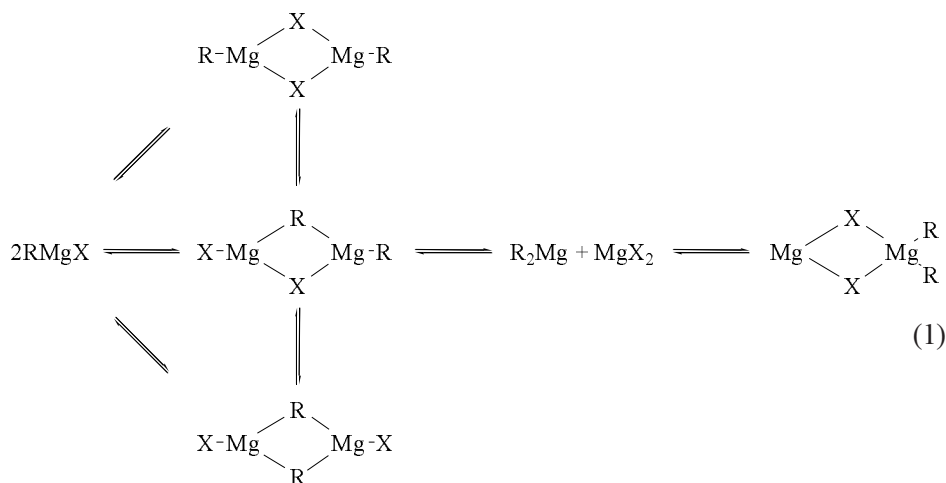
Galwanotechniczne wytwarzanie względnie grubych, jednorodnych i spójnych warstw metalicznego magnezu, posiadających strukturę gwarantującą odpowiednie charakterystyki mechaniczne, było opracowywane przede wszystkim z myślą o produkcji reflektorów parabolicznych o dużych średnicach stosowanych do kolektorów słonecznych i anten. Oczywiście takich procesów nie można prowadzić w wodnych roztworach soli magnezu, ale również nie nadają się do tego roztwory otrzymane w większości typowych rozpuszczalników organicznych, co potwierdzano wielokrotnymi próbami. W opatentowanej metodzie [7] stosuje się elektroosadzanie z roztworów 1 do 3 M halogenków alkilmagnezowych, zwłaszcza EtMgBr, w tetrahydrofuranie (THF) lub jego mieszaninach z eterem, przy czym kluczem do sukcesu jest dodawanie, po rozpoczęciu elektrolizy, halogenku alkilowego, na przykład EtBr, dozując jego stężenie (na poziomie ok. 0,001 M) w taki sposób, aby rozpuszczał narastającą, gąbczastą warstwę magnezu, a jednocześnie nie zdołał rozpuścić warstwy zwartej, przylegającej do elektrody. W innym patencie [8] stosowano odpowiednio wysuszone roztwory 1 do 1,5 M EtMgBr lub *n*-BuMgBr w THF, a proces prowadzono w atmosferze argonu. Do otrzymywania gładkich warstw magnezu o czystości przynajmniej 99% (a także stopów magnezu z aluminium, w zależności od składu elektrolitu) o charakterze tylko powierzchniowym (galwanostegia) lub nie (galwanoplastyka), proponowano również [9, 10] elektrolity metaloorganiczne zawierające: fluorek litowca lub halogenek tetrametyloamoniowy, Et₂Mg, Et₃Al oraz (*i*-Bu)₃Mg w toluenie (lub innym rozpuszczalniku węglowodorowym). Podczas otrzymywania elektrolitu obserwowano gwałtowną reakcję między alkilowymi pochodnymi magnezu i glinu [9], ale jej naturę wyjaśniono dopiero wiele lat później.

Znacznie ważniejsze w ostatnich latach wydają się wciąż ponawiane próby konstrukcji ogniw galwanicznych wtórnych z wykorzystaniem anod magnezowych [11]. Ogniwa takie rozważane są jako tańsza i bezpieczniejsza alternatywa dla ogniw kwasowo-olowiowych i kadmowo-niklowych. Magnez jest atrakcyjnym materiałem elektrodowym z powodu bardzo ujemnego potencjału standardowego, swojej dostępności, a więc i niskiej ceny oraz bezpieczeństwa pracy i minimalizacji zagrożeń dla środowiska naturalnego. Nie wydaje się wprawdzie, by wtórne ogniwa magnezowe mogły zastąpić ogniwa litowe w przenośnym sprzęcie elektronicznym, jak niegdyś myślano [11], ale bez wątpienia mogą one konkurować z ogniwami stosowanymi do dużych obciążeń [12]. Metaliczny magnez mógłby stanowić ujemną elektrodę w ogniwie wtórnym, jeśli udałoby się powtarzać odwracalny cykl wydzielania jonów Mg²⁺ z elektrody do roztworu podczas pracy ogniwa i powrotnego osadzania metalicznego magnezu podczas jego ładowania. Ponadto stosowany elektrolit musiałby

zapewnić transport jonów magnezu(II) i podtrzymywanie obu reakcji elektrodowych, a elektroda dodatnia powinna odwracalnie interkalować jony Mg^{2+} . Wprawdzie pierwszy pomysł takiego ogniwa został opatentowany w 1990 roku [13], ale ogniwo to nie nadawało się do zastosowania, gdyż obserwowano tylko 4 cykle ładowania-rozładowania. Prototypowe ogniwo zbudowano 10 lat później w grupie D. Aurbacha z Izraela [12]. Następnie ta sama grupa badaczy opracowała i opatentowała nowe rodzaje elektrolitów do takich ogniw, oparte zarówno na roztworach w rozpuszczalnikach organicznych [14], jak i stałych żelach [15]. I chociaż nie ma jeszcze wtórnych ogniw magnezowych, które by nadawały się do seryjnej produkcji, ale gwałtowny postęp prac w ostatnich siedmiu latach przybliży znacznie realizację takich planów.

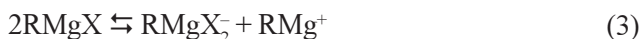
2. ELEKTROLITY POZWALAJĄCE ODWRACALNIE OSADZAĆ I ROZPUSZCZAĆ MAGNEZ

Jak już wspomniano, pierwszymi elektrolitami, z których udawało się osadzać magnez, były eterowe roztwory związków Grignarda. Przewodzą one słabo prąd elektryczny, co stwierdzono już w pierwszych badaniach elektrochemicznych [2, 16–20], ale struktura jonów istniejących w takich roztworach jest tak skomplikowana i dynamiczna, że długo nie była dokładnie poznana. Podstawową równowagą w roztworach związków Grignarda jest równowaga Schlenka (1) opisująca wzajemną zależność między $RMgX$ a R_2Mg i MgX_2 , ale komplikują ją procesy asocjacji poszczególnych molekuł między sobą i z molekułami rozpuszczalnika. Położenie równowagi silnie zależy od rodzaju związku, od rozpuszczalnika oraz od temperatury. Współczesny obraz [21] równowag istniejących w roztworach związków Grignarda przedstawia Schemat 1 (nie uwzględniający solwatacji).

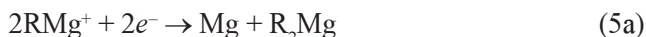


Schemat 1

Gaddum i French [3], obserwując w 1927 roku osadzanie magnezu na elektrodzie platynowej z roztworów związków Grignarda, przyjęli, że redukują się jony Mg^{2+} . Nieco później Evans ze współpracownikami [17, 22] słusznie wykluczyli istnienie takich jonów w roztworach eterowych i zakładali głównie udział jonów RMg^+ , MgX^+ i $RMgX_2$, powstających w wyniku reakcji (2)–(4). Sugerowano istnienie również innych jonów, na przykład R_2MgX^- [19, 20, 22].



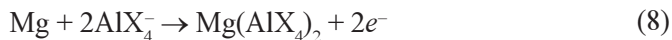
Evans i Pearson [17] zaproponowali sumaryczne reakcje redukcji (5a) i (5b), sugerując również udział, jako produktów przejściowych, rodników RMg^* i MgX^* , powstających w wyniku przeniesienia pierwszego elektronu z elektrody.



Dessy i Handler potwierdzili [23] wnioski Evansa i Pearsona [17], że magnez wędruje do obu elektrod oraz że w migracji jonów uczestniczą duże agregaty jonowe. Najbardziej interesujący wynik otrzymali badając równowagę Et_2Mg z radioaktywnym $^{28}MgBr_2$. Nie tylko potwierdzili istnienie równowagi Schlenka, ale przede wszystkim wskazali, że osadzany na katodzie magnez ma swoje źródło w Et_2Mg , natomiast $MgBr_2$ wędruje do przestrzeni anodowej. A więc w badanych warunkach reakcja (5b) nie jest istotna, a główną rolę w osadzaniu magnezu grają jony RMg^+ .

W późniejszych latach Genders i Pletcher obserwowali [24] odwracalne osadzanie magnezu z 0,5 M roztworów $EtMgBr$ w THF w temperaturze 293 K na elektrodzie miedzianej i proces odwrotny rozpuszczania anodowego magnezu. Gęstość prądu wymiany wynosiła 1 mA cm^{-2} i świadczyła o odwracalności, ale osadzania magnezu nie zaobserwowano z roztworów samego $MgBr_2$. Brenner opisał [25] osadzanie magnezu z roztworów kompleksów boroorganicznych ze związkami Grignarda, choć czasem następowało współosadzanie boru. W 1990 roku Gregory ze współpracownikami stwierdzili [26], że lepsze i czystsze osady krystalicznego magnezu można otrzymać dodając do 0,8–1,5 M roztworów związków Grignarda w THF (zwłaszcza chlorków magnezoorganicznych, ale nie bromków ani jodków) 0,1 M roztwór tańszego i mniej toksycznego $AlCl_3$. Autorzy ci uważali [26], że za osadzanie magnezu odpowiedzialne są jony RMg^+ powstające w reakcjach (2a), (3)

i (6), natomiast anodowe rozpuszczanie osadu magnezu przebiega zgodnie z reakcjami (7) i (8) oraz dalszą dysocjacją $\text{Mg}(\text{AlX}_4)_2$.



Gregory ze współpracownikami stwierdzili także [26], że osadzanie magnezu z dużą wydajnością prądową można otrzymać z roztworów w THF halogenków amidomagnezu, na przykład $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{Me})\text{MgCl}$, ale najlepszym elektrolitem do zastosowań w ogniwach, nawet bez dodatku związków magnezoorganicznych, były roztwory $\text{Mg}(\text{BBu}_2\text{Ph}_2)_2$ w mieszaninach THF z dimetoksyetanem. Opatentowano nawet [13] jeszcze nie dopracowany pomysł takiego ogniwa. Autorzy [26] wykazali jednoznacznie, że te nieliczne związki magnezu, które tworzą roztwory pozwalające osadzać magnez, mają kowalencyjny charakter wiązania z atomem magnezu.

Problem ponownego rozpuszczania osadu magnezu także jest istotny ze względu na warstwę pasywacyjną na powierzchni metalu. Liebenow stwierdził w 1977 roku, że proces utleniania zależy od morfologii osadu, a ten z kolei od podłoża, na jakim magnez jest osadzany [27]. Gładkie i zwarte osady, sprzyjające ponownemu utlenianiu, otrzymuje się z roztworu EtMgBr w THF na srebrze i złocie, ale nie na niklu i miedzi. Na przykład, prawie całkowite ponowne utlenienie osadu w ponad stu cyklach można było obserwować osadzając magnez na złocie. Porównanie właściwości osadów otrzymanych z roztworów różnych elektrolitów, potencjalnie możliwych do zastosowania w ogniwach magnezowych, pokazało [28], że przewodnictwo elektryczne, κ , w roztworach odczynników Grignarda w THF jest niższe (na przykład $\kappa = 0,403 \text{ mS cm}^{-1}$ w 1,0 M roztworze EtMgCl), niż roztworu chlorku bis(trimetylsilil)amidomagnezu, $(\text{SiMe}_3)_2\text{NMgCl}$, w THF ($\kappa = 0,58 \text{ mS cm}^{-1}$ w 1,0 M roztworze), ale najwyższe przewodnictwo wykazywały roztwory boroorganicznych związków magnezu w THF, na przykład, przewodnictwo 0,4 M roztworu $\text{Mg}(\text{BBu}^f\text{Bu}_3)_2$ wynosiło $\kappa = 3,1 \text{ mS cm}^{-1}$. Jednakże to z roztworów odczynników Grignarda odwracalność wydzielania magnezu była wysoka, a wydajność ponownego utleniania osadu na srebrze w 10 cyklach osiągała 100%, podczas gdy w roztworach boroorganicznych odwracalność i wydajność były niskie. W dodatku potencjał elektrody magnezowej, zanurzonej w roztworach związków Grignarda, zmierzony [27] przy otwartym obwodzie względem układu Ag/Ag^+ , był najbardziej ujemny ($-2,8 \text{ V}$ w 1,2 M roztworze MeMgBr i $-2,84 \text{ V}$ w 1,5 M roztworze $n\text{-BuMgCl}$), co oznacza największą trwałość anodową. Najlepsze wyniki dla całkowitego ogniwa, z odwracalną katodą, otrzymano jednak [27, 28] w roztworach $\text{Mg}(\text{BBu}_2\text{Ph}_2)_2$.

Liebenow opracował również [29, 30] elektrolit w postaci żelu, stanowiący polimer przewodzący jony magnezu, a przygotowany przez solwatację EtMgBr w poli(tlenku etylenu) tak, aby na jeden jon magnezu przypadała przynajmniej jedna molekula THF lub Et_2O . Procesy redoks Mg^{2+}/Mg były w takim elektrolicie prawie odwracalne.

calne, ale mechanizm przewodzenia i natura aktywnych elektrodowo jonów nie była badana. Należy tu dodać, że do ogniw tego typu proponowano również inne elektrolity polimerowe w postaci żelu [31].

Najbardziej znaczący postęp osiągnęła ostatnio grupa Aurbacha [12, 32–42] wprowadzając całą rodzinę kompleksów alkilohalogenoglinianów magnezu, typu: $Mg(AlCl_3R)_2$ lub $Mg(AlCl_2RR')_2$, w których R i R' to przede wszystkim grupy *n*-Bu i Et. Ich roztwory w THF lub eterowych pochodnych glikoli pozwalają na elektrochemiczne procesy odwracalnego osadzania i rozpuszczania magnezu z wydajnością niemal 100%, a w dodatku rozkład elektrolitu, na przykład w roztworze $Mg(AlCl_2BuEt)_2$, następuje przy bardziej ujemnym potencjale, niż dla innych roztworów, także związków Grignarda. Oznacza to największy zakres potencjałów, wynoszący ponad 2,5 V, w którym roztwór jest nieaktywny elektrodowo. W dodatku, w takich roztworach anody magnezowe dobrze współpracują z katodą zbudowaną z $Mg_xMo_3S_4$, interkalowaną jonami Mg(II). Pozwoliło to na zbudowanie prototypowego odwracalnego ogniwa magnezowego z potencjałem pracy rzędu 1,0–1,2 V, doskonałą odwracalnością w kolejnych cyklach i gęstością energii rzędu 80 Wh kg⁻¹ [12, 38].

Grupa Auerbacha rozszerzyła następnie swoje badania [34–36] na kompleksy o ogólnym wzorze $Mg(AX_{4-n}R_nR'_n)_2$, gdzie A = Al lub B, X = halogen, R, R' oznaczają grupę alkilową lub arylową, a $n' + n'' = n$. Kompleksy te można uważać za produkty oddziaływania między zasadami Lewisa $R'R''Mg$ i kwasami Lewisa $AX_{3-n}R_nR'_n$. Roztwory tych kompleksów w THF wykazują zmniejszanie trwałości anodowej w kolejności $Mg(AlCl_3Bu)_2 > Mg(AlCl_2BuEt)_2 > Mg(BPh_2Bu_2)_2 > BuMgCl$. Dalsze rozszerzenie badań elektrochemicznych [39] objęło roztwory kompleksów o wzorze ogólnym $Mg(AX_{4-n}R_n)_2$, gdzie A = Al, B, Sb, P, As, Fe lub Ta; X = Cl, Br lub F; R = Bu, Et, Ph, lub benzyl w różnych rozpuszczalnikach eterowych (THF, Et₂O, etery dimetylowe glikoli). Stwierdzono najwyższy potencjał rozkładu elektrolitu, ponad 2,1 V vs Mg/Mg²⁺ i wydajność kolejnych cykli bliską 100% dla roztworów kompleksów $(Bu_2Mg)_x(EtAlCl_2)_y$ w THF lub w MeO(C₂H₄O)₄Me. Wyraźnie również zaobserwowano wpływ natury kwasu i zasady Lewisa oraz rozpuszczalnika na zachowanie elektrochemiczne. Wyniki kompleksowych badań natury jonów elektroaktywnych i mechanizmu procesów elektrodowych w takich kompleksach przedstawione zostaną w następnych częściach.

3. CHARAKTERYSTYKA POWIERZCHNI METALICZNEGO MAGNEZU W TYPOWYCH ROZTWORACH NIEWODNYCH

Badania w atmosferze argonu elektrod magnezowych zanurzonych w roztworach w THF odczynników Grignarda, EtMgCl, EtMgBr i BuMgCl, oraz w roztworach soli magnezu, zwłaszcza $Mg(ClO_4)_2$, w dipolowych rozpuszczalnikach aprotycznych, węglanie propylenu i acetonitrylu, z wykorzystaniem czulej powierzchniowo spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) wykazały

podstawowe różnice w zachowaniu tych elektrolitów [32]. Acetonitryl redukowany jest na powierzchni metalicznego magnezu. W węglanie propylenu na aktywnej powierzchni metalu redukują się jony ClO_4^- . Natomiast w samym THF i roztworze LiBF_4 w THF w reakcjach na powierzchni nie uczestniczą molekuly rozpuszczalnika, a tylko aniony soli i zanieczyszczenia atmosferyczne, głównie ślady wody. We wszystkich badanych rozpuszczalnikach elektrody magnezowe pokrywają się powierzchniowymi filmami, tworzącymi się spontanicznie, nawet na świeżo przygotowanej w roztworze powierzchni magnezu. Filmy te, zawierające organiczne i nieorganiczne sole magnezu, MgO oraz $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a także ich hydraty, nie przewodzą jonów magnezu. Przepuszczalność ruchliwość jonów Mg^{2+} jest bliska zeru z powodu ich lokalizacji w określonych miejscach w sieci. Z tego powodu osadzanie magnezu z takich roztworów nie jest możliwe [12, 39]. Jednocześnie jednak takie warstwy powierzchniowe chronią metal przed samorzutnymi reakcjami z molekułami rozpuszczalnika lub składnikami roztworów. W THF pierwotne filmy powierzchniowe są bardzo trwałe, ale mają grubość zaledwie monowarstwy, jak wskazują badania metodą spektroskopii fotoelektronowej promieni X (XPS) [40]. Natomiast w THF nie są tworzone grube warstwy pasywacyjne. Elektroda magnezowa zanurzona w roztworze THF zawierającym jako elektrolit 0,1 M $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ i 1 M Bu_4NClO_4 ma, wskutek powstania filmów powierzchniowych, zablokowaną powierzchnię tak, że jest nieaktywna woltamperometrycznie w szerokim zakresie potencjałów od $-3,5$ do $+0,5$ V vs Ag/Ag^+ . Jednak dodanie do roztworu EtBr powoduje, że przy stosunkowo niskich nad napięciach zachodzi rozpuszczanie i osadzanie Mg i pojawiają się piki utleniania i redukcji. Oznacza to oczywiście zniszczenie „pierwotnych” filmów (sugerowano udział w tym procesie tunelowania elektronowego poprzez filmy powierzchniowe [32]) i powstawanie rozpuszczalnych związków Grignarda, tworzących aniony, które nie są aktywne w stosunku do metalicznego magnezu. Potwierdzono tym samym wcześniejsze sugestie, że odwracalne reakcje elektrochemiczne uniemożliwia obecność pasywacyjnych warstw na powierzchni Mg . Osadzanie magnezu opisuje ogólna reakcja (5a), ale redukuje się także R_2Mg . Podkreślono również [42], że R_2Mg jako zasada Lewisa bardzo efektywnie oczyszcza roztwór z zanieczyszczeń atmosferycznych, reagując z nimi i chroniąc w ten sposób powierzchnię magnezu przed pasywacją. Badania metodą cyklicznej woltamperometrii i elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej (EQCM) potwierdziły [32], że w roztworach RMgX w THF na elektrodach magnezowych nie powstają warstwy pasywacyjne. Eksperymenty te wskazały również na istotną rolę procesów adsorpcji/desorpcji. Adsorpcję różnych indywiduów, zależnie od składu roztworów, potwierdziły także badania morfologii osadów Mg tworzonych na elektrodzie złotej [35]. Badania za pomocą metody *in situ* skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) wykazały, że morfologia osadu zależy silnie od składu roztworu. Podobnie wydajność cyklicznych procesów osadzania i rozpuszczania osadu, opisująca bilans ładunku, silnie zależy od składu elektrolitu i najwyższa jest w roztworach BuMgCl i $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$, podczas gdy bilans masy był we wszystkich badanych roztworach bliski zeru. Metodą XPS wykryto na powierzchni

elektrody magnezowej, zanurzonej w roztworze $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ w THF, obecność węgla, glinu i chloru, ale tylko w jej najbardziej zewnętrznej warstwie, co wskazuje na adsorpcję fizyczną [40]. Otrzymane wyniki pozwoliły zaproponować bardziej szczegółowy mechanizm redukcji związków Grignarda, który przedyskutowany zostanie dalej.

Analiza pierwiastków metodą rozproszenia promieni X (EDAX) na elektrodach, na których magnez osadzano z roztworu BuMgCl wykazała [35], że pierwotny osad zawiera, obok magnezu, także chlor i węgiel, co oznacza, że zanieczyszczenia elektrolitu porywane są przez porowaty, pierwotny osad magnezu. Gdy jednak osadzanie było kontynuowane dłużej, zarówno z roztworów BuMgCl , jak i $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ oraz $\text{Mg}(\text{BPh}_2\text{Bu}_2)_2$, warstwa magnezu stawała się zwarta i krystaliczna i była zbudowana głównie ze zdeformowanych, piramidalnych kryształów magnezu. Pomiar XPS [40] i EQCM [35] potwierdziły wówczas osadzanie czystego magnezu. Dowiedziono w ten sposób, że proces osadzania magnezu przebiega dwuetapowo. Pierwotnie, gdy ilość ładunku jest mała (poniżej $0,4 \text{ C cm}^{-2}$) powstaje osad porowaty, nieregularny i zawierający zanieczyszczenia. Później, gdy proces osadzania jest kontynuowany dłużej, osadza się czysty magnez.

Naturę zaadsorbowanych indywiduów badano przede wszystkim *in situ* spektroskopią FTIR, stosując metodę wewnętrznego odbicia [36]. W pomiarach tych elektrodę pomiarową wykonano osadzając na spektroelektrochemicznym okienku KBr w pierw warstwę platyny a potem złota, po czym osadzano na nim magnez przy potencjale $-0,5 \text{ V vs Mg/Mg}^{2+}$. Po osadzeniu magnezu z roztworów BuMgCl , MeMgCl i chlorku benzylomagnezowego zaobserwowano na powierzchni nowe piki w obszarze 550 cm^{-1} i $600\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$, które przypisano odpowiednio drganiom wiązań Mg-C i Mg-Cl . Potwierdzały to widma transmitancji otrzymane dla pastylek, wykonanych z mieszanin KBr z MgX_2 i ze związkami Grignarda. Piki w podobnym zakresie otrzymano również osadzając magnez z roztworów $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ i $\text{Mg}(\text{AlCl}_3\text{Bu})_2$; dla tego ostatniego elektrolitu nowy pik przy 466 cm^{-1} przypisano wiązaniu Al-Cl . Ostatecznie sugerowano adsorpcję na elektrodzie magnezowej następujących jonów i rodników: RMg^+ lub RMg^\cdot w przypadku elektro-redukcji prowadzonej w roztworach związków Grignarda; Mg_xCl_y^+ , na przykład, $\text{Mg}_2\text{Cl}_3^+(n\text{THF})$, a również jonów z wiązaniami Al-Cl (na przykład, $(\text{AlCl}_{4-n}\text{R}_n\text{R}'_n)\text{Mg}^+(n\text{THF})$, itd.) i z wiązaniami Mg-C w roztworach kompleksów $\text{Mg}(\text{Al}_{4-n}\text{R}_n)$; w końcu prawdopodobnie jonów PhMg^+ i $\text{B}(\text{Ph}_2\text{Bu}_2)\text{Mg}^+$ w roztworach $\text{Mg}(\text{BBu}_2\text{Ph}_2)_2$. Wszystkie powyższe jony są stabilizowane przez koordynację molekuł THF do jonu magnezu, a więc w rzeczywistości istnieją jony $\text{RMg}^+(n\text{THF})$, a nie RMg^+ , co potwierdziły bipolarne piki IR, podobne do pików molekuł THF w głębi roztworu, ale przesunięte do niższych liczb falowych.

Na szczególną uwagę zasługuje stwierdzenie bardzo wysokiej impedancji ($> 10 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$) badanych układów na elektrodzie magnezowej, świadczące o procesach adsorpcji [37]. Równocześnie jednak wykazano, że nad napięcie wysokości zaledwie kilkudziesięciu miliwoltów wystarcza do zniszczenia zaadsorbowanych

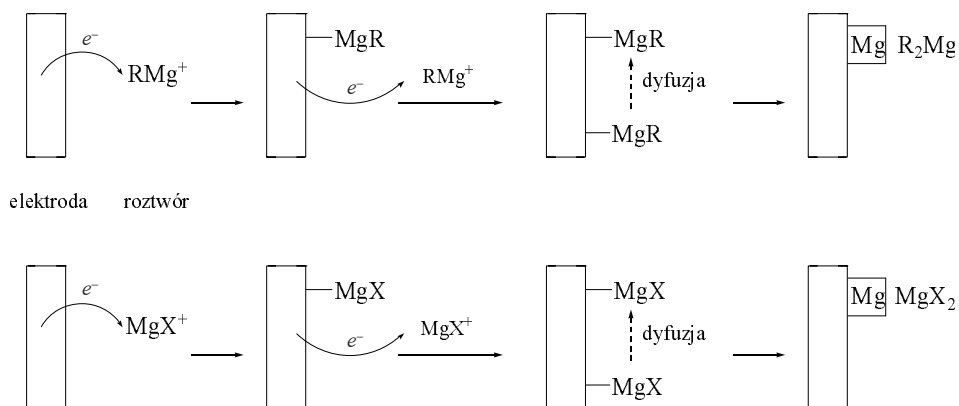
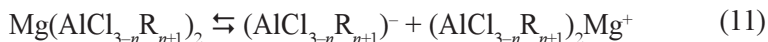
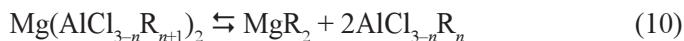
warstw i w rezultacie podczas procesu elektrochemicznego impedancja jest znacznie niższa ($< 100 \Omega \text{ cm}^2$) [38], a proces zachodzi odwracalnie.

Interesujące wyniki otrzymano [39] w serii eksperymentów, w których kolejno strącano kryształy z roztworów kompleksów w układzie $\text{THF}-(\text{Bu}_2\text{Mg})_x-(\text{EtAlCl}_2)_y$, i ponownie je rozpuszczano. Okazało się ponad wszelką wątpliwość, że struktura kryształów jest inna niż indywiduów w roztworze. Dla tych ostatnich nie udało się jednoznacznie określić struktury metodami spektroskopowymi, gdyż zmieniała się ona dynamicznie, zgodnie ze skomplikowanym układem równowag zależnym od stosunku składników kompleksu (kwasu i zasady Lewisa), rozpuszczalnika, obecności innych molekuł w roztworze i oczywiście temperatury, a więc podobnie, jak to ma miejsce dla samych związków Grignarda. Jednym z bardziej interesujących wniosków Aurbacha i współpracowników [39] było stwierdzenie, że elektrochemicznie aktywny kation zawiera więcej niż jeden jon magnezu, zgodnie z ogólnym wzorem $\text{Mg}_2\text{R}_{3-n}\text{Cl}_n^+ \cdot \text{solv}$, podczas gdy anion ma prawdopodobnie strukturę $\text{AlCl}_{4-n}\text{R}_n$. A więc obecność grupy organicznej R w kationie jest konieczna do odwracalnego osadzania magnezu, a stężenie EtAlCl_2 nie może być zbyt duże. Optymalny stosunek ilości EtAlCl_2 do $n\text{-Bu}_2\text{Mg}$ powinien być bliski 2 : 1 [39]. W dodatku, potencjały utlenienia 0,25 M roztworów w THF zawierających jony AlEt_3Cl^- , $\text{AlEt}_2\text{Cl}_2^-$, AlEtCl_3^- i AlCl_4^- (bez jonów magnezu) [41] kolejno wzrastały przyjmując wartości 2,0, 2,2, 2,5 oraz 2,6 V vs Mg/Mg^{2+} . Oznacza to, że trwałość anodowa roztworów określona jest głównie przez najsłabsze wiązanie Al–C [41], a nie, jak sądzono pierwotnie [39], przez wiązania C–Mg, tak jak obserwowano dla związków Grignarda. Istnienie różnorodnych indywiduów w roztworach kompleksów o różnym składzie potwierdza obserwacja, że ze wzrostem stosunku kwasu do zasady przewodnictwo elektryczne 0,25 M roztworów w THF zmieniało się nie monotonicznie. Najwyższą wartość ($\kappa = 1,6 \text{ mS cm}^{-1}$ dla $\text{R} = n\text{-Bu}$ i $0,8 \text{ mS cm}^{-1}$ dla $\text{R} = \text{Et}$) zmierzono dla stosunku $\text{R}_2\text{Mg} : \text{EtAlCl}_2$ wynoszącym 0,5 : 1 oraz 2 : 1, podczas gdy dla stosunku 1 : 1 dla obu grup R przewodnictwo było najniższe ($\kappa = 0,4 \text{ mS cm}^{-1}$). Pomiary NMR jąder ^1H , ^{13}C , ^{27}Al i ^{25}Mg dla kompleksów EtAlCl_2 z $n\text{-Bu}_2\text{Mg}$ oraz pomiary przewodnictwa dla podobnych kompleksów EtAlCl_2 z Et_2Mg pozwoliły na identyfikację głównych składników badanych roztworów [41]. Ich tworzenie opisują równania (9a), (9b) i (9c) odpowiednio dla kompleksów o stosunku kwasu do zasady 2 : 1, 1 : 1, oraz 1 : 2; w reakcjach tych przyjęto dla magnezu liczbę koordynacyjną 6. Nie oznacza to jednak według autorów [41], że te same jony i molekuly uczestniczą w procesie elektrodowym. Udział innych magnezoorganicznych molekuł lub jonów, nie wykrytych metodą NMR, wydaje się istotnym, zwłaszcza dla roztworów kompleksów o składzie 2 : 1, dla których zaobserwowano wzrost szybkości procesów elektrochemicznych po dodaniu do roztworu $n\text{-Bu}_2\text{Mg}$ [41].



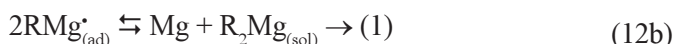
4. MECHANIZM REAKCJI ELEKTRODOWYCH MAGNEZU

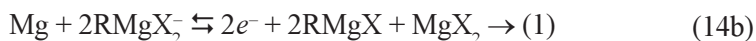
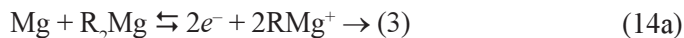
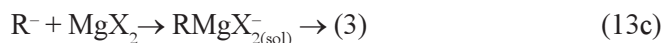
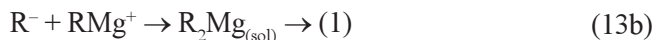
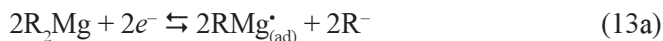
Szczegółowy mechanizm redukcji związków Grignarda zaproponowany przez Aurbacha i współpracowników w 2001 roku [35] przedstawia Schemat 2. W reakcji heterogennej przeniesienia elektronu uczestniczą zaadsorbowane na powierzchni elektrody jony, głównie RMg^+ lub MgX^+ . Z kolei w roztworach alkilochloroglinianowych kompleksów magnezu tworzenie molekuł i jonów aktywnych elektrodowo zachodzi na drodze równowag (10) i (11), ale sugerowano też udział innych jonów, na przykład $\text{Mg}_2\text{Cl}_3(n\text{THF})^+$ i $\text{Mg}_x\text{Cl}_y\text{R}_z(n\text{THF})^+$.



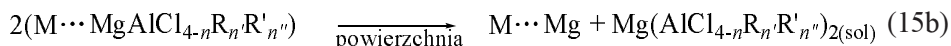
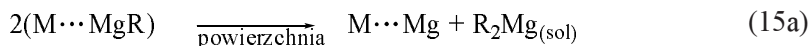
Schemat 2

W roztworach związków Grignarda proces osadzania rozpoczyna adsorpcja kationów RMg^+ lub MgX^+ na powierzchni elektrody podczas jej polaryzacji do niskich potencjałów [35]. Następnie zachodzi przeniesienie elektronu do kationów z utworzeniem zaadsorbowanych rodników, które dysproporcjonują tworząc osad magnezu i odpowiednio R_2Mg lub MgX_2 w roztworze (Schemat 2). Mechanizm taki opisać można również [36] równaniami reakcji (12) i (13), w których symbole (ad) i (sol) oznaczają odpowiednio indywidua zaadsorbowane na powierzchni i znajdujące się w roztworze. Z kolei proces odwrotny, tj. rozpuszczania magnezu, opisują reakcje (14) [36]. Pełny obraz wymaga uwzględnienia dodatkowo równowagi Schlenka (1) i równowagi jonizacji (3), jak to zaznaczono poniżej [36].





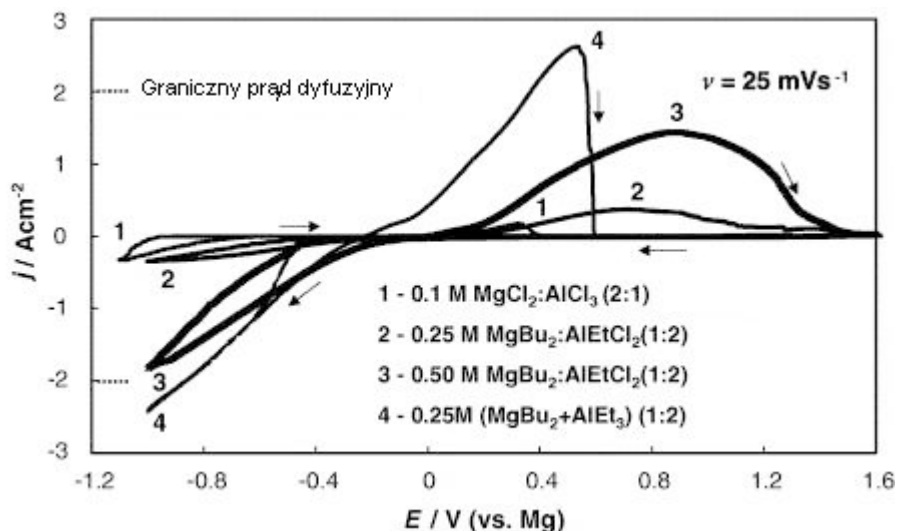
Zaproponowano [36], że końcowe osadzanie magnezu może nastąpić poprzez poprzeczne (do kierunku osadzania z głębi roztworu) dysproporcjonowanie rodników zaadsorbowanych obok siebie na powierzchni elektrody z jednoczesnym utworzeniem w roztworze odpowiednich związków magnezu, jak to opisują równania (15).



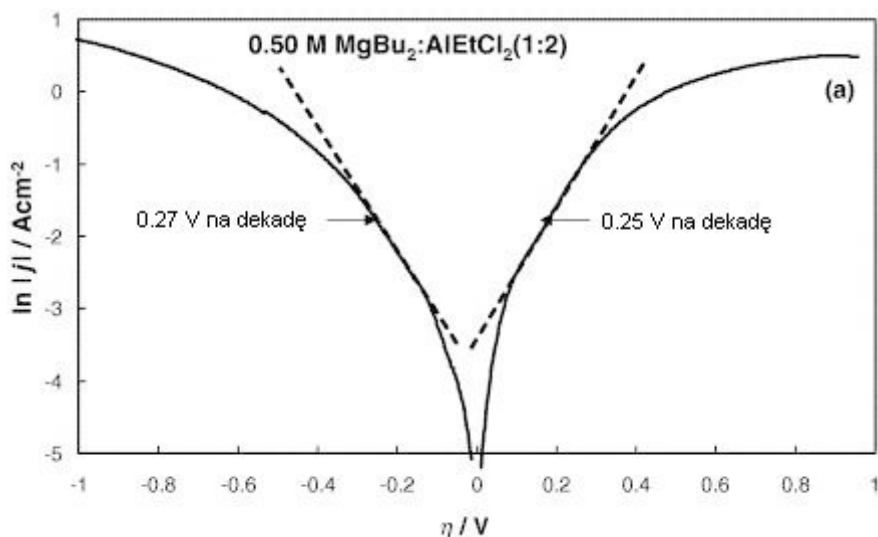
Kinetykę osadzania magnezu na mikroelektrodzie platynowej o średnicy 50 μm z roztworów w tetrahydrofuranie (THF) alkilochloroglinianowych kompleksów magnezu o różnym składzie, poczynając od kompleksów zawierających tylko ligandy chlorkowe ($MgCl_2 + AlCl_3$) do elektrolitu z ligandami tylko organicznymi, $n\text{-Bu}_2Mg$, analizowano szczegółowo w 2005 roku [42]. Przykładowe cykliczne krzywe woltamperometryczne zarejestrowane przy szybkości 25 mV s^{-1} w roztworach THF o różnym składzie kompleksów [42] pokazano na Rysunku 1. Osadzanie magnezu najwolniej zachodzi dla kompleksów, które nie zawierają ligandów organicznych (krzywa 1 na Rysunku 1), natomiast w ich obecności nad napięcie osadzania magnezu znacznie maleje.

Z kolei na Rysunku 2 przedstawiono wykresy Tafela (Rys. 2a) oraz Allena i Hicklinga (Rys. 2b) otrzymane [42] z krzywych woltamperometrycznych pokazanych na Rysunku 1 dla 0,5 M roztworu $Mg(AlCl_2EtBu)_2$ w THF. Podobne wykresy otrzymano dla wszystkich badanych roztworów o różnym składzie, a także z krzywych rejestrujących zmiany prądu w czasie po narzuconym skoku potencjału. Z przedstawionych krzywych wynika, że tylko w bardzo wąskim zakresie nad napięcia, bliskim wartości $\eta = 0$, nachylenia wykresu Allena i Hicklinga mają wartość katodowego współczynnika przejścia $\alpha_c = 0,5$ i odpowiednio 1,5 dla procesu anodowego (por. Rys. 2b). Wskazuje to wyraźnie na dwa etapy jedno-elektronowe, z których pierwszy ogranicza szybkość całkowitą. Dla wyższych nad napięć otrzymane nachylenie Tafela 0,27 V na dekadę odpowiada $\alpha_c = 0,22$ (przyjęto, że przeniesienie pierwszego elektronu limituje szybkość). Dla jeszcze wyższych nad napięć nachylenie wzrasta do wartości 0,64 V na dekadę, co odpowiada $\alpha_c = 0,09$ i wskazuje na

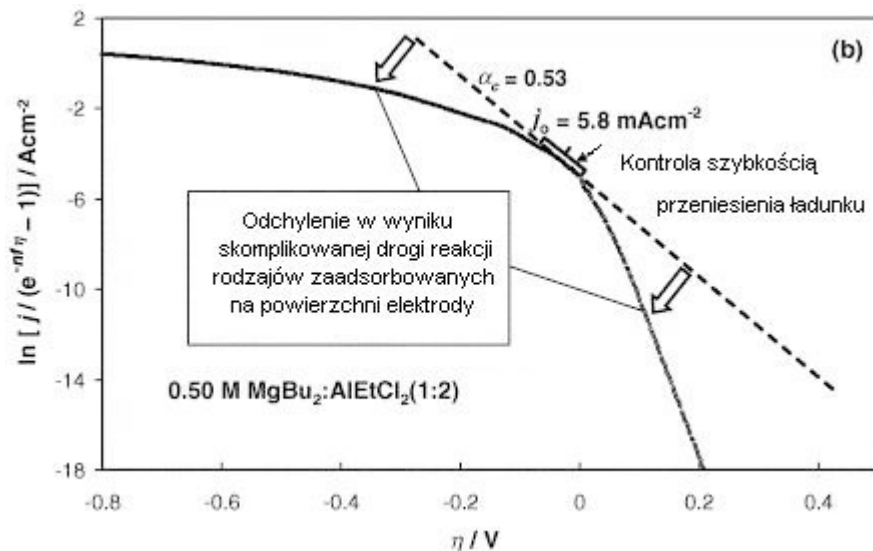
bardziej skomplikowany mechanizm reakcji. W dodatku nachylenia wykresów Tafela dla gałęzi katodowej i anodowej nie odpowiadały sobie, tzn. suma $\alpha_c + \alpha_a \neq 2$.



Rysunek 1. Cykliczne krzywe voltamperometryczne rejestrowane przy szybkości 25 mV s^{-1} osadzania magnezu na mikroelektrodzie platynowej z roztworów w THF o podanym składzie i stężeniu. Zaznaczono obliczony graniczny prąd dyfuzyjny. Reprodukacja z Ref. [42] za zgodą Elsevier



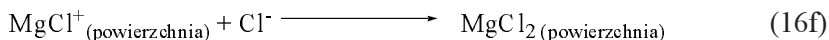
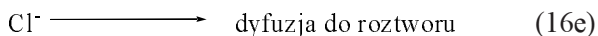
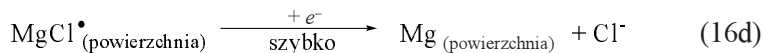
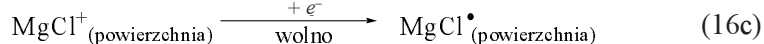
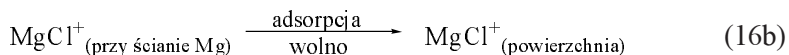
Rysunek 2. Wykresy Tafela (a) oraz Allena i Hicklinga (b) dla osadzania magnezu na mikroelektrodzie platynowej z 0,5 M roztworu $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2$ w THF otrzymane z krzywych voltamperometrycznych z Rys. 1. Podano nachylenia krzywych Tafela, gęstość prądu wymiany, j_0 i katodowy współczynnik przejścia, α_c , dla zaznaczonego obszaru, w którym proces kontrolowany jest szybkością przeniesienia ładunku. Otwarte strzałki wskazują obszary odchylenia od takiego procesu. Reprodukacja z Ref. [42] za zgodą Elsevier



Rysunek 2. Ciąg dalszy

Stwierdzono ponadto, że gęstość prądu wymiany, j_0 , znacząco wzrasta ze wzrostem stosunku ligandów organicznych R do Cl. Na przykład, dla 0,25 M roztworu $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2$ w THF $j_0 = 1,9 \text{ mA cm}^{-2}$ a dla 0,25 M roztworu MgBu_2 aż $j_0 = 160 \text{ mA cm}^{-2}$. To przyspieszenie osadzania magnezu wytłumaczono wzrostem w roztworze ilości aktywnych elektrodowo kationów BuMg^+ w stosunku do MgCl^+ . Jednakże wydajność faradajowska była znacznie wyższa, rzędu 97%, dla elektrolitów zawierających jony chlorkowe.

Otrzymane wyniki zinterpretowano [42] w oparciu o trójstopniowy mechanizm elektrokryształacji, opisujący wzrost osadu magnezu na ścianach, stopniach i narożach metalu elektrody. Taki mechanizm jest bardzo ogólny i stosowano go do opisu kryształacji różnych substratów. Jedynie pierwsze stadium tego mechanizmu, obejmujące osadzanie się ad-atomów magnezu na metalicznych ścianach elektrody, jest specyficzne dla osadzania magnezu i dlatego było rozpatrywane bardziej szczegółowo [42]. Dla roztworów zawierających kationy MgCl^+ jako indywidua elektroaktywne stadium pierwsze przebiega poprzez etapy opisane równaniami (16). Wpierw następuje szybka dyfuzja kationu do ściany metalu (16a), potem jego wolna adsorpcja (16b), a następnie wolne przeniesienie pierwszego elektronu (16c), w wyniku którego na powierzchni metalu powstaje rodnik MgCl^\cdot . To stadium kończy szybkie przeniesienie drugiego elektronu do rodnika z utworzeniem ad-atomu magnezu na ścianie metalu (16d) i anionu chlorkowego. Anion ten może dyfundować w głąb roztworu (16e) albo reagować na powierzchni z kationem MgCl^+ (16f) tworząc nierozpuszczalny w THF MgCl_2 . Ze wzrostem nadnapięcia szybkość przeniesienia pierwszego elektronu (16c) wzrasta i adsorpcja kationu MgCl^+ , stając się najwolniejszą, zaczyna ograniczać całkowitą szybkość, powodując wzrost nachylenia wykresu Tafela.



W elektrolitach, w których aktywnymi jonami podczas osadzania magnezu są jony BuMg^+ zamiast MgCl^+ , mechanizm elektrodowy jest analogiczny. Różnicą w stosunku do wcześniejszych propozycji tych samych autorów [35, 36] jest proces przeniesienia drugiego elektronu z elektrody do zaadsorbowanego rodnika RMg^\bullet , analogicznie do reakcji (16d), zamiast reakcji dysproporcjonowania rodników (12b). Powstający w reakcji analogicznej do (16d) jon Bu^- reaguje z jonem BuMg^+ na powierzchni elektrody tworząc $n\text{-Bu}_2\text{Mg}$, który w odróżnieniu od MgCl_2 jest dobrze rozpuszczalny w THF. To tłumaczy przyspieszenie osadzania magnezu z elektrolitu zawierającego tylko ligandy alkilowe, w porównaniu z elektrolitami złożonymi z MgCl_2 i AlCl_3 . W trójstopniowym mechanizmie elektrokryształizacji drugim etapem jest powierzchniowa dyfuzja ad-atomów magnezu do miejsc w pobliżu naroży, które są rzeczywistymi miejscami wzrostu osadu, a ostatni etap obejmuje ostateczne wbudowanie ad-atomów do sieci metalu.

Z kolei proces anodowego rozpuszczania magnezu przy niskich nadnapięciach dodatnich przebiega [42] poprzez te same etapy tylko w odwrotnym kierunku, od (16d) do (16a) i ten sam etap przeniesienia elektronu ogranicza szybkość całkowitą. Natomiast przy dalszym wzroście dodatniego nadnapięcia najwolniejszym etapem staje się trzecie stadium procesu krystalizacji, mianowicie proces nie elektrochemiczny, w którym atom magnezu z sieci krystalicznej metalu przemieszcza się w pobliże naroża, zanim na powierzchni utworzy się ad-atom magnezu [42].

PODZIĘKOWANIE

Autor dziękuje Wydawnictwu Elsevier za zgodę na reprodukcję rysunków. Figures 1 and 2 are reprinted from Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 576, Yu. Viestfrid, M.D. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, Microelectrode studies of reversible Mg deposition in THF solutions containing complex of alkylaluminum chlorides and dialkylmagnesium, pp. 183–195, Copyright Elsevier (2004).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] N.W. Kondyrew, Chem. Ber., 1925, **58**, 459.
- [2] N.W. Kondyrew, D.P. Manojew, Chem. Ber., 1925, **58**, 464.
- [3] L.W. Gaddum, H.E. French, J. Am. Chem. Soc., 1927, **49**, 1295.
- [4] N.W. Kondyrew, Zhur. Fiz. Khim., 1928, **60**, 545.
- [5] B.J. Beals, Z.I. Bello, K.P. Cuddihy, E.M. Healy, S.E. Koon-Church, J.M. Owens, C.E. Teerlinck, W.J. Bowyer, J. Phys. Chem. A, 2002, **106**, 498.
- [6] H. Hazimeh, J.-M. Mattalia, C. Marchi-Delapierre, R. Barone, N.S. Nudelman, M. Chanon, J. Phys. Org. Chem., 2005, **18**, 1145.
- [7] E. Findl, M.A. Ahmadi, K. Lui, Patent USA dla Xerox Corp., 1970, US3520780.
- [8] J. Eckert, K. Gneupel, Patent NRD dla Technische Hochschule „C. Schorlemmer”, 1987, DD243722.
- [9] A. Mayer, Patent USA dla US Dept. of Energy, 1988, US4778575.
- [10] A. Mayer, J. Electrochem. Soc., 1990, **137**, 2806.
- [11] P. Novák, R. Imhof, O. Haas, Electrochim. Acta, 1999, **45**, 351.
- [12] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, Nature, 2000, **407**, 724.
- [13] R.J. Hoffman, R.C. Winterton, T.D. Gregory, Patent USA dla Dow Chemical Company, 1990, US4894302.
- [14] D. Aurbach, Y. Gofer, A. Schechter, L. Zhonghua, C. Gizbar, Patent USA dla Bar Ilan University, 2001, US6316141.
- [15] D. Aurbach, O. Chasid, Y. Gofer, C. Gizbar, Patent USA dla Bar Ilan University, 2004, US6713212.
- [16] J.M. Nelson, W.V. Evans, J. Am. Chem. Soc., 1917, **39**, 82.
- [17] W. V. Evans, R. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 1942, **64**, 2865.
- [18] W. V. Evans, F.H. Lee, J. Am. Chem. Soc., 1933, **55**, 1474.
- [19] W. Strohmeier, Z. Elektrochem., 1956, **60**, 396.
- [20] W. Strohmeier, F. Seifert, Z. Elektrochem., 1959, **63**, 683.
- [21] K.C. Cannon, G.R. Krow, [w:] *Handbook of Grignard Reagents*, G.S. Silverman i P.E. Rakita Wyd., M. Dekker, New York, 1996, Rozdz. 13, str. 271–290.
- [22] W. V. Evans, E. Field, J. Am. Chem. Soc., 1936, **58**, 720.
- [23] R.E. Dessy, G.S. Handler, J. Am. Chem. Soc., 1958, **80**, 5824.
- [24] J.D. Genders, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 1986, **199**, 93.
- [25] A. Brenner, J. Electrochem. Soc., 1971, **118**, 99.
- [26] T.D. Gregory, R.J. Hoffman, R.C. Winterton, J. Electrochem. Soc., 1990, **137**, 775.
- [27] C. Liebenow, J. Appl. Electrochem., 1997, **27**, 221.
- [28] C. Liebenow, Z. Yang, P. Lobitz, Electrochem. Comm., 2000, **2**, 641.
- [29] C. Liebenow, Electrochim. Acta, 1998, **43**, 1253.
- [30] C. Liebenow, Solid State Ionics, 2000, **136–137**, 1211.
- [31] O. Chusid, Y. Gofer, H. Gizbar, Y. Vestfrid, E. Levi, D. Aurbach, I. Riech, Adv. Mater., 2003, **15**, 627.
- [32] Z. Lu, A. Schechter, M. Moshkovich, D. Aurbach, J. Electroanal. Chem., 1999, **466**, 203.
- [33] D. Aurbach, M. Moshkovich, A. Schechter, R. Turgeman, Electrochem. Solid State Lett., 2000, **3**, 31.
- [34] D. Aurbach, Y. Cohen, M. Moshkovich, Electrochem. Solid State Lett., 2001, **4**, A113.
- [35] D. Aurbach, A. Schechter, M. Moshkovich, Y. Cohen, J. Electrochem. Soc., 2001, **148**, A1004.
- [36] D. Aurbach, R. Turgeman, O. Chusid, Y. Gofer, Electrochem. Comm., 2001, **3**, 252.
- [37] D. Aurbach, Y. Gofer, A. Schechter, O. Chusid, H. Gizbar, Y. Cohen, M. Moshkovich, R. Turgeman, J. Power Sources, 2001, **97–98**, 269.

- [38] D. Aurbach, Y. Gofer, Z. Lu, A. Schechter, O. Chusid, H. Gizbar, Y. Cohen, V. Ashkenazi, M. Moshkovich, R. Turgeman, E. Levi, *J. Power Sources*, 2001, **97–98**, 28.
- [39] D. Aurbach, H. Gizbar, A. Schechter, O. Chusid, H.E. Gottlieb, Y. Gofer, I. Goldberg, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, A115.
- [40] Y. Gofer, R. Turgeman, H. Cohen, D. Aurbach, *Langmuir*, 2003, **19**, 2344.
- [41] H. Gizbar, Y. Vestfrid, O. Chusid, Y. Gofer, H.E. Gottlieb, V. Marks, D. Aurbach, *Organometallics*, 2004, **23**, 3826.
- [42] Yu. Viestfrid, M.D. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, **576**, 183.

Praca wpłynęła do Redakcji 13 czerwca 2007

**WPLYW SURFAKTANTÓW NA ZWILŻALNOŚĆ
CIAŁ STAŁYCH ZE SZCZEGÓLNYM
UWZGLĘDNIENIEM SKÓRY LUDZKIEJ**

THE INFLUENCE OF SURFACTANTS ON
WETTABILITY OF SOLIDS WITH PARTICULAR
REGARD TO HUMAN SKIN

Joanna Harkot, Bronisław Jańczuk*

*Zakład Zjawisk Międzyfazowych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
e-mail: Bronek@hermes.umcs.lublin.pl*

Abstract

Wstęp

1. Wizualna miara procesu zwilżania ciał stałych
2. Ogólna charakterystyka procesu zwilżania ciał stałych
3. Krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania ciał stałych
4. Adsorpcja substancji powierzchniowo czynnej a zwilżalność powierzchni ciała stałego
5. Zwilżalność skóry ludzkiej

Piśmiennictwo cytowane



Mgr Joanna Harkot ukończyła studia chemiczne w 2004 r. na UMCS w Lublinie i obecnie jest doktorantką w Zakładzie Zjawisk Międzyfazowych Wydziału Chemii tego Uniwersytetu. Główne zainteresowania naukowe to właściwości powierzchniowe i objętościowe surfaktantów w aspekcie procesu zwilżania ciał stałych ze szczególnym uwzględnieniem skóry ludzkiej. Autorka 3 prac oryginalnych.



Bronisław Jańczuk ukończył studia chemiczne w 1967 r. na UMCS w Lublinie. Doktorat – 1973 r., dr hab. – 1985. W 1991 r. – profesor nadzwyczajny, a w 1995 – profesor zwyczajny. Od 2001 r. Kierownik Zakładu Zjawisk Międzyfazowych w Katedrze Chemii Fizycznej UMCS.

Jego zainteresowania badawcze: zjawiska międzyfazowe procesów zwilżania, adhezji i adsorpcji, a ostatnio – głównie układy zawierające substancje powierzchniowo czynne. Autor około 300 prac oryginalnych.

ABSTRACT

This paper reviews wetting phenomena in relation to different types of solids and human skin in the presence of surfactants. Wettability of solids by surfactants is important for many technological applications. The addition of surfactants is necessary to achieve a better wettability of a given solid.

In the first part of this article the definition of a contact angle and an interfacial tension along with methods of their determination is presented. Next, a relationship between a liquid-air, a solid-air and a solid-liquid interfacial tensions and wettability of solids is shown.

Three types of wetting are discussed in this work: a spreading wetting, an adhesional wetting, and an immersional wetting. Wettability forces of hard surface and powders are also described in this part of the article.

In the third part of the article main aspects related to the solids critical surface tension of wetting are presented. Different problems of solids' wetting critical surface tension are described, since there is still no unambiguous method to determine this value.

Later, based on the Lucassen-Reynolds equation we described the dependence between the adsorption of surfactants at the interfaces, mainly in a solid-water-air systems and wetting of solids, because they are both strongly related. From this equation the slope of a plot of $\gamma_{LV} \cos \theta$ (adhesion tension) versus γ_{LV} (surface tension) gives us the information about the surface concentration of the surfactant at water-air and a solid-water interfaces in a solid-water-air system including both non-polar (low-energy) and polar (high-energy) solids. We have also shown that in the case of hydrophobic solids, for several types of surfactants, there is a constant negative slope of $\gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{LV}$ curve. However, for high-energy polar solids the positive slope of this curve is observed and there is no linear dependence between adhesional and surface tension. Thus, for a high energy solid-aqueous surfactant solution-air systems it is difficult to establish synonymous mutual relationships between the adsorption of surfactant at a solid-air, a solid-liquid and a liquid-air interfaces and wettability of high-energy hydrophilic solids.

At the end we presented main problems dealing with wettability of human skin surface, which is the most important factor of the skin protective function. It minimizes water loose, prevents entry of a foreign matter and chemicals, and defines smoothness and elasticity of the skin. Surprisingly, this subject has received a little attention in the literature.

The human skin surface, after the extraction of sebum (skin surface lipids) belongs to hydrophobic surfaces (low-energy) in terms of critical surface tension and polar and dispersion components of a free surface energy. El-Shimi and Goddard compared the skin surface with polymer surfaces such as polyvinylchloride, polytetrafluoroethylene and polyethylene, but we have to remember that the human skin is a living matter and in the presence of sebum becomes hydrophilic. In order to remove this fatty film from the skin surface cleansing products, which contain many various surfactants, are used. Good wetting and cleansing effects of such products depend on surfactants ability to adsorb on the skin surface and reduce an interfacial tension at water-skin interface in skin-water-air system.

Keywords: wettability, critical surface tension of wetting, adsorption, human skin, surface active agents

Słowa kluczowe: zwilżanie, krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania, adsorpcja, skóra ludzka, substancje powierzchniowo czynne

WSTĘP

Ze zjawiskiem zwilżania spotykamy się zarówno w życiu codziennym, jak i w wielu gałęziach przemysłowych [1–4].

Zwilżanie w najogólniejszym pojęciu można traktować jako proces, w którym ciecz wypiera z powierzchni cieczy lub ciała stałego gaz lub inną ciecz, a zatem proces ten zachodzi w układach trójfazowych [2, 3]. Do układów tych zaliczamy: 1) gaz i dwie niemieszające się wzajemnie cieczce, 2) ciało stałe i dwie wzajemnie niemieszające się cieczce, 3) gaz, ciecz i ciało stałe oraz 4) trzy wzajemnie niemieszające się cieczce. Z praktycznego punktu widzenia, najbardziej interesujące są układy trójfazowe obejmujące wodę. Czynnikiem decydującym o spontanicznym zwilżaniu ciała stałego lub cieczy cieczą jest napięcie powierzchniowe i międzyfazowe kontaktujących się ze sobą faz [1–4]. Niestety, napięcie powierzchniowe wody i międzyfazowe woda–olej, oraz hydrofobowe ciało stałe–woda jest wysokie, co komplikuje proces samorzutnego zwilżania w wielu układach, a szczególnie tych obejmujących apolarne cieczce i ciała stałe. Stąd też, do układów, w których zachodzi proces zwilżania, dodaje się substancje powierzchniowo czynne, a w szczególności surfaktanty [2–4]. Obniżają one napięcie powierzchniowe wody oraz międzyfazowe woda–olej i hydrofobowe niskoenergetyczne ciało stałe–woda. W przypadku układów obejmujących wysokoenergetyczne polarne ciała stałe, dodatek surfaktantu może powodować zarówno wzrost, jak i obniżenie napięcia międzyfazowego polarne ciało stałe–woda, w zależności od jego rodzaju i stężenia. Obniżenie napięcia powierzchniowego wody i międzyfazowego ciało stałe–woda powoduje wzrost zwilżalności ciała stałego [2–4]. Takie zjawisko obserwowane jest w układach obejmujących apolarne ciała stałe o napięciu powierzchniowym znacznie niższym od napięcia powierzchniowego wody [2–4]. Do takich ciał stałych zaliczamy m.in. większość polimerów, parafinę, talk itp. [3–7] Wpływ surfaktantów na zwilżalność polarnych wysokoenergetycznych ciał stałych, których napięcie powierzchniowe [3, 4] znacznie przewyższa napięcie wody, nie jest jednoznaczny i w zależności od rodzaju oraz stężenia, surfaktanty mogą zarówno obniżać, jak i zwiększać zwilżalność danego ciała stałego [4].

Zwilżalność ciał stałych zależy nie tylko od wartości napięć międzyfazowych, ale również od porowatości powierzchni ciała stałego i jego kształtu. Szczególne miejsce wśród ciał stałych zajmuje skóra człowieka charakteryzująca się stosunkowo dużym napięciem powierzchniowym.

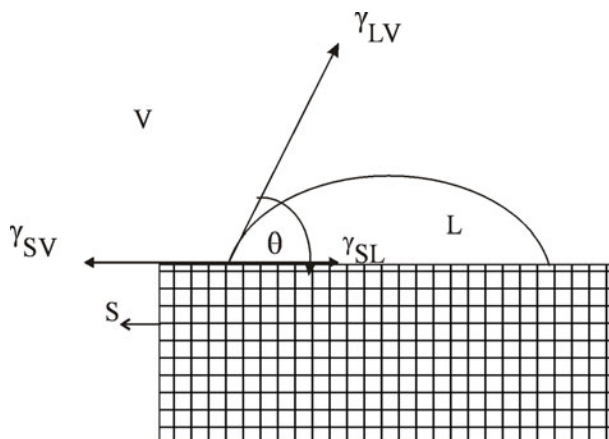
Pierwsze wzmianki dotyczące procesu zwilżania skóry ludzkiej pojawiają się w literaturze w latach pięćdziesiątych [8–10], niemniej jednak, jak dotychczas, brak jest kompleksowych opracowań dotyczących tego procesu w układach obejmujących skórę ludzką.

Rozważania nad zwilżalnością skóry ludzkiej mają szczególnie istotne znaczenie w aspekcie aplikacji kosmetyków (substancji powierzchniowo czynnych w nich zawartych) i roli, jaką powinny spełniać nie powodując przy okazji skutków ubocz-

nych, jak np. podrażnienie skóry i inne. Omówienie wpływu rodzaju i właściwości powierzchni oraz właściwości adsorpcyjnych surfaktantów na granicy faz woda–powietrze i ciało stałe–woda w kontekście procesu zwilżania tych powierzchni jest celem tej pracy.

1. WIZUALNA MIARA ZWILŻALNOŚCI CIAŁ STAŁYCH

Wizualną miarą zwilżalności ciał stałych jest tzw. kąt zwilżania (θ), którego wielkość jest ściśle związana z napięciem powierzchniowym cieczy w równowadze z jej parami (γ_{LV}), napięciem powierzchniowym ciała stałego w obecności par cieczy zwilżającej (γ_{SV}) i napięciem międzyfazowym ciało stałe–ciecz (γ_{SL}) [1–5]. Kąt zwilżania jest to kąt zawarty pomiędzy płaszczyznami stycznymi do powierzchni granicznych: ciało stałe–ciecz i ciecz–gaz w punkcie ich zetknięcia (w tzw. punkcie potrójnym) lub inaczej, jest to kąt zawarty pomiędzy styczną do powierzchni kropli osadzonej na powierzchni ciała stałego, w punkcie trójfazowego kontaktu, a jej rzutem na powierzchnię graniczną ciało stałe–ciecz (Rys. 1).



Rysunek 1. Kąt zwilżania (θ) w układzie ciało stałe–kropla cieczy–powietrze nasycone parami cieczy. Symbole γ , S, L, V oznaczają odpowiednio: napięcie międzyfazowe, ciało stałe, ciecz i pary cieczy. Indeksy LV, SV i SL odnoszą się odpowiednio do granicy faz: ciecz–powietrze (w obecności pary cieczy), ciało stałe–powietrze (w obecności pary cieczy) i ciało stałe–ciecz

W literaturze spotykamy cztery pojęcia kąta zwilżania, a mianowicie: kąt wstępujący (ang. *advancing contact angle*), zstępujący (ang. *receding contact angle*), równowagowy (ang. *equilibrium contact angle*) i tzw. obserwowany lub uśredniony (ang. *apparent contact angle*) [1–3]. Pojęcie równowagowego kąta zwilżania jest niezbyt jasne, gdyż każdy z wymienionych rodzajów kątów odnosi się do stanu pewnej równowagi termodynamicznej. Do opisu procesu zwilżania najczęściej stosuje się wstępujący kąt zwilżania.

Istnieje wiele metod pomiaru kąta zwilżania [1–3]. Ze względu na kształt ciała stałego, metody te możemy podzielić na dwie grupy:

- metody pomiarów na powierzchniach gładkich,
- metody pomiarów na powierzchniach sproszkowanych.

Wśród metod pomiaru na gładkich powierzchniach można wyróżnić m.in.: metodę osadzonej kropli cieczy lub „uwieczonego” pęcherzyka gazu, metody z zastosowaniem płytki Wilhelmy’ego, metodę opartą na kształcie kropli zawieszonyj na nici i metodę wzniesienia kapilarnego.

W przypadku ciał stałych, które występują tylko w bardzo rozdrobnionej postaci do pomiarów kąta zwilżania najczęściej stosuje się metody, w których zakłada się, że ciecz w warstwie proszku zachowuje się tak jak w pojedynczej kapilarze. Do metod tych zaliczamy: metodę Washburna, Bartella, Gutowskiego oraz metodę Kos-sena i Heertjesa [1–3, 7]. Niekiedy kąt zwilżania dla materiałów rozdrobnionych oznacza się metodą osadzonej kropli na „pigulkach” otrzymanych przez ich sprasowanie pod dużym ciśnieniem [1–3, 7].

Mierząc kąt zwilżania na „gładkich” powierzchniach należy pamiętać, że na jego wartość, oprócz napięcia powierzchniowego cieczy, ciała stałego i międzyfazowego ciała stałe–ciecz, może mieć również wpływ chropowatość powierzchni ciała stałego, pęcznienie, aktywność chemiczna cieczy zwilżającej względem danego ciała stałego oraz powstawanie na powierzchni badanego ciała stałego warstwy adsorpcyjnej par cieczy o określonej strukturze.

Kąt zwilżania, jak wspomniano wyżej, zależy od napięcia powierzchniowego cieczy, ciała stałego i międzyfazowego ciała stałe–ciecz. Zależność tę przedstawia równanie Younga [2–5]:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

W literaturze problem – jakie wielkości termodynamiczne występują w równaniu Younga: napięcie czy swobodna energia międzyfazowa – nadal pozostaje nierozstrzygnięty.

Mając to na uwadze, stosując równanie Younga w badaniach procesu zwilżania ciał stałych, należy pamiętać, jaka jest relacja pomiędzy swobodną energią powierzchniową (międzyfazową) a napięciem powierzchniowym (międzyfazowym).

Niezależnie od rodzaju kontaktujących się ze sobą faz, napięcie międzyfazowe (γ) można zdefiniować poprzez swobodną energię Helmholtza (F) i swobodną energię Gibbsa (G), zarówno fazy objętościowej (F , G), jak i obszaru międzyfazowego (F^S , G^S) [3, 5, 11, 12]:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} = \left(\frac{\partial F^S}{\partial A} \right)_{T, n_i^S} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, p, n_i} = \left(\frac{\partial G^S}{\partial A} \right)_{T, n_i^S} \quad (2)$$

gdzie: A – powierzchnia graniczna, T – temperatura, V – objętość układu, p – ciśnienie, n_i – liczba moli i -tego składnika w układzie i n_i^S – liczba moli i -tego składnika w obszarze międzyfazowym.

Z równania (2) wynika, że w ogólnym przypadku napięcie międzyfazowe nie równa się liczbowo swobodnej energii międzyfazowej.

Napięcie międzyfazowe można zdefiniować również poprzez pracę potrzebną do utworzenia jednostkowej powierzchni granicznej w danej temperaturze. Napięcie międzyfazowe, jak wiadomo, jest wynikiem różnicy w wielkościach sił międzycząsteczkowych występujących przy powierzchni granicznej w porównaniu z siłami w fazach objętościowych. Stąd równanie Younga i Laplace'a [3–5]:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (3)$$

(ΔP – różnica ciśnień pomiędzy fazą ciekłą i gazową lub między dwoma fazami ciekłymi oraz R_1 i R_2 – główne promienie krzywizny) prowadzi do poprawnej definicji napięcia międzyfazowego ciecz–gaz i ciecz–ciecz, która mówi, że zmiany ciśnienia pomiędzy dwiema kontaktującymi się fazami są równoważone siłami wynikającymi z oddziaływań międzycząsteczkowych.

Z termodynamicznej definicji wynika, że napięcie międzyfazowe ciecz–gaz i ciecz–ciecz w danej temperaturze liczbowo równe jest swobodnej energii międzyfazowej, ponieważ stan równowagi atomów, jonów czy cząsteczek w obszarze międzyfazowym po utworzeniu powierzchni granicznej A jest osiągany w bardzo krótkim czasie [3, 5]. W przypadku zaś granicy faz ciało stałe–gaz i ciało stałe–ciecz, stan ten osiągany jest w dłuższym czasie i nie zawsze napięcie międzyfazowe równe jest liczbowo swobodnej energii międzyfazowej [3, 5, 11, 12].

Znajomość napięcia międzyfazowego ciecz–gaz (powierzchniowego), ciało stałe–gaz (powierzchniowego) i ciało stałe–ciecz może ułatwić interpretację kąta zwilżania w aspekcie zwilżalności ciał stałych.

Napięcie powierzchniowe cieczy można łatwo bezpośrednio zmierzyć, natomiast określenie wartości napięcia powierzchniowego ciał stałych i międzyfazowego ciało stałe–ciecz jest o wiele trudniejsze.

Napięcie powierzchniowe ciał stałych można w nielicznych przypadkach wyznaczyć bezpośrednio lub obliczyć teoretycznie, a praktycznie wyznaczane jest metodami pośrednimi [3–7, 13].

Do bezpośrednich metod pomiaru napięcia powierzchniowego ciał stałych zaliczamy metodę opartą na podobnym zachowaniu się niektórych ciał stałych do cieczy o dużej lepkości, w pobliżu temperatury topnienia [3]. Inna bezpośrednia metoda oparta jest na pracy potrzebnej do rozłupania minerału i uzyskania cienkiej warstwy o znanej grubości (co najwyżej milimetrowej) [3]. Dla niektórych ciał stałych ich napięcie powierzchniowe można określić z różnicy ciepła rozpuszczania pomiędzy drobnymi i grubymi ziarnami jednakowych próbek tych ciał stałych [3].

Teoretyczne metody wyznaczania napięcia powierzchniowego ciał stałych oparte są na znajomości energii wiązań chemicznych i ich gęstości, względnie na sumowaniu różnego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych w obszarze międzyfazowym i w fazie objętościowej [3].

W praktyce, najczęściej do wyznaczania napięcia powierzchniowego ciał stałych i składowych tego napięcia, wynikających z różnego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych, stosowane są metody pośrednie oparte m.in. na pomiarach kąta zwilżania, adsorpcji par cieczy na powierzchni ciała stałego i ciepła immersji [3–7, 13].

2. OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA PROCESU ZWILŻANIA CIAŁ STAŁYCH

Proces zwilżania można rozpatrywać na trzy różne sposoby, a mianowicie: przez rozplywanie, adhezję i przez immersję.

W procesie zwilżania przez rozplywanie dana ciecz kontaktująca się z ciałem stałym rozplywa się po powierzchni wypierając z niej gaz. Zwilżanie zachodzi samorzutnie, jeżeli towarzyszy mu obniżenie swobodnej energii układu, w którym ma miejsce ten proces [3, 4]. Miarą siły napędowej procesu zwilżania jest współczynnik zwilżania (S_{SL}), ściśle związany z pracą adhezji danej cieczy do powierzchni ciała stałego (W_A) i jej pracą kohezji (W_C). Współczynnik ten spełnia równanie [3, 4]:

$$S_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = W_A - W_C \quad (4)$$

Jeśli współczynnik zwilżania przyjmuje wartość równą lub większą od zera, wówczas obserwujemy całkowite rozplywanie się cieczy po powierzchni ciała stałego, ponieważ swobodna energia układu trójfazowego, w którym zachodzi proces rozplywania, dąży do minimum. Natomiast, gdy współczynnik rozplywania przyjmuje wartość ujemną, ciecz nie będzie całkowicie rozplywała się po powierzchni ciała stałego i wystąpi zjawisko powstawania kropelek cieczy na tej powierzchni.

W procesie zwilżania przez rozplywanie ciecz po skontaktowaniu się z ciałem stałym zwiększa powierzchnię kontaktową, natomiast w procesie zwilżania adhezyjnego ściśle przylega do jego powierzchni i wielkość powierzchni kontaktu nie zmienia się w czasie. Siłą napędową procesu zwilżania jest wielkość równoważna pracy adhezji cieczy do powierzchni ciała stałego spełniająca równanie [3, 4]:

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (5)$$

Praca adhezji w każdym układzie jest dodatnia, a w przypadku gdy jest ona większa od pracy kohezji, będzie spełniony również warunek całkowitego rozplywania się cieczy po powierzchni ciała stałego [3, 4].

W przypadku zwilżania immersyjnego, które polega na całkowitym zanurzeniu ciała stałego w danej cieczy, siłą napędową jest wielkość równoważna pracy immersji (W_I).

Wielkość ta spełnia zależność [3, 4]:

$$W_I = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (6)$$

Z równań (4), (5) i (6) wynika, że do określenia siły napędowej, a tym samym przebiegu procesu zwilżania różnymi sposobami, konieczna jest znajomość napięcia powierzchniowego zwilżanego ciała stałego i międzyfazowego ciało stałe–ciecz. Obu parametrów dla większości układów nie można określić w sposób bezpośredni [3–4, 13]. W poprzedniej naszej pracy [5] zostały zaprezentowane teoretyczne podejścia do napięcia powierzchniowego ciał stałych i cieczy oraz międzyfazowego ciało stałe–ciecz i ciecz–ciecz, które umożliwiają określenie różnicy pomiędzy napięciem powierzchniowym ciała stałego, a międzyfazowym ciało stałe–ciecz. Niestety, jest to możliwe jedynie w przypadku, gdy znamy wielkość napięcia powierzchniowego cieczy i ciała stałego oraz jego składowych wynikających z różnego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych [14–23], co nie w każdym przypadku jest możliwe.

Dla sproszkowanych ciał stałych różnicę pomiędzy γ_{SV} i γ_{SL} można określić na podstawie pomiarów czasu penetracji cieczy do warstwy sproszkowanego ciała stałego [24–35]. Zależność pomiędzy czasem penetracji, a zwilżalnością ciała stałego jako pierwszy określił Washbourn [36]. Washbourn, uwzględniając prawo Pouson'a [3] i zakładając, że ruch cieczy w kapilarze zachodzi pod wpływem ciśnienia kapilarnego, zaproponował równanie opisujące ruch cieczy w poziomo leżącej kapilarze, a następnie, biorąc pod uwagę dane dotyczące szybkości penetracji wody w węglu aktywnym, wykazał, że równanie to jest także prawdziwe dla warstwy sproszkowanego ciała stałego. Równanie Washbourn'a ma postać:

$$x^2 = \frac{\gamma_{LV} \cos \theta r t}{2\eta} \quad (7)$$

gdzie: θ – kąt zwilżania mierzony przez fazę ciekłą, η – lepkość cieczy, x – droga penetracji cieczy do warstwy sproszkowanego ciała stałego po czasie t i r – promień zastępczej kapilary [27] reprezentującej pory w warstwie sproszkowanego ciała stałego.

Jańczuk i in. [28] wykazali, że równanie Washbourn'a [36], w zależności od rodzaju cieczy i sproszkowanego ciała stałego, można przedstawić w postaci:

$$x^2 = \frac{r}{2\eta} t (\gamma_S - \gamma_{SL}) \quad (8)$$

lub

$$x^2 = \frac{r}{2\eta} t (\gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_{LV}) \quad (9)$$

gdzie γ_S – napięcie powierzchniowe ciała stałego.

Równanie (8) stosuje się w układach, w których można przyjąć, że kąt pomiędzy meniskiem penetrującej cieczy i ścianką zastępczej kapilary (θ) równy jest zero, natomiast dla kąta większego od zera, jak wykazali Chibowski i in. [24, 25], spełnione jest równ. (9), jeśli początkowy współczynnik zwilżania jest dużo większy od ciśnienia międzyfazowego ciecz–gaz (ciśnienie Laplace'a) [28].

Mierząc drogę penetracji cieczy o znanym napięciu powierzchniowym i lepkości w czasie, możemy na podstawie równ. (8) lub (9) określić różnicę pomiędzy napięciem powierzchniowym ciała stałego i międzyfazowym ciało stałe–ciecz, a tym samym siłę napędową procesu zwilżania określonego równ. (4), (5) i (6). Muszą być spełnione jednak dwa warunki, a mianowicie: pary zaadsorbowanej cieczy na powierzchni ciała stałego nie zmieniają jego napięcia powierzchniowego ($\gamma_{SV} = \gamma_S$), a promień zastępczej kapilary nie zależy od rodzaju penetrującej cieczy [28]. Promień zastępczej kapilary można określić z równ. (8), badając penetrację cieczy, dla której spełniony jest następujący warunek:

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \quad (10)$$

W przypadku układów ciało stałe o gładkiej powierzchni–ciecz–gaz, w których dana ciecz tworzy kąt zwilżania większy od zera, różnicę pomiędzy napięciem powierzchniowym ciała stałego w obecności par cieczy i napięciem międzyfazowym ciało stałe–ciecz można określić z pomiarów kąta zwilżania (θ) i stosując równanie Younga [3, 4] (równ. (1)).

Należy podkreślić, że prawa strona tego równania zwana jest często napięciem adhezyjnym.

Podstawiając równanie Younga do równ. (4), (5) i (6) otrzymamy:

$$S_{SL} = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1) \quad (11)$$

$$W_A = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (12)$$

$$W_I = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (13)$$

Równania (11), (12) i (13) można zastosować do określenia siły napędowej procesu zwilżania różnym sposobem dla układów, dla których ma zastosowanie równanie Younga.

Z równania (11) wynika, że dla zerowej wartości kąta zwilżania współczynnik zwilżania przyjmuje również wartość zerową i wówczas zachodzi całkowite rozplywanie się cieczy po powierzchni ciała stałego. Niestety, równanie to nie daje możliwości przewidywania, przy jakiej wartości napięcia powierzchniowego cieczy $\theta = 0$. Tym problemem po raz pierwszy zajął się Zisman i in. [37].

3. KRYTYCZNE NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE ZWILŻANIA CIAŁ STAŁYCH

Zisman i in. [37] do charakterystyki procesu zwilżania niskoenergetycznych ciał stałych wprowadzili pojęcie krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania. Zgodnie z tym pojęciem, aby ciecz rozplywała się po powierzchni niskoenergetycznego ciała stałego, jej napięcie powierzchniowe nie może przekraczać pewnej krytycznej wartości, charakterystycznej dla tego ciała stałego. Zaproponowali wyzna-

czenie tej wartości na podstawie pomiarów kąta zwilżania dla wielu cieczy na powierzchni tego samego ciała stałego. Wykreślając zależność $\cos\theta$ vs γ_{LV} , otrzymali oni prostoliniowe zależności dla poszczególnych ciał stałych. Ekstrapolacja tych zależności do $\cos\theta = 1$ pozwala na określenie krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania (γ_c), czyli takiego, przy którym kąt zwilżania wynosi 0° . Okazuje się, że im bardziej niepolarna powierzchnia, tym mniejszą wartość γ_c można otrzymać. Analizując wartości kąta zwilżania Zisman i in. [37] doszli do przekonania, że nie można przedstawić zależności $\cos\theta = f(\gamma_{LV})$ za pomocą jednej linii prostej dla zmierzonych wartości kąta zwilżania, dla cieczy nie należących do tego samego szeregu homologicznego. Skutkiem tego, wartość γ_c dla danego ciała stałego zależy od rodzaju cieczy stosowanej do pomiaru kąta zwilżania na jego powierzchni. Bernett i in. [38, 39] wykazali, że prostoliniowe zależności pomiędzy $\cos\theta$ i γ_{LV} występują w przypadku roztworów surfaktantów. Według nich, wyznaczona wartość krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania politetrafluoroetyleny (PTFE) z kątów zwilżania dla wodnych roztworów surfaktantów jest identyczna z otrzymaną na podstawie kątów zwilżania dla „czystych” cieczy. Dann [40] dokonał pomiarów kąta zwilżania dla wielu serii cieczy, w tym dla wodnych roztworów etanolu na powierzchni dziewięciu polimerów. Otrzymane przez niego wartości γ_c dla danego ciała stałego różniły się jednak od wyznaczonych przez Zismana i in. [37] i zależały od rodzaju stosowanych cieczy czy roztworów.

Zależność krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania danego ciała stałego od rodzaju cieczy czy roztworów potwierdzili Kitazaki i in. [20] i zaproponowali cztery typy γ_c : (1) zismanowskie, (2) γ_c^A – uzyskane na podstawie kątów dla niepolarnych cieczy (n-alkanów), (3) γ_c^B – uzyskane z kątów dla polarnych cieczy, (4) γ_c^C – otrzymane z kątów dla cieczy, których napięcie powierzchniowe wynika również z oddziaływań wiązania wodorowego, np. woda, gliceryna, formamid.

Bargeman i in. [41], w przeciwieństwie do Bernetta i in. [38], wykazali, że istnieje prostoliniowa zależność, ale pomiędzy napięciem adhezyjnym ($\gamma_{LV} \cos\theta$), a napięciem powierzchniowym wodnych roztworów surfaktantów oraz, że nachylenie prostej dla niskoenergetycznych hydrofobowych ciał stałych jest równe -1 . Prostoliniowa zależność pomiędzy $\gamma_{LV} \cos\theta$ i γ_{LV} została potwierdzona w badaniach przeprowadzonych przez Jańczuka i in. [42–47] w układach PTFE–wodny roztwór surfaktantu–powietrze i polimetakrylan metylu–wodny roztwór surfaktantu–powietrze. W przypadku politetrafluoroetyleny, wyniki badań uzyskanych przez Jańczuka i in. [42, 45–47] wskazują, że nachylenie prostej równe jest -1 , jednakże stała w równaniu prostej jest większa od otrzymanej przez Bargemana i in. [41], a tym samym krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania, stanowiące połowę wartości tej stałej, jest wyższe od proponowanego przez tych badaczy. Napięcie to jest również wyższe od napięcia powierzchniowego PTFE, wyznaczonego na podstawie pomiarów kąta zwilżania dla szeregu homologicznego nasyconych węglowodorów na jego powierzchni [43, 46]. Różnica pomiędzy napięciem powierzchniowym PTFE a krytycznym napięciem jego zwilżania przez roztwory wodne nie tylko pojedynczych

surfaktantów, ale także ich mieszanin oraz mieszanin surfaktantów i kosurfaktantów [43, 47] może wynikać z dwu powodów. Po pierwsze: dookoła kropli osadzonej na powierzchni PTFE istnieje film wody zmieniający napięcie powierzchniowe PTFE, a po drugie napięcie międzyfazowe PTFE – roztwór przy zerowym kącie zwilżania, niekoniecznie musi być równe zero [48].

Liniowa zależność pomiędzy napięciem adhezyjnym a napięciem powierzchniowym wodnych roztworów substancji powierzchniowo czynnych o nachyleniu –1 dowodzi, że praca adhezji tych roztworów do powierzchni PTFE nie zależy od stężenia i składu roztworów [42, 46]. Innymi słowy: siła napędowa adhezyjnego zwilżania powierzchni PTFE jest stała.

Jańczuk i in. [42, 43], przyjmując zgodnie z sugestią Fowkesa [13], że poprzez granicę faz PTFE–roztwór występują jedynie oddziaływania apolarne, wykazali, że składowa apolarna napięcia powierzchniowego badanych przez nich roztworów, niezależnie od ich składu i stężenia, zbliżona jest do składowej Lifshitz-van der Waalsa napięcia powierzchniowego wody proponowanej przez Della Volpe i in. [49], oraz niewiele różni się od napięcia powierzchniowego heksadekanu [45, 50].

Prostoliniowe zależności pomiędzy napięciem adhezyjnym a napięciem powierzchniowym wodnych roztworów substancji powierzchniowo czynnych o nachyleniu –1 pozwalające na określenie krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania, otrzymano nie tylko dla PTFE, ale również dla innych hydrofobowych niskoenergetycznych ciał stałych [4, 38, 39, 41, 51–53]. Prostoliniowe zależności pomiędzy $\gamma_{LV} \cos \theta$ i γ_{LV} uzyskano również dla ciał stałych, definiowanych przez van Ossa i in. jako monopolarne [7], których przykładem jest polimetakrylan metylu (PMMA), jednakże nachylenie tych prostych odbiega znacznie od wartości –1. Jańczuk i in. [42, 47] wykazali, że w przypadku wodnych roztworów surfaktantów i ich mieszanin, nachylenie prostych $\gamma_{LV} \cos \theta$ w funkcji γ_{LV} dla PMMA nie tylko odbiega od –1, ale również zależy od rodzaju surfaktantów i składu mieszaniny. Dla dwuskładnikowych mieszanin surfaktantów anionowych, kationowych, niejonowych lub niejonowych z jonowymi nachylenie prostych $\gamma_{LV} \cos \theta$ w funkcji γ_{LV} jest nieco inne dla każdej serii roztworów o różnym składzie mieszaniny w tym samym zakresie całkowitego stężenia. Z tego wynika, że niemożliwe jest dla PMMA ustalenie jednej wartości γ_c .

Przeprowadzone pomiary kąta zwilżania dla wodnych roztworów surfaktantów i czystych cieczy na powierzchni wysokoenergetycznych bipolarnych – w ujęciu van Ossa i in. [7, 54, 55] – ciał stałych wykazały, że w większości przypadków nie występują prostoliniowe zależności pomiędzy napięciem adhezyjnym a napięciem powierzchniowym badanych cieczy [52, 53, 56]. Otrzymane krzywe $\gamma_{LV} \cos \theta$ w funkcji γ_{LV} wykazują najczęściej dodatnie nachylenie, zmieniające się w zależności od stężenia substancji powierzchniowo czynnej [4, 52, 53, 56]. Dla tych ciał stałych praktycznie niemożliwe jest ustalenie jakiegokolwiek wartości krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania.

4. ADSORPCJA SUBSTANCJI POWIERZCHNIOWO CZYNNEJ A ZWILŻALNOŚĆ POWIERZCHNI CIAŁA STAŁEGO

W praktyce najczęściej mamy do czynienia ze zwilżalnością ciał stałych przez wodę lub wodne roztwory różnego typu substancji. W takim przypadku, zmiany napięcia powierzchniowego wody i międzyfazowego ciało stałe–woda w obecności surfaktantów decydują o procesie zwilżania. Jednakże parametry te w różny sposób wpływają na zwilżalność tego samego ciała stałego o gładkiej powierzchni i występującego w postaci silnie rozdrobnionej.

Dodatek surfaktantu do wody, wskutek jego adsorpcji na granicy faz woda–powietrze i odpowiedniej orientacji zaadsorbowanych cząsteczek czy jonów, powoduje obniżenie napięcia powierzchniowego wody w przedziale stężenia surfaktantu od zera do krytycznego stężenia micelizacji (CMC). Powyżej CMC zmiany napięcia powierzchniowego wody są na ogół nieznaczne [4, 57]. Obniżenie napięcia powierzchniowego wody pod wpływem dodatku surfaktantu nie zawsze związane jest z jednoczesnym obniżeniem napięcia międzyfazowego ciało stałe–woda.

W przypadku niskoenergetycznych hydrofobowych (apolarnych) ciał stałych, jak wykazały liczne badania [4, 42], w tym przeprowadzone ostatnio przez Jańczuka i in. [42, 44, 46, 47], spadek napięcia powierzchniowego wody w wyniku dodatku surfaktantu powoduje jednoczesny spadek napięcia międzyfazowego na granicy faz apolarne ciało stałe–woda. Natomiast w układach obejmujących wysokoenergetyczne hydrofilowe ciała stałe (monopolarne i bipolarne), dobrze zwilżane przez wodę, nie zawsze spadek napięcia powierzchniowego wody jest jednoznaczny ze spadkiem napięcia międzyfazowego ciało stałe–woda. Zależy to zarówno od rodzaju surfaktantu, jak i od struktury jego warstwy adsorpcyjnej na granicy faz wysokoenergetyczne ciało stałe–woda, ściśle związanej z jego stężeniem równowagowym w głębi roztworu [4].

W wyniku kontaktu wodnego roztworu surfaktantów z powierzchnią hydrofobowych niskoenergetycznych ciał stałych, do których możemy zaliczyć m.in. węgiel, grafit, polietylen, teflon, parafinę, siarkę, talk i polipropylen, zachodzi adsorpcja surfaktantów na granicy faz ciało stałe–roztwór, przede wszystkim wskutek dyspersyjnych oddziaływań pomiędzy grupami hydrofobowymi surfaktantów a powierzchnią ciała stałego [4]. W zakresie niskich stężeń surfaktantów w roztworze zaadsorbowane cząsteczki czy też jony na granicy faz ciało stałe–roztwór mogą orientować się równolegle do powierzchni granicznej. W miarę wzrostu stężenia mogą być one ułożone na powierzchni pod pewnym kątem lub na kształt litery L [4]. W przedziale stężenia bliskiego CMC występuje wysycenie warstwy adsorpcyjnej, w której cząsteczki surfaktantu mogą być zorientowane prostopadle do powierzchni ciała stałego. W literaturze można spotkać różne opinie co do struktury warstw adsorpcyjnych surfaktantów na granicy faz hydrofobowe ciało stałe–roztwór [4, 58–61]. Z opinii tych jednak wynika jasno, że hydrofilowe części cząsteczek czy jonów surfaktantów w warstwie adsorpcyjnej skierowane są do głębi roztworu oraz, że ich gęstość roś-

nie ze wzrostem stężenia surfaktantu w wodzie aż do momentu wysycenia tej warstwy [58–61]. Takie położenie grup hydrofilowych surfaktantów w warstwie adsorpcyjnej powoduje redukcję napięcia międzyfazowego ciało stałe–roztwór, które maleje ze wzrostem stężenia surfaktantów aż do wartości minimalnej, charakterystycznej dla danego układu [3, 4].

Spadek napięcia powierzchniowego wodnego roztworu surfaktantów i międzyfazowego hydrofobowe ciało stałe–roztwór, w funkcji ich stężenia, powoduje spadek wartości kąta zwilżania i jednoczesny wzrost napięcia adhezyjnego, o czym świadczą liniowe zależności tego napięcia od napięcia powierzchniowego [42, 45–47].

Przeprowadzone liczne badania procesu zwilżania hydrofobowych niskoenergetycznych ciał stałych przez wodne roztwory surfaktantów wykazały nie tylko istnienie liniowych zależności pomiędzy napięciem adhezyjnym a napięciem powierzchniowym roztworów, ale również, że nachylenie tych linii prostych wynosi -1 [42, 45, 47]. Dowodzi to, że w badanych przedziałach stężeń surfaktantów praca adhezji wodnych roztworów do powierzchni hydrofobowych ciał stałych jest stała, a zatem współczynnik rozplywania się roztworów po powierzchni ciał stałych, będący różnicą pomiędzy pracą adhezji a pracą kohezji, zależy tylko od napięcia powierzchniowego wodnych roztworów surfaktantów [62]. Przeprowadzone przez Jańczuka i in. [42–44, 46, 47] w ostatnim czasie badania dotyczące procesu zwilżania politetrafluoroetyleny (PTFE) przez wodne roztwory surfaktantów anionowych, kationowych i niejonowych oraz ich mieszanin, jak również mieszanin surfaktantów z kosurfaktantami wykazały, że praca adhezji wodnych roztworów substancji powierzchniowo czynnych i ich mieszanin nie zależy nie tylko od stężenia, ale również od rodzaju i składu tych substancji. Badania te dowodzą także, że współczynnik zwilżania, będący siłą napędową procesu zwilżania w układach obejmujących PTFE i wodne roztwory surfaktantów, zależy jedynie od składowej polarnej napięcia powierzchniowego roztworów [42]. W efekcie, spadek niedyspersyjnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami wody w obecności substancji powierzchniowo czynnych jest motorem napędowym procesu zwilżania PTFE, jako modelowego hydrofobowego ciała stałego.

Adsorpcja substancji powierzchniowo czynnych na granicy faz hydrofobowe niskoenergetyczne ciało stałe–roztwór, jak wspomniano wyżej, zachodzi jedynie na skutek oddziaływań dyspersyjnych pomiędzy powierzchnią ciała stałego a częścią hydrofobową surfaktantu. Taki mechanizm adsorpcji w mniejszym stopniu uzależnia proces zwilżania hydrofobowych ciał stałych od rodzaju substancji powierzchniowo czynnych, aniżeli polarnych hydrofilowych ciał stałych. Polarne ciała stałe można podzielić na dwie grupy: jedną stanowią ciała stałe posiadające na swojej powierzchni grupy funkcyjne zdolne do tworzenia wiązań wodorowych z substancjami powierzchniowo czynnymi, a drugą obejmują ciała stałe, które obdarzone są ładunkiem elektrycznym (dodatnim lub ujemnym), a na dodatek mogą posiadać również grupy funkcyjne zdolne do tworzenia wiązań wodorowych.

Ciała stałe zaliczane do pierwszej grupy, często zwane przez zwolenników podejścia van Ossa i in. [7, 54, 55] jako monopolarne, do których można zaliczyć m.in.

poliamidy i poliestry, nie są całkowicie zwilżalne przez wodę, ponieważ ich napięcie powierzchniowe jest na ogół niższe od napięcia powierzchniowego wody [4, 63].

Do drugiej grupy zaliczamy m.in. różnego typu minerały, a wśród nich minerały tlenkowe. Tego typu ciała stałe, często zwane bipolarnymi, posiadają na tyle wysokie napięcie powierzchniowe, że mogą być całkowicie zwilżalne przez wodę [3, 4, 64, 65].

Badania nad zwilżalnością monopolarnych ciał stałych przez wodne roztwory surfaktantów [4, 42, 51] wykazały, że dla wielu z nich można otrzymać prostoliniowe zależności pomiędzy napięciem adhezyjnym a napięciem powierzchniowym o ujemnym nachyleniu prostych [4, 42, 51]. W przeciwieństwie jednak do hydrofobowych ciał stałych, nachylenie to odbiega od wartości -1 . Nie otrzymuje się również podobnych zależności dla różnych surfaktantów, a zatem zależą one od rodzaju surfaktantu, a nawet od składu mieszaniny dwóch lub więcej substancji powierzchniowo czynnych [42, 51]. Fakty te dowodzą, że praca adhezji wodnych roztworów surfaktantów do monopolarnych ciał stałych zależy od stężenia i składu surfaktantów, a tym samym współczynnik zwilżania zależy nie tylko od pracy kohezji, ale również od pracy adhezji.

Liniowe zależności pomiędzy napięciem adhezyjnym a napięciem powierzchniowym o nachyleniu znacznie większym od -1 świadczą z jednej strony, że dodatek surfaktantu do wody redukuje napięcie międzyfazowe ciało stałe–woda, z drugiej zaś, że jego zmiany są znacznie mniejsze od zmian napięcia powierzchniowego roztworu w funkcji stężenia surfaktantu [4]. Wynika stąd, że adsorpcja surfaktantu na granicy faz monopolarne ciało stałe–roztwór jest mniejsza niż na granicy faz roztwór–powietrze, i że wskutek jednoczesnych oddziaływań dyspersyjnych i wiązania wodorowego, preferowana jest równoległa orientacja cząsteczek surfaktantu do tej granicy faz. W rezultacie, tylko nieznacznie zmienia się polarność ciała stałego, a zarazem napięcie międzyfazowe.

W przypadku układów obejmujących bipolarne ciała stałe obdarzone na dodatek ładunkiem elektrycznym, zmiana napięcia międzyfazowego ciało stałe–roztwór w funkcji stężenia surfaktantu jest o wiele bardziej złożona [4]. Zmiana ta zależy od rodzaju surfaktantu i rodzaju ładunku, oraz grup funkcyjnych znajdujących się na powierzchni ciała stałego [66–68].

Surfaktanty jonowe na powierzchni ciała stałego obdarzonego ładunkiem przeciwnego znaku adsorbują się w zależności od stężenia surfaktantu w roztworze poprzez wymianę jonów, parowanie jonów oraz poprzez oddziaływania hydrofobowe związane z siłami dyspersyjnymi. W wyniku adsorpcji poprzez parowanie lub wymianę jonów zachodzącą przy niższych stężeniach surfaktantu, powstaje warstwa adsorpcyjna, w której jony surfaktantu grupami hydrofobowymi skierowane są do głębi roztworu [4, 69]. Taka orientacja powoduje wzrost napięcia międzyfazowego ciało stałe–roztwór. Przy wyższych stężeniach surfaktantu, wskutek hydrofobowych oddziaływań pomiędzy łańcuchami jonów surfaktantu już zaadsorbowanych a tymi z głębi roztworu, może powstawać warstwa podwójna, w której zewnętrzne jony są

zorientowane łańcuchami hydrofobowymi w kierunku powierzchni ciała stałego, powodując ponowną jej hydrofilizację z jednoczesnym obniżeniem napięcia międzyfazowego ciało stałe–roztwór [67]. Analizując zmiany napięcia międzyfazowego ciało stałe–roztwór rozpatrywanego układu w funkcji stężenia surfaktantu, można powiedzieć, że osiąga ono maksimum przy pewnym jego stężeniu. Maksimum napięcia międzyfazowego może odpowiadać maksimum kąta zwilżania, pomimo spadku napięcia powierzchniowego roztworu [4]. Wynika to zapewne stąd, że maksimum napięcia międzyfazowego ciało stałe obdarzone ładunkiem – roztwór występuje przy stężeniu surfaktantu jonowego przeciwnego znaku, mieszczącym się w zakresie stężeń, przy których zmiany napięcia powierzchniowego są relatywnie niewielkie [4].

Dodatek do układu ciało stałe obdarzone ładunkiem – woda surfaktantu jonowego o tym samym znaku lub niejonowego, który nie tworzy wiązania wodorowego z grupami funkcyjnymi na powierzchni tego ciała stałego, niewiele zmienia napięcie międzyfazowe ciało stałe–roztwór, ze względu na słabą adsorpcję, zachodzącą wskutek oddziaływań dyspersyjnych pomiędzy powierzchnią ciała stałego, a hydrofobowymi łańcuchami surfaktantu. W takim przypadku, hydrofilowa część surfaktantu skierowana jest do głębi roztworu i nie wpływa znacznie na napięcie międzyfazowe ciało stałe–roztwór [4]. Nieznaczne zmiany zwilżalności, zauważalne raczej w kinetyce tego procesu, wynikają zapewne ze zmian napięcia powierzchniowego roztworu w funkcji stężenia surfaktantu [3, 4, 69].

Przedstawione powyżej dane wskazują, że zwilżalność wysokoenergetycznych hydrofilowych ciał stałych obdarzonych ładunkiem elektrycznym może zarówno maleć, jak i rosnać, w zależności od rodzaju i stężenia surfaktantu. Związane jest to z ilością zaadsorbowanego surfaktantu na powierzchni ciała stałego, strukturą warstwy adsorpcyjnej i orientacją cząsteczek lub jonów w tej warstwie.

Dogodnym sposobem analizy wpływu adsorpcji surfaktantów na proces zwilżania w stanie równowagi w układach obejmujących gładkie i płaskie powierzchnie ciał stałych jest równanie Lucassen-Reynolds, będące połączeniem równania izotermy adsorpcji Gibbsa i równania Younga [3, 4, 70]:

$$\frac{d(\gamma_{LV} \cos \theta)}{d\gamma_{LV}} = \frac{\Gamma_{SV} - \Gamma_{SL}}{\Gamma_{LV}} \quad (14)$$

gdzie: Γ_{SV} , Γ_{SL} , Γ_{LV} – to odpowiednio nadmiarowe stężenia surfaktantu na granicy faz ciało stałe–powietrze, ciało stałe–ciecz, ciecz–powietrze.

Z równania (14) wynika, że nachylenie krzywej, obrazującej zależność napięcia adhezyjnego od napięcia powierzchniowego roztworu surfaktantu w wybranym punkcie określa stosunek różnicy nadmiarowego stężenia surfaktantu na granicy faz ciało stałe–powietrze i ciało stałe–roztwór, do nadmiarowego stężenia surfaktantu na granicy faz roztwór–powietrze przy danym stężeniu surfaktantu w roztworze. Jeżeli w warunkach pomiaru kąta zwilżania można przyjąć, że Γ_{SV} bliskie jest zeru, wtedy znając zależność Γ_{LV} od stężenia surfaktantu w roztworze, możemy na

podstawie równania (14) określić nadmiarowe stężenie surfaktantu w warstwie adsorpcyjnej na granicy faz ciało stałe–roztwór.

Dla niskoenergetycznych hydrofobowych (apolarnych) ciał stałych (np. parafina, teflon), jak wspomniano wyżej, wykazano, że dla wielu wodnych roztworów surfaktantów i ich mieszanin istnieje prostoliniowa zależność pomiędzy napięciem adhezyjnym a napięciem powierzchniowym (międzyfazowym) o nachyleniu -1 , zarówno dla układów ciało stałe–roztwór–powietrze, jak i ciało stałe–roztwór–olej [4, 51].

Stąd wynika, że w przypadku gdy Γ_{SV} jest bliskie zeru, to stosunek $\frac{\Gamma_{SL}}{\Gamma_{LV}} \cong 1$, tzn. że

nadmiarowe stężenie surfaktantu w warstwie adsorpcyjnej na granicy faz roztwór–powietrze, przy danym stężeniu równowagowym w głębi roztworu, jest takie samo, jak w warstwie na granicy faz ciało stałe–roztwór. Jest to zrozumiałe, ponieważ efektywność adsorpcji na granicy faz niepolarna ciecz (heptan)–roztwór wodny nie różni się bardzo od tej na granicy faz powietrze–roztwór wodny. Dlatego można spodziewać się podobnej adsorpcji na granicy faz niepolarne ciało stałe–woda i powietrze–woda [42–44].

Liczne badania wpływu surfaktantów na zwilżalność monopolarnych ciał stałych (np. polimetakrylan metylu, nylon) [4, 42, 51] wykazały także istnienie prostoliniowej zależności pomiędzy $\gamma_{LV} \cos \theta$ a γ_{LV} , lecz o nachyleniu znacznie odbiegającym od wartości -1 . Z tego wynika, że albo wartość Γ_{SV} jest bliska wartości Γ_{SL} ,

względnie jeżeli $\Gamma_{SV} \approx 0$, to $\frac{\Gamma_{SL}}{\Gamma_{LV}}$ przyjmuje bardzo małą wartość. Oznacza to, że

nadmiarowe stężenie na granicy faz ciało stałe–roztwór jest znacznie niższe od stężenia nadmiarowego na granicy faz roztwór–powietrze, przy danym stężeniu surfaktantu w fazie objętościowej. Tłumaczy to mniejsze zmiany napięcia międzyfazowego na granicy faz ciało stałe–roztwór od napięcia powierzchniowego roztworu w funkcji stężenia surfaktantu, o czym wspomniano wyżej.

W przypadku wysokoenergetycznych hydrofilowych ciał stałych obdarzonych dodatnim lub ujemnym ładunkiem powierzchniowym, krzywe obrazujące zależność $\gamma_{LV} \cos \theta$ w funkcji γ_{LV} charakteryzują się dużym dodatnim nachyleniem, szczególnie przy niskich stężeniach surfaktantu w roztworze (wysokie wartości γ_{LV}) [4]. Można to wytłumaczyć przyjmując, że penetracja jonów lub cząsteczek surfaktantu do powierzchni ciała stałego zachodzi znacznie szybciej niż proces rozplywania się kropli roztworu po tej powierzchni i wówczas $\Gamma_{SV} \gg \Gamma_{SL}$, a w konsekwencji $\frac{\Gamma_{SV} - \Gamma_{SL}}{\Gamma_{LV}} > 0$,

względnie zakładając, że warstewka hydratacyjna na powierzchni ciała stałego nie może być zniszczona przez jony lub cząsteczki surfaktantu i wówczas prawdopodobnie $\Gamma_{SV} \approx 0$, a stężenie surfaktantu na granicy faz ciało stałe–roztwór jest mniej-

sze niż w głębi roztworu, co powoduje, że $-\frac{\Gamma_{SL}}{\Gamma_{LV}} > 0$ ($\Gamma_{SL} < 0$) [71]. Przy wyższych

stężeniach surfaktantu nachylenie prostej może przyjmować wartość ujemną, co wynika ze wzrostu jego adsorpcji na „nowej zhydrofobizowanej” powierzchni ciała stałego. W takim przypadku $\Gamma_{SL} > \Gamma_{SV}$ [4, 70].

Pomimo licznych prób wyjaśnienia przebiegu krzywej napięcia adhezyjnego w funkcji napięcia powierzchniowego, w układach obejmujących wysokoenergetyczne hydrofilowe ciała stałe obdarzone ładunkiem elektrycznym, nie przedstawiono, jak do tej pory, jednoznacznych korelacji pomiędzy adsorpcją surfaktantów na różnych granicach faz a procesem zwilżania. Zarówno powstawanie warstwy adsorpcyjnej na powierzchni ciała stałego poza osadzoną kroplą, jak i możliwość występowania niższego stężenia surfaktantu na granicy faz ciało stałe–roztwór niż w głębi roztworu, nie są całkowicie przekonywujące. W pierwszym przypadku, byłoby to możliwe pod warunkiem, że mierzymy wartości kąta cofającego się (ang. *receding contact angle*), a nie wstępującego (ang. *advancing contact angle*) [48], w drugim, jak wspomniano wyżej, gdyby cząsteczki (jony) surfaktantów nie mogły zniszczyć warstewki hydratacyjnej na ciele stałym w procesie adsorpcji [71].

Zmiany napięcia międzyfazowego ciało stałe–woda pod wpływem surfaktantu mają duży wpływ na proces zwilżania płaskich i gładkich powierzchni ciał stałych. Natomiast w przypadku silnie rozdrobnionych ciał stałych o porowatej powierzchni, większe znaczenie ma ciśnienie międzyfazowe roztwór–powietrze, opisane równaniem Laplace’a-Younga [3, 4]:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r} = \frac{2(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{r} \quad (15)$$

gdzie r – promień kapilary, do której penetruje ciecz. Jeśli przyjmiemy, że warstwa sproszkowanego ciała stałego może być traktowana jako zbiór kapilar o jednakowych rozmiarach, to wówczas r w równaniu (15) jest traktowane jako promień kapilary zastępczej lub jako promień efektywny [24–28].

Z równania (15) wynika, że gdy kąt zwilżania jest większy od zera, to ciśnienie międzyfazowe ΔP zależy tylko od wielkości $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})$ i redukcja γ_{LV} poprzez dodatek surfaktantu do układu, bez jednoczesnej zmiany γ_{SL} powoduje tylko wzrost wartości $\cos \theta$ bez zmiany ΔP . W takim przypadku, dodatek surfaktantu do wody nie zmienia zdolności penetracji roztworu do warstwy sproszkowanego ciała stałego. W przypadku układów, dla których kąt zwilżania dla wody wynosi zero i już nie stosuje się równanie Younga, równanie (15) przyjmuje postać:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}}{r} \quad (16)$$

Z równania (16) wynika, że redukcja napięcia powierzchniowego w obecności surfaktantu powoduje spadek wartości ciśnienia międzyfazowego roztwór–powietrze, a tym samym obniża się zdolność do penetracji roztworu do warstwy sproszkowanego ciała stałego.

Dlatego, w przypadku sproszkowanych ciał stałych, lepszym parametrem określającym zdolność danego roztworu do zwilżania ciała stałego jest ciśnienie międzyfazowe, ściśle związane z szybkością penetracji tego roztworu do warstwy sproszkowanego materiału.

W przypadku takich materiałów jak tkaniny, które mają bardzo dużą powierzchnię i w praktyce bardzo rzadko osiąga się równowagę w procesie ich zwilżania, lepszym parametrem do określenia przydatności danego surfaktantu jako czynnika zwilżającego dla badanego układu jest szybkość zwilżania, określana za pomocą testów kinetycznych.

5. ZWILŻALNOŚĆ SKÓRY LUDZKIEJ

Powierzchnia skóry człowieka wykazuje specyficzne właściwości w aspekcie procesu zwilżania. Zapewne z tego powodu oraz trudności w prowadzeniu bezpośrednich pomiarów kąta zwilżania w literaturze można znaleźć niewiele prac opisujących proces zwilżania w układach obejmujących skórę człowieka. Należy podkreślić, że powierzchnia skóry ludzkiej jest naturalną „żywą” i niezbyt gładką powierzchnią, co znacznie komplikuje interpretację zmierzonych wartości kąta zwilżania.

Skóra stanowi dla nas granicę pomiędzy naszym organizmem a światem zewnętrznym [72]. Zbudowana jest z trzech warstw: naskórka, skóry właściwej i tkanki podskórnej. Zewnętrzna warstewka naskórka (*stratum corneum*), dzięki unikalnej budowie warstewki lipidowej (*sebum*), odpowiedzialna jest za funkcje ochronne naszej skóry. To również ona, jak się okazuje, determinuje proces jej zwilżania. Barieryne funkcje skóry, poza nie dopuszczaniem do nadmiernej utraty wody, związane są przede wszystkim z hamowaniem wnikania związków chemicznych ze środowiska. Za właściwości *stratum corneum* odpowiada skład *sebum* [72, 73].

Problem zwilżalności skóry związany jest głównie z surfaktantami i ich aplikacją w formie kosmetyków. Zdolność roztworów surfaktantów do zwilżania skóry człowieka nie pozostaje jednak dla niej obojętna. Bardzo często powodują one silną ekstrakcję lipidów z ochronnej warstwy skóry (*sebum*), przez co zmienia się równowaga hydrofilowo-hydrofobowa jej powierzchni. Niekiedy powinowactwo niektórych grup funkcyjnych, znajdujących się w cząsteczkach surfaktantów, do keratyny skóry jest na tyle silne, np. w przypadku siarczanów oksyetylenowych alkoholi, że pozostają one na skórze nawet po starannym splukaniu. Surfaktanty adsorbujące się na powierzchni skóry mogą również dyfundować w głąb żywej tkanki naskórka, co powoduje pęcznienie warstewki *stratum corneum*. Mogą one tym samym powodować jej wysuszenie [74]. Badania wpływu surfaktantów na pęcznienie białek w analogii do keratyny skóry prowadzili Pezron i in. [75].

Pierwsze prace dotyczące zwilżalności skóry pojawiają się dopiero około 1950 roku, kiedy to niemieccy uczeni przeprowadzili pomiary kąta zwilżania dla wody i oleju na wcześniej umytej i nie umytej powierzchni skóry (ekstrakcja lipidów)

[8–10]. Okazało się, że powierzchnia skóry ludzkiej jest bardziej hydrofilowa przed umyciem aniżeli po umyciu, które powoduje ekstrakcję lipidów z jej powierzchni [76, 77]. Niemieccy uczeni powierzchnię skóry, pozbawioną warstwy lipidów nazwali keratyną.

El-Shimi i Goddard zauważyli, że w literaturze można znaleźć różne wartości kąta zwilżania dla wody zmierzone na powierzchni skóry [78]. Jedni badacze uzyskali wartości kątów zwilżania w przedziale 60–70° [79, 80], inni zaś powyżej 100° [79, 81–83]. Biorąc to pod uwagę, El-Shimi i Goddard przeprowadzili ponownie pomiary kąta zwilżania dla wody i diiodometanu na powierzchni skóry. Kąt zwilżania dla wody wyniósł 60–75°, a dla diiodometanu 45–56° [78].

Problemem zwilżalności skóry zajmowali się także Wösten i in. [76], którzy stwierdzili na podstawie przeprowadzonych badań, że powierzchnia skóry ludzkiej jest bardziej hydrofobowa po umyciu jej etanolem lub wodą z mydłem, oraz, że jej hydrofobowość zależy także od obszaru badanej skóry. Według badań Wöstena i in. [76], kąt zwilżania dla wody na powierzchni skóry przedramienia umytej wcześniej wodą wynosi $100 \pm 18^\circ$, a na tej samej powierzchni umytej etanolem jest nieco wyższy ($104 \pm 16^\circ$). Mavon i in. [84] mierzyli kąty zwilżania dla wody, glicerolu, formamidu i diiodometanu na powierzchni skóry przedramienia i czoła, przed i po ekstrakcji lipidów za pomocą eteru. Wartości kątów zwilżania na skórze przedramienia bez potraktowania jej eterem, wynosiły odpowiednio: 88°, 74°, 64° i 41°. Dla powierzchni skóry czoła, również nie potraktowanej eterem, wartości te wyniosły odpowiednio dla tych samych cieczy: 55°, 56°, 45°, 34°. Widać z tego wyraźnie, że różnice w wartościach kąta zwilżania dla trzech polarnych cieczy były znaczne, natomiast dla cieczy niepolarniej niewiele się różniły. To pozwala wyciągnąć wniosek, iż obie badane powierzchnie (przedramienia i czoła) wykazują charakter lipofilowy, a tylko powierzchnia skóry czoła wykazuje charakter hydrofilowy. Sytuacja jednak zmienia się, gdy powierzchnię skóry z obu badanych obszarów potraktujemy eterem (ekstrakcja lipidów). Zmierzone w takich warunkach kąty zwilżania dla wody, glicerolu, formamidu i diiodometanu wyniosły odpowiednio – dla skóry przedramienia: 101°, 88°, 75°, 55°, dla skóry czoła: 84°, 75°, 65°, 48°. Przyniesione wartości kątów zwilżania wskazują, że podobnie jak skóra przedramienia, skóra czoła potraktowana eterem stała się hydrofobowa. Wniosek ten potwierdza wzrost wartości kątów zmierzonych dla wymienionych cieczy na skórze po potraktowaniu jej acetonem [79, 83] lub wodą i etanolem [76]. Wzrost wartości kątów zwilżania sugeruje również, że wzrost hydrofobowych właściwości skóry zachodzi wskutek silnej ekstrakcji lipidów acetonem i etanolem. Ze względu na różnice we właściwościach hydrofobowo-hydrofilowych skóry człowieka pochodzącej z różnych obszarów, właściwa ocena jej zwilżalności nie jest całkowicie możliwa. Innymi czynnikami utrudniającymi badania zwilżalności skóry jest chropowatość i temperatura jej powierzchni. Czynniki te, podobnie jak i charakter hydrofobowo-hydrofilowy są także zróżnicowane w zależności od obszaru badanej skóry. Podjęto próby wyznaczenia współczynnika chropowatości skóry [85–87], korygującego uzyskane wyniki z badań jej

zwilżalności, lecz nie zakończyły się one pełnym powodzeniem [82]. Trudności z wyznaczeniem wiarygodnego współczynnika korygującego uzyskane wyniki z pomiarów kąta zwilżania wynikają przede wszystkim z braku punktu odniesienia, gdyż nie ma powierzchni skóry człowieka, która byłaby idealnie gładka. Stąd też przy prowadzonych badaniach zwilżalności powierzchni skóry wpływ jej chropowatości jest pomijany [84].

Schott [80] wykazał jednak, że chropowatość skóry ludzkiej faktycznie wpływa na jej zwilżalność i powoduje obniżenie wartości krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania.

Temperatura skóry człowieka, w zależności od obszaru skóry, jest różna i najczęściej wyższa od temperatury otoczenia i temperatury roztworu. Może to wpływać na zmianę temperatury cieczy zwilżającej w czasie pomiaru. Niemniej jednak, te dwa ostatnie czynniki nie mają tak dużego wpływu na zwilżalność skóry ludzkiej jak omówiona wcześniej hydrofobowość skóry, zależna od obecności *sebum*.

Biorąc pod uwagę koncepcję Zismana i in. [37] oraz van Ossa i in. [7, 54, 55] odnośnie interpretacji uzyskanych wyników z pomiarów kąta zwilżania dla niskoenergetycznych ciał stałych, określono krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania powierzchni skóry oraz swobodną energię powierzchniową i jej składowe. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że skóra należy do niskoenergetycznych powierzchni, a jej γ_c wynosi 27 mN/m [78–80, 83].

El Khyata i in. [83] wykazali, że traktowanie skóry emulsją typu O/W powoduje obniżenie wartości γ_c . Natomiast krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania skóry pozostaje bez zmian, gdy przed pomiarami kąta zwilżania potraktujemy ją emulsją typu W/O. Wyznaczając krytyczne napięcie powierzchniowe zwilżania skóry człowieka na podstawie pomiarów kąta zwilżania dla wodnych roztworów acetonu [79, 82] lub wodnych roztworów glikolu propylenowego [79] uzyskano wartości w przedziale 26–27,5 mN/m. Dann [40] stwierdził, że wartość γ_c wyznaczona w ten sposób jest mniejsza, niż ta określona przy użyciu takich cieczy, jak np. węglowodory. Wyznaczona przez Rosenberga i in. [82] wartość γ_c wynosi natomiast 37 mN/m, a więc jest wyższa od tej wyznaczonej z kątów dla wymienionych wyżej wodnych roztworów [79, 82]. Mavon i in. [74] wykazali, że wartość swobodnej energii powierzchniowej skóry człowieka (γ_s), podobnie jak krytyczne napięcie powierzchniowe jej zwilżania, zależy od badanego obszaru.

Zależność pomiędzy γ_s a γ_c można ustalić wstawiając do równania Younga [3] wyrażenie Girifalco i Gooda [5]. Zależność ta dla $\gamma_s \approx \gamma_c$ ma postać [5, 6]:

$$\gamma_s = \frac{\gamma_c}{\phi^2} \quad (17)$$

gdzie ϕ – parametr oddziaływań międzyfazowych. W przypadku gdy $\phi = 1$, wówczas $\gamma_s = \gamma_c$.

Wyznaczone przez Mavona i in. [74] wartości swobodnej energii powierzchniowej odpowiednio wynoszą: dla skóry przedramienia $38,4 \pm 6,25$ mJ/m², dla skóry

czoła: $43,1 \pm 4,2 \text{ mJ/m}^2$, a dla skóry przedramienia i czoła umytych wodą $33 \pm 4 \text{ mJ/m}^2$. Zgodnie z ich sugestią, główny udział w swobodnej energii powierzchniowej skóry człowieka mają oddziaływania Lifshitz-a-van der Waalsa (γ^{LW}). Dla skóry z obszaru czoła wartość składowej γ^{LW} jest zbliżona do skóry z innego obszaru, natomiast wartość jej całkowitej swobodnej energii powierzchniowej jest nieco wyższa. Według Mavona i in. [74], wynika to ze wzrostu wartości parametru elektrono-donorowego (γ^-) składowej kwasowo-zasadowej swobodnej energii powierzchniowej skóry (γ^{AB}), podczas gdy parametr elektrono-akceptorowy (γ^+) tej składowej nie ulega zmianie. Na podstawie badań Mavona i in. [74], możemy stwierdzić, że wartość swobodnej energii powierzchniowej skóry człowieka zależy od obszaru, na którym dokonywano pomiarów kąta zwilżania,

Swobodna energia powierzchniowa skóry i jej składowe powinny zależeć również od poziomu *sebum* na skórze i rodzaju skóry. Przeprowadzone badania [74] wykazały, że wartość składowej wynikającej z oddziaływań Lifshitz-a-van der Waalsa (niezależnie od rodzaju skóry) nie zależy od poziomu *sebum*. Wartość ta dla powierzchni umytej skóry wynosi 33 mJ/m^2 i tylko nieznacznie zmienia się pod wpływem ponownej ekstrakcji *sebum* przy użyciu etanolu.

Przedstawione wyżej wyniki badań zwilżalności skóry człowieka i związanej z nią swobodnej energii powierzchniowej wykazują, że wielkości te są trudne do dokładnego ustalenia, ze względu na dużą ilość parametrów wpływających na wartość kąta zwilżania. Podjęto zatem próby znalezienia modelowego ciała stałego, którego właściwości powierzchniowe byłyby odzwierciedleniem właściwości skóry ludzkiej.

El-Shimi i Goddard [78] już w 1974 roku porównali powierzchnię skóry człowieka do powierzchni niektórych polimerów, np.: PMMA, PCV, PE, biorąc pod uwagę wartości γ_c i swobodnej energii powierzchniowej (γ_s).

W Tabeli 1 zestawiono wartości krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej skóry ludzkiej i niektórych polimerów [74, 78, 82].

Tabela 1. Swobodna energia powierzchniowa i krytyczne napięcie zwilżania wybranych polimerowych ciał stałych i skóry człowieka [74, 78, 82]

Ciało stałe	γ_s [mJ/m^2]	γ_c [mN/m]
Skóra człowieka	$38,4 \pm 6,25$	37 mN/m
PTFE	18	18,5
Nylon 11	44,1	43
PMMA	45,4	39
Nylon 66	50,8	46
PE	37,6	31
PCV	40,9	39

Z Tabeli 1 wynika, że takie polimery jak Nylon 11, PMMA i PCV mają dość zbliżone wartości krytycznego napięcia powierzchniowego zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej do tych, charakterystycznych dla skóry ludzkiej.

Badanie zwilżalności modelowych polimerowych powierzchni ciał stałych na pewno jest łatwiejsze, zarówno pod względem technicznym, jak również w interpretacji uzyskanych wyników. Niemniej jednak, w badaniach tych nie uwzględnia się czynników wynikających z faktu, że skóra człowieka to powierzchnia ożywiona, co w kwestii aplikacji surfaktantów w różnej formie na jej powierzchnię nie pozostaje bez znaczenia.

Warto zatem pokusić się o badania porównawcze wykonane dla danych roztworów surfaktantów na powierzchni polimerowej i naturalnej powierzchni skóry, tym bardziej iż w literaturze brakuje kompleksowych przesłanek na ten temat. Badania takie mogą mieć duże znaczenie w określeniu zwilżalności skóry przez różne substancje (także roztwory surfaktantów), jak też w kwestii jej ochrony przed czynnikami szkodliwymi, jakimi mogą stać się również surfaktanty niewłaściwie stosowane.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A.W. Neumann, R.J. Good, *Techniques of Measuring Contact Angles*, [w:] *Surface and Colloid Science*, (R.J. Good and R.D. Stromberg Eds.), Vol. 11, p. 31, Plenum Press, New York, 1979.
- [2] A.D. Zimon, *Adhezja i Smacziwanije*, Chimia, Moskwa, 1974.
- [3] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th Ed., Wiley-Interscience, New York, 1991.
- [4] J.M. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, 1989.
- [5] B. Jańczuk, A. Zdziennicka, W. Wójcik, *Wiad. Chem.*, 1995, **49**, 301.
- [6] B. Jańczuk, A. Zdziennicka, W. Wójcik, *Wiad. Chem.*, 1995, **49**, 429.
- [7] C.J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker, New York, 1994.
- [8] J.O. Jacobi, *Kolloid Z.*, 1949, **114**, 88.
- [9] W. Schneider, H. Schuleit, *Arch. Dermatol.*, 1951, **193**, 434.
- [10] M. Gloor, P. Franz, H. Friedrich, *Arch. Dermatol. Forsch.*, 1973, s. 79.
- [11] P.C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 2nd, Marcel Dekker, Inc., New York, 1986.
- [12] R. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, Wiley-Interscience, New York, 1962.
- [13] F.M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, 1964, **56(12)**, 40.
- [14] B. Jańczuk, T. Białopiotrowicz, *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, **127**, 189.
- [15] F.M. Fowkes, *J. Adhesion*, 1972, **4**, 15.
- [16] D.K. Owens, R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, **13**, 1741.
- [17] D.H. Kaelble, E.H. Cirlin, *J. Polym. Sci.*, 1971, **9**, 363.
- [18] D.H. Kaelble, C. Uy, *J. Adhesion*, 1970, **2**, 50.
- [19] D.H. Kaelble, *J. Adhesion*, 1970, **2**, 66.
- [20] Y. Kitazaki, T. Hata, *J. Adhesion*, 1972, **4**, 12.
- [21] B. Jańczuk, T. Białopiotrowicz, W. Wójcik, *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, **127**, 59.
- [22] A. Bismarck, M.E. Kumru, J. Springer, *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, **217**, 377.
- [23] S. Wu, *J. Adhesion*, 1973, **5**, 39.

- [24] E. Chibowski, L. Hołysz, *Langmuir*, 1992, **8**, 710.
- [25] L. Hołysz, E. Chibowski, *Langmuir*, 1992, **8**, 717.
- [26] E. Chibowski, [w:] *Acid-Base Interaction*, (K.L. Mittal, Ed.), pp. 419–437, VSP, New York, 2000.
- [27] E. Chibowski, F. González-Caballero, *Langmuir*, 1993, **9**, 330.
- [28] M.L. González-Martín, B. Jańczuk, L. Labajos-Broncano, J.M. Bruque, C.M. González-García, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, **240**, 467.
- [29] D. Diggins, L.G.J. Fokkink, J. Ralston, *Colloid. Surf. A*, 1990, **44**, 299.
- [30] C.A. Prestidge, J. Ralston, *J. Colloid Interface Sci.*, 1995, **172**, 302.
- [31] T.V. Subrahmanyam, C.A. Prestidge, J. Ralston, *Miner. Eng.*, 1996, **9(7)**, 727.
- [32] M.H. Alkan, M.J. Groves, *Pharm. Techn.*, 1982, **6(4)**, 57.
- [33] G. Buckton, J.M. Newton, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1985, **37**, 605.
- [34] G. Buckton, J.M. Newton, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1985, **38**, 329.
- [35] J. Kiesavaara, J. Yliruusi, E. Ahomaki, *Int. J. Pharm.*, 1993, **97**, 101.
- [36] E.W. Washbourn, *Phys. Rev.*, 1921, **17**, 273.
- [37] W.A. Zisman, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Advances in Chemistry Series, Vol. 43, p. 1, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C, 1964.
- [38] M.K. Bennett, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1241.
- [39] M.K. Bennett, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 1911.
- [40] J.R. Dann, *J. Colloid Interface Sci.*, 1970, **32**, 302.
- [41] D. Bargeman, F. van Voorst Vader, *J. Colloid Interface Sci.*, 1973, **42**, 467.
- [42] K. Szymczyk, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, W. Wójcik, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **293**, 172.
- [43] A. Zdziennicka, B. Jańczuk, W. Wójcik, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **268**, 200.
- [44] K. Szymczyk, B. Jańczuk, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **303**, 319.
- [45] J. Harkot, B. Jańczuk, *Appl. Surface Sci.*, 2007, **253**, 7166.
- [46] B. Jańczuk, A. Zdziennicka, W. Wójcik, *Eur. Polym. J.*, 1997, **33**, 1093.
- [47] A. Zdziennicka, B. Jańczuk, W. Wójcik, *Eur. Polym. J.*, 2005, **281**, 465.
- [48] E. Chibowski, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2003, **103**, 149.
- [49] C. Della Volpe, S. Siboni, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **195**, 121.
- [50] Praca zbiorowa, *Poradnik fizykochemiczny*, Wyd.2, WNT, Warszawa, 1974.
- [51] R.A. Pyter, G. Zografi, J. Murkerjee, *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, **89**, 144.
- [52] J.A. Finch, G.W. Smith, *J. Colloid Interface Sci.*, 1973, **44**, 387.
- [53] M.P. Aronson, M.F. Petko, H.M. Princen, *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, **65**, 296.
- [54] C.J. van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 927.
- [55] C.J. van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good, *Adv. J. Colloid Interface Sci.*, 1987, **28**, 35.
- [56] A. Bargava, A.V. Francis, A.K. Biswas, *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, **64**, 214.
- [57] K. Szymczyk, A. Zdziennicka, B. Jańczuk, W. Wójcik, *Colloid. Surf. A*, 2005, **264**, 147.
- [58] S. Paria, K.C. Khilar, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2004, **110**, 75.
- [59] L. Zhang, R. Zhang, P. Samasurdaran, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **302**, 25.
- [60] P. Samasurdaran, L. Huang, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2000, **88**, 179.
- [61] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and polymers in aqueous solution*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, LTD, 2002.
- [62] B. Jańczuk, K. Szymczyk, W. Wójcik, *Wiad. Chem.*, 2005, **59**, 489.
- [63] A. El-Shimi, E.D. Goddard, *J. Colloid Interface Sci.*, 1974, **48**, 242.
- [64] B. Jańczuk, M.L. González-Martín, J.M. Bruque, *J. Colloid Interface Sci.*, 1995, **170**, 383.
- [65] B. Jańczuk, M.L. González-Martín, J.M. Bruque, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1996, **35**, 17.
- [66] B. Jańczuk, W. Wójcik, A. Zdziennicka, *Materials Chemistry and Physics*, 1999, **58**, 166.
- [67] B. Jańczuk, A. Zdziennicka, *J. Material Sci.*, 1994, **29**, 3559.
- [68] S. Takeda, K. Yamamoto, Y. Hayasaka, K. Matsumoto, *J. Non-Crystalline Solids*, 1999, **249**, 41.

- [69] K.R. Lange, *Surfactants: A Practical Book*, Hanser, Munich 1999.
- [70] E.H. Lucassen-Reynolds, *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, 969.
- [71] K. Szymczyk, B. Jańczuk, *Wettability of Glass by Aqueous Solution of two Surfactant mixtures, Surfactants and Dispersed Systems in Theory and Practice*, pp. 557–560, Suruz 2005, Wrocław, 2005.
- [72] J. Arct, K. Pytkowska, *Budowa i fizjologia skóry*, Wiad. PTK, 2004, **5**, 4.
- [73] A. Mavon, H. Zahouani, D. Redoules, P. Agasze, Y. Gall, P. Humbert, *Colloid. Surf. B: Biointerfaces*, 1995, **5**, 189.
- [74] A. Mavon, D. Redoules, P. Humbert, P. Agasze, Y. Gall, *Colloid. Surf. B: Biointerfaces*, 1998, **10**, 243.
- [75] I. Pezron, L. Galet, D. Clause, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **180**, 285.
- [76] A.B. Wösten, T.G. Ruardy, H.C. van der Mei, H.J. Busscher, J.G.H. Wessels, *Colloid. Surf. B: Biointerfaces*, 1995, **5**, 189.
- [77] T. Förster, *Cosmetic Lipids and the skin barrier*, Cosmetic Science and Technology, Series 24, Merceel Dekker, New York, 2001.
- [78] A. El-Shimi, E.D. Goddard, *J. Colloid Interface Sci.*, 1974, **48**, 242.
- [79] M.E. Ginn, C.M. Noyes, E. Jungerman, *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, **26**, 146.
- [80] H. Schott, *J. Pharm. Sci.*, 1971, **60**, 1893.
- [81] A.W. Adamson, K. Kunichika, F. Shirley, M.J. Orem, *J. Chem. Educ.*, 1968, **45**, 702.
- [82] A. Rosenberg, R. Williams, G. Cohen, *J. Pharm. Sci.*, 1973, **62**, 920.
- [83] A. El Khyata, A. Mavon, L. Leduc, P. Agache, P. Humbert, *Ski. Res. Technol.*, 1996, **2**, 91.
- [84] A. Mavon, H. Zahouani, D. Redoules, P. Agasze, Y. Gall, P. Humbert, *Colloid. Surf. B: Biointerfaces*, 1997, **8**, 147.
- [85] J.F. Oliver, C. Huh, S.G. Mason, *Colloid. Surf. A.*, 1980, **1**, 79.
- [86] A.M. Cazabat, M.A. Cohen-Stuart, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 5845.
- [87] R.H. Dettre, R.E. Johnson, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Advances in Chemistry Series, Vol.43, Chap.7, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1964.

Praca wpłynęła do Redakcji 21 maja 2007

**CHEMIOTERAPEUTYKI STOSOWANE
W LECZENIU NOWOTWORÓW SKÓRY**
CHEMOTHERAPEUTICS USED IN SKIN CANCERS
TREATMENT

Elżbieta Budzisz

*Zakład Chemii Surowców Kosmetycznych, Katedra Kosmetologii,
Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Łodzi,
ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź*

Abstract

Zestawienie użytych skrótów

Wstęp

1. Typy czerniaków
2. Molekularne podstawy tworzenia się czerniaka skóry
3. Chemioterapeutyki stosowane w leczeniu czerniaka złośliwego
 - 3.1. Leki fazowo-niespecyficzne
 - 3.2. Leki fazowo-specyficzne
 - 3.2.1. Leki działające w fazie S
 - 3.2.2. Leki działające w fazie M
 - 3.2.3. Alkaloidy barwinka różowego

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

Dr hab. n. farm. Elżbieta Budzisz ukończyła studia na Wydziale Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Łódzkiego. Po skończeniu studiów rozpoczęła pracę w Instytucie Podstawowych Nauk Chemicznych na Wydziale Farmaceutycznym w Łodzi w zespole prof. dr hab. Krzysztofa Kostki. W 1991 roku obroniła pracę doktorską, a w 2004 roku uzyskała stopień doktora habilitowanego nauk farmaceutycznych. Od 1 października 2005 roku jest kierownikiem Zakładu Chemii Surowców Kosmetycznych Katedry Kosmetologii na Wydziale Farmaceutycznym w Łodzi. Jest współautorem kilkunastu prac dotyczących syntezy i aktywności przeciwnowotworowej pochodnych chromonu, flawonu i kumaryny oraz ich kompleksów z wybranymi metalami. Obecnie zajmuje się syntezą kompleksów metali z pochodnymi chromonu o aktywności przeciwutleniającej.

ABSTRACT

Skin cancer is the most often encountered malignant cancer which stands for about 1/3 of all medically confirmed cancers. Number of patients with diagnosed cancer of this type increases annually by 10 to 15%. Skin cancer belongs to the group of malicious *in situ* cancers, which hardly develops metastasis to other organs. Nevertheless considering the frequency of occurrence and localization, its importance should not be disregarded. The most often occurring skin cancer is basal cell carcinoma (BCC), which stands for about 65–75% of all skin cancers and about 25% of all diagnosed cases of cancer. Second most encountered skin cancer is squamous cell carcinoma, which constitutes 20–30% of all skin cancers, while malicious melanoma only 1.5–2%. Oncological surgery and radiotherapy are the most popular treatments of skin cancer, while chemotherapy is less applied. Results of the first two methods are comparable. Differences refer to frequency of occurrence, side effects, treatment and cosmetic effects having influence on the quality of patients' life. Third type of skin cancer – malicious melanoma – belongs to the group of the most aggressive, which hardly undergo treatment. The cytostatic drug being most active in monotherapy of melanoma is decarbazine. Other substances that demonstrate some/partial activity in treatment of malicious melanoma are: temozolomide, cisplatin, carboplatin, vinblastin, vincristine, paclitaxel, docetaxel.

Keywords: chemotherapeutics, skin cancer

Słowa kluczowe: chemioterapeutyki, nowotwory skóry

ZESTAWIENIE UŻYTYCH SKRÓTÓW

BCC	– rak podstawnkomórkowy (ang. <i>basal cell carcinoma</i>)
SCC	– rak kolczystokomórkowy (ang. <i>squamos cell carcinoma</i>)
SSM	– czerniak szerzący się powierzchniowo (ang. <i>superficial spreading melanoma</i>)
LMM	– czerniak wychodzący z plamy soczewicowatej (łac. <i>lentigo maligna melanoma</i>)
NM	– czerniak guzkowy (łac. <i>nodular melanoma</i>)
ALM	– czerniak umiejscowiony na kończynach, wychodzący z plam soczewicowatych (łac. <i>melanoma acro lentiginosum</i>)
AP-2	– czynnik transkrypcyjny
c-KIT	– protoonkogen kodujący białko receptorowe obecne w błonie komórkowej
p16/INK4a	– białko będące inhibitorem kinaz CDK4
MTIC	– metylotriazenoimidazolokarboksyamid
OUN	– ośrodkowy układ nerwowy
DMSO	– dimetylosulfotlenek
cis-DDD	– cisplatyna, <i>cis</i> -diaminodichloroplatyna(II)
CBDAC	– karboplatyna, diamino[1,1-cyklobutanedikarboksylato-(2-)]- <i>O,O</i> -platyna(II),
DTIC	– Dimethyl-triazeno-imidazole carboxamid, dakarbazyna
BCNU	– bis-chloroetylo-nitrozomocznik, karmustyna
CCNU	– 1-(2-chloroetylo)-3-cykloheksylo-1-nitrozomocznik, lomustyna
TMZ	– temozolomid
PCB	– prokarbazyna
CTH	– chemioterapia
RTH	– radioterapia
CVD	– trójlekowy tryb leczenia, cisplatyna, winblastyna, dakarbazyna
PCV	– trójlekowy tryb leczenia, prokarbazyna, cisplatyna, winkrystyna
PDT	– terapia fotodynamiczna (ang. <i>photodynamic therapy</i>)
UVA	– promieniowanie o dł. fali 400–320 nm
UVB	– promieniowanie o dł. fali 320–280 nm

WSTĘP

Nowotwory skóry są poważnym problemem zdrowotnym występującym zarówno w Polsce, jak i na świecie [1]. Uważa się, że w Polsce stanowią one około 10% wszystkich nowotworów złośliwych. Oznacza to, że w ciągu roku rozpoznaje się w naszym kraju około 10 tys. nowych przypadków zachorowań. Głównym czynnikiem odpowiedzialnym za ich powstawanie jest promieniowanie UVA i UVB, powodujące powstawanie uszkodzeń DNA i mutację komórek naskórka. Nowotwory skóry należą do nowotworów miejscowo złośliwych, które rzadko dają przerzuty do innych organów, jednakże ich znaczenie jest duże, ze względu na częstość występowania i lokalizację [2, 3]. Nowotwory skóry, dzięki swej lokalizacji w skórze, są łatwe do diagnozowania, a więc dają duże szanse na wyleczenie. Zdecydowanym najczęstszym nowotworem skóry jest rak podstawnokomórkowy (BCC), stanowiący około 65–75% wszystkich nowotworów skóry [4]. Rak ten jest miejscowo złośliwy i wyjątkowo rzadko daje przerzuty. Uważa się, że występują one w 1 : 50 000 przypadków. Na drugim miejscu plasuje się rak kolczystokomórkowy (SCC), stanowiący około 20–30% nowotworów skóry. Jest to nowotwór o większej od raka podstawnokomórkowego złośliwości i większym prawdopodobieństwie przerzutów stanowiących około 3% przypadków. Trzeci typ nowotworu skóry – czerniak złośliwy (łac. *melanoma malignum*) – należy do najbardziej agresywnych typów nowotworu, który trudno poddaje się leczeniu. Stanowi on 1,5–2% występujących nowotworów [5]. Ciekawy wydaje się fakt, iż wśród ludzi z parkinsonizmem zaobserwowano 44% wyższą zachorowalność na nowotwory skóry niż u pacjentów nie obciążonych tą chorobą neurodegeneracyjną [6].

Najczęstszymi metodami leczenia nowotworów skóry są: chirurgia onkologiczna, radioterapia (RTH), krioterapia, terapia fotodynamiczna (PDT) [7] i chemioterapia (CTH). Pierwsze dwie metody stosuje się często i, jak wynika ze statystyk, obie dają porównywalne efekty terapeutyczne. Krioterapia i terapia fotodynamiczna niszczą wybiórczo komórki nowotworowe, gwarantując bardzo dobry efekt kosmetyczny. Chemioterapia stosowana jest zdecydowanie najrzadziej, ale w niektórych przypadkach jest po prostu konieczna. Najczęściej stosuje się ją w przypadku przerzutu nowotworu, po radykalnym zabiegu operacyjnym dla zapobieżenia mikroprzerzutom lub w przypadkach niemożności zastosowania chirurgii czy radioterapii [8].

Celem niniejszego artykułu jest przegląd chemioterapeutyków stosowanych w leczeniu nowotworów skóry i ich przerzutów, zarówno w monoterapii, jak również terapii wielolekowej. W 2002 roku ukazał się artykuł dotyczący chemioterapii systemowej w leczeniu czerniaka złośliwego, nie dotyczył on jednak przeglądu samych terapeutyków [9]. Ogromne zainteresowanie chemioterapeutykami stosowanymi w chemioterapii nowotworów skóry [10] skłoniło mnie do zaprezentowania przeglądu najnowszych danych z tej dziedziny.

1. TYPY CZERNIAKÓW

Czerniak złośliwy jest nowotworem nie tylko skóry, ale również błon śluzowych odbytnicy, jelit, jamy ustnej, narządów płciowych oraz gałki ocznej (czerniak powieki, spojówki i czerniak wewnątrzgałkowy). Czerniak złośliwy wywodzi się z melanocytów – komórek położonych w warstwie podstawnej naskórka i produkujących melaninę. Może powstać na bazie znamiona barwnikowego lub w nieznamionowej skórze. Przerzuty często lokalizują się w okolicznych węzłach chłonnych lub mózgu [11].

W zależności od zmian, z jakich powstają, a także sposobu rozprzestrzeniania się nowotworu, czerniaki dzieli się na cztery główne typy:

1. **Czerniak szerzący się powierzchniowo** – (ang. *superficial spreading melanoma*) (SSM). Jest to najczęściej występująca odmiana czerniaka, stanowiąca 60–70% przypadków. Przeważnie rozwija się ze znamion barwnikowych, najczęściej dysplastycznych. Pojawia się przeważnie u osób w wieku średnim. Ten rodzaj czerniaka występuje w postaci nierównomiernie przebarwionej plamy z nieregularnymi, drobnymi guzkami, o asymetrycznych zarysach. Występuje na odsłoniętych częściach ciała (kończyny dolne – częściej u kobiet), ale też na osłoniętych (tułów – częściej u mężczyzn). Rozwija się stosunkowo wolno – od kilku miesięcy do kilku lat.

2. **Czerniak guzkowy** – (łac. *nodular melanoma*) (NM). Wywodzi się ze znamion barwnikowych lub ze skóry zdrowej. Jest to przebarwiony guzek, który szybko się powiększa i ulega wrzodzeniu. Najczęściej pojawia się na głowie, plecach i karku. Stanowi 10–30% przypadków i jest najcięższą odmianą czerniaka. Częstość występowania czerniaka guzkowego jest dwa razy większa u mężczyzn niż u kobiet. Przebieg jest zwykle szybki – od kilku miesięcy do dwóch lat [12]. Pojawienie się tej odmiany czerniaka może być związane z występowaniem innego nowotworu [13].

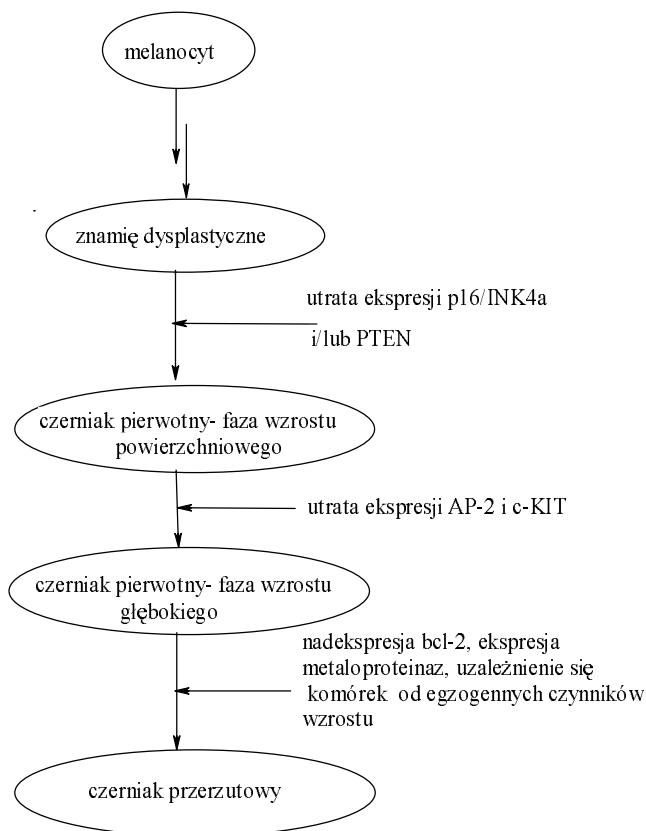
3. **Czerniak wychodzący z plamy soczewicowatej** – (łac. *lentigo maligna melanoma*) (LMM). Czerniak ten występuje w 5–20% przypadków, charakteryzuje się wieloletnim przebiegiem, częściej występuje u osób starszych. Plamy barwnikowe są płaskie, o nieregularnych zarysach oraz nierównomiernym rozłożeniu barwnika. Ten typ czerniaka pojawia się prawie wyłącznie na twarzy lub w innych odsłoniętych okolicach. Pierwszym symptomem zezłośliwienia jest powstanie wyczuwalnych guzków. Ta odmiana czerniaka jest stosunkowo łagodna.

4. **Czerniak umiejscowiony na kończynach, wychodzący z plam soczewicowatych** – (łac. *melanoma acro lentiginosum*) (ALM). Czerniaki tej odmiany stanowią ok. 5% przypadków. Występują głównie w okolicach około- i podpaznokciowych stóp i dłoni oraz odznaczają się powolnym wzrostem.

2. MOLEKULARNY MECHANIZM TWORZENIA SIĘ CZERNIAKA SKÓRY

Molekularne mechanizmy będące przyczyną powstawania czerniaka złośliwego nie zostały dotychczas w pełni poznane, jednakże w wielu ośrodkach na świecie prowadzi się intensywne badania w celu ich wyjaśnienia. Znajomość biologicznych podstaw rozwoju nowotworów, ich kinetyki komórkowej oraz mechanizmów oporności pozwala na zastosowanie bardziej skutecznego leczenia. Zidentyfikowano symptomy zmian odgrywających kluczową rolę w procesie rozwoju czerniaka. Do pełnego zrozumienia tego procesu niezbędna jest znajomość cyklu komórkowego i mechanizmów jego regulacji. Podstawową właściwością kinetyki komórkowej, zarówno komórek prawidłowych, jak i zmienionych nowotworowo, jest fazowość cyklu komórkowego. Cykl ten składa się z 4 faz, które obejmują okres przygotowania do podziału oraz zasadniczy podział komórek. Pierwsze trzy fazy – faza G1, faza S i faza G2 – stanowią interfazę podziału mitotycznego, czyli fazę, w której komórka nie dzieli się czynnie. Natomiast faza M to właściwy podział mitotyczny obejmujący cztery etapy: profazę, metafazę, anafazę i telofazę. W fazie G1 (ang. *gap 1* – *G1*) zachodzą procesy przygotowania do syntezy DNA. W fazie S (synteza) następuje replikacja genomu i dochodzi do podwojenia zawartości DNA. Kolejnym etapem jest krótkotrwały okres spoczynkowy – faza G2. Po okresie spoczynku komórka wkracza w zasadniczy proces podziału, czyli w fazę M. Ten etap kończy się powstaniem dwóch komórek potomnych. Komórki potomne mogą należeć do jednej z trzech subpopulacji: (a) komórek dojrzałych, które są ostatecznie zróżnicowane i nie podlegają podziałom, (b) komórek aktywnych, które ulegają dalszej proliferacji, (c) komórek spoczynkowych, mogących ponownie wejść do cyklu komórkowego, czyli komórki w fazie G0. W guzach nowotworowych mogą znajdować się jednocześnie wszystkie wymienione subpopulacje.

Czerniak złośliwy jest chorobą genetyczną i za jego rozwój odpowiedzialne są trwale zmiany w genomie melanocytów. Na poziomie klinicznym obowiązuje model zaproponowany przez Clarka i współpracowników, który zakłada stopniowe przekształcenie się melanocytów w komórki dysplastyczne wchodzące w skład znamion, do fazy wzrostu powierzchniowego, głębokiego z komórkami atypowymi o pełnym fenotypie złośliwości i w końcu przerzutów [14]. Zidentyfikowano pewne zmiany mające istotne znaczenie w procesie powstawania czerniaka złośliwego. Jak wynika z licznych doniesień literaturowych, jednym z czynników jest zahamowanie ekspresji genu p16/INK4a, którego produkt białkowy pełni kluczową rolę w regulacji cyklu komórkowego. Utrata ekspresji genów AP-2 i c-KIT jest prawdopodobnie główną przyczyną nabywania przez komórki czerniaka zdolności do tworzenia przerzutów (Rys. 1) [15]. Na podstawie wielu badań i obserwacji stwierdzono, że czerniak złośliwy jest chorobą genów supresorowych [16]. Obszernego przeglądu molekularnych mechanizmów tworzenia czerniaka złośliwego dokonał W.Z. Pawlak [17].



Rysunek 1. Mechanizm molekularny odpowiedzialny za powstawanie czerniaka

Wyniki leczenia chorych z rozpoznaniem czerniaka są w dalszym ciągu niezadowolające, szczególnie w przypadku leczenia chorych z remisją. Jak pokazują statystyki, długość przeżycia po rozpoznaniu czerniaka nie przekracza 6–9 miesięcy, zaś wskaźnik przeżycia 5-letniego nie przekracza 1–2% [18]. Na szeroką skalę podejmowane są próby profilaktyki wczesnej rozpoznania choroby oraz badań przesiewowych pozwalających określić stopień zaawansowania i rokowań leczniczych [19]. Wszystkie wymienione elementy powodują, że obserwujemy znaczną poprawę wyników leczenia czerniaka złośliwego.

3. CHEMIOTERAPEUTYKI STOSOWANE W LECZENIU CZERNIAKA ZŁOŚLIWEGO

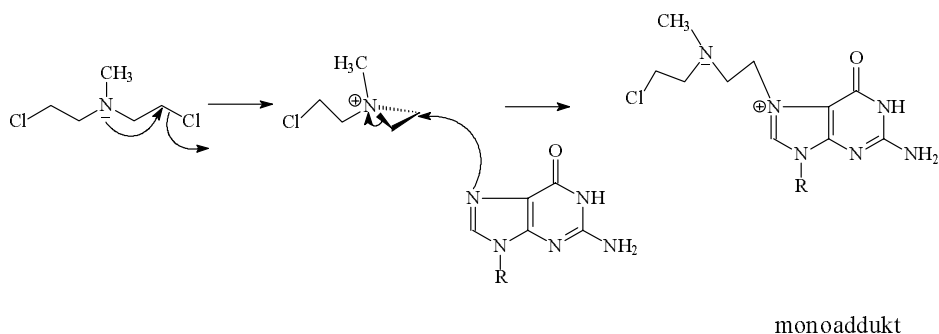
Lekiem cytostatycznym o największej aktywności w monoterapii czerniaka złośliwego jest dakarbazyna [20]. Poza nią pewną aktywność w czerniaku złośliwym

wykazują: temozolomid, cisplatyna, karboplatyna, winblastyna, winkrystyna, paklitaksel i docetaksel [21].

Ze względu na mechanizm działania, leki stosowane w chemioterapii czerniaka skóry można podzielić na leki cyklozależne/fazowo-niespecyficzne, czyli działające na komórki znajdujące się w cyklu komórkowym niezależnie od fazy podziału, oraz leki cyklozależne/fazowo-specyficzne, czyli takie, które działają tylko w określonej fazie cyklu komórkowego.

3.1. LEKI FAZOWO-NIESPECYFICZNE

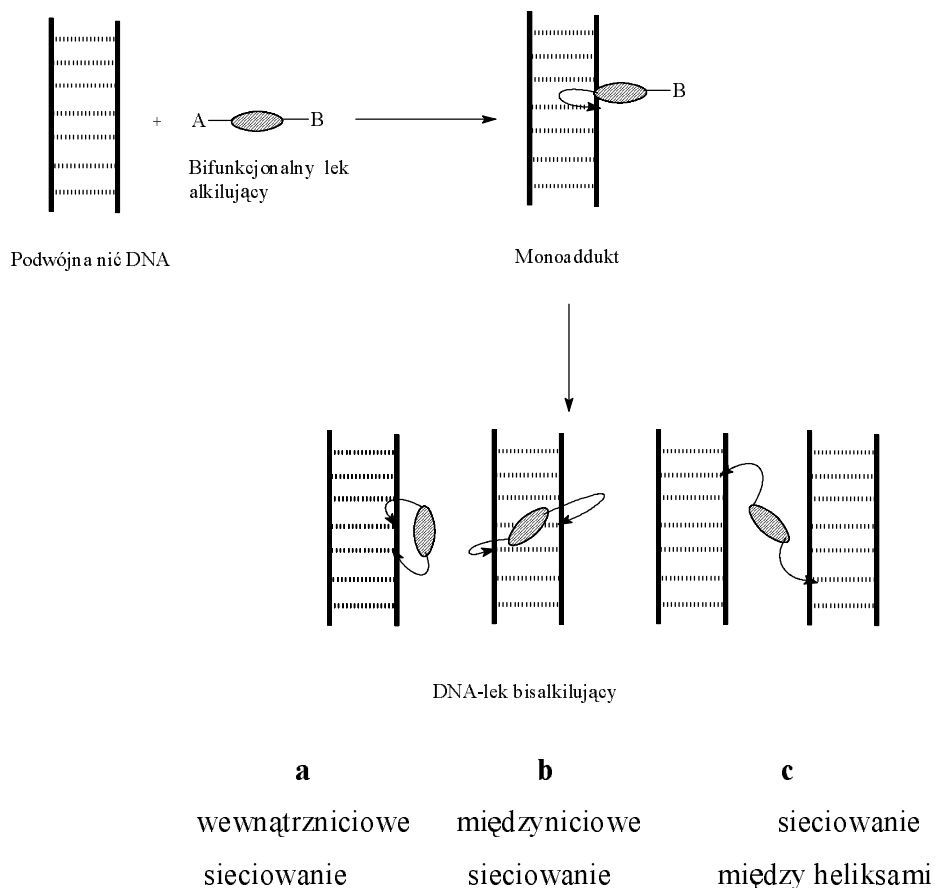
Najliczniejszą grupę leków stosowanych w chemioterapii nowotworów skóry stanowią leki alkilujące. Związki te należą do najstarszych leków cytostatycznych. Pod względem chemicznym należą do różnych klas związków organicznych. Mechanizm działania związku o charakterze alkilującym polega na ataku cząsteczki alkilanta na nukleofilowy atom azotu zasady purynowej, występującej w DNA (Schemat 1).



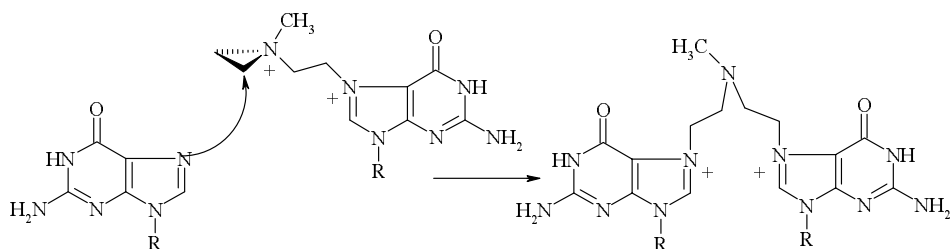
Schemat 1. Mechanizm sieciowania DNA-DNA przez dichloroetylometyloaminę

Najbardziej reaktywnymi miejscami w DNA są atomy N-7 guaniny > N-3 adeniny > N-1 adeniny > N-1 cytozyny [22]. Atom N-3 cytozyny, atom O-6 guaniny i grupy fosforylowe również mogą być alkilowane. Związki alkilujące można podzielić na monofunkcyjne, powodujące występowanie objawów mutagennych, i bifunkcyjne, powodujące objawy cytotoksyczne (Rys. 2, 3) [23].

Objawy mutagenne polegają na pęknięciach nici DNA na skutek przyłączenia się do pojedynczej nici środka alkilującego, jak w przypadku monoadduktu (Rys. 2). Związki bifunkcyjne, tworząc wiązania poprzeczne (Rys. 2b i Schemat 2) w obrębie nici DNA, utrudniają jej rozwijanie, a tym samym hamują proces replikacji.



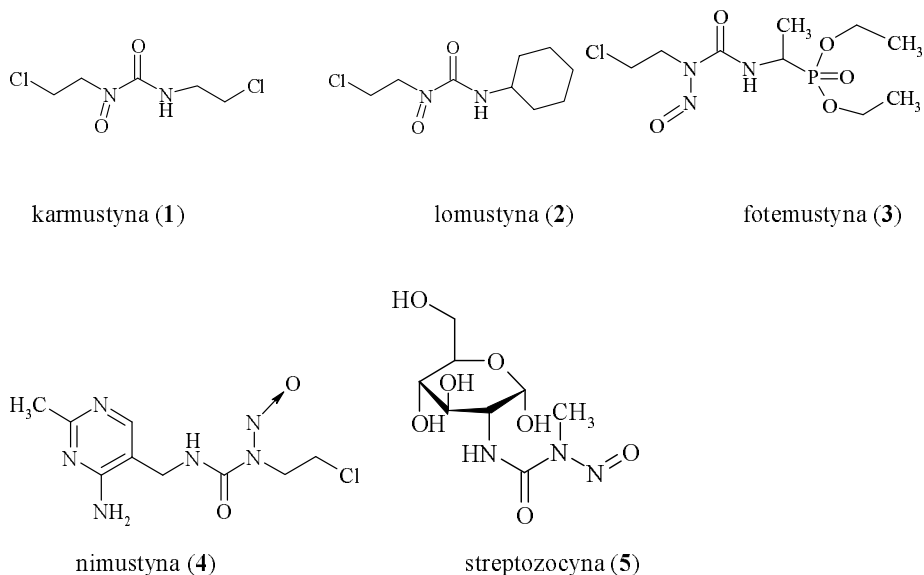
Rysunek 2. Mechanizm działania związków o aktywności alkilującej



Alkilogowanie atomu azotu w zasadzie purynowej powoduje pojawienie się na tym atomie ładunku dodatniego i, w związku z tym, przesunięcie równowagi w kierunku uprzywilejowanego w tych warunkach tautomeru enolowego. Konsekwencją jest zafalszowanie kodu w czasie replikacji, gdyż guanina tworzy parę zasad nie

z cytozyną ale z tyminą. Ponadto alkilowanie atomu azotu w guaninie powoduje łatwość hydrolizy wiązania glikozydowego i – w konsekwencji – rozpad pierścienia purynowego [24].

Wśród leków alkilujących stosowanych w chemioterapii czerniaka złośliwego należy wyróżnić pochodne nitrozomocznika. Są to: karmustyna (**1**) (BCNU), lomustyna (**2**) (CCNU), fotemustyna (**3**), nimustyna (**4**) i streptozocyna (**5**) (Rys. 3).



Rysunek 3. Podstawowe leki alkilujące stosowane w leczeniu nowotworów skóry

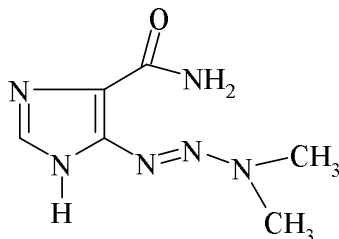
Działanie przeciwnowotworowe pochodnych nitrozomocznika polega przede wszystkim na uwalnianiu wysoko aktywnego rodnika alkilowego, zdolnego do przyłączenia się do atomu N-7 guaniny. Mechanizm działania jest podobny do mechanizmu przedstawionego na Rys. 2.

Jednym ze stosowanych od niedawna leków w chemioterapii czerniaka złośliwego jest fotemustyna (**Fotemustina**, Mustophora, dietylo{1-[3-(2-chloroetylo)-3-nitrozoureido]etylo} fosfonian). Lek ten należy do cytostatyków o aktywności alkilującej. Mechanizm jej działania jest podobny do innych leków z grupy nitrozomoczników [25]. Badania przedkliniczne wykazały aktywność przeciwnowotworową fotemustyny wobec wielu linii komórek nowotworowych. Jak wynika z przeglądu wielu prac, fotemustyna ma udokumentowaną skuteczność w leczeniu przerzutowego czerniaka skóry. Lipofilowy charakter cząsteczki pozwala na dobrą przenikalność przez barierę krew–mózg i otwiera możliwość stosowania tego leku w pierwotnych i przerzutowych nowotworach mózgu [26]. Potwierdzają to wyniki badań klinicznych, w których fotemustyna okazała się najbardziej skuteczna w leczeniu glejaków oraz czerniaka skóry i galki ocznej. Fotemustynę stosuje się zarówno

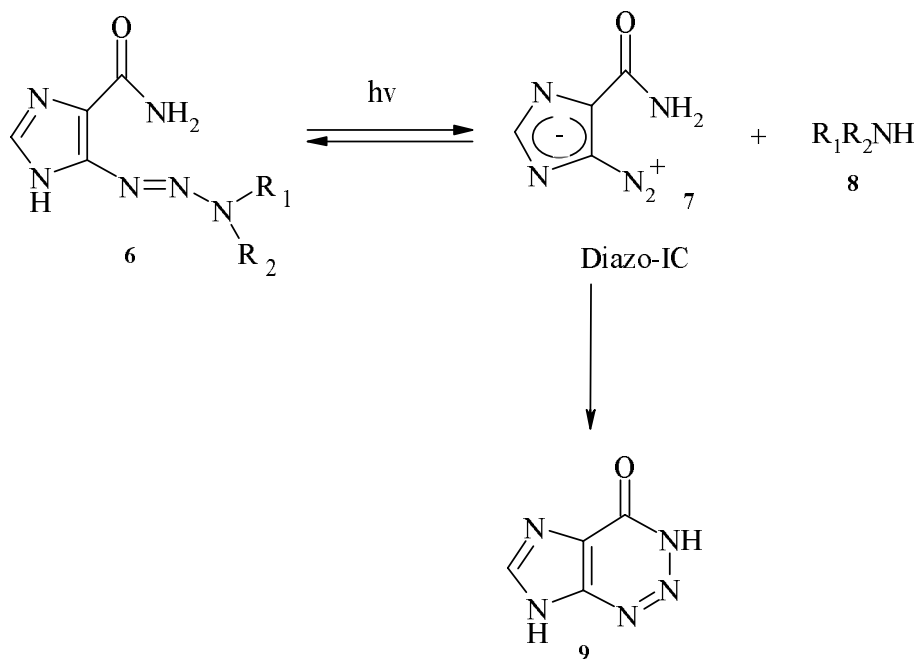
w monoterapii, jak również w terapii wielolekowej np. z dakarbazyną lub interferonem alfa. Chemioterapia skojarzona daje nieco mniej działań niepożądanych i jest jednocześnie łatwiejsza do wdrożenia, ze względu na znacznie mniejszy koszt leczenia w pierwszym miesiącu [27]. Leczenie fotemustyną jest na ogół dobrze tolerowane przez pacjentów. Obserwuje się przemijającą trombocytopenię, u niektórych pacjentów występują nudności i wymioty oraz przejściowy wzrost aktywności enzymów wątrobowych. Nie stwierdzono innych działań niepożądanych. U 12,5% chorych leczonych fotemustyną obserwowano odpowiedź na lek, u 19% chorych obserwowano stabilizację choroby, utrzymującą się powyżej 24 tygodni.

Innym lekiem wykorzystywanym w leczeniu czerniaka złośliwego jest **lomustyna**. Podobnie jak inne leki alkilujące, po przyłączeniu do jednej z nici DNA komórki nowotworowej uniemożliwia jej podział. Jak niemal wszystkie chemioterapeutyki, powoduje wiele efektów niepożądanych, jak zmęczenie i osłabienie, zaburzenia funkcji krwiotwórczej szpiku kostnego, mdłości i wymioty oraz bezpłodność. Lomustynę stosuje się w terapii wielolekowej, w schemacie PCV, tj. prokarbazyna, lomustyna i winkrystyna. W ostatnim roku ukazał się artykuł opisujący badania, w których zastosowano leczenie czerniaka złośliwego w schemacie lomustyna i temozolomid [28].

Jednym z najważniejszych leków stosowanych w terapii czerniaka złośliwego jest **dakarbazyna (6)** (Rys. 4). Jest to lek fazo-niespecyficzny. Z chemicznego punktu widzenia należy do triazenów. Stosuje się ją w ziarnicy złośliwej, **czerniaku złośliwym**, guzach litych u dzieci oraz mięsaku. Dakarbazynę podaje się dożylnie, we wlewie kroplowym. Skutkami ubocznymi, obserwowanymi podczas terapii dakarbazyną są: supresja szpiku, nudności i wymioty, włóknienie płuc, objawy grypopodobne (jak gorączka i dreszcze), przebarwienia skóry, uszkodzenia wątroby, wtórna białaczka. Istotnym problemem w stosowaniu dakarbazyny okazała się jej niestabilność fotolityczna. Stwierdzono, że pod wpływem światła słonecznego dakarbazyna ulega rozkładowi na szereg związków (7–9), jak pokazano na Schemacie 3, powodujących zaczerwienienia i swędzenia skóry, co powoduje konieczność odstawienia leku i zastosowania innego schematu leczenia [29].

**6**

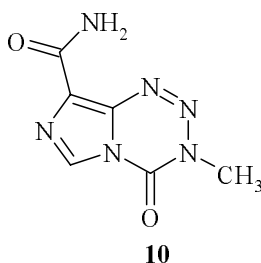
Rysunek 4. Dakarbazyna (DTIC)



Schemat 3. Rozpad cząsteczki dakarbazyny pod wpływem światła

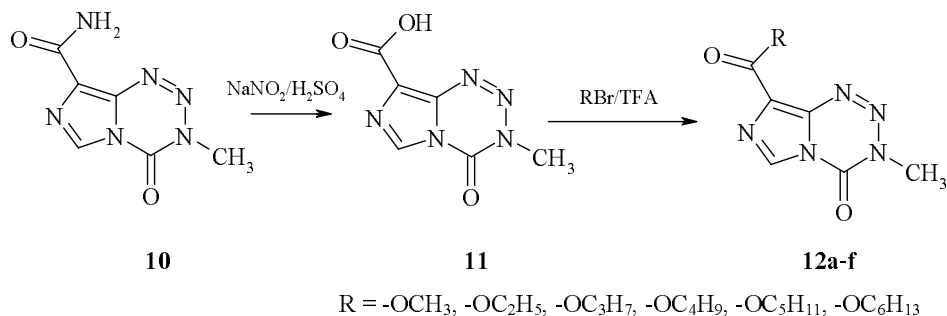
Dakarbazyna stosowana jest zarówno w monoterapii, jak i w terapii wielolekowej. Monoterapia pozwala na uzyskanie odpowiedzi u 15–25% chorych. Terapia wielolekowa, np. z docetakselem, cisplatyną lub wspomnianą wcześniej fotemustyną, jest dobrze tolerowana przez pacjentów z zaawansowanym czerniakiem złośliwym [30]. Leczenie wielolekowe zwiększa odsetek pacjentów wyleczonych, ale nie wydłuża okresu wolnego od choroby. W ostatnich latach prowadzi się intensywne badania nad nowymi pochodnymi dakarbazyny np. *N*-(2-dialkiloamino)benzamidami o symbolach BZA1 i BZA2 [31]. W badaniach *in vitro* związki te wykazują podobny do dakarbazyny profil toksyczności, ale powodują zdecydowanie mniej skutków ubocznych.

Innym ważnym lekiem stosowanym w terapii nowotworów skóry jest temozolomid (**10**) (TMZ) (Rys. 5).



Rysunek 5. Struktura chemiczna temozolomidu

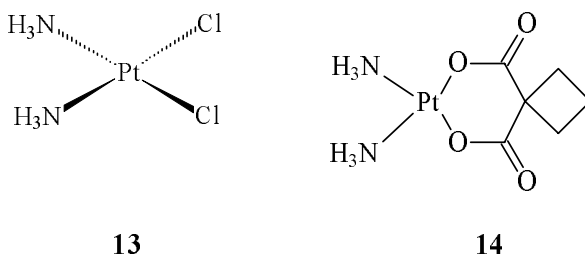
Należy on do nowych leków cytostatycznych o właściwościach alkilujących. W badaniach *in vitro* wykazuje aktywność antyproliferacyjną i cytotoksyczność w stosunku do wielu typów nowotworów, między innymi glejaka złośliwego, **czerniaka złośliwego**, raka piersi, raka jajnika, raka stercza, międzybłoniaka płucnej, niedrobnokomórkowego raka płuc, chłoniaka złośliwego, mięsaka oraz raka jelita grubego [32, 33]. Temozolomid został po raz pierwszy zsyntezowany w 1984 roku. Zbudowany jest, podobnie jak dakarbazyna, z pierścienia imidazolowego, ale ugrupowanie triazenowe jest zastąpione pierścieniem tetrazynowym. Jest zaliczany do proleków, a do jego aktywacji nie jest potrzebne przejście przez procesy metabolizmu wątroby. Po absorpcji w przewodzie pokarmowym ulega samoistnej, spontanicznej hydrolizie pod wpływem sprzyjających warunków środowiska do aktywnego metabolitu MTIC (metylotetrazeno-1-ylo-imidazo-4-karboksyamidu), hamującego wbudowywanie nukleotydów purynowych do DNA, co w efekcie prowadzi do zahamowania replikacji DNA. Temozolomid ma pewną przewagę nad popularnie stosowaną dakarbazyną, gdyż można go podawać doustnie, co zwiększa komfort pacjentów. Najwyższą aktywność temozolomid wykazuje w przypadku leczenia glejaków złośliwych i czerniaka złośliwego, ma podobną lub nieco wyższą skuteczność przy wyraźnie lepszym profilu toksyczności niż dakarbazyna [34]. Wśród chorych leczonych temozolomidem z powodu zmian przerzutowych czerniaka złośliwego rzadziej ujawniały się przerzuty do mózgowia. Może to świadczyć o tym, że temozolomid zapobiega rozwojowi przerzutów do mózgu, być może na skutek dobrego przenikania do OUN i niszczenia potencjalnych ognisk mikroprzerzutów [35]. Ponadto związek ten wykazuje większą fotoodporność, co znów daje mu przewagę nad dakarbazyną. Badania kliniczne dowiodły, iż temozolomid jest skutecznym lekiem w walce z czerniakiem skóry, i zachęciły do zbadania jego możliwości transportu przez skórę. W tym celu zsyntetyzowano serię estrów temozolomidu, będących prolekami według schematu przedstawionego poniżej (Schemat 4) [36]. W cząsteczce temozolomidu grupę amidową zastąpiono funkcją estrową. Stwierdzono, że wprowadzenie sterycznie dużych podstawników w grupie estrowej (związki **12a–f**) zwiększa lipofilowość cząsteczek i powoduje wzrost aktywności przeciwnowotworowej.



Schemat 4. Synteza nowych pochodnych temozolomidu

Próby *in vitro*, przeprowadzone na wyselekcjonowanych liniach komórkowych czerniaka, pokazały jednakową efektywność temozolomidu, kwasu temozolomidowego (**11**) i estru heksylowego temozolomidu (**12f**). Zbadano wrażliwość estrów na enzymatyczną hydrolizę i ich efektywność w aplikacji przezskórnej. Wykazano, że estry efektywnie dyfundują przez skórę szczura, a ester heksylowy okazał się najskuteczniejszy. Aplikacja 5% estru etylowego w roztworze DMSO na skórę myszy powodowała znaczącą inhibicję wzrostu nowotworu. Te wyniki sugerują, iż estry temozolomidu mogą stanowić efektywną alternatywę dla temozolomidu w leczeniu nowotworów skóry [36].

Wśród leków o działaniu podobnym do związków alkilujących znajduje się cisplatyna (**13**) i jej pochodna karboplatyna (**14**). Obydwa leki znalazły zastosowanie w leczeniu przerzutowego czerniaka złośliwego. Szczególnie często stosuje się cisplatynę w terapiach skojarzonych z dakarbazyną lub lomustyną.



Rysunek 6. Struktura cisplatyny (**13**) i karboplatyny (**14**)

Cisplatyna, *cis*-diaminodichloroplatyna(II), została w 1978 zarejestrowana jako lek onkostatyczny w chemioterapii nowotworów jądra i jajnika [37]. Współcześnie cisplatyna stosowana jest powszechnie w chemioterapii wielu typów nowotworów, między innymi raka jądra, jajnika, drobno- i niedrobnokomórkowego raka płuc, ziarnicy złośliwej, czerniaka, raka sutka, szyjki macicy, endometrium, raka skóry, gruczołu krokowego i żołądka [38]. Mimo tak szerokiego spektrum działania, podstawowym problemem w stosowaniu cisplatyny są wywoływane przez nią skutki uboczne, wśród nich nefrotoksyczność, a nerki są bardzo ważnym narządem wewnętrznym, odpowiedzialnym za wydzielanie substancji zarówno endogennych, jak i egzogennych. Wiele leków przeciwnowotworowych, w tym analogi cisplatyny, działają nefrotoksycznie i mogą wywoływać ostrą lub przewlekłą niewydolność nerek. Nerki nie są w stanie usuwać produktów rozpadu komórek spowodowanych działaniem cytostatyku, dlatego w czasie terapii zachodzi konieczność silnego nawadniania, zarówno dożylnego, jak i doustnego. Inne skutki uboczne to: neurotoksyczność, mielotoksyczność (prowadząca do rozwoju leukopenii, trombocytopenii i anemii), zaburzenia żołądkowo-jelitowe, ototoksyczność oraz zaburzenia w wydzielaniu hormonu antydiuretycznego [39]. Celem syntezy leków przeciwnowotworowych, analogów cisplatyny „drugiej generacji”, jest przede wszystkim zmniejszenie nefrotoksyczności; zaś celem syntezy analogów cisplatyny „trzeciej generacji” jest ograniczenie

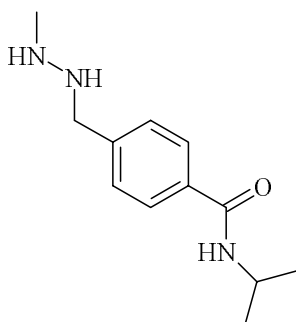
oporności komórek nowotworowych, co często jest przyczyną braku efektywności chemioterapii [40].

W ostatnich latach otrzymano i przetestowano wiele analogów cisplatyny, ale tylko kilka z nich znalazło zastosowanie jako leki. **Karboplatyna** (CBDAC) jest jednym ze związków, które znalazły zastosowanie w terapii przeciwnowotworowej, gdyż charakteryzuje się podobnym do *cis*-DDP efektem terapeutycznym i zdecydowanie mniejszymi działaniami ubocznymi. Powolniejsza hydroliza wiązania Pt–O w karboplatynie, w stosunku do wiązania Pt–Cl w cisplatynie, powoduje, że karboplatyna wykazuje mniejszą reaktywność w stosunku do kwasów nukleinowych. W konsekwencji, aby uzyskać taki sam efekt terapeutyczny, należy stosować odpowiednio wyższe dawki karboplatyny. Doświadczenia kliniczne wykazują, że CBDAC jest 8–45 razy mniej aktywna niż *cis*-DDP i potrzebuje 7,5 razy więcej czasu, aby indukować tego samego typu uszkodzenia DNA [41, 42].

3.2. LEKI FAZOWO-SPECYFICZNE

3.2.1. Leki działające w fazie S

Prokarbazyna (15) (PCB) – pochodna benzamidu (Rys. 7) jest cytostatykiem fazospecyficznym, działającym w fazie S cyklu komórkowego.



15

Rysunek 7. Prokarbazyna (15)

Lek ten jest inhibitorem replikacji DNA. Blokuje wytwarzanie białek i DNA przez komórki nowotworu, poprzez degradację matrycy DNA, co uniemożliwia ich wzrost i namnażanie się. Najczęstsze skutki uboczne, jakie wywołuje to:

- zmęczenie i osłabienie,
- zaburzenia funkcji krwiotwórczej szpiku kostnego,
- mdłości i wymioty oraz utrata apetytu.

3.2.2. Leki działające w fazie M

Leki działające w fazie podziału wrzeciona mitotycznego są grupą związków, dzięki której dokonał się istotny postęp kliniczny, pozwalający na zwiększenie odpowiadzi na leczenie [43].

Tubulina to białko kuliste, wytwarzane przez komórkę w postaci tubuliny α i β [44]. Oba rodzaje białka są w dynamicznej równowadze. Potrafią się przebudowywać zgodnie z potrzebami komórki, łącząc się z sobą w mikrotubule. Są to puste w środku rurki o średnicy 25 nanometrów [45], zbudowane z trzynastu długich włókienek utworzonych przez naprzemiennie ułożone cząsteczki tubuliny α i β . Komórka przez cały czas przebudowuje swoje mikrotubule, dodając do nich nowe cząstki tubuliny (polimeryzacja) lub odrywając tubulinę od mikrotubul [46, 47].

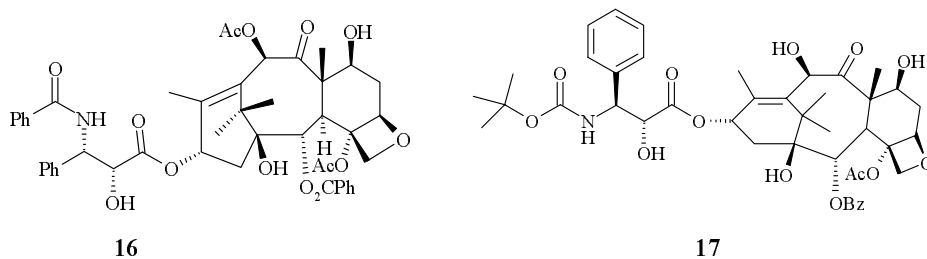
Mikrotubule wraz z filamentami tworzą cytoskielet, który bierze udział między innymi w podziałach komórkowych, w przekazywaniu informacji między komórkami, a także w apoptozie. Tuż przed podziałem komórki mikrotubule depolimeryzują do tubuliny i ulegają repolimeryzacji do struktury zwanej wrzecionem kariokinetycznym, która służy jako matryca, na której chromosomy macierzystej komórki są przenoszone do jądra komórek potomnych.

Nowa generacja leków, oddziałujących z tubuliną w czasie tworzenia wrzeciona mitotycznego, działa na zasadzie **hamowania depolimeryzacji** utworzonych mikrotubuli, powodując stabilizację ich sieci. Prowadzi to do nagromadzenia się w komórce pęczków mikrotubul. Efektem tego procesu jest zahamowanie reorganizacji sieci mikrotubuli, niezbędnej do prawidłowej czynności komórki w interfazie i metafazie mitozy. **Taksany** indukują polimeryzację mikrotubuli i tworzenie nieprawidłowych konfiguracji podczas mitozy, uniemożliwiając rozdział wrzecionowego [48], dzięki czemu wzrost komórek nowotworowych jest niemożliwy.

Obecnie wiadomo, że taksany działają na komórki również w inny sposób. Postuluje się, iż taksol i docetaksel indukują fosforylację białka Bcl-2. Białko Bcl-2 uczestniczy w procesie apoptozy: zwiększenie ilości tego białka stanowi dla komórki sygnał przeżycia, a zmniejszenie jego aktywności warunkuje apoptozę. Fosforylacja grup hydroksylowych białka Bcl-2, hamuje antyapoptotyczne właściwości tego białka [43, 48, 49].

Jednym z pierwszych leków o działaniu opisanym powyżej był **paklitaksel (16)** (Rys. 8) – terpenowy alkaloid należący do grupy taksanów, wyizolowany z kory cisa zachodniego (*Taxus brevifolia*). Ma on działanie cytostatyczne. Należy do leków działających w fazie G2 i fazie M cyklu komórkowego. Istota jego działania polega na zahamowaniu depolimeryzacji mikrotubul, co uniemożliwia prawidłowe rozdzielanie chromatyd siostrzanych i wędrówkę chromosomów siostrzanych podczas podziału komórki. Konsekwencją zaburzeń mitozy jest śmierć komórki. Lek ten jest metabolizowany w wątrobie i wydalany z kałem i moczem. Paklitaksel został wyizolowany w roku 1964 przez naukowców z Narodowego Instytutu Rakowego w USA [50]. W 1971 opisano jego strukturę chemiczną, ale dopiero w latach dziewięćdziesiątych został dopuszczony do lecznictwa [51]. Obecnie stosuje się go

w terapii wielu typów nowotworów, między innymi w zaawansowanym stadium **czerniaka złośliwego** [52]. Niestety, podobnie jak inne leki przeciwnowotworowe, wywołuje działania niepożądane takie jak: supresja szpiku, nudności i wymioty, biegunki, bóle mięśni i stawów oraz duszność. Początkowo uzyskiwano preparat z kory cisa zachodniego, ale leczenie jednego pacjenta wymagało wycięcia około sześciu ponad stuletnich drzew, dlatego wprowadzono do lecznictwa jego pochodną **Docetaksel (17)** (Taxotretre) (Rys. 8), pozyskiwany z igiel cisa europejskiego (*Taxus baccata*) [53]. Różnica w budowie dotyczy dwóch bocznych grup przy atomach 10 i 13. Docetaksel jest półsyntetyczną pochodną 10-deacetylobakatyiny. Podobnie jak paklitaksel, jest związkiem lipofilnym, nierozpuszczającym się w wodzie, w porównaniu z paklitaksellem posiada 2 razy większą aktywność antymitotyczną [54]. Lek ten stosuje się dożylnie w dawce 75–100 mg/m², we wlewie kroplowym co 3 tygodnie. Najczęściej obserwowanym działaniem niepożądanym docetakselu jest krótkotrwała, łatwo poddająca się leczeniu neutropenia. Mogą również pojawić się objawy neurotoksyczności oraz nudności i wymioty, i biegunka. Ponadto zdarzają się reakcje skórne, takie jak świąd, łuszczenie, nadmierne rogowacenie, oddzielanie się paznokci od łożyska. Zdarzają się również reakcje nadwrażliwości.

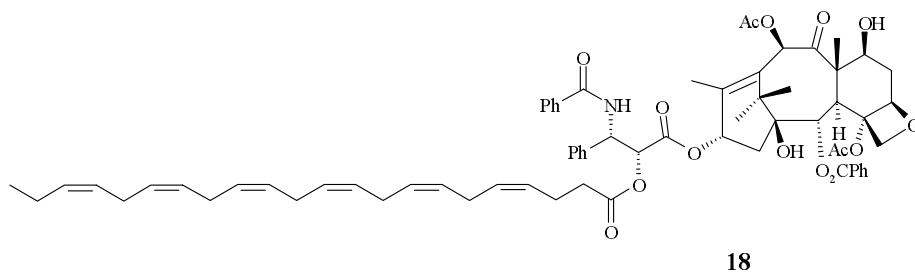


Rysunek 8. Struktura paklitakselu (16) i docetakselu (17)

Charakterystycznym dla docetakselu działaniem niepożądanym jest zespół retencji płynów, przejawiający się obrzękami obwodowymi, wysiękami w jamie opłucnej, a także przyrostem masy ciała [55].

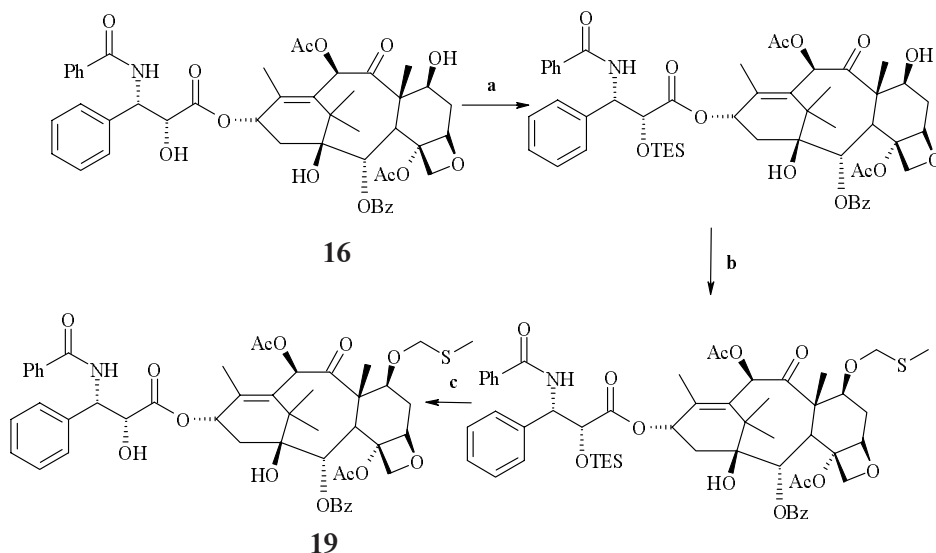
Taksany są związkami o słabej rozpuszczalności w wodzie, w związku z tym potrzebują niejonowego rozpuszczalnika, dzięki któremu mogą uzyskać odpowiednie stężenie lecznicze. Prowadzone są więc prace nad nowymi postaciami taksanów. Do klinik wprowadzono nową pochodną paklitakselu: **Taxoprexin-DHA (18)** (Rys. 9) [56], **ABI-007 (Abraxane)** i odmianę docetakselu **D-PSF**.

Taxoprexin-DHA jest związkiem zawierającym w cząsteczce, oprócz fragmentu paklitakselu, lipofilowy fragment kwasu dekozaheksaenowego, należącego do kwasów ω -3. Wprowadzenie do cząsteczki lipofilowego fragmentu kwasu tłuszczowego ma na celu ułatwienie wniknięcia związku w komórkę nowotworową [57].

Rysunek 9. Struktura Taxoprexinu-DHA (**18**)

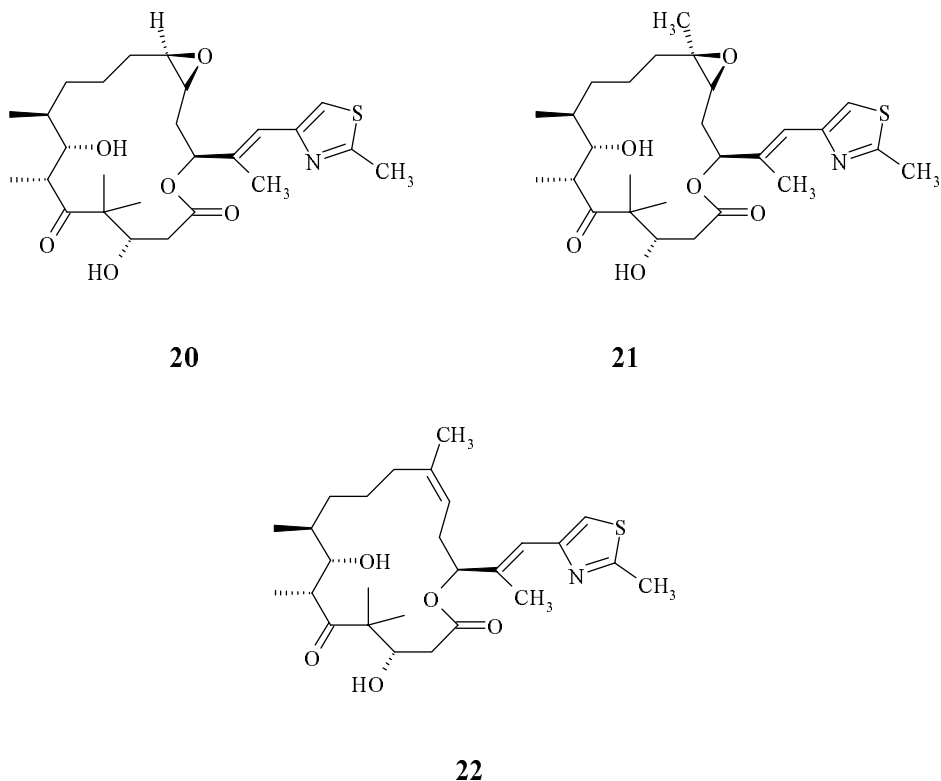
ABI-007 jest cząsteczką paklitakselu stabilizowaną albuminą.

W chwili obecnej duże nadzieje łączy się z nową pochodną paklitakselu o symbolu **BMS-184476 (19)**, którego syntezę przedstawiono na Schemacie 5 [58]. Związek ten wykazuje szersze spektrum działania niż paklitaksel i wyróżnia się lepszą od związku macierzystego rozpuszczalnością w warunkach fizjologicznych. W wyniku kilkusetapowej reakcji, do macierzystego paklitakselu wprowadzono funkcję tioeterową, powodującą wzrost lipofilowości cząsteczki i lepszą wchłanianość leku [59].

Schemat 5. Synteza nowego taxoidu o symbolu BMS-184476 (**19**)

Spśród związków pod względem budowy nie należących do taksanów, ale wykazujących podobny mechanizm działania, należy wymienić **epothilone A (20)** i **B (21)** i **dezoksyepothilane B (22)** (Rys. 10), **diskodermodiol (23)** (Rys. 11) oraz jego analog o większej stabilności metabolicznej **BMS-247550**. Mniej zaawanso-

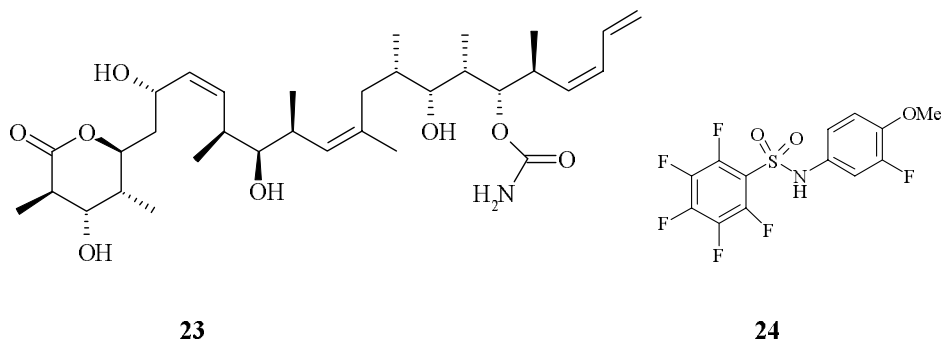
wane badania dotyczą związków **T138067 (24)** (Rys. 11) i **T900607** (obecnie znajduje się w I fazie badań klinicznych), które indukują depolimeryzację mikrotubuli, wiążąc się specyficznie i nieodwracalnie z cysteiną β -tubuliny [60]. Związek **T138067** wykazuje cytotoksyczność w stosunku do komórek nowotworowych opornych na winblastynę, paklitaksel czy doksorubicynę. Związek ten obecnie znajduje się w drugiej fazie badań klinicznych [61].



Rysunek 10. Struktura epothilonów: epothilone A (**20**), epothilone B (**21**), dezoksyepothilone (**22**)

Epothilone B to naturalny makrolid, wyizolowany w 1993 z mykobakterium *Sorangium cellulosum*, jako związek o potencjalnej aktywności przeciwgrzybiczej [62]. Do 1995 roku nie podejrzewano, że związek ten wykazuje podobny mechanizm działania co paklitaksel, tj. że hamuje depolimeryzację mikrotubuli i stabilizuje ich strukturę [63]. Ostatnie badania wykazały, że oba związki **20** i **21** przedstawione na Rys. 10 są 30–50 razy lepiej rozpuszczalne w wodzie niż paklitaksel i w przeciwieństwie do niego – hamują wzrost oporności wielolekowej [64, 65]. Epothilone B zastosowano w leczeniu czerniaka złośliwego w kombinacji z paklitakselem i temozolomidem. Zaobserwowano znaczący synergizm aktywności pomiędzy temozolomidem, paklitakselem i epothilonem. Obecnie system leczenia trójlekowego znaj-

duje się w I fazie badań klinicznych [66]. Interesujące właściwości obu typów epothilonów skłoniły wielu badaczy do poszukiwania zależności pomiędzy aktywnością i strukturą tej grupy związków [67–70]. Wynikiem tych poszukiwań był związek **22** o strukturze przedstawionej na Rys. 10 (dezoksyepothilone B), który wykazywał lepszą aktywność w badaniach *in vitro* i *in vivo* niż epothilone B i paklitaksel. Obecnie związek ten znajduje się w I fazie badań klinicznych [71].



Rysunek 11. Struktura związków indukujących depolimeryzację mikrotubuli: diskodermolid (**23**) i T138067 (**24**)

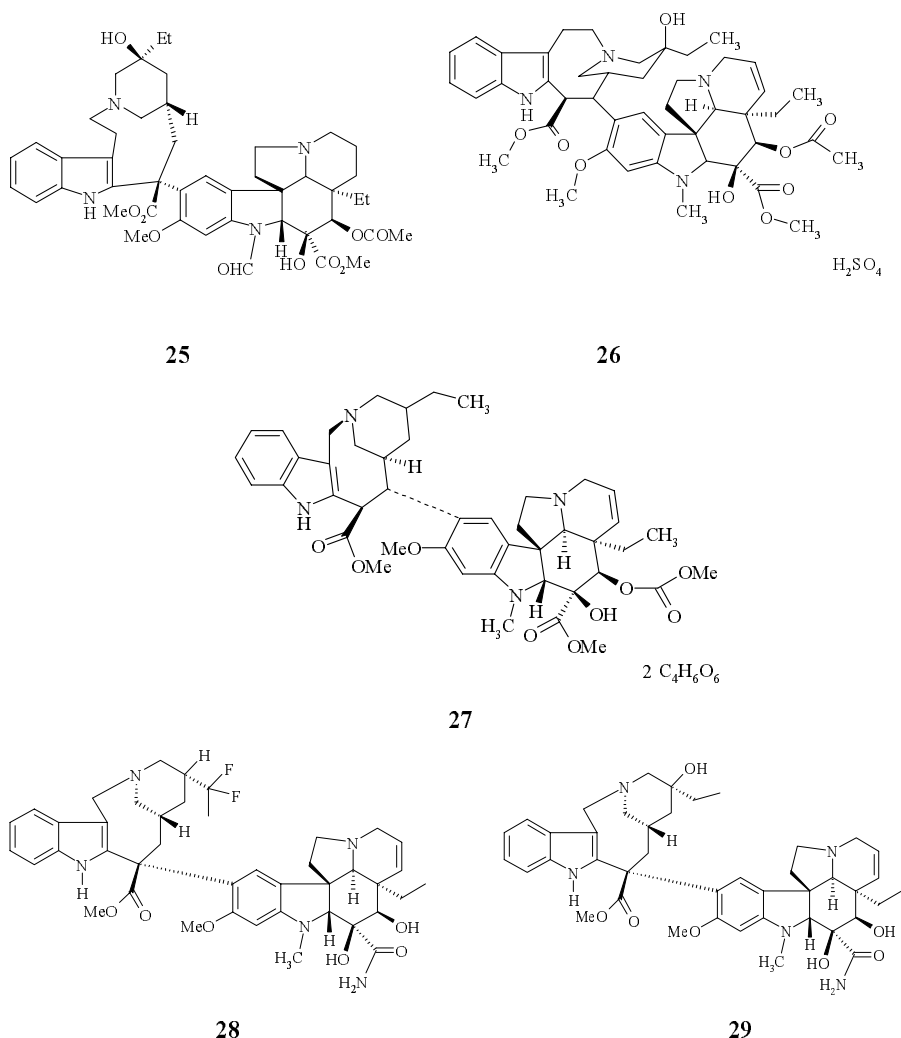
Diskodermolid (Rys. 11) jest polihydroksylaktonem wyizolowanym z gąbek morskich (*Discodermia dissoluta*) w 1990 roku [72]. Początkowo identyfikowano go jako związek o aktywności immunosupresyjnej [73]. Obecnie stwierdzono, że podobnie jak paklitaksel, hamuje depolimeryzację mikrotubul i jest bardziej od niego efektywny w stabilizacji mikrotubul.

3.2.3. Alkaloidy barwinka różowego

Działanie przeciwnowotworowe alkaloidów barwinka grupy *Vince rosae* stwierdzono na początku lat 60. Działanie to jest wynikiem ich szybkiego i łatwego przenikania do wnętrza komórek [74]. Mechanizm ich aktywności przeciwnowotworowej polega na hamowaniu mitozy w stadium metafazy, co prowadzi do zatrzymania namnażania komórek nowotworowych [55, 75].

Związki te, po przeniknięciu do wnętrza komórki, ulegają związaniu z tubuliną tj. **hamują** polimeryzację tubuliny, a następnie powodują jej spiralne skręcenia. W konsekwencji następuje zniekształcenie wrzeciona podziałowego, co prowadzi do zakłócenia rozmieszczenia mikrotubuli w płaszczyźnie równikowej. Chromosomy grupują się w cytoplazmie chaotycznie, następuje zniekształcenie i śmierć komórki w metafazie. Ponadto istnieje przypuszczenie, iż możliwe jest hamowanie przez te alkaloidy syntezy DNA, RNA i białek. Działanie to występuje przy zastosowaniu dużych dawek, a jego kliniczne znaczenie jest kwestionowane [74].

Z grupy indolowych alkaloidów barwinka różowego lecznicze zastosowanie w leczeniu czerniaka złośliwego znalazły (Rys. 12) **winkrystyna (25)**, **winblastyna (26)**, **winorelbina (27)**, **winflunina (28)**, półsyntetyczna pochodna winorelbiny oraz **windezyna (29)**. Alkaloidy te należą do alkaloidów dimerycznych, zawierających w cząsteczce po 2 układy indolowe. Są one zasadami tworzącymi z kwasami trwale sole. Występują między nimi nieznaczne różnice w budowie chemicznej i dotyczą podstawników przy jednym z azotów indolowych [75]. Winkrystyna posiada, jako podstawnik, grupę aldehydową, winblastyna metylową, a windezyna jest półsyntetyczną pochodną winblastyny [76]. Niewielkie zmiany strukturalne w tych związkach prowadzą do utraty aktywności.



Rysunek 12. Struktury chemiczne alkaloidów barwinka różowego: winkrystyna (25), winblastyna (26), winorelbina (27), winflunina (28), windezyna (29)

Alkaloidy barwinka są najczęściej stosowane w terapiach wielolekowych, na przykład łączy się windezynę z cisplatyną [76, 77], a także winblastynę z cisplatyną i dakarbazyną [78].

Winkrystyna i winblastyna są alkaloidami wyizolowanymi z *Catharanthus roseus*. Winkrystyna podawana jest dożylnie w dawkach 1–2 mg/m² pc. raz w tygodniu [74, 75]. Po podaniu dożylnym bardzo szybko przenika do tkanek, a częściowo także do OUN [75]. Głównym działaniem niepożądanym winkrystyny jest znaczna neurotoksyczność, wyrażająca się obwodową neuropatią, zaburzeniami czucia, osłabieniem siły mięśniowej oraz zanikiem odruchów. Objawy uszkodzenia szpiku kostnego lub przewodu pokarmowego występują rzadziej [55, 74].

Winblastynę podaje się dożylnie w dawkach 5–10 mg/m² pc. co 2–4 tygodnie. Główne objawy niepożądane, występujące w czasie leczenia winblastyną, to objawy uszkodzenia szpiku, a więc leukopenia, niedokrwistość, małopłytkowość. Ponadto występują objawy ze strony przewodu pokarmowego, takie jak nudności, wymioty i biegunka. Objawy neurologiczne występują rzadziej niż w przypadku winkrystyny [55, 74].

W chemioterapii skojarzonej stosuje się m.in., trójlekowy tryb leczenia obejmujący cisplatynę, winblastynę i dakarbazynę (CVD). Kombinacja tych trzech leków opiera się na ich niezależnej aktywności i braku oporności krzyżowej między nimi. Jednak przy stosowaniu tego schematu leczenia zaobserwowano ostrą toksyczność, obejmującą nudności, wymioty, biegunkę, częściową utratę włosów, a także silną anemię wymagającą transfuzji krwi [78].

Winorelbina to półsyntetyczna pochodna winblastyny o działaniu cytostatycznym. Tak jak inne alkaloidy *Vince*, należy do leków fazowo-specyficznych (faza M). Wiąże się z tubuliną i powoduje zahamowanie mitozy, co doprowadza do śmierci komórki. Zaletą tego specyfiku jest możliwość podawania doustnego. Wprowadzenie do cząsteczki winorelbiny dwóch atomów fluoru spowodowało powstanie nowego półsyntetycznego alkaloidu: winfluniny, która wykazała silniejsze działanie przeciwnowotworowe niż związek macierzysty i umiarkowaną toksyczność.

Windezyna, tak jak pozostałe alkaloidy barwinka, podawana jest dożylnie 3–4 mg/m² pc. co 1–2 tygodnie [75]. W porównaniu z alkaloidami naturalnymi wykazuje mniej działań niepożądanych. Najgroźniejszym działaniem niepożądanym tej grupy leków jest działanie neurotoksyczne. Uważa się, iż może być ono związane z dużą zawartością tubuliny w komórkach nerwowych. Nasilenie się objawów neurotoksyczności stanowi bezwzględne wskazanie do przerywania terapii alkaloidami barwinka.

PODSUMOWANIE

W podsumowaniu niniejszego artykułu należy podkreślić, że mimo upływu lat i rozwoju wiedzy na temat mechanizmów powstawania chorób nowotworowych, ciągle mało wiemy o sposobach skutecznego ich leczenia. Wiele leków stosowa-

nych w leczeniu czerniaka złośliwego to nowe grupy leków, wśród nich paklitaksel (16) czy epothilone B (21). Obiecujące wyniki badań wielu laboratoriów stanowią zachętę dla innych badaczy do intensywnych prac nad wykorzystania chemioterapeutyków w leczeniu nowotworów skóry. Choć efektywność niektórych chemioterapii nie jest całkowicie zadowalająca, to w przypadku wielu przerzutowych nowotworów jest niezbędna i niezastąpiona. Stosowanie chemioterapii, jak wykazały liczne badania, wiąże się z występowaniem wielu skutków niepożądanych. Uboczne efekty stosowania chemioterapii są niekiedy tak silne, iż wręcz uniemożliwiają jej stosowanie.

Dopóki nowotwory skóry będą stanowiły poważny problem dla medycyny XXI wieku, dopóty naukowcy i lekarze będą poszukiwać najskuteczniejszych metod ich leczenia. Szybki rozwój medycyny i nauk pokrewnych dostarcza coraz więcej informacji dotyczących patomechanizmów rozwoju nowotworów, a także oferuje coraz więcej możliwości ich skutecznego leczenia. Należy mieć nadzieję, że efekty pracy wielu ludzi doprowadzą w końcu do odkrycia leku skutecznie zwalczającego raka.

PODZIĘKOWANIE

Praca wykonana w ramach realizacji badań statutowych, projekt nr 503–3066–2, finansowanych przez Uniwersytet Medyczny w Łodzi.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] E. Bajetta, M. Del Vecchio, C. Bernard-Marty, M. Vitali, R. Buzzoni, O. Rixe, P. Nova, S. Aglione, S. Taillibert, D. Khayat, *Semin. Oncol.*, 2002, **29**, 427.
- [2] A. Chmiel, J. Skowronek, *Onkologia Współczesna*, 2005, **10(9)**, 429.
- [3] K. Ishihara, S. Ikeda, T. Arao, S. Mori, T. Ohura, M. Takahashi, T. Kato, A. Kikuta, S. Okamoto, T. Hirone, *Nippon Gan Chiryō Gakkai*, 1990, **25**, 2609.
- [4] V.T. Evita Jr., S. Hellman, S.A. Rosenberg, *Cancer: Principles and Practice of Oncology*, 6th Editio, Lippincot, 2001, Chapter 41.
- [5] A. Daponte, P.A. Ascierto, A. Grabina, M. Melucci, S. Scala, A. Ottaiano, E. Simeone, G. Palmiers, G. Colella, *Anticancer Res.*, 2005, **25**, 1441.
- [6] J.H. Olsen, K. Tangerud, L. Wermuth, K. Frederiksen, S. Friis, *Mov. Disord.*, 2007, **29**, 567.
- [7] J. Gawlik, J. Zychowicz, A. Tudaj, H. Podbielska, *Terapia*, 2005, **3**, 1.
- [8] W. Kycler, P. Łaski, M. Porzegowski, M. Teresiak, *Współczesna Onkologia*, 2006, **10**, 175.
- [9] Y. Li, E.F. McClay, *Semin. Oncol.*, 2002, **29**, 413.
- [10] M. Ciołkowski, E. Budzisz, *Wiad. Chem.*, 2007, **61**, 43.
- [11] A.N. Houghton, D. Polsky, *Cancer Cell*, 2002, **2**, 275.
- [12] S. Jabłońska, T. Chorzelski, *Choroby skóry dla studentów medycyny i lekarzy*, Wydawnictwo Lekarskie, PZWL, Warszawa 1994, 15–27.
- [13] Melanoma and other skin cancers [w:] *Melanoma Annual Report*, 2005, 1–16.
- [14] W.H. Clark Jr., D.E. Elear, D. Guerry, M.N. Epstein, M.H. Greene, M. van Horn, *Hum. Pathol.*, 1984, **15**, 1147.

- [15] M. Bal-Eli, *Cancer Metastasis Rev.* 1999, **18**, 377.
- [16] M. Bittner, P. Meltzer, Y. Chen, *Nature*, 2000, **406**, 536.
- [17] W.Z. Pawlak, M. Wawrocka-Pawlak, C. Szczylik, *Współczesna Onkologia*, 2003, **7**, 548.
- [18] D.S. Rigel, J.A. Carucci, *CACancer J. Clin.* 2000, **50**, 215.
- [19] M. Krzakowski, *Współczesna Onkologia*, 2003, **7**, 604.
- [20] W. Ruka, *Czerniak skóry [w:] Onkologia Kliniczna*, M. Krzakowski (red.), Borgis Wydawnictwo Medyczne, Warszawa, 2001, **1**, 290.
- [21] M. Krzakowski, *Współczesna Onkologia*, 2003, **7**, 604.
- [22] P.D. Lawley, P. Brookes, *Biochem. J.*, 1963, **89**, 127.
- [23] S.R. Rajska, R.M. Williams, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 2723.
- [24] R.S. Silverman, *Chemia organiczna w projektowaniu leków*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2004, 246–299.
- [25] A. De Rossi, L. Rossi, A. Ladisi, V. Sini, L. Toppo, F. Marchesi, G. Tortelli, M. Leti, M. Turriziani, A. Aquino, E. Bonmassar, L. De Vecchis, F. Torino, *J. Exp. Clin. Cancer Res.*, 2006, **25**, 461.
- [26] T. Sarosiek, P. Langiewicz, J. Paprocka, K. Węgorzewski, K. Leśniewski-Kmak, C. Szczylik, *Współczesna Onkologia*, 2003, **7**, 619.
- [27] A. Daponte, P.A. Asciero, A. Gravina, *Cancer*, 2000, **15**, 2630.
- [28] J.M. Larkin, S.A. Hughes, D.A. Beirne, P.M. Patel, J.M. Gibbens, S.C. Bate, K. Tomas, T.G. Eisen, M.E. Gore, *Br. J. Cancer*, 2007, **96**, 44.
- [29] R. Treudler, J. Georgieva, C.C. Geilen, C.E. Orfanos, *J. Am. Acad. Dermatol.*, 2004, **50**, 783.
- [30] D. Bafaloukos, G. Aravantinos, G. Fountzilias, G. Dathopoulos, H. Gogas, G. Samonis, E. Briasoulis, N. Mylonakis, D.V. Skarlos, P. Kosmidis, *Oncology*, 2002, **63**, 333.
- [31] M. Wolf, H. Esterski, U. Bauder-Wust, U. Haberkorn, M. Eisehut, *Melanoma Res.*, 2006, **16**, 487.
- [32] M.J. Darkes, L. Greg, J.B. Plosker, *Am. J. Canc.*, 2002, **1**, 55.
- [33] C.A. Carter, W.R. Waud, J. Plowman, *Proc. Am. Clin. Oncol.*, 1994, **35**, 297.
- [34] G. Słomian, L. Miszczyk, *Współczesna Onkologia*, 2003, **7**, 371.
- [35] M.J. Paul, Y. Summers, A.H. Calvetr, *Melanoma research*, 2002, **12**, 175.
- [36] P. Suppasansatorn, G. Wang, B.R. Conway, W. Wang, Y. Wang, *Canc. Lett.*, 2006, **244**, 42.
- [37] E. Matczak-Jon, *Wiad. Chem.*, 1994, **48**, 3.
- [38] J.K. Podlewski, A. Chwalibogowska-Podlowska, *Leki współczesnej terapii*, Wydanie IX, PWN, Warszawa, 211–212, 1994.
- [39] M.A. Jakupiec, M. Galanski, B.K. Keppler, *Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol.*, 2003, **146**, 1.
- [40] R.S. Weiss, M.C. Chrystian, *Drugs*, 1993, **46**, 360.
- [41] R.J. Knox, F. Friedlos, D.A. Lydall, *Cancer Res.*, 1986, **46**, 1972.
- [42] A. Hongo, S. Seki, K. Akiyama, *Carcinogenesis*, 1992, **13**, 15.
- [43] L. Trynda-Lemiesz, *Wiadomości Chemiczne, seria habilitacje*, marzec 2007.
- [44] P. Meurer-Grob, J. Kasparian, R.H. Wade, *Biochemistry*, 2001, **40**, 8000.
- [45] K.H. Downing, E. Nogales, *Curr. Opin. Cell Biology*, 1998, **10**, 16.
- [46] K.H. Downing, E. Nogales, *Curr. Opin. Structural Biology*, 1998, **8**, 785.
- [47] E. Nogales, M. Whittaker, R.A. Milligan, K.H. Downing, *Cell*, 1999, **96**, 79.
- [48] C. Szczylik, L. Bodnar, M. Miedzińska-Maciejewska, *Współczesna Onkologia*, 2004, **8**, 435–446.
- [49] D. Rodi, R. Jones, H. Sanganee, R. Holton, B. Wallance, L. Makowski, *J. Mol. Biol.*, 1999, **285**, 179.
- [50] M.C. Wani, J.A. Kepler, J.B. Thompson, M.E. Wall, S.G. Levine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2325.
- [51] I. Ojima, S. Chakravarty, T. Inoue, S. Lin, L. He, S.B. Horowitz, S.D. Kuduk, S.J. Danishefsky, *PNAS*, 1999, **96**, 4256.
- [52] F. Lavelle, F. Gueritte-Voegelein, d. Guenard, *Bulletin du Cancer*, 1993, **80**, 326.

- [53] M.C. Bissery, D. Guenard, F. Gueritte-Voegelein, F. Lavelle, *Cancer Res*, 1991, **51**, 4845.
- [54] I. Ringel, S.B. Horowitz, *J. Natl. Cancer Inst.*, 1991, **83**(4), 288–291.
- [55] W. Kostowski (red.), Z.S. Herman (red.), *Farmakologia Podstawy farmakoterapii*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2005, 2, Rozdz. 76, 400–444.
- [56] R.J. Jones, R.E. Hawkins, M.M. Eatock, D.R. Ferry, F.A. Eskens, H. Wilke, T.R. Evans, *Canc. Chemother. Pharmacol.*, 2007 w druku.
- [57] A. Sparreboom, A.C. Wolff, J. Verweij, Y. Zabelina, D.M. van Zomeren, G.L. McIntire, C.S. Swindell, R.C. Donehower, S.D. Baker, *Clin. Cancer Res.*, 2003, **9**, 151.
- [58] K.L. Hennenfent, R. Govindan, *Annals of Oncol.*, 2006, **17**, 735.
- [59] T.J. Altstadt, C.R. Fairchild, J. Golik, K.A. Johnston, J.F. Kadow, F.Y. Lee, B.H. Long, W.C. Rose, D.M. Vyas, H. Wong, M.-J. Wu, M.D. Wittman, *J. Med. Chem.*, 2001, **44**, 4577.
- [60] B. Shan, J.C. Medina, E. Santha, W.P. Frankmoelle, T.C. Chou, R.M. Leorned, M.R. Narbut, D. Stott, P. Wu, J.C. Jaen, T. Rosen, P.B. Timmermans, H. Beckmann, *PNAS*, 1999, **96**, 5686.
- [61] D.R. Budman, W.B. Berg, D.R. Spriggs, P. Vongprachnach, V. O'Mara, M. Wright, J. Walling, *Clin. Cancer Res.*, 2000, **86**, 652.
- [62] G. Hoefle, N. Bedorf, H. Steinmetz, D. Schomburg, K. Greth, H. Reichenbach, *Angew. Chem*, 1996, **35**, 1567.
- [63] D.M. Ballag, P.A. McQueney, J. Zhu, O. Hensens, L. Koupal, J. Liesch, M. Goetz, E. Lazarides, C.M. Woods, *Cancer Res.*, 1995, **55**, 2325.
- [64] R.J. Kowalski, E. ter Haar, R.E. Longley, S.P. Gunasekera, C.M. Lin, B.V. Day, E. Hamel, *Mol. Biol.*, 1995, **6**, 2137.
- [65] P.F. Muhlrardt, F. Sasse, *Cancer Res*, 1997, **57**, 3344.
- [66] A. Azzabi, A.N. Hughes, P.M. Calvert, E.R. Plummer, R. Todd, M.J. Graffin, M.J. Lind, A. Maraveyas, C. Kelly, K. Fihwick, A.H. Calvert, A.V. Boddy, *Br. J. Cancer*, 2005, **92**, 1006.
- [67] A. Balog, D.F. Meng, T. Kamenecka, P. Bertinato, D.S. Su, E.J. Sorensen, S. Danishefsky, *Angew. Che. Int. Ed. Eng.*, 1997, **35**, 2801.
- [68] Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K.C. Nicolaou, *Angew. Che. Int. Ed. Eng.*, 1997, **36**, 166.
- [69] D. Schinzer, A. Limberg, A. Bauer, O.M. Bohm, M. Cordes, *Angew. Che. Int. Ed. Eng.*, 1997, **36**, 523.
- [70] J.D. White, R.G. Carter, K.F. Sundermann, M. Watermann, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5407.
- [71] C.R. Harris, S.J. Danishefsky, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 8434.
- [72] S.P. Gunasekera, M. Gunasekera, R.E. Longley, G.K. Schulte, *J. Org. Chem.*, 1991, **55**, 4912.
- [73] R.E. Longley, D. Caddigan, D. Harmody, M. Gunasekera, S.P. Gunasekera, *Transplantation*, 1991, **55**, 650.
- [74] J. Drzewoski, T. Robak, *Farmakologia kliniczna leków przeciwnowotworowych*, Wydawnictwo Nauka, Warszawa 1991, 5–9.
- [75] A. Zejc (red.), M. Gorczyca (red.), *Chemia leków*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2004, Rozdz. 12.4, 748–751.
- [76] J.H. Mulder, P. Dodion, F. Cavalli, *Eur. J. Cancer Clin. Oncol.*, 1982, **18**, 1297.
- [77] H. Voigt, U.R. Kleeberg, *Cancer*, 1984, **53**, 2058.
- [78] S.S. Leghs, S. Ring, N. Papadopoulos, *Cancer*, 1989, **64**, 2024.

PSOLARENY – WTÓRNE METABOLITY ROŚLIN BALDASZKOWATYCH

PSOLARENS – SECONDARY METABOLITES OF UMBELLIFERAE PLANTS

**Anna K. Tomasziewicz-Potępa*,
Zbigniew J. Burgiel**, Otmar Z. Vogt***

**Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii
Chemicznej, Politechnika Krakowska,
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków*

*** Katedra Ochrony Roślin, Wydział Ogrodniczy, Akademia Rolnicza,
Al. 29 Listopada 54, 31-425 Kraków*

Abstarct

Wstęp

1. Występowanie psolarenu i jego pochodnych
2. Właściwości i metody wyodrębniania z surowców naturalnych
3. Metody syntezy
4. Fotoaktywność
5. Aktywność biologiczna
6. Zastosowanie

Piśmiennictwo cytowane

dr Anna K. Tomasziewicz-Potępa – absolwentka Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. Uniwersytetu Jagiellońskiego, doktoryzowała się na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Jest adiunktem w Zakładzie Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych PK. Zajmuje się metodami syntezy i zastosowaniami związków powierzchniowo czynnych oraz badaniem i zastosowaniem substancji pochodzenia naturalnego.

Prof. dr hab. inż. Zbigniew J. Burgiel – w 1970 r. ukończył studia na Wydziale Rolniczym Wyższej Szkoły Rolniczej w Krakowie. Pracuje na Wydziale Ogrodniczym Akademii Rolniczej w Krakowie w Katedrze Ochrony Roślin. Jest specjalistą z zakresu fitopatologii. Zainteresowania naukowe – uboczny wpływ pestycydów na zdrowotność roślin, możliwości wykorzystania substancji naturalnych w ochronie roślin przed chorobami.

dr inż. Otmar Z. Vogt – absolwent Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej, doktoryzował się na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Jest adiunktem w Zakładzie Technologii Organicznej i Procesów Rafineryjnych PK. Prowadzi prace badawcze z zakresu katalizy, proekologicznych technologii oraz zastosowania substancji pochodzenia naturalnego w środkach ochrony roślin.

ABSTRACT

Plant secondary metabolites have been used for thousands of years as pharmaceuticals and dyes or as natural pesticides. Furanocoumarins are one of the more important secondary metabolites of many plants. Many sorts of furanocoumarins are known. Psolaren and its derivatives belong to them.

Linear furanocoumarins have been isolated from wild and garden plants (*Umbelliferae*, *Apiaceae*, *Leguminosae*). The increase of psolarens content (even dozens as much) in plants may be caused both by pathogenic bacterium or virus infection and by insects attack. This effect is used to obtain these compounds.

The psolaren and its derivatives can also be prepared by the synthetic way. It is realized in the consequence of two-reaction pathway: (1) by the construction of the carbon framework from three condensed rings (starting from suitable derivatives of the resorcin) and (2) by the chemical modification of substituents. The combination of these methods allows us to synthesize the majority of naturally occurring psolarens and its derivatives characterized by considerable biological activity.

Psolaren and its derivatives (linear furanocoumarins) are used in dermatology for treatment of skin diseases such as *vitiligo* and *psoriasis*. They have also been used as probes of nucleic acid structure and function.

Psolaren demonstrates high activity towards UV. Its therapeutic activity and biocidality is caused by reactions that takes place in these conditions. Psolarens, in the presence of UV, interact with DNA inhibiting its replication.

Keywords: plant secondary metabolites, psolarens, furanocoumarins

Słowa kluczowe: wtórne metabolity roślin, psolareny, furanokumaryny

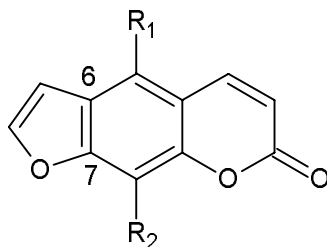
WSTĘP

Furanokumaryny stanowią ważną grupę naturalnych połączeń, o interesujących właściwościach i szerokim zastosowaniu. Najważniejsze z nich to psolaren (7H-furo[3,2-g]chromen-7-on) i jego angularny izomer – angelicin (2H-furo[2,3-h]chromen-2-on), które podobnie jak wiele ich pochodnych, występują w przyrodzie. Głównym źródłem pozyskiwania tych związków są rośliny z rodzin: Baldaszkowate (*Umbelliferae*, *Apiaceae*), Rutowate (*Rutaceae*) oraz Motylkowate (*Fabaceae*).

Ze względu na dużą aktywność biologiczną są starannie badane, a substancje naturalne oraz ich syntetyczne analogi znajdują szerokie zastosowanie w farmacji, terapiach medycznych, jako odczynniki analityczne itp. Istnieje też możliwość zastosowania tego typu substancji aktywnych biologicznie w charakterze pestycydów.

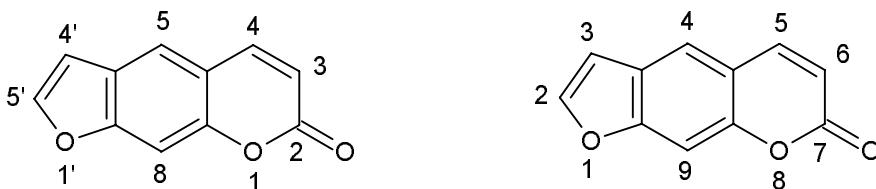
1. WYSTĘPOWANIE PSOLARENU I JEGO POCHODNYCH

Furanokumaryny mają budowę trójpierścieniową, układ 2H-1-benzopirany-2-onu jest skondensowany z pierścieniem furanowym. Psolaren jako podstawowa struktura liniowych furanokumaryn (psolarenów) zawiera pierścień furanowy liniowo przyłączony w pozycji 6,7.



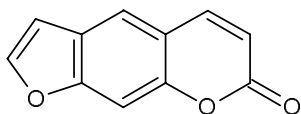
W angularnych furanokumarynach (typu angelicynu) pierścień furanowy łączy się z systemem kumarynowym w pozycji 7,8.

W przypadku określania nazw związków tej grupy należy pamiętać, że w literaturze stosowane są dwa równoległe systemy nomenklatury psolarenów:

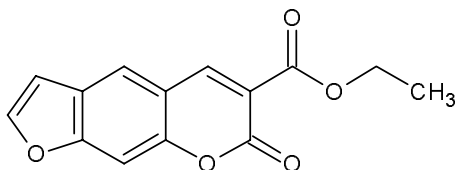


W przyrodzie najbardziej rozpowszechnione są: bergapten, ksantotoksyna, psolaren, izopimpinellin, imperatoryna i izoimperatoryna. Ich wzory strukturalne oraz

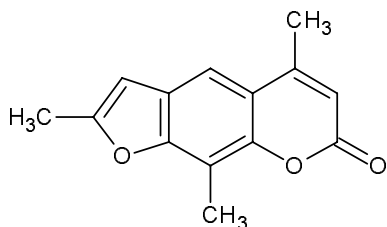
wzory innych psolarenów często występujących w organizmach roślinnych umieszczono poniżej [1–4] (Rys. 1):



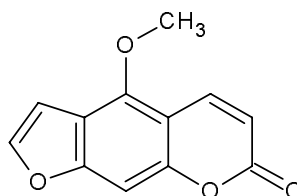
psolaren (Ps)



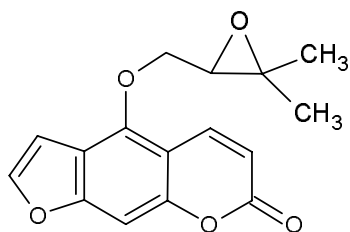
3-karboetoksypsolaren (3-CPs)



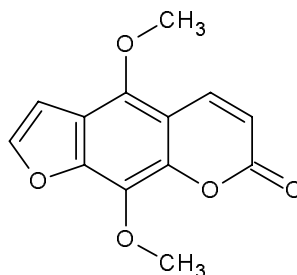
4,8,5'-trimetylopsolaren (TMP)



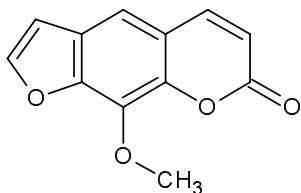
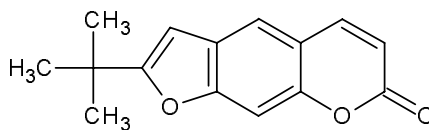
bergapten; 5-metoksypsolaren (5-MOP)



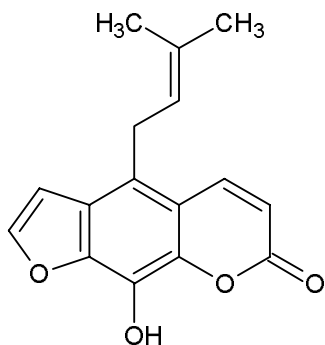
okspeucedanin



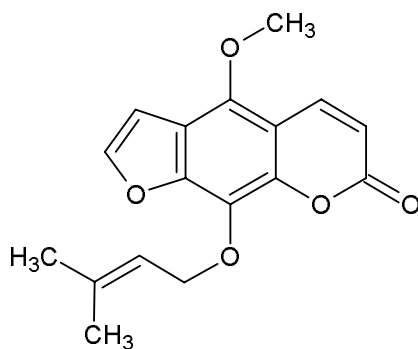
izopimpinellin; 5,8-dimetoksypsolaren

ksantotoksyna; 8-metoksypsolaren
(8-MOP)

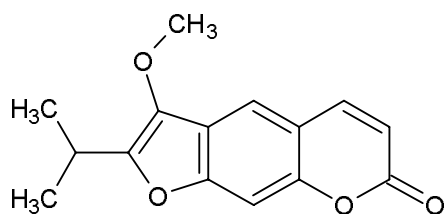
marmezyna



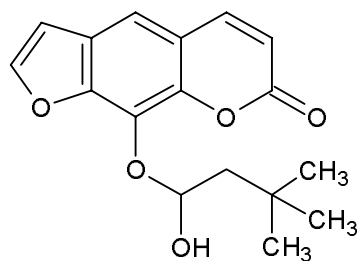
alloimperatoryna



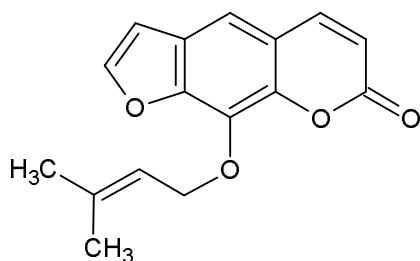
phellopterin



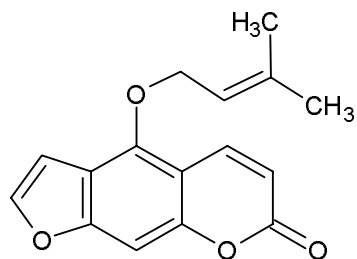
peucedanin



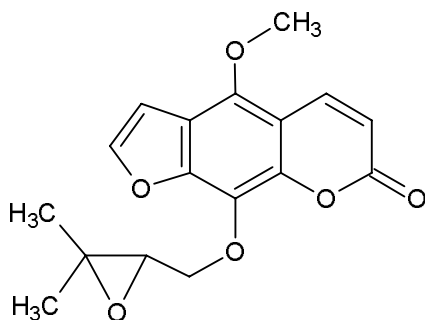
heraclenol



imperatoryna

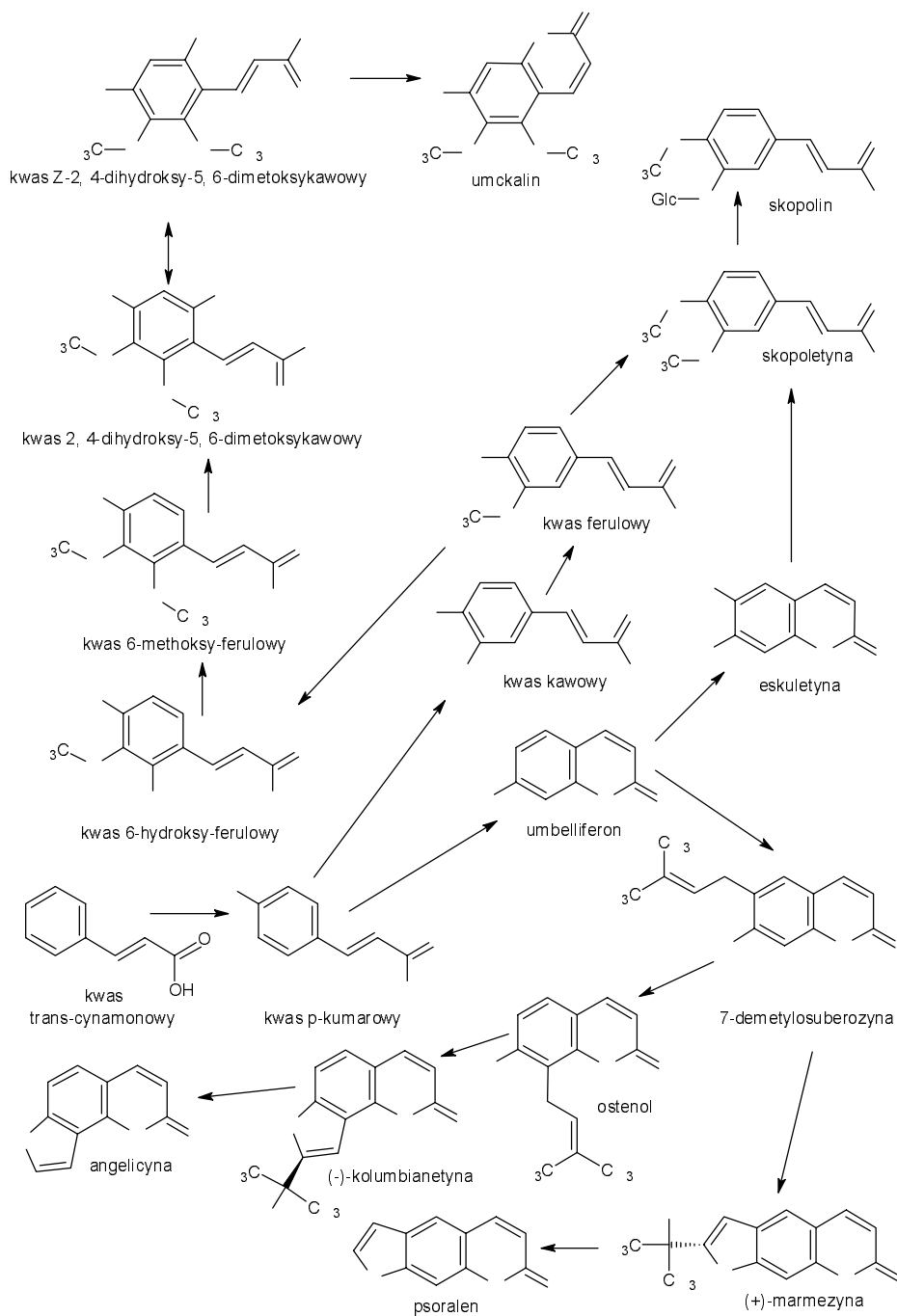


izoimperatoryna



byakangelicol

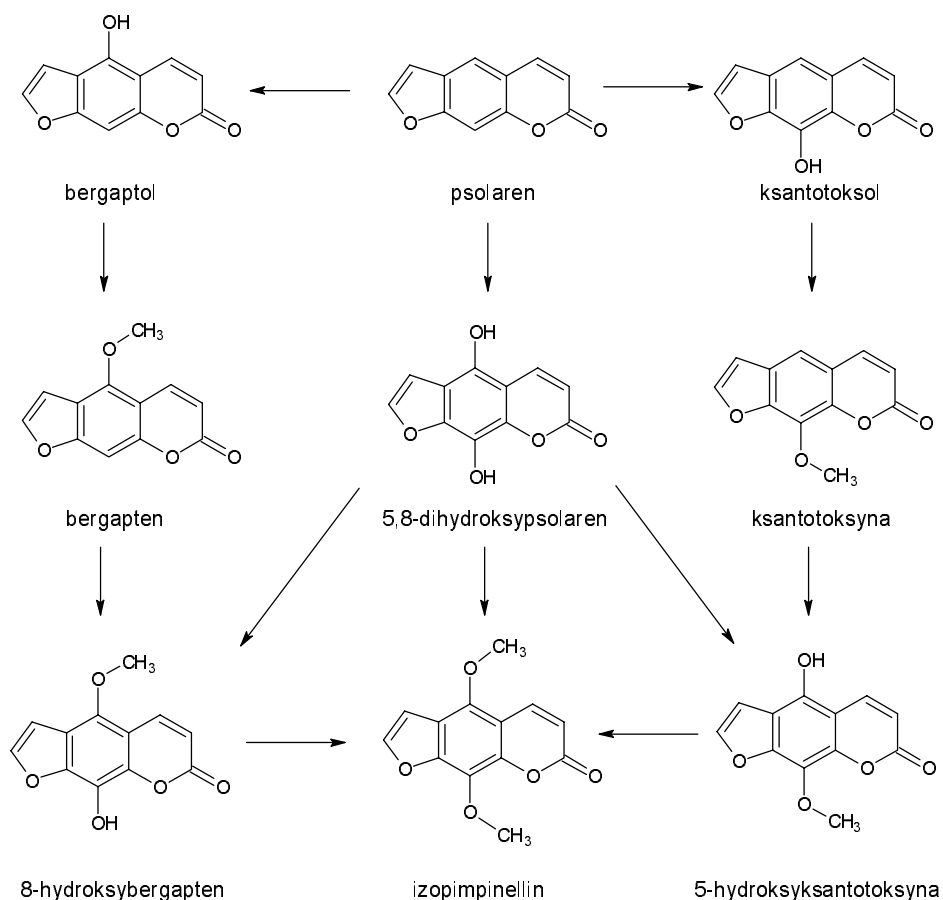
Rysunek 1. Struktury niektórych pochodnych furanokumaryn wg [1–4]



Rysunek 2. Końcowy etap biosyntezy furanokumaryny

Powstawanie tych związków w komórkach roślin przebiega w wielu etapach, poprzez fotosyntezę glukozy i jej konwersję do fosfoenolopirogronianu i 4-fosforanu erytrozy, szlak kwasu szikimowego, biosyntezę fenyloalaniny, a także konwersję fenyloalaniny do kwasu cynamonowego i właściwą biosyntezę związków kumarynowych. Kwas *trans*-cynamonowy tworzy się w wyniku działania enzymu PAL (amoniakolizy L-fenyloalaniny) na L-fenyloalaninę. Jest on prekursorem licznych furanokumaryn, w tym również psolarenów [2, 5–8] (Rys. 2).

Powstały psolaren może ulec kolejnym przemianom (Rys. 3), tworząc liczne pochodne z rodziny psolarenów – liniowych furanokumaryn.



Rysunek 3. Ścieżki przemiany psolarenów

Ostatni etap cyklu biosyntezy związków kumarynowych może różnić się zarówno co do ilości produkowanych związków w tkankach rośliny, jak i ich rodzaju, a także stężenia w poszczególnych jej elementach. Spowodowane jest to działaniem licznych czynników biologicznych, takich jak bakterie, wirusy lub grzyby [9]; che-

micznych – obecność metali ciężkich (Cu, Mn) [10–12], kwaśnych deszczów i innych substancji chemicznych (np. detergentów) [9], fizycznych – promieniowanie UV [13, 14], temperatura [9]; zależy także od stopnia dojrzałości rośliny [15].

W Polsce głównym źródłem psolareń są rośliny z rodziny Baldaszkowatych (*Umbelliferae*) – uprawiane jako przyprawy lub dziko rosnące. Najważniejsze z nich ujęto w Tabeli 1.

Tabela.1. Psolareny występujące w roślinach z rodziny Baldaszkowatych rosnących w Polsce

Pochodne psolarenu	Rośliny (umiejscowienie) [Bibl.]
Bergapten	G (o) [16], B (o, l, k) [17], J (k,o) [18], M (–) [17], R (k) [28], C (o,l,k) [20], D (o,l,k) [21], L (k) [18], P (–) [18], H (o) [18], K (–) [18]
Byakangelikol	C (o) [22], D (o) [22]
5,8-dimetylopsolaren	C (o,l,k) [18]
Heraklenol	M (cn) [23], B (cn) [24]
Izowalerianian 2'-O-heraklenolu	B (k) [24]
3-metylokrotonian 2'-O-heraklenolu	B (k) [24]
8-Hydroksybergapten	B (o) [25]
Imperatorin	B (o, l, k) [26], R (o, k) [19], C (o,l,k) [20] D (o,l,k) [21], L (k) [18], M (cn) [18], H (o) [18], J (k) [19]
Izoimperatorin	B (o,l,k) [26], R (o,k) [28], M (c,n) [18], D (o,l,k) [21], P (–) [18].
Izopimpinellin	C (o,l,k) [20], D (o,l,k) [21], P (–) [18], H (o) [18], J (k) [19].
Ksantofoksyna	B (o,l,k) [26], G (o) [18], M (–) [29], C (o,l,k) [20], D (o,l,k) [21], L (o) [18], P (o) [18], K (–) [18].
Ksantofoksol	B (o,k) [26]
Izowalerianian 5-metoksyheraklenolu	B (k) [26, 27]
8-{2-(3-metylbutyroksy)-3-hydroksy-3-metylbutyroksy]- psolaren	B (k) [26, 27]
(+)-Oksypeucedanin	R (k) [28], M (cn) [18].
Peucedanin	R (o,k) [28].
Fellopterin	B (o,k) [26, 27].
Psolaren	B (o,k) [26, 27], M (cn) [18], P (k) [18], K (–) [18], H (–) [18].

o – owoc, k – korzeń, l – liście, cn – część nadziemna, (–) – brak danych;

A – anyż (*Pimpinella anisum*), **B** – arcydzięgiel litwor (*Archangelica officinalis*, *Angelica Archangelica*), **C** – barszcz zwyczajny (*Heracleum spondylium*), **D** – barszcz Sosnowskiego (*Heracleum Sosnowskyi*), **E** – kminek pospolity (*Carum carvi*), **F** – kalendar siewna (*Coriandrum sativum*), **G** – koper ogrodowy (*Anethum graveolens*), **H** – koper włoski (*Foeniculum vulgare*), **J** – lubczyk ogrodowy (*Levisticum officinalis*), **K** – marchew zwyczajna (*Daucus carota*), **L** – pasternak (*Pastinaca sativa*), **M** – pietruszka zwyczajna (*Petroselinum crispum*), **N** – podagrycznik pospolity (*Aegopodium podagraria*), **O** – trybula leśna (*Anthriscum silvestris*), **P** – seler zwyczajny (*Apium graveolens*), **R** – gorysz błotny (*Peucedanum palustre*)

2. WŁAŚCIWOŚCI I METODY WYODRĘBNIANIA Z SUROWCÓW NATURALNYCH

Furanokumaryny są z reguły związkami krystalicznymi, trudno rozpuszczalnymi w wodzie i dobrze rozpuszczalnymi w rozpuszczalnikach organicznych o różnej polarności. Są stabilne w wysokich temperaturach, natomiast często ulegają fotodegradacji w obecności światła słonecznego lub promieniowania UV [8].

Temperatury topnienia najważniejszych psolarenów przytaczamy za Waksmundzką-Hajnos [29]: ksantotoksyna (145–146°C), izopimpinellin (148–151°C), bergapten (188–191°C), imperatorin (102–105°C), fellopterin (102°C).

Wszystkie są pochodnymi α -pironu i uważa się je za laktony kwasu *cis*-o-hydroksycynamonowego lub wewnętrzne etery hydroksykwasów. Pod działaniem ługów otwiera się pierścień laktonowy i tworzą się rozpuszczalne w wodzie sole, które zakwaszone ponownie ulegają laktonizacji [30].

Mogą uczestniczyć w licznych reakcjach podstawienia, takich jak nitrowanie, chlorowcowanie i chlorosulfonowanie. Uczestniczą również w reakcjach redukcji katalitycznej oraz utleniania do chinonów [31]. Psolareny mogą wiązać się z polarnym rozpuszczalnikiem wiązaniami wodorowymi, a w obecności surfaktantów lokują się w hydrofobowym wnętrzu miceli [32].

W widmie UV dają szerokie pasmo absorpcyjne ($\lambda < 400$ nm), z kilkoma maksimumami, np. roztwór 8-metoksypsolarenu w etanolu (2–3 mM) daje 4 sygnały: 217, 248, 264 i 302 nm, przy czym pasmo absorpcji sięga do 400 nm. Od polarności rozpuszczalnika najbardziej zależne jest położenie maksimum ~ 300 nm. W wodzie sięga 304 nm, a w niepolarnym cykloheksanie występuje przy 294 nm. Wygląd widm absorpcyjnych psolarenów w dużym stopniu zależy od ich stężenia. Wzrost stężenia 8-MOP w etanolu od 2 do 230 mM przesuwają w/w sygnał z 294 do 302 nm [33]. We wszystkich przypadkach obserwuje się wzrost intensywności widma przy niższym stężeniu.

Klasyczną metodą wyodrębniania psolarenów z surowca roślinnego jest ekstrakcja zespołów kumarynowych w aparacie Soxhleta. Opisano szereg jej odmian, różniących się rodzajem eluentów, ich ilością oraz czasem ekstrakcji (Tab. 2). Metoda ta jest prosta, jednak dość czasochłonna i niezbyt efektywna.

Waksmundzka-Hajnos i in. [29] zalecają, w celu wyodrębnienia najbardziej polarnych psolarenów (ksantotoksyny i izopimpinelliny), zastosowanie ekstrakcji w polu ultradźwiękowym, w temperaturze 60°C. Psolareny silnie hydrofobowe, jak bergapten, imperatoryna i phellopterin, najlepiej wyodrębniać stosując metodę ASE (przyspieszoną ekstrakcję, przy ciśnieniu ok. 60 bar) – wydajność jest niemal dwukrotnie wyższa niż przy tradycyjnej ekstrakcji w aparacie Soxhleta. Metody preparatywnego wyodrębniania psolarenów z surowców roślinnych omówili Lozkin i Sakaryan [26]. Autorzy zalecają ekstrakcję eterem naftowym tych psolarenów, które wydzielają się w formie krystalicznej.

Tabela 2. Parametry wybranych procesów ekstrakcji zespolów furokumaryn z użyciem aparatu Soxhleta

Materiał roślinny	Rozpuszczalnik	Stężenie rozpuszczalnika [%]	Czas ekstrakcji [h]	Wydajność		Bibl.
				Masa surowca [g]	Masa zespolu furano-kumaryn [g]	
<i>Archangelica off.</i>	chloroform	100 ml	24	5	–	[34, 35]
	dichlorometan	–	–	100	3,4	[24, 36]
	eter naftowy	1:2, w/v	12	–	–	
	benzyna ekstrakcyjna	–	–	–	–	[21]
	heksan	1:10, v/v	6	–	–	[37]
	chlerek metylu			–	–	
<i>Foeniculum vul.</i>	heksan	–	8	4,02%		[38]
<i>Pastinaca sativa</i>	eter naftowy	–	–	–	–	[21]
	dichlorometan	–	–	–	–	
	eter naftowy / metanol	–	15/15	21,75 mg/g		[29]
		80% (H ₂ O)				
benzyna ekstrakcyjna	–	–	–	–	[21]	
<i>Heracleum Sosn.</i>	dichlorometan	–	–	100	1,4	[21, 36]
	benzyna ekstrakcyjna	–	–	–	–	[21]
	eter naftowy	–	–	–	–	
	mieszanki powyższych	–	–	–	–	
<i>Angelica sylv.</i>	eter naftowy	–	–	150	masa olejku: 5,8	[39]
<i>Apium graveol.</i>	etanol	95	6	1:10 w/v		[40, 41]
	metanol	–				
	chlerek metylu	–				
	heksan	–				
<i>Anthriscus sylv.</i>	metanol	–	14	–	–	[42]
<i>Ammi majus</i>	chloroform	–	–	–	–	[43]
	eter naftowy	–	–	–	–	
	metanol	–	–	–	–	

Krytyczny przegląd stosowanych metod wyodrębniania i rozdziału ekstraktów roślinnych przedstawił Nyireddy [44]. Autor zaleca dostosowanie wybranej metody do planowanych celów – analitycznych, preparatywnych lub porównawczych.

Ilościowe oznaczanie psolarenów w ekstraktach, w zależności od ich struktury chemicznej, można prowadzić przez miareczkowanie potencjometryczne, gdy zawierają grupy –OH, lub oznaczać je kolorymetrycznie dzięki zdolności tworzenia pochodnych z solami diazoniowymi. Tą metodą oznaczano psolareny m.in. w *Heracleum sphondylium* i *Pastinaca sativa* [26].

W celu otrzymania psolarenów wykorzystywany jest fakt ich zwiększonej produkcji (nawet kilkadziesiąt razy) w roślinach zaatakowanych przez bakterie, wirusy lub owady [45]. Obszerne opracowanie dotyczące możliwości i metod wiodących do wzbogacania roślin w furanokumaryny w warunkach *in vitro* zamieszczono w „Biotechnology of Medicinal Plant” [46]. W warunkach *in vitro* otrzymano m.in. z *Heracleum sphondylium* w obecności fitohormonu kinetiny: bergapten (3,6 mg/g suchej masy), imperatorynę (1,5 mg/g), izopimpinellinę (5,1 mg/g) i ksantotoksynę (1,2 mg/g). W produktach nie stwierdzono obecności psolarenu. Według autorów, w warunkach eksperymentu przekształca się on w pochodne metoksylované [20].

Testowano również, z powodzeniem, wspólną hodowlę w warunkach *in vitro* naczyń włosowatych *Ammi majus* w obecności *Ruta graveolens*, w celu otrzymania zwiększonej ilości aktywnych psolarenów [43].

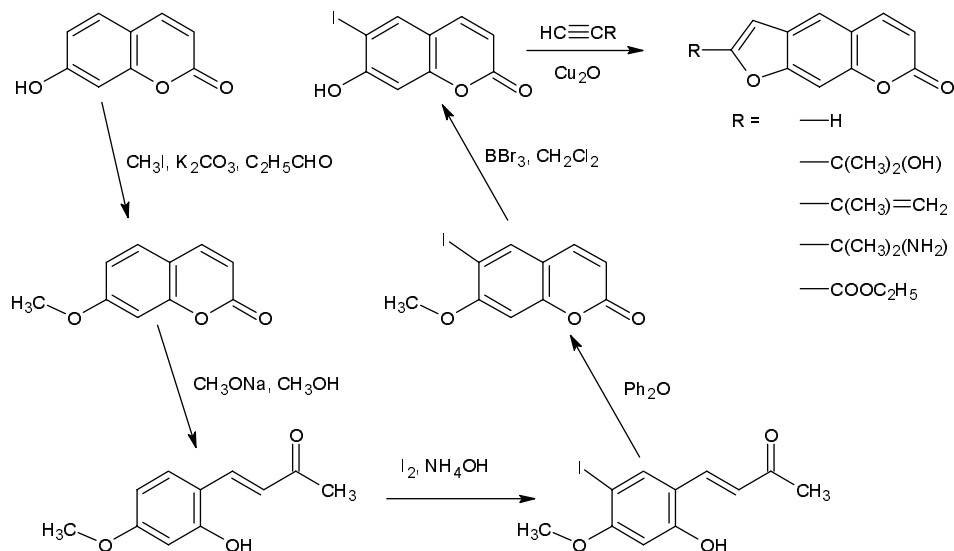
3. METODY SYNTEZY

Furanokumaryny występujące w przyrodzie są przeważnie wyodrębniane z surowców naturalnych. Ich otrzymanie w warunkach laboratoryjnych wymaga zwykle wieloetapowej syntezy.

Synteza psolarenów biegnie dwiema głównymi drogami. Pierwsza obejmuje syntezę szkieletu węglowego poprzez pochodne rezorcyny, a następnie pochodne kumaryny lub benzofuranu, do których dobudowywany jest odpowiednio pierścień furanowy lub piranowy. Druga to modyfikacje chemiczne podstawników w pochodnych psolarenu. Kombinacja tych dwóch rozwiązań pozwala na syntezę większości występujących w przyrodzie psolarenów oraz ich analogów o znacznej aktywności biologicznej.

Najbardziej znana ścieżka syntezy to kondensacja Penchmanna, w której rezorcynę poddaje się reakcji z β -ketoestrami, przy czym podstawniki w położeniach 3 i 4 wprowadzane są przez dobór odpowiedniego ketoestru. Tą drogą otrzymuje się m.in. 4,5',8-trimetylopsolaren [47].

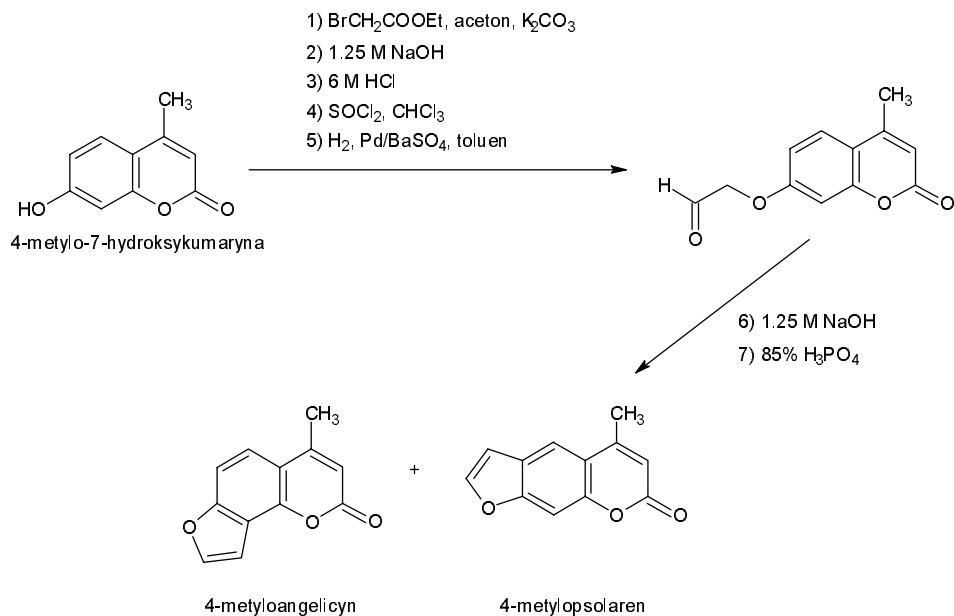
Surowcem do syntezy psolarenów jest również umbelliferon (7-hydroksykumaryna), z którego, zgodnie z reakcjami przedstawionymi na rysunku (Rys. 4.) otrzymuje się 6-jodoumbelliferon. Proste jodowanie umbelliferonu prowadzi do 8-jodopochodnej, wyjściowej formy dla syntezy angularnych furanokumaryn [48].



Rysunek 4. Synteza 6-jodoumbelliferonu [48]

W wielu patentach opisano syntezę bergaptenu (5-MOP), związku o dużym zastosowaniu terapeutycznym. M.in. można otrzymać go z floriglucynolu (1,3,5-trihydroksybenzenu) przez metylowanie do monometylowego eteru i cyklizację dającą 6-hydroksy-4-metoksy-3-kumaranon. Jest on następnie redukowany do 6-hydroksy-4-metoksy-kumaranu, który w wyniku kolejnej cyklizacji, daje 3,4,4',5'-tetrahydro-5-metoksypsolarenu, przekształcany w 5-metoksypsolarenu [49]. Syntezę 8-metoksypsolarenu (ksantotoksyny) i jego pochodnych opisał Confalone i in. [50].

Większość opisanych w literaturze syntez dotyczy pochodnych niewystępujących w przyrodzie, a mających duże znaczenie terapeutyczne. Chimichi i in. [51] podali metodykę, według której można syntezować zarówno pochodne psolarenu, jak i angelicynu. Przykładową reakcję zamieszczono na rysunku (Rys.5.).



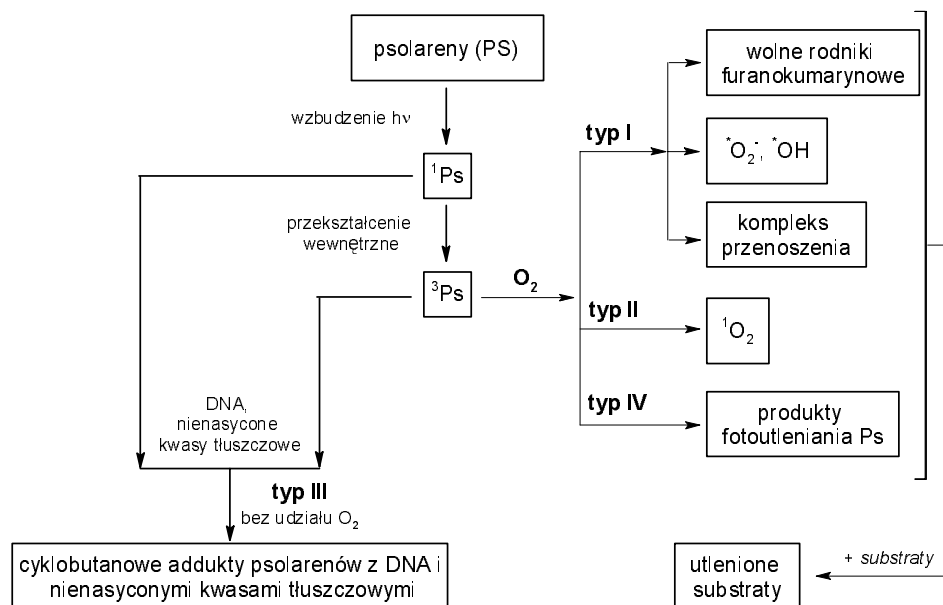
Rysunek 5. Synteza 4-metylopsolarenu [51]

4. FOTOAKTYWNOŚĆ

Duża ilość substancji występujących wśród pochodnych kumaryny, w tym psolareny, wykazuje znaczną aktywność wobec promieniowania elektromagnetycznego z zakresu ultrafioletu: UVA (315–400 nm), UVB (280–315 nm), UVC (200–280 nm).

Niepodstawione struktury podstawowe liniowych i płaskich furanokumaryn są odpowiedzialne za efekt wysokiej fotosensybilizacji i fototoksyczności. Opisano związki furanokumaryn z ludzkimi albuminami surowicy, BSA lub lizosomami, a także połączenia z różnymi kwasami rybonukleinowymi (tRNA, rRNA). Reakcje te są odpowiedzialne za wszelkie przejawy aktywności biologicznej, zarówno terapeutyczne jak i biobójcze (antywirusowe, fungistatyczne itp.).

Singletowo wzbudzone wiązanie (^1Ps) w psolarenach zlokalizowane jest zazwyczaj w obszarze wiązania podwójnego między 4. i 5. atomem C, a tripletowe (^3Ps) w obszarze wiązania 3. i 4. Uważa się, że dłuższy czas życia tripletów powoduje ich większy udział w reakcjach następczych [52]. Typy reakcji fotochemicznych psolarenów przedstawiono na rysunku (Rys. 6.) [52, 53].

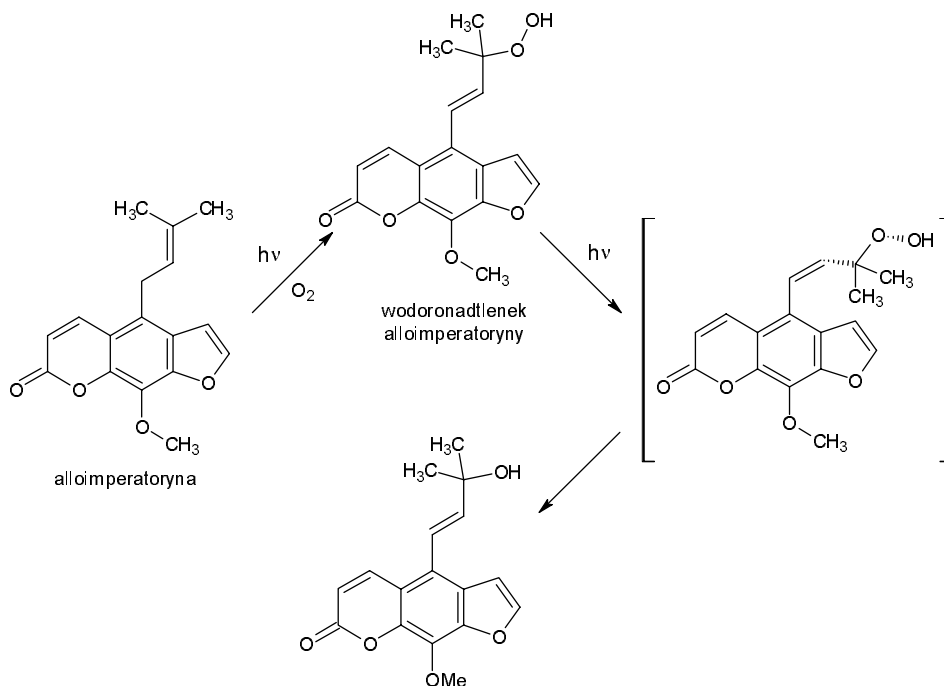


Rysunek 6. Typy reakcji fotochemicznych psolarenów [52, 53]

Podział pokazanych wyżej reakcji fotochemicznych prowadzi się w zależności od reaktywności produktów pośrednich. I tak, typ I–III wymaga jednoczesnej obecności aktywowanych psolarenów i kwasów nukleinowych lub nienasyconych kwasów tłuszczowych, natomiast w reakcjach typu IV fotoutlenione psoraleny zachowują swą reaktywność przez dłuższy czas (od sekund do kilku dni).

W przypadku psoralenu, 8-MOP i peucedaniny, fotoutlenianie przebiega na szkielecie aromatycznym, natomiast w imperatorynie i alloimperatorynie utleniają się podstawniki zawierające wiązania C=C (Rys. 7.) [54].

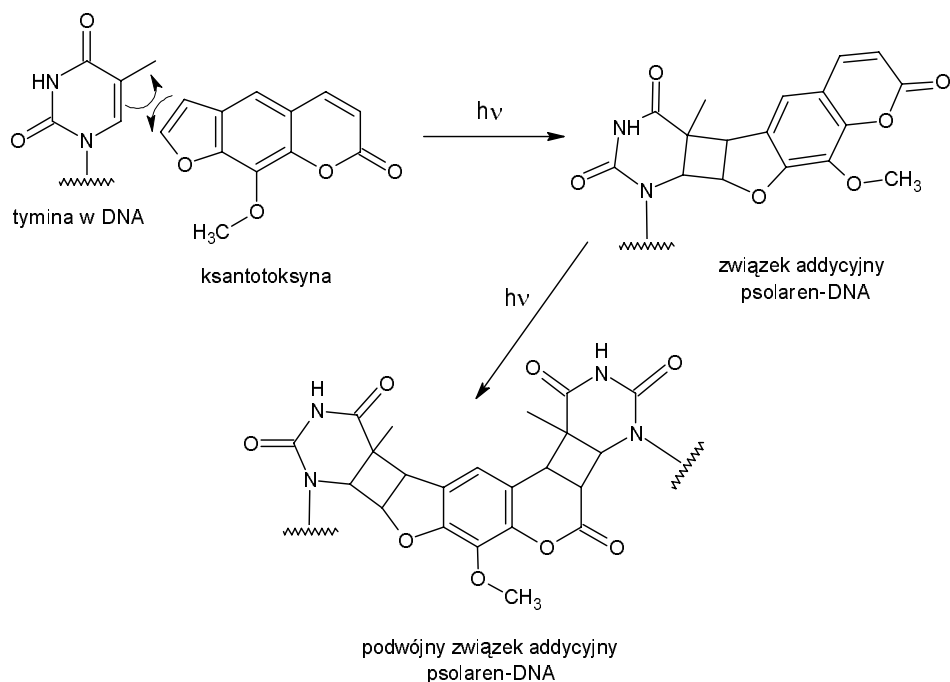
Aktywność psolarenów w dalekim ultrafiolecie (FUV – 254 nm) może pełnić ochronną rolę w stosunku do organizmów żywych. Barreto i Siqueira [55] stwierdzili, że efektywność tego działania rośnie w szeregu: 4,5',8-trimetylopsolaren \ll 8-MOP $<$ 3-karboetoksyolaren (3-CPs). Współczynnik ochrony, obliczany jako stosunek ilości organizmów żyjących po zastosowaniu Ps+FUV do ilości organizmów po naświetlaniu FUV, wyniósł dla *Staphylococcus aureus* RN 1349 383,7 (8-MOP) i 673,5 (3-CPs).



Rysunek 7. Fotoutlenianie alloimperatoryny

4. AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA

Psolareny różnie oddziałują na podwójną spiralę DNA (poprzez pierścienie aromatyczne, wiązania wodorowe, oddziaływania hydrofobowe i siły van der Waalsa). W wyniku aktywacji przez promieniowanie UV łączą się z DNA (kowalencyjnie) hamując jego replikację (tworzą się kompleksy z tyminą i połączenia krzyżowe między przeciwnymi parami zasad pirymidynowych). Reakcja przebiega między pozycją 5 i 6 w podwójnym wiązaniu pirymidyn, pozycją 3 i 4 w pierścieniu piranowym oraz w podwójnym wiązaniu 4' i 5' w pierścieniu furanowym (Rys. 8). W wyniku tych reakcji możliwość syntezy RNA i białek ulega obniżeniu [8, 56].



Rysunek 8. Reakcja ksantotoksyny z DNA

Niektóre furanokumaryny pełnią ważną funkcję w systemach obronnych roślin przed atakiem fitopatogenicznych grzybów (Tab. 3), gdyż są fitoaleksynami. Tym pojęciem określa się działające fungistatycznie lub fungicydalnie niskocząsteczkowe, lipofilowe metabolity wtórne rośliny, syntezowane wokół miejsca infekcji [57]. Przykładem fitoaleksyny furanokumarynowej jest występująca w pasternaku ksantotoksyna [58]. Rodzaj i ilość tych substancji powstających w infekowanej roślinie zależy w znacznym stopniu od gatunku patogena. Stwierdzono, iż komórki pietruszki pod wpływem elicitora (wywoływacza fitoaleksyn) uzyskanego z grzyba *Phytophthora megasperma* syntezowały głównie psolaren, ksantotoksynę, a tylko w niewielkiej ilości bergapten. Ostatni z wymienionych związków oraz izopimpinellina tworzyły się natomiast w wyniku potraktowania komórek elicitem z *Alternaria carthami* [59].

Symulatorem syntezy furanokumaryn mogą być także inne czynniki stresowe dla roślin, takie jak uszkodzenia mechaniczne lub spowodowane przez owady. Obecność biologicznie aktywnych furanokumaryn w całej roślinie pozostaje w korelacji z ich zdolnością obronną, a związki wytwarzane w tym celu noszą nazwę fitoaleksyn. Są to naturalne metabolity wtórne, produkowane przez rośliny w celu wytworzenia reakcji obronnej przeciw zakażeniom bakteriami lub innymi patogenami (Tab. 4), i są zazwyczaj bardziej toksyczne od swoich prekursorów [57], a komórka albo je gromadzi, albo wydziela na zewnątrz. Obrona polega na hamowaniu wzrostu

grzybów lub zablokowaniu tworzenia ich zarodników, na odstrasżającym działaniu (jako tak zwane repelenty) na roślinożerców, bądź też na ochronie przed uszkodzeniami tkanek rośliny w wyniku działania wolnych rodników [60]. Teorię związku działania bodźca ze zwiększoną produkcją związków udowodniono w licznych badaniach. Sztuczne uszkodzenia pasternaku powodowały zwiększenie zawartości kumarynu do 162%, w porównaniu do roślin kontrolnych, natomiast żerowanie larw *Trichoplusia* podwyższyło tę zawartość do 215%. Wzrost gąsienic na zaindukowanych liściach był silnie zahamowany, podobnie jak w przypadku larw żywionych sztuczną karmą zawierającą furanokumaryny. Związki te, ze względu na właściwości fotodynamiczne, są toksyczne dla większości owadów. Dowodem jest ksantotoksyna zawarta w liściach pasternaku. Podana w pokarmie larwom motyla *Spodoptera eridiana* w świetle dziennym powodowała 100% śmiertelność, natomiast podana w ciemnościach umożliwiała przeżycie 40% gąsienic [58]. Stevenson i in. podają [61], że ksantotoksyna, bergapten i 5,8-dimetoksy-psolaren wykazują aktywność w stosunku do larw *Spodoptera littoralis*, przy czym FI_{50} wynosi odpowiednio $7,4 \cdot 10^{-4}$ M, $7,1 \cdot 10^{-5}$ M oraz $6,4 \cdot 10^{-4}$ M.

Tabela 3. Aktywność niektórych psolarenów w stosunku do grzybów patogennych

Nazwa	Grzyb	Bibl.
Bergapten	<i>Botrytis cinerea</i>	[28]
5,8-di(2,3-dihydroksy-3-metylbutoksy)psolaren	<i>Aspergillus sp.</i>	[62]
Ksantotoksyna	<i>Fusarium culmorum</i>	[28]
Oksypeucedanin	<i>Cladosporium sp.</i>	[63]
Psolaren	<i>Candida sp.</i>	[64]

O wiele częściej niż zwykłą toksyczność obserwowano fototoksyczność psolarenów względem grzybów (Tab. 3), najczęściej w zakresie UV 320–380 nm. Najdokładniej zbadano aktywność bergaptenu, którą stwierdzono m.in. dla *Penicillium expansum*, *Candida albicans*, *Escherichia coli*, *Micrococcus luteus*, *Saccharomyces cerevisiae*, przy czym konieczne stężenia wahały się od 0,008 mg/cm³ do 1 mg/cm³ [65]. Stwierdzono, że bergapten, psolaren i imperatoryna hamują rozwój dermatofitów z gatunku *Microsporium* i *Trichophyton* [66], a wykonane badania wykazały, że najlepiej działają w stężeniach 7,8–125 µg/ml (badano ekstrakt z arcydzięgla litwora). Bergapten, izobergapten, imperatoryna, ksantotoksyna oraz ksantotoksol uzyskane z ekstraktu z pasternaku zwyczajnego działają aktywnie w stosunku do grzybów zoopatogennych [9].

Tabela 4. Aktywność psolarenów w stosunku do bakterii i wirusów

Nazwa	Bakterie G(+)	Bakterie G(-)	Wirusy	Bibl.
izopimpinellin			<i>Murine cytomegalovirus (MCMV)</i> , <i>Sindbis virus (SV)</i>	[67]
ksantotoksyna	<i>Bacillus subtilis</i>			[28]
	<i>Staphylococcus aureus</i> <i>Saccharomyces cerevisiae</i>			[28]
oksypeucedanin	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i>		[68]
psolaren	<i>Staphylococcus aureus</i>			[64]

Właściwości fotosensybilizujące furanokumaryn znalazły zastosowanie już ponad 50 lat temu do leczenia bielactwa nabytego (*vitiligo*). Zastosowano w tym celu ksantotoksynę wydzieloną z aminka większego (*Ammi majus*). Substancja ta i inne psolareny, podawane doustnie lub miejscowo na zmiany chorobowe łącznie z naświetlaniem promieniowaniem z zakresu UVA (320–400 nm), są często używanym i wygodnym systemem leczenia także łuszczycy (*psoriasis*) dotyczącej około 2% populacji [69], przy jednocześnie możliwych, dobrze scharakteryzowanych i kontrolowanych efektach ubocznych. Dzieje się to w sposób jeszcze nie do końca poznany, ale na pewno jednym z czynników jest zmiana warunków w obrębie tkanki podskórnej, co zmniejsza skutki defektu metabolicznego wywołującego odbarwienia skóry. Spotyka się też informacje, że w tym przypadku stosowanie światła ma na celu powstrzymanie przyspieszonego namnażania się keratynocytów lub – według innej teorii – efekt osiąga się poprzez kierowanie ruchem limfocytów [70]. Również inne psolareny, w skojarzeniu z promieniowaniem UV o długości 232–235 nm oraz 324–400 nm, posiadają zdolność leczenia łuszczycy na drodze hamowania syntezy DNA przez tworzenie połączeń kompleksowych z zasadami pirymidynowymi DNA [66]. Do takich analogów można zaliczyć bergapten, substancję o równie silnym działaniu, lecz znacznie mniejszej toksyczności (Tab. 5).

Tabela 5. Porównanie toksyczności ksantotoksyny i bergaptenu [49]

	8-MOP	5-MOP	Testowane zwierzęta
LD ₅₀ po 14 dniach	875 µg/kg	8100 µg/kg	mysz
	4400 µg/kg	> 30000 µg/kg	szczur

Stosowany jest też trimetylopsoralen (TMP) i jego pochodne, które hamują namnażanie się limfocytów w większym stopniu niż ksantotoksyna [71, 72] i mogą zapewnić bezpieczniejszą oraz efektywniejszą terapię.

Fracje kumarynowe uzyskane z owoców arcydzięgla lekarskiego wykazują dużą aktywność w stosunku do grzybiczej choroby pszczoł (grzybicy otorbielakowej), są przy tym praktycznie nietoksyczne i nie działają repelentnie [73]. Jak wykazały badania, są również bardzo skuteczne w leczeniu grzybicy rąk i paznokci, nie wykazując skutków ubocznych, co miało miejsce w przypadku innych środków [74]. Ponadto hamują rozwój dermatofitów z rodzaju *Trichophyton menetagrophytes*, *Trichophyton menetagrophytes var. granulosum*, *Trichophyton verrucosum* i *Microsporum canis*.

Podsumowując warto przytoczyć opinię Sardari'ego [3], że związki zawierające wolną grupę OH w pozycji 6 kumaryny mają ważne znaczenie jako substancje przeciugrzybicze, natomiast z wolną grupą OH w pozycji 7 – przeciwbakteryjne.

Psolareny powodują szereg negatywnych następstw dla organizmu ludzkiego, gdy dojdzie do ich spożycia lub kontaktu ze skórą. Działanie to można wytłumaczyć płaską budową tych substancji, umożliwiającą włączanie się w strukturę DNA i wiązanie się z jądrem komórek ssaków, powodujące rozerwanie spirali DNA, w wyniku czego następuje śmierć komórki po ekspozycji na długie fale promieniowania ultrafioletowego. Powodują one również hamowanie replikacji DNA oraz zmniejszenie tempa podziału komórek [75]. Skutki mijają zazwyczaj po kilku dniach, jednak brązowa pigmentacja i blizny mogą utrzymywać się nawet kilka miesięcy, a nadwrażliwość na światło UV nawet przez wiele lat.

Ksantotoksyna jest zdolna do dezaktywowania ludzkiego cytochromu P450 2A6 [70] odpowiedzialnego za hydroksylację grupy metylowej [76], uniemożliwiając np. rozkład nikotyny oraz przekształcanie rakotwórczych związków w jeszcze bardziej szkodliwe kancerogeny, a więc może być potencjalnie użyta jako czynnik zmniejszający ryzyko zachorowania na raka w wyniku oddziaływania dymu tytoniowego.

Bergapten powoduje zmniejszenie aktywności izoenzymu CYP3A4 cytochromu P450 [70] i hamuje oksydazę monoaminy w mózgu myszy [77]. Stwierdzono, że jest on inhibitorem kinazy protein w ludzkich komórkach rakowych wątroby (typu HepG2) [78].

Ze względu na znaczną aktywność psolarenów (i innych furokumaryn) w stosunku do komórek nowotworowych, prowadzone są liczne badania zmierzające do precyzyjnego określenia ich wpływu [66] i możliwej aktywacji mechanizmów obronnych.

Prowadzono także badania dotyczące oddziaływania ekstraktu nasion z dzięgla japońskiego (*Angelica Japonica*) i z *Tordylium apulum*, które zawierały między innymi izoimperatorynę, ksantotoksynę, bergapten, oksypeucedanin, na hodowane komórki gruczołaka ludzkiego żołądka oraz na komórki ludzkiego nowotworu nosogardła i oskrzeli [79, 80].

Z innych ciekawych właściwości należy wymienić działanie przeciwbólowe, przeciwozłonowe, przeciwozłonowe oraz przeciwozłonowe, wynikające z hamującego wpływu w/w związków na podstawowe enzymy: 5-lipoksygenazę i cyklook-

sygenazę [66]. Podobne objawy jak stan zapalny daje również poparzenie, co skłoniło Pillera do przebadania furanokumaryn pod tym właśnie kątem. Wyniki badań potwierdziły możliwość zastosowania tej grupy związków w leczeniu oparzeń, w tym również ciepłych, gdyż kumaryna i jej metaboliczne produkty potrafią usuwać niektóre białka na drodze ich rozkładu, dzięki stymulowaniu makrofagów. Równocześnie stwierdzono, że izoimperatoryna działa tylko przeciwbólowo, a ksantotoksyna przeciwwzpalnie [70].

5. ZASTOSOWANIE

Psolareny znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach. W praktyce medycznej stosowane są jako składniki środków leczniczych w przypadkach chorób skóry: łuszczyca, bielactwa i innych. Goupil [49, 81] zaleca stosowanie 5-MOP w preparatach przeciwłuszczycowych w stężeniach 60–100 ppm.

Leczenie *vitiligo* z zastosowaniem leków uwrażliwiających na światło słoneczne i naświetlań promieniami ultrafioletowymi znane już było starożytnym Egipcjanom, którzy stosowali (doustnie) wyciągi z *Ammi majus* połączone z ekspozycją zmienionej chorobowo skóry na działanie promieni słonecznych.

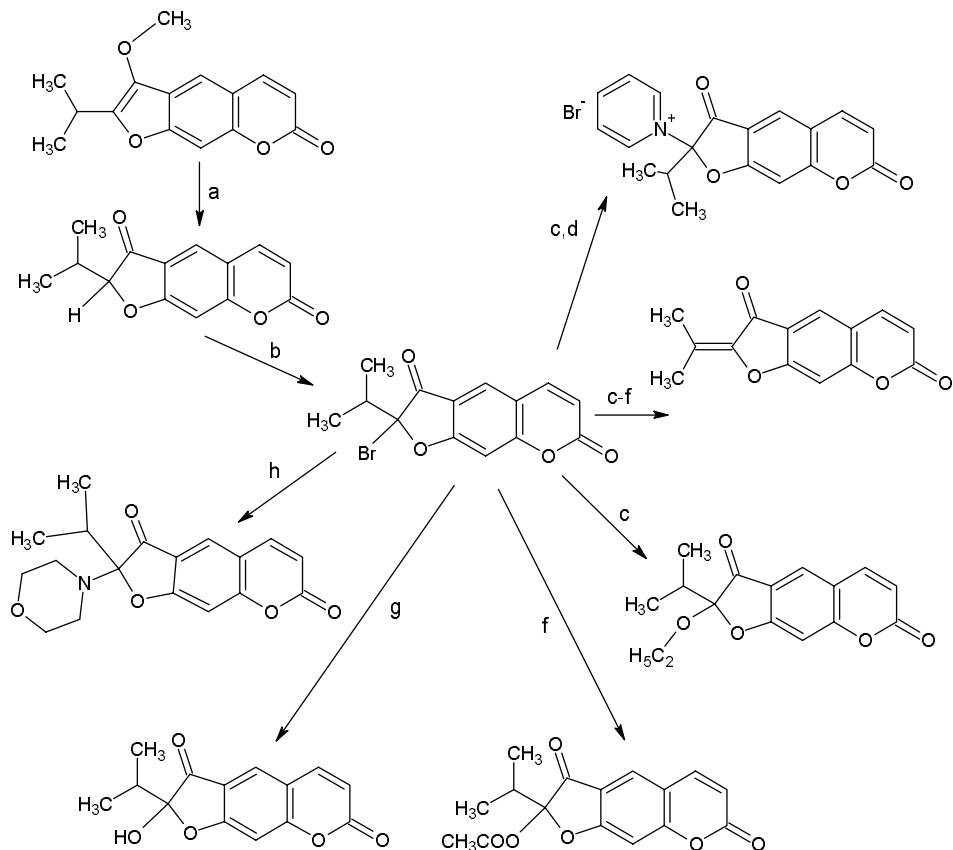
Różnorodne badania wykazały, że 8-metoksypsoralen reaguje najlepiej na promieniowanie nadfioletowe o długości fali 360 nm [56]. Podczas leczenia stosuje się na zmienioną chorobowo skórę 0,05% lub 0,1% 8-metoksypsoralen (8-MOP; ksantotoksyna) lub 5-metoksypsoralen (5-MOP; bergapten) (maksymalne stężenie – 0,4%; 0,2 do 0,5 mg 8-MOP na kg masy ciała, na 1–1,5 godziny przed naświetlaniem), zależnie od typu skóry. Następnie leczona powierzchnia jest naświetlana promieniami UVA. Dawką wyjściową UVA jest 0,12 do 0,25 (max. 0,5) J/cm². Celem metody jest dobranie takiej dawki UVA, aby wywołać tylko rumień, a nie oparzenie. Bardzo ważna jest ochrona zdrowej skóry i oczu przed działaniem UVA. Stosować należy okulary i kremy z filtrem przeciwsłonecznym. Badania wykazały większą tolerancję wśród pacjentów bergaptenu niż ksantotoksyny [82].

Największą jednak popularność w leczeniu łuszczyca ma fotochemioterapia (PUVA), stosująca promieniowanie UVA skojarzone z podawaniem preparatów światłoluczujących (psolarenów).

Wyniki terapii PUVA to pobudzenie pigmentacji (70–80% pacjentów), całkowita repigmentacja (około 20%) oraz częściowe ustąpienie zmian skórnych (30–40%). PUVA wpływa na zwiększenie rozmiaru, a nie na liczbę melanosomów oraz sprzyja immunologicznej regulacji procesu repigmentacji [8, 56]. Terapia PUVA ma również szerokie zastosowanie w leczeniu chorób i schorzeń skóry, takich jak wielopostaciowe osutki świetlne (polymorphous light eruption – PLE), ziarniak grzybiasty (*Mycosis fungoides* – MF) i innych. Prowadzone są również badania nad zastosowaniem furanokumaryn, w połączeniu z fototerapią, w leczeniu chłoniaków typu T i niektórych infekcji połączonych z chorobą AIDS [3].

Pojawiła się możliwość zastosowania liniowych furanokumaryn w neurologii. Bergapten okazał się być wysokoselektywnym blokerem aksolemmalnych kanałów potasowych, co można wykorzystać w leczeniu chorób demielinizacyjnych, szczególnie takich jak stwardnienie rozsiane (MS) [43, 82].

Ekstrakty roślinne bogate w bergapten, α -felandren, ksantotoksynę i pimpinellin proponuje się również jako substancje wspomagające kurację anty-HIV [83]. Tam, gdzie psolareny można z dobrą wydajnością otrzymać z surowca naturalnego rosnącego w stanie dzikim, są one przedmiotem licznych transformacji chemicznych, pozwalających na syntezę produktów o potencjalnym zastosowaniu farmakologicznym. Na rysunku (Rys. 9) przedstawiono ścieżki syntezy z peucedaninu [84].



Rysunek 9. Syntezy biologicznie aktywnych pochodnych peucedaninu [84]

- a) stężony HCl, CH_3OH , b) Br_2 , $CHCl_3$, 25°C, c) C_5H_5N , C_2H_5OH , 78°C, d) C_5H_5N , $CHCl_3$, 63°C, e) $(C_2H_5)_3N$, $CHCl_3$, f) CH_3COONa , CH_3COOH , 118°C, g) 10% KOH, 100°C, nast. H_2SO_4 , h) morfolina, $CHCl_3$, 25°C

Jako czynnik nieodwracalnie sieciujący kwasy nukleinowe, psolareny są stosowane do dezaktywacji wirusów i innych patogenów.

Jak wspomniano wcześniej, frakcje furanokumarynowe otrzymane z *Archangelica officinalis* i *Heracleum Sosnowsky* hamują rozwój dermatofitów *Trichophyton menetagrophytes*, *Trichophyton menetagrophytes var. granulosum*, *Trichophyton verrucosum* i *Microsporium canis* w stężeniach < 100 µg/ml. Największą aktywność posiadała frakcja zawierająca 96,6% imperatoryny i 3,4% izobergaptenu [36].

Połączenie niektórych wyciągów roślinnych z DMSO ułatwia furanokumarynom wnikanie zarówno do tkanek, jak i do grzybni, co ułatwia leczenie szczególnie grzybicy paznokci (stosuje się roztwór furanokumarynowy w 50% roztworze DMSO) [85, 86]. Bogatych w psolareny ekstraktów roślinnych (m.in. z *Heracleum Sosnowsky*) użyto jako środka grzybobójczego w konserwacji manuskryptów zaatakowanych przez *Aspergillus*, *Fusarium*, *Cladosporium* i *Trichoderma*. W późniejszych badaniach mykologicznych potwierdzono całkowity brak zarodników grzybów [87].

Selektywna reakcja psolarenow z kwasami nukleinowymi, szczególnie wydajna w obszarach helisy, pozwala na statyczne i dynamiczne badanie struktury kwasów, zarówno w warunkach *in vitro*, jak i *in vivo*. Psolareny mogą wnikać w głąb struktur biologicznych, nie wykazując szczególnej toksyczności, pod warunkiem nieobecności długofalowego UV.

Cimino przytacza ponad 50 opisów wykorzystania tych związków w celu określenia struktury DNA i RNA różnego pochodzenia, głównie bakterii i wirusów [31]. Psolareny wykorzystano również do immobilizacji DNA w celach analitycznych [88]. Ekstrakty roślinne zawierające m.in. bergapten i bergaptol zastosowano jako środki zapobiegające utlenianiu różnego typu pigmentów, szczególnie rozpuszczalnych w olejach [89].

PODZIĘKOWANIE

Praca została sfinansowana w ramach projektu badawczego nr N 310 033 31/1638, realizowanego w latach 2006–2009.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T. Masuda, M. Takasugi, M. Anetai, *Phytochem.*, 1998, **47**, 1, 13.
- [2] V.M. Malikov, A.I. Saidkhodzhaev, *Chem. Nat. Comp.*, 1998, **34**, 2, 202.
- [3] S. Sardari, Y. Mori, K. Horita, R.G. Micetich, S. Nishibe, M. Daneshtalab, *Bioorg. Med. Chem.*, 1999, **7**, 1933.
- [4] V. Stanjek, P. Jorn, B. Wilhelm, *Phytochem.*, 1999, **50**, 1141.
- [5] V. Stanjek, W. Boland, *Helvetica Chim. Acta*, 1998, **81**, 1596.
- [6] J. Chong, R. Baltz, C. Schmitt, B. Fritig, P. Saindrenan, *The Plant Cell*, 2002, **14**, 1093.

- [7] H. Meyermans, K. Morreel, C. Lapierre, B. Pollet, A. De Bruyn, R. Busson, P. Herdewijn, B. Devreese, J. Van Beeumen, J.M. Marita, J. Ralph, C. Chen, B. Burggraeve, M. Van Montagu, E. Messens, W. Boerjana, *J. Biol. Chem.*, 2004, **275**, 47, 36899.
- [8] M. Hehmann, R. Lukačín, H. Ekiert U. Matern, *Eur. J. Biochem.*, 2004, **271**, 932.
- [9] T. Wolski, J. Dyduch, *Zeszyty Naukowe Akademii Techniczno-Rolniczej – Rolnictwo*, 1998, **42**, 250.
- [10] K. Głowniak, K. Wierzchowska-Renke, M. Kozyra, *Herba Pol.*, 1997, **XLIII**, 1, 11.
- [11] K. Głowniak, K. Wierzchowska-Renke, M. Kozyra, G. Zgórk, XVI Zjazd PTF, Warszawa, 1995, 81.
- [12] K. Głowniak, M. Kozyra, K. Wierzchowska-Renke, A. Wrona, XVII Naukowy Zjazd PTF „Farmacja w perspektywie XXI w.”, Kraków, 1998, 286.
- [13] K. Głowniak, K. Wierzchowska-Renke, M. Kozyra, *Herba Pol.*, 1996, **XLII**, 4, 301.
- [14] M. Migut, „Wpływ światła na akumulację kumaryn w kulturach *In vitro*”, praca magisterska, UJ Collegium Medicum, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Botaniki Farmaceutycznej, Kraków 2004.
- [15] K. Wierzchowska-Renke, A.M. Zobel, K. Głowniak, *Ann. Acad. Med. Gedan.*, 1996, **26**, 163.
- [16] Th. Kartnig, *Fette Seifen Anstrichmittel*, 2006, **68**, 2, 131.
- [17] R.K. Crowden, J.B. Harborne, V.H. Heywood, *Phytochem.*, 1969, **8**, 1963.
- [18] O. Ceska, S.K. Chaudhary, P.J. Warrington, M.J. Ashwood-Smith, *Phytochem.*, 1987, **26**, 165.
- [19] A. Najda, T. Wolski, *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska Lublin-Polonia, Sectio EEE*, XII, 2003.
- [20] B. Tirillini, A. Ricci, *Phytotherapy Research*, 1998, **12**, S25.
- [21] T. Wolski, Z. Gliński, K. Buczek, A. Wolska, *Herba Pol.*, 1996, **XLII**, 3, 168.
- [22] T. Dragan, G. Zgórk, K. Głowniak, *Herba Pol.*, 1999, **XLV**, 1, 12.
- [23] T. Kato, M. Kobayashi, N. Sasaki, Y. Kitahara, N. Takahashi, *Phytochem.*, 1978, **17**, 158.
- [24] H. Sun, J. Jakupovic, *Pharmazie*, 1986, **41**, 888.
- [25] C. Bicchi, A.D'Amato, C. Frattini, E.M. Capelletti, R. Caniato, R. Filippini, *Phytochem.*, 1990, **29**, 6, 1883.
- [26] A.V. Lozkin, E.I. Sakaryan, *Pharm. Chem. J.*, 2006, **40**, 6, 47.
- [27] P. Härmälä, H. Vuorela, Sz. Nyiredy, K. Törnquist, S. Kaltia, O. Sticher, R. Hiltunen, *Phytochem. Anal.*, 1992, **3**, 42.
- [28] T. Ojala, S. Remes, P. Haansuu, H. Vuorela, R. Hiltunen, K. Haahtela, P. Vuorela, *J. of Ethnopharmacology*, 2000, **73**, 299.
- [29] M. Waksmundzka-Hajnos, A. Petruczynik, *J. Chromat. B*, 2004, **800**, 181.
- [30] S. Kohlmünzer, *Farmakognozja*, wyd. V, WL PZWL, Warszawa 2000.
- [31] G.D. Cimino, H.B. Gamper, S.T. Isaacs, J.E. Hearst, *Ann. Rev.*, 1985, **54**, 1151.
- [32] A.D.S. Marques, Y. Takahata, R.L.J. Juracy, M.C. Souza, S.S. Simoes, *J. Lumin.*, 2002, **97**, 237.
- [33] N. Kitamura, S. Kohtani, R. Nakagaki, *J. Photochem. Photobiol. C, Photochem. Rev.*, 2005, **6**, 168.
- [34] J. Gawdzik, S. Kawka, M. Mardarowicz, Z. Suprynowicz, T. Wolski, *J. High Resol. Chromat.*, 1995, **18**, 781.
- [35] J. Gawdzik i in., 16 International Symposium on Capillary Chromatography, Italy, Sept. 1994, 1740.
- [36] T. Wolski, Z. Gliński, K. Buczek, A. Wolska, *Herba Pol.*, 1996, **XLII**, 1, 47.
- [37] T. Wolski, A. Najda, A. Ludwiczuk, J. Dyduch, *Umbelliferae Improvement Newsletter*, 2001, **11**, 8.
- [38] A. Stoyanova, A. Konakchiev, D.Kermedchieva, *Herba Pol.*, 2001, **XLVII**, 290.
- [39] A. Stoyanova, A. Konakchiev, *Herba Pol.*, 2000, **XLVI**, 274.
- [40] T. Wolski i in., *Umbelliferae Improvement Newsletter*, 1995, **5**, 1.
- [41] T. Wolski, i in., *Umbelliferae Improvement Newsletter*, 2000, **10**, 6

- [42] W. Van Uden, J.A. Bos, *J. Nat. Prod.*, 1997, **60**, 401.
- [43] M. Sidwa-Gorycka, A. Krolicka, M. Kozyra, K. Główniak, F. Bourgaud, E. Łojkowska, *Plant Science*, 2003, **165**, 1315.
- [44] Sz. Nyiredy, *J. Chromat. B*, 2004, **812**, 35.
- [45] F. Bourgaud, A. Gravot, S. Milesi, E. Gontier, *Plant Science*, 2001, **161**, 5, 839.
- [46] H. Ekiert, *Biotechnology of Medicinal Plants, vitalizer and therapeutic*, wyd. Ramawat K.G. – Enfield, New Hampshire: Science Publishers, Inc., 2004, 267.
- [47] D.R. Bender, J.E. Hearst, H. Rapoport, *J. Org. Chem.*, 1979, **44**, 2176.
- [48] E. Zubia, F.R. Luis, G.M. Massanet, I.G. Collado, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 20, 4239.
- [49] US Patent 5 405 868 (1995).
- [50] US Patent 4 130 568 (1978).
- [51] S. Chimichi, M. Boccalini, B. Cosimelli, G. Viola, D. Vedaldi, F. Dall’Acqua, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 4859.
- [52] A. Ja.Potapenko, M.B. Malachov, A.A. Kiagova, *Biofizika*, 2004, **49**, 2, 322.
- [53] J. Llano, J. Raber, L.A. Eriksson, *J. Photochem. Photobiol.*, 2003, **154**, 235.
- [54] W. Adam, M. Berger, J. Cadet, F. Dall’Acqua, B. Epe, S. Frank, D. Ramaiah, S. Raoul, C.R. Saha-Möller, D. Vedaldi, *J. Photochem. Photobiol.*, 1996, **63**, 768.
- [55] H.M. Barreto, J.P. Siqueira-Junior, *Current Microbiology*, 2006, **52**, 40.
- [56] W. Pawluczuk, *Nowa Medycyna*, 2000, **107**, 11.
- [57] M. Rhodes, *Ann. Proc. Phytochem. Soc. Europe*, 1995, **25**, 99.
- [58] J.B. Harborene, *Ekologia biochemiczna*, PWN, Warszawa 1997.
- [59] K.G. Tietjen, D. Hunkler, U. Matern, *Eur. J. Biochem.*, 1983, **131**, 401.
- [60] J.M. Lynch, A.M. Zobel, D. Dietrych-Szóstak, *Biochemiczne oddziaływania środowiskowe*, Lublin 2001, Akad. Med., 267.
- [61] P.C. Stevenson, M.S.J. Simmonds, M.A. Yule, N.C. Veitch, G.C. Kite, *Phytochem.*, 2003, **63**, 41.
- [62] Y.S. Kwon, A. Kobayashi, S.I. Kajiyama, K. Kawazu, H. Kanzaki, C.M. Kim, (1997): *Phytochem.*, 1997, **44**, 5, 887.
- [63] A. Marston, K. Hostettmann, J.D. Msonthi, *J. Nat. Prod.*, 1995, **58**, 1, 128.
- [64] G. Bisignano, R. Sanogo, A. Marino, R. Aquino, V. D’Angelo, M.P. Germanó, R. De Pasquale, C. Pizza, *Lett. Appl. Microbiol.*, 2000, **30**, 105.
- [65] M.J. Ashwood-Smith et al., *J. Photochem. Photobiol.*, 1983, **38**, 1, 113.
- [66] K. Główniak, M. Kozyra, *Biochemiczne oddziaływania środowiskowe*, Lublin 2001, Akad. Med. 251.
- [67] M.J. Ashwood-Smith, O. Ceska, P.J. Warrington, *J. Photochem. Photobiol*, 1992, **56**, 563.
- [68] Y. Tada, Y. Shikishima, *Phytochem.*, 2002, **59**, 649.
- [69] D. Disepio, R.A.S. Chandraratna, S. Nagpal, *Drug Discovery Today*, 1999, **4**, 5, 222.
- [70] T. Ojala, P. Vuorela, J. Kiviranta, H. Vuorela, R. Hiltunen, *Planta Med.*, 1999, **65**, 715.
- [71] C.L. Berger, C. Cantor, J. Welsh, P. Dervan, T. Begley, S. Grant, F.P. Gasparro, R.L. Edelson, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1985, **453**, 80.
- [72] T.R. Coven, I.B. Walters, I. Cardinale, J.G. Krueger, *Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.*, 1999, **15**, 1, 22.
- [73] Z. Gliški, T. Wolski, M. Chmielewski, *Medycyna. Wet.*, 1988, **44**, 552.
- [74] T. Wolski, A. Ludwiczuk, B. Kędzia, E. Holderna-Kędzia, *Herba Pol.*, 2000, **46**, 4, 332.
- [75] P.M. Dewick, *Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach*, John Wiley & Sons, Ltd, 2002, 142.
- [76] Charakterystyka produktu leczniczego „Tasmar”, ICN Pharmaceuticals Germany GmbH, 2001.
- [77] D.T. Huong, H.C. Choi, T.C. Rho, H.S. Lee, M.K. Lee, Y.H. Kim, *Arch. Pharm. Res.*, 1999, **22**, 3, 324.

- [78] E.B. Yang, Y.N. Zhao, K. Zhang, P. Mack, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1999, **260**, 3, 682.
- [79] C. Kofinas, I. Chinou, A. Loukis, C. Harvala, C. Roussakis, M. Maillard, K. Ostettmann, *Planta Med.*, 1998, **64**, 174.
- [80] T. Fujioka, K. Furumi, H. Fujii, H. Okabe, K. Mihashi, Y. Nakano, H. Matsumaga, M. Katano, M. Mori, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 1999, **47**, 1, 96.
- [81] US Patent 5 962 512 (1999).
- [82] S. Milesi, B. Massot, *Plant Science*, 2001, **161**, 189.
- [83] US Patent 20050266105 (2005).
- [84] S.A. Osadchii, E.E. Shul'ts, M.M. Shakirov, G.A. Tolstikov, *Russian International Bulletin, International Edition*, 2006, **55**, 2, 375.
- [85] T. Wolski, i in., *Herba Pol.*, 1997, **XLIII**, 1, 47.
- [86] D. Pięta, Z. Machowicz-Stefaniak, T. Wolski, S. Kawka, *Pestycydy*, 1995, **3**, 29.
- [87] G. Eliazyan, G. Abrahamian, *Proceedings of X IADA Congress*, 2003, 4.
- [88] K. Nakano, H. Matsunaga, K. Sai, N. Soh, T. Imato, *Analytica Chimica Acta*, 2006, **578**, 93.
- [89] US Patent 200 300 24440 (2002).

Praca wpłynęła do Redakcji 4 czerwca 2007

**JUBILEUSZE – SYLWETKI UCZONYCH
– PREZENTACJE PLACÓWEK NAUKOWYCH**

**PÓŁ WIEKU CHEMII FIZYCZNEJ
NA WYDZIALE CHEMII UNIWERSYTETU
WARSZAWSKIEGO***

THE FIFTY YEARS OF THE PHYSICAL CHEMISTRY
AT THE FACULTY OF CHEMISTRY,
THE WARSAW UNIVERSITY

Zbigniew Koczorowski, Joanna Sadlej**

*Wydział³ Chemii Uniwersytetu Warszawskiego,
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa*

Abstract

Wstęp

1. Chemia Fizyczna w okresie międzywojennym
2. Katedra Chemii Fizycznej na Wydziale Matematyki Fizyki i Chemii
3. Katedra Chemii Fizycznej na Wydziale Chemii UW
4. Pracownie Naukowe i Zak³ady Dydaktyczne Chemii Fizycznej w latach 1969–1989
5. Chemia Fizyczna dzisiaj

Uwagi końcowe

Lista pracowników Chemii Fizycznej

* Artyku³ jest rozwiniê^t wersj¹ prezentacji Profesora Z. Koczorowskiego podczas Uroczysto^{ci} Jubileuszu 50-lecia Wydzia³u Chemii w dniu 28 pa^ździernika 2005 r.

** Autor korespondent <sadlej@chem.uw.edu.pl>

Prof. dr hab. Zbigniew Koczorowski absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (1955), w którym również uzyskał stopnie i tytuły naukowe: doktora (1962), doktora habilitowanego (1969), docenta (1970), profesora nadzwyczajnego (1977) i profesora zwyczajnego (1984). W Uniwersytecie Warszawskim pracował do przejścia na emeryturę, tj. do końca 2003 r. Pełnił liczne funkcje naukowo-organizacyjne: kierownika Pracowni Naukowej, kierownika Zakładu Dydaktycznego, prodziekana, dziekana Wydziału Chemii i prorektora Uniwersytetu Warszawskiego. Prowadził wykłady i inne zajęcia dydaktyczne z dziedziny chemii fizycznej, elektrochemii i historii chemii. Jego działalność naukowa dotyczyła korozji metali, elektrochemii swobodnych powierzchni ciekłych roztworów oraz granic fazowych, ogniw woltaicznych, potencjałów powierzchniowych i adsorpcyjnych oraz elektrochemicznych przetworników i przekształtników. Opublikował ponad 130 prac oryginalnych, 10 przeglądowych oraz 10 opracowań dydaktycznych i 24 patenty. Poza chemią, interesuje się naukoznawstwem, filozofią nauki, turystyką i sportem.

Prof. dr hab. Joanna Sadlej absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (1966), w którym również uzyskała stopnie i tytuły naukowe: doktora (1970), doktora habilitowanego (1982), stanowisko docenta (1993), tytuł profesora (1996) i stanowisko profesora zwyczajnego (1998). Zajmuje się badaniem oddziaływań międzymolekularnych, w szczególności ich wpływem na parametry spektroskopowe, strukturę i spektroskopię klastrow molekularnych. Jest autorką ponad 130 publikacji i podręczników akademickich. Prowadzi wykłady ze spektroskopii molekularnej i aplikacyjnej chemii kwantowej. Kierownik Pracowni Oddziaływań Międzymolekularnych. Poza chemią, interesuje się muzyką, literaturą i górami.

ABSTRACT

The history of the physical chemistry at the Faculty of Chemistry of the Warsaw University in XXth century, with main attention to its second part is presented. The organizational, scientific and teaching aspects are discussed. The list of chemists, who have been working in the past and who are currently working in physical chemistry is attached.

Keywords: physical chemistry, Faculty of Chemistry, Warsaw University, history of physical chemistry

Słowa kluczowe: chemia fizyczna, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, historia chemii fizycznej

„Alchemicy dawnych wieków usilnie próbowali otrzymać eliksir życia. Wysiżki ich byzy daremne; nie jest w naszej mocy poznanie przyszoooci przez przedzużenie życia ‘do przodu’. Możliwe jest natomiast, w pewnym sensie, przedzużenie życia ‘do tyzu’, przez poznanie doowiadczeń i pogl’ dów ludzi, którzy zyli przed nami. Można to takżę uważać za eliksir życia”.

(Cytat z ksi’żki Hermanna Koppa z roku 1873, użyty przez Williama H. Brocka w „Historii chemii”, wyd. Prószyński i s-ka, Warszawa 1999 r., s. 14)

WSTÊP

Pózwieczne wydziaooej chemii fizycznej to zaledwie piędziesi’ t lat jej istnienia i rozwoju w ramach samodzielnooci Wydziazu Chemii, co oczywioe nie oznacza, że wczesniej dziedziny tej na Uniwersytecie Warszawskim nie byoo. Pocz’ tki sięgaj’ bowiem pierwszych lat po odzyskaniu niepodlegoooci, po I Wojnie Œwiatowej. Wielkim szczeniakiem tamtego okresu i obchodzonego niedawno piędziesiociolecia uniwersyteckiej chemii fizycznej byoo wspianiazy Polak i uczony – Profesor Wojciech Œwiętosawski. Byoo z ni’ zwi’zany w rózny sposób i wpzywaoo na jej rozwój w Uniwersytecie Warszawskim w latach 1919–1960. Od 1972 r., w pi’ t’ rocznicę smierci Profesora, pięknej auli Wydziazu Chemii nadano woaenie Jego imiê.



Fot. 1. Fragment auli im. Prof. Wojciecha Œwiętosawskiego w gmachu chemii – sierpień 2007 r.

Uzyskanie piędziesi’ t lat temu wydziaooej samodzielnooci chemii byoo ważnym wydarzeniem, jednak nie spowodowało tak szybkich i znacz’ cych zmian, jakie

przyniosły wydarzenia w roku 1952, w 1960 i w latach 1968–1969. Z tego względu i dla podkreślenia wyjątkowości i rozwoju uniwersyteckiej chemii fizycznej, zdecydowaliśmy się pokazać zarys historii uniwersyteckiej chemii fizycznej w całym XX wieku.

Dyscypliny chemiczne wystarczająco i jednoznacznie definiuje jedno z następujących kryteriów: przedmiot badań – np. chemia nieorganiczna i chemia organiczna; metody badań – np. radiochemia, lub cel badań – np. chemia analityczna. Z natury rzeczy, w odróżnieniu od pozostałych dyscyplin chemicznych, zakres chemii fizycznej jest bardzo szeroki, stale rosnący i praktycznie nieograniczony, a przez to często niejednoznaczny.

Wynika to stąd, że chemia fizyczna tworzy zasadniczy system pojęć na którym bazują i rozwijają się pozostałe działy chemii, że zajmuje się badaniami zależnościami między właściwościami fizycznymi a składem i strukturą substancji i układów chemicznych, a także badaniem zjawisk fizycznych towarzyszących procesom chemicznym. Chemia fizyczna jest ponieważ pośrednim ogniwem pomiędzy fizyką i chemią.

Naturalnym zjawiskiem świadczącym o szybkim rozwoju i ewolucji chemii fizycznej jest wyodrębnianie i usamodzielnianie się, zarówno naukowe jak i dydaktyczne, wielu działów klasycznej chemii fizycznej, co sprawia, że zajmują się nią formalnie biorąc również, niefizykochemiczne zespoły naukowe. W ten sposób doszło do wyodrębnienia i oddzielenia dydaktycznego krystalografii, radiochemii, chemii kwantowej i termodynamiki statystycznej. Po 1970 r. działy te znalazły się poza Zakładem Dydaktycznym Chemii Fizycznej.

Podobne zmiany dotyczyły także naszego Wydziału, na którym chemia fizyczna była i jest uprawiana w innych Pracowniach. Sytuacja ta sprawia pewne trudności przy prezentacji historii wydziałowej chemii fizycznej i dlatego nasze wspomnienie dotyczy wyłącznie chemii fizycznej uprawianej w tej części organizacyjnej Wydziału, która nosiła i nadal nosi tę nazwę.

1. CHEMIA FIZYCZNA W OKRESIE MIĘDZYWOJENNYM

Historia chemii XX wieku na Uniwersytecie Warszawskim rozpoczyna się w 1916 r., gdy wykładano ją początkowo w ramach Wydziału Filozoficznego, a od 1927 r. w ramach wyodrębnionego nowego Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego. Wykłady i ćwiczenia z chemii fizycznej dla studentów Uniwersytetu do 1929 r. prowadził, nie będąc formalnie profesorem tej uczelni, prof. Wojciech Świątosławski wraz z zespołem z Katedry Chemii Fizycznej na Politechnice Warszawskiej. Dopiero po przyjęciu z Rygi, w 1929 roku, powołanego na stanowisko kierownika Katedry Chemii Fizycznej prof. Mieczysława Centnerszvera, zorganizowano naukowe i studenckie pracownie Katedry w jednym z budynków Uniwersytetu, przy ul. Krakowskie Przedmieście 26/28. Tam również znajdowały się wówczas pozostałe katedry chemiczne.

Prof. Mieczysław Centnerszwer (1874–1944) był studentem, a następnie współpracownikiem Wilhelma Ostwalda, a także kolegą i współpracownikiem Paula Waldena. Przed objęciem kierownictwa Katedry Chemii Fizycznej Uniwersytetu Warszawskiego był profesorem Politechniki i Uniwersytetu w Rydze. W 1929 r., jako wybitny fizykochemik i popularyzator chemii, został członkiem Polskiej Akademii Umiejętności. Prowadził badania z dziedziny kinetyki chemicznej, równowag w układach wielofazowych, korozji metali i elektrolizy soli stopionych. Napisał „Szkice z historii chemii” (1909) i podręcznik ćwiczeń z chemii fizycznej. Propagowała poglądy, że znajomość historii chemii jest niezbędna do dobrego wykształcenia chemicznego. Prof. Centnerszwer został zamordowany 27 marca 1944 r., prawdopodobnie przez tajnych funkcjonariuszy Gestapo.

Warto wspomnieć, że w okresie okupacji hitlerowskiej tajną pracą sekcji chemicznej Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Uniwersytetu Warszawskiego kierowali znani fizykochemicy, jak prof. Alicja Dorabalska i prof. Józef Zawadzki.

2. KATEDRA CHEMII FIZYCZNEJ NA WYDZIALE MATEMATYKI FIZYKI I CHEMII

Po II Wojnie Światowej chemia uniwersytecka, pozostając w ramach Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego, rozpoczęła działalność w nowym gmachu o ówczesnym adresie „ulica Wawelska 17”. Wcześniej przejęcie tego budynku, wybudowanego w 1939 roku, uniemożliwił wybuch wojny. Do 1947 r., w którym prof. Wojciech Świątoszawski objął kierownictwo Katedry, jej kuratorem był prof. Wiktor Kemula. W 1951 r. Wydział Matematyczno-Przyrodniczego został przekształcony w Wydział Matematyki Fizyki i Chemii.

Prof. Wojciech Świątoszawski (1881–1968) był jednym z twórców Polskiego Towarzystwa Chemicznego i jego prezesem w 1925 r. W latach 1935 do 1939 był ministrem oświecenia publicznego i wyznań religijnych. W okresie II Wojny Światowej (1939–1946) pracował w Instytucie Mellona w Pittsburgu (USA). Na Uniwersytecie Kijowskim w 1917 r. uzyskał jednocześnie dyplomy magistra i doktora. Od 1918 do 1947 r. był profesorem Politechniki Warszawskiej, ale w latach 1919–1929 prowadził również wykłady i zajęcia z chemii fizycznej dla studentów Uniwersytetu Warszawskiego. Prof. W. Świątoszawski w 1920 r. wydał uzupełnione przez siebie tłumaczenie ryskiego opracowania profesora Centnerszwer, jako wspólny – pierwszy w języku polskim podręcznik ćwiczeń z chemii fizycznej. W latach 1923–1931 opublikował oryginalny, czterotomowy, pierwszy w Polsce, podręcznik chemii fizycznej.

Szeroka i owocna działalność naukowa Prof. Świątoszawskiego i jego współpracowników dotyczyła, pionierskich w znacznym stopniu badań, przede wszystkim w dziedzinie termochemii, mikrokalorymetrii, ebuliometrii, fizykochemii węgla oraz technologii przeróbki produktów jego suchej destylacji. Zasięgała sfera nau-

kowa, umiejętności motywowania do pracy naukowej i wspieranie cech charakteru, w tym niezwykle bezpośrednio w kontaktach z młodymi ludźmi, zdecydowały o świetnym doborze współpracowników i składów zespołów naukowych, którymi prof. Świątoszawski kierował w swojej długiej działalności naukowej. Zasady, których przestrzegał, dobrze ilustruje cytat kończący jeden z jego artykułów:

„...w zakresie rozwoju nauki i jej zastosowań praktycznych jest tylko jedna wyraźnie zakreślona droga: należytego szkolenia młodej kadry i pobudzania jej do pracy twórczej przez kierowników wszelkiego rodzaju zakładów naukowo-badawczych i od tej zasady odstąpić nie wolno”.

(Cyt. W. Świątoszawski „Obowiązki kierowników zespołów naukowych”,
Nauka Polska, 8 nr 3, 127–145, 1960)

Ten testament Profesora jest ciągle żywy i działający jest drogowskazem dla osób pracujących na uczelniach i w instytutach naukowych.

Katedra Chemii Fizycznej Uniwersytetu Warszawskiego, którą prof. W. Świątoszawski kierował w latach 1947–1960, tj. do emerytury, ale również małe – dwupokojowe mieszkanie Profesora, mieściły się w północnym skrzydle gmachu. Obecnie znajduje się tam Dziekanat Wydziału.



Fot. 2. Fragment południowego skrzydła chemii, widok od ul. Pasteura – sierpień 2007 r.

W 1952 r. w Katedrze utworzono Zakład Elektrochemii i Korozji, później działający pod skróconymi nazwami: Zakład Elektrochemii. Jego kierownikiem został prof. Stefan Minc (1914–2003), który po powołaniu na stanowisko zastępcy sekretarza III Wydziału Polskiej Akademii Nauk przyszedł na Uniwersytet Warszawski z Poli-

techniki Gdańskiej (to były czasy, kiedy nominacje na stanowiska przywożono w teczkach). Dzięki staraniom prof. S. Minca, do Warszawy przeszła także grupa jego gdańskich współpracowników (Stanisław Jasielski, Włodzimierz Libuła Zofia Basińska-Libuła Zbigniew Kęcki i Lech Stolarczyk), do których dołączyli także nowi pracownicy (Bogusław Janaszewski, Wadim Rafalski, Zbigniew Koczorowski, Apolonia Malinowska), podejmując nową tematykę badań. Prof. S. Minc przed wojną był asystentem prof. M. Centnerszvera, w czasie wojny służył w I Dywizji im. T. Kościuszki jako dowódca I Kompanii Chemicznej. Po wojnie „został skierowany do grupy operacyjnej uruchamiającej Politechnikę Gdańską”. Stopień doktora i tytuł profesora nadzwyczajnego otrzymał w 1947 r. W latach 1947–1952 był dziekanem Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej (cyt. z „Jubileusz 40-lecia Wydziału Chemii UW”, str. 47, 1995).

3. KATEDRA CHEMII FIZYCZNEJ NA WYDZIALE CHEMII UW

W 1955 r. rozpoczął się samodzielny rozwój chemii uniwersyteckiej w ramach wyodrębnionego Wydziału Chemii, którego pięćdziesięciolecie było obchodzone uroczystość w październiku 2005. Na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii już wcześniej działały nieformalne zespoły katedr chemicznych, fizycznych i matematycznych, będące początkiem nowych wydziałów i dzięki nim zmiana struktury organizacyjnej nastąpiła łatwo i płynnie.

Również w 1955 r. powstał Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk. Jego współorganizatorem i pierwszym dyrektorem, do 1960 r., był prof. W. Świątoszawski. Tam także zorganizował Zakład Naukowy, w którym pracował od 1968 r. W Instytucie Chemii Fizycznej PAN powstał Zakład Elektrochemii, kierowany przez prof. S. Minca, który dwa lata wcześniej, w 1958 r., zorganizował i objął kierownictwo Zakładu Chemii Radiacyjnej w Instytucie Badań Jądrowych oraz stanowisko dyrektora naukowego Instytutu Badań Jądrowych.

Objęcie w 1960 r. przez prof. S. Minca kierownictwa Katedry i przejście na emeryturę prof. W. Świątoszawskiego spowodowały zasadnicze zmiany składu zespołu, a także tematyki badań. Zdecydowana większość współpracowników prof. Świątoszawskiego, po zmianie kierownictwa przeszła do jego Zakładu w Instytucie Chemii Fizycznej PAN, a część do Zakładu zorganizowanego i kierowanego przez prof. Kazimierza Zięboraka w Instytucie Chemii Ogólnej na warszawskim Taborze. Z zakresu tematyki prowadzonej przez prof. Świątoszawskiego część pozostała nadal w Katedrze Technologii Chemicznej. Wkrótce potem, w 1962 r. w Katedrze zatrudniony został prof. Włodzimierz Kosiński rekomendowany przez prof. Minca. Doceniał znaczenie młodej chemii kwantowej, w 1965 r. na wydziale została powołana Katedra Chemii Teoretycznej z prof. W. Kosińskim (1928–1996) jako jej kierownikiem. Była to druga w Polsce, po istniejącej na Uniwersytecie Jagiellońskim, katedra chemii teoretycznej.



Fot. 3. Fragment północnego skrzydła gmachu chemii, widok od ul. Wawelskiej – sierpień 2007 r.

W 1964 r., dzięki energicznym zabiegom prof. S. Minca, jego pozycji w różnych państwowych gremiach i zajmowanym stanowiskom (w latach 1962–1968 był wiceministrem Szkolnictwa Wyższego) zostało zbudowane nowe, południowe skrzydło gmachu wydziałowego, obecnie zajmowane przez chemię fizyczną i chemię kwantową. Z inicjatywy młodych pracowników, w Katedrze poszerzono tematykę badawczą o nowe, nie uprawiane dotąd w Polsce kierunki badań spektroskopowych i elektrochemicznych, a także plazmochemicznych, bioelektrochemicznych i radiacyjnych. Sprzyjały temu ówczesne wielkie postępy w rozwoju nauk ścisłych w świecie, w tym także w chemii oraz wzrost liczby pracowników Katedry i uzyskiwanych środków finansowych. Osiągnięcia te byłyby zapewne większe, gdyby nie niechęć Kierownika Katedry do popierania wyjazdów zagranicznych młodych współpracowników.

4. PRACOWNIE NAUKOWE I ZAKŁADY DYDAKTYCZNE CHEMII FIZYCZNEJ W LATACH 1969–1989

Reorganizacja Wydziału Chemii w 1969 r. doprowadziła do likwidacji większości katedr. Z Katedry Chemii Fizycznej utworzono Zakład Dydaktyczny i Pracownię Naukowe. Początkowo było ich dziewięć, a wkrótce – po oddzieleniu Pracowni Chemii Teoretycznej i Pracowni Krystalografii – siedem i ostatecznie pozostało pięć Pracowni Naukowych. Powstała nowa organizacja, złożona z dwóch formalnie niezależnych, przenikających się wzajemnie struktur Zakładów Dydaktycz-

nych i Pracowni Naukowych, tworzących Instytut Podstawowych Problemów Chemii. Instytut ten praktycznie służył jedynie do usankcjonowania pozostawienia Katedry Technologii Chemicznej, która obok Instytutu nadal podlegała bezpośrednio Władzom Wydziału Chemii. Wzajemny związek Zakładu Dydaktycznego z kilkoma zwykle Pracowniami zdefiniowano następująco: „praca dydaktyczna Zakładu realizowana jest przez pracowników następujących Pracowni Naukowych”. W tym przypadku – ‘następujących’ oznaczało utworzonych z Katedry Chemii Fizycznej. Pośrednie ogniwo organizacyjne, jakim był Instytut, zlikwidowano dopiero w 1981 roku.

Te absurdalne zmiany organizacyjne towarzyszyły powstaniu Instytutu, przeprowadzone w 1969 r., wpłynęły na ogół korzystnie na rozwój prowadzonych badań naukowych, natomiast trudno byłoby powtórzyć opinię o ich wpływie na działalność dydaktyczną Wydziału.

Kierownikami Pracowni Naukowych przez wiele lat byli: Stefan Minc, Zbigniew Kêcki, Bogusław Janaszewski, Stanisław Kurowski, Andrzej Szymański, Lidia Werblan, Zbigniew Koczorowski i Jadwiga Jastrzębska.

Kierownikami Zakładu Dydaktycznego Chemii Fizycznej byli kolejno: Bogusław Janaszewski, Zbigniew Koczorowski, Andrzej Szymański, Roman Mierzecki, Lidia Werblan, Joanna Sadlej, Krystyna Jackowska, Teresa Opalińska, Hubert Lange.

Tematyka badań prowadzonych w tamtych latach obejmowała przede wszystkim zagadnienia naukowe z zakresu termodynamiki, elektrochemii (zarówno joniki jak i elektrodyki), spektroskopii molekularnej i plazmochemii.

Tematyka naukowa siedmiu, a następnie pięciu pracowni była częściowo kontynuacją poprzednich badań prowadzonych na Wydziale, ale też rozwijała się i zmieniała zgodnie z aktualnymi kierunkami w nauce oświatowej. Sprzyjały temu stałe, o różnym charakterze, kontakty naukowe z ośrodkami zagranicznymi. Prowadzenie wielu z tych badań wymagało budowy aparatury pomiarowej, często bardzo oryginalnej. Niektóre tematy zniknęły z naszych bezpośrednich badań albo w wyniku odejścia osób, które się nimi zajmowały, albo zmiany zainteresowań wywołanych nowymi informacjami literaturowymi. Wykonane badania przyniosły niewątpliwie wiele cennych, niejednokrotnie bardzo znaczących rezultatów opisanych w wielu publikacjach oryginalnych, przeglądowych oraz patentach.

A oto jak tematycznie zajmowano się w poszczególnych Pracowniach:

Doc. B. Janaszewski (1928–1981) kierował Pracownią Termodynamiki Roztworów Nieelektrolitów. Zajmował się przede wszystkim termodynamiką roztworów ciekłych. Zaprojektował i sam wykonał oryginalny zestaw aparaturowy do pomiarów prężności par ciekłych roztworów, który jest nadal wykorzystywany. Przez wiele pokoleń studentów został zapamiętany jako niestrudzony, dowcipny nauczyciel, „gnębiciel” młodych zadaniami z chemii fizycznej. Na ich wspomnienie niektórym pewnie cierpnie skóra jeszcze dziś o jego pomysłowości, kiedy parametryzował dane do tych zadań, zmuszając studentów do samodzielnego ich rozwijania, krążyły legendy. Doc. B. Janaszewski zmarł przedwcześnie w 1981 r., a funkcję kierownika pracowni pełnił dr S. Warycha.

Kierownikiem Pracowni Zjawisk Transportu w Roztworach by³a doc. dr L. Werblan, która pracowa³a na UW do 1993 r. W pracowni tej przeprowadzano badania przewodnictwa i lepkoœci niewodnych rozpuszczalników oraz ich roztworów elektrolitów, a tak¿e w³aœciwoœci fal ultradźwiękowych w tych uk³adach. W badaniach stosowano ró¿ne rozpuszczalniki jonizuj¹ce. Prowadzone tak¿e by³y badania nad wykorzystywaniem tych uk³adów w ró¿nych ogniwach galwanicznych.

Po przejœciu prof. S. Minca na emeryturê w 1984 r., Pracowni¹ Elektrochemii kierowa³a prof. J. Jastrzêbska (1929–1998). Prowadzone tam by³y przede wszystkim pomiary pojemnoœci elektrycznej, napiêcia miêdzyfazowego w funkcji potencja³u elektrodowego, s³u¿¹ce badaniom struktury i adsorpcji granic fazowych metal-roztwór, a tak¿e badania z dziedziny bioelektrochemii oraz elektrokinetyki. Z Pracowni¹ zwi¹zany by³ prof. Jerzy Sobkowski, który pocz¹tkowo prowadzi³ badania procesów elektrodowych wydzielania wodoru z roztworów w ró¿nych rozpuszczalnikach. Nastêpnie, w koñcu lat 60, rozpoczą³ prace nad rozwiniêciem i zastosowaniem metod radiochemicznych w elektrochemii. Badania te kontynuowa³ po objêciu w 1969 r. kierownictwa Pracowni Radiochemii.

W Pracowni Elektrochemii Zjawisk Miêdzyfazowych, kierowanej przez prof. Z. Koczorowskiego prowadzono badania elektrycznych potencja³ów powierzchniowych ciek³ych rozpuszczalników oraz ró¿nych roztworów wodnych i niewodnych metod¹ ogniw voltaicznych. Wyniki tych badañ wykorzystywano do wyznaczenia ró¿nych podstawowych wielkoœci elektrochemicznych, jak np. rzeczywistych potencja³ów jonów w ró¿nych œrodowiskach. Opracowano równie¿ kilka nowych zastosowañ ogniw voltaicznych, m.in. do badañ sta³ych elektrolitów. Kontynuowano tak¿e badania i próby praktycznych zastosowañ zjawisk elektrokapilarnych oraz kulometrii elektrochemicznej do budowy odpowiednio: przetworników mecha-noelektrycznych oraz przekszta³tników elektrycznych. Rozwiniêto równie¿ badania elektrochemiczne ciek³ych granic fazowych nie mieszaj¹cych siê roztworów elektrolitów. Wyniki tego typu badañ maj¹ zastosowanie m.in. w fizykochemii roztworów koloidalnych, ciek³ej ekstrakcji jonowej, ciek³ej katalizie faz i granic, fizykochemii uk³adów membranowych oraz elektrod jonoselektywnych.

Wprowadzenie spektroskopii molekularnej na Wydzia³ i jej wykorzystywanie do badania struktury roztworów to zas³uga prof. Z. Kêckiego (1926–2003), kierownika Pracowni Oddzia³ywañ Miêdzymolekularnych do emerytury w 1996 r. Pierwszy spektrograf ramanowski ISP-51, produkcji ZSSR, na Wydziale Chemii zosta³ przywieziony z Gdañska. Nastêpnie, w latach 60 Wydzia³ zakupi³ spektrometr dwuprzematowy firmy Hilger dostosowany do badañ widm ramanowskich. Wówczas prof. Z. Kêcki rozpoczą³ szeroko zakrojone badania struktury roztworów elektrolitów w wodzie i w innych rozpuszczalnikach. Badania te by³y zwi¹zane z tematyk¹ Pracowni Elektrochemii prof. S. Minca, ale wprowadza³y mikroskopowe widzenie œwiata rozpuszczalników dziêki wykorzystywaniu metod spektroskopowych. W 1975 r. zakupiono jeden z najnowocześniejszych wówczas spektrometrów ramanowskich, laserowy Cary 82 (wszak by³a to ju¿ od œwieræwieku era laserów!!). Aby nie ogra-

niczaæ siê tylko do spektroskopii oscylacyjnej w podczerwieni i Ramana, dziêki staraniom prof. Z. Kêckiego, zosta³ zakupiony przez Wydzia³ pierwszy spektrometr NMR 60 MHz (firmy Jeol) oraz spektrometr EPR (firmy Radiopan). Te przyrz¹dy pokrywa³y znaczny obszar widma elektromagnetycznego i zapewnia³y doœæ szeroki front badañ molekularnych, co by³o marzeniem Profesora. Do powy¿szego rejestru osi¹gniêæ zaliczyæ nale¿y tak¿e metody obliczeniowe chemii kwantowej, których znaczenie prof. Z. Kêcki docenia³ bardzo. Pierwsze badania wykorzystuj¹ce metody obliczeniowe chemii kwantowej prowadzi³a prof. J. Sadlej dla roztworów elektrolitów w rozpuszczalnikach. W gronie spektroskopistów prof. Z. Kêcki uchodzi³ za autorytet, st¹d na seminariach i sta¿ach naukowych w Pracowni czêsto goœcili doktoranci i habilitanci z innych uczelni i instytucj. A kto chcia³ wykonywaæ samodzielnie pomiary na wydzia³owej aparaturze, musia³ zdaæ u Profesora egzamin z obs³ugi przyrz¹du.

Prof. A. Szymañski rozpocz¹³ nowy kierunek badañ nad wytworzeniem plazmy gazowej i jej wykorzystaniem do badañ reakcji chemicznych, m.in. do syntezy acetyleny i etyleny z plazmy metanowej. By³ do 1993 r. kierownikiem Pracowni Plazmy. Łatwo by³o rozpoznaæ kiedy przeprowadzono doœwiadczenia z wy³adowaniami, bowiem wówczas rozlega³ siê na poziomie parteru ogromny ha³as. Po odejœciu prof. A. Szymañskiego z Wydzia³u kierowanie Pracowni przeji³ dr hab. A. Huczko.

Z Pracowni t¹ wspó³pracowa³ doc. S. Kurowski (1927–2002), prowadzi³ cy badania plazmy metodami spektroskopowymi w ramach Pracowni Diagnostyki Plazmy. Jeœli potrzebne Ci by³y jakiegodane fizyko-chemiczne lub jeœli czegoczenie wiedzia³eœ nie rozumia³eœ – dok¹d szed³eœ? Oczywiście do pokoju nr 433, gdzie doc. S. Kurowski mia³ ogromny zbiór ksi¹¿ek. Mieszka³ blisko Nowego Œwiatu; kupowa³ chyba wszystkie ksi¹¿ki z fizyki i chemii teoretycznej, które kiedykolwiek ukaza³y siê w wydawnictwach rosyjskich i sprzedawane by³y w pobliskiej ksiêgarni rosyjskiej. Wówczas mieliœmy bowiem doœæ ograniczony dostêp do wydawnictw w innych jêzykach. Docenci S. Kurowski i B. Janaszewski byli nie tylko ¿yczliwymi ludŸmi, ale te¿ i nauczycielami akademickimi o gruntownym wykszta³ceniu i wielkiej pasji dyskusowania. Nigdy nie szczêdzili czasu, zwykle kosztem w³asnych badañ, by pomoc kolegom i studentom.

Zarówno w okresie istnienia Katedry, jak i Zak³adu Dydaktycznego Chemii Fizycznej prowadzono liczne wyk³ady kursowe, specjalizacyjne i monograficzne oraz seminaria i œwiczenia z chemii fizycznej, spektroskopii, elektrochemii, historii chemii. Wydane zosta³y wartociowe podrêczniki profesorów Z. Kêckiego (pierwszy podrêcznik spektroskopii molekularnej wydany przez PWN w 1972 r.; oraz 3 wydania nastêpne), R. Mierzeckiego „Oddzia³ywania miêdzymolekularne”, PWN, 1974 r. i „Historyczny rozwój pojêæ chemicznych”, PWN, 1985; wyd. II 1987, rozszerzone wydanie w j. angielskim w 1991 r. Ponadto zosta³y opublikowane nastêpuj¹ce pozycje: „Fizyczne podstawy chemii”, praca zbiorowa, Wyd. Szkolne i Pedagogiczne, 1978; A. Cisak & L. Werblan, „High-energy non-aqueous batteries”, E. Horwood, 1993, wydanie w j. polskim PWN, 1986; J. Sadlej „Pó³empiryczne metody chemii

kwantowej”, PWN, 1977; wydanie w j. angielskim w 1982 r.; oraz „Obliczeniowe metody chemii kwantowej: CNDO, INDO, NDDO, ab initio”, PWN, 1988 r.

Lata 1969–1989 były dla Uczelni niełatwe. Centralny system zarządzania, planowania i finansowania albo motywował do wzmożonej pracy i wysiłku, by osiągnąć rezultaty porównywalne z międzynarodowymi, pomimo nieefektywności całego systemu, nacisków politycznych na władze dziekańskie i poszczególnych pracowników, albo na szczęście w nielicznych przypadkach – kusił oświeckimi kariery niemerytorycznej. Marzec 1968 przetoczył się przez Wydział burzliwie, represje go nie ominęły, parę osób straciło pracę, parę wyjechało za granicę, kilku naszych studentów znalazło się w areszcie, a kilku młodych członków PZPR nawoływało kolegów do zajmowania się nauką, a nie działalnością polityczną. Na pierwszego demokratycznie wybranego dziekana Wydziału czekaliśmy do 1981 r.: został nim prof. A. Hulanicki. W wyniku reorganizacji, która miała miejsce na UW po 1968 r., pojawiła się nowa kategoria docentów bez habilitacji, zwanych popularnie „docentami marcowymi”. Na Wydziale Chemii taką nominację otrzymało pięć osób, w tym trzy na chemii fizycznej. Akurat na naszym Wydziale nie odegrało to aż tak negatywnej roli, jak na innych Wydziałach UW.

Pracownicy chemii fizycznej pełnili w omawianym okresie ważne funkcje akademicko-administracyjne zarówno w skali Wydziału, jak i całego Uniwersytetu: byli dyrektorami, prodziekanami, dziekanami i prorektorami oraz pełnomocnikami Rektora i przewodniczącymi komisji Senatu UW. Prof. Z. Kęcki był dziekanem Wydziału w latach 1972–1975, a prof. Z. Koczorowski prodziekanem w latach 1981–1984. W 1984 r. na stanowisko dziekana został wybrany prof. Z. Koczorowski, jednakże jego kadencja trwała tylko 15 miesięcy, zamiast 3 lat! Pomimo protestów pracowników i studentów Wydziału, podstawowa organizacja partyjna PZPR na Wydziale (POP PZPR) spowodowała odwołanie Dziekana, m.in. pod zarzutem niedostatecznego „moderującego wpływu na postawy pracowników w chwilach napięć politycznych”, w tym również nieobecności „jakiegokolwiek przedstawiciela władz dziekańskich na pochodzie 1-majowym w 1985 r.”. Prof. Z. Koczorowski pełnił następnie w latach 1989–1993 funkcję prorektora UW. Tym razem już bez trudności i nieprzyjemności wypełnił swoją kadencję.

5. CHEMIA FIZYCZNA DZISIAJ

W dobie autonomii Wydziału i ugruntowanej samodzielności finansowej nie tylko Wydziału, ale Pracowni i Zakładów struktura Chemii Fizycznej podlega stale modyfikacji. Pięć Pracowni Naukowych i Zakład Dydaktyczny kontynuuje pracę rozpoczętą przez ich poprzedników. Wszyscy mamy nadzieję, że gospodarności kierowników Pracowni i Zakładu przyczynia się obecnie w erze nano- i bio- do podejmowania ambitniejszych planów badawczych oraz do lepszej organizacji pracowni studenckich.

Pracownia Elektrochemii, kierowana od 1998 r. przez prof. K. Jackowsk¹, rozszerzy³a znacznie tematykę, wprowadzaj¹c dwie nowe ga³êzie badañ. Pierwsza to badania elektrochemiczne i spektroskopowe nanostruktur metalicznych, pó³przewodników, polimerów przewod¹czych, a druga – to badania materia³ów biologicznych metodami elektrochemicznymi, np. adsorpcji aminokwasów na elektrodach metalicznych czy badania dwu-warstw lipidowych (prof. P. Krysiński). Kontynuowane s¹ równie³, rozpoczęte przez doc. B. Janaszewskiego, badania i prognozowanie w³acoci równowag fazowych w wielosk³adnikowych roztworach ciek³ych.

W okresie do 1997 r., tj. do przej³cia prof. Z. Koczorowskiego na emeryturę, w Pracowni Elektrochemii Zjawisk Międzyfazowych wykonywano g³ównie badania potencja³ów i napię³ powierzchniowych roztworów zwi¹zków organicznych w rozpuszczalnikach organicznych. W 1997 r. do Zak³adu Chemii Fizycznej do³czy³ prof. A. Czerwiński i obj¹³ kierownictwo tej Pracowni. Od 2000 r. nosi ona nazw³e **Pracowni Elektrochemicznych •róde³ Energii**. Zgodnie z nazw¹, konstrukcja ogniw i kondensatorów elektrolitycznych, badanie katalizatorów dla ogniw paliwowych, badanie uk³adów bioelektrodowych do konstrukcji bioogniw oraz elektrochemicznych w³aciciwooci o³owiu, technetu i renu s¹ tematami prac tam prowadzonych. Badana jest tak³e sorpcja wodoru przez elektrody wykonane z palladu i stopów platynowców. Autorstwa prof. A. Czerwińskiego s¹ dwie pozycje ksi¹żkowe: „Energia j¹ drowa i promieniotwórczo³”, 1998 oraz „Wspó³czesne Źród³a energii”, 2001.

Plazmochemia przekszta³ci³a się w **Pracownię Fizykochemii Nanomateria³ów**, kierowan¹ przez dr hab. A. Huczko. Badania procesów fizykochemicznych przebiegaj¹czych w środowisku gazów zjonizowanych, synteza plazmowa, spaleniowa i katalityczna nanometrycznych struktur węglowych (m.in. fulereny) oraz synteza nanostruktur ceramicznych (tzw. nanorurki) to g³ówne tematy badawcze w Pracowni. A tak³e diagnostyka spektralna plazmy i jej zastosowanie w in³żynierii ochrony środowiska. Dr hab. Huczko jest autorem cies¹cej się powodziem monografii „Fulereny. Nobel za węglowe pi³eczki”, PWN, 2000 oraz „Nanorurki węglowe”, Bel Studio, 2004.

Badania oddzia³ywañ międzycz¹teczkowych metodami spektroskopii i metodami chemii kwantowej – to has³o bardzo ogólne dotycz¹ce tematyki badawczej **Pracowni Oddzia³ywañ Międzymolekularnych**. Kupiony w 1999 r. nowy przyrz¹d ramanowski – Jobin-Yvon 6400T, pozwoli³na prowadzenie badañ efektu SERS (powierzchniowo wzmocnionego efektu Ramana) i z jego pomoc¹ – adsorpcji ciekawych zwi¹zków na powierzchniach metali. Metodyka ta zosta³a wprowadzona i rozwinięta przez prof. J. Bukowsk¹. To tu zarejestrowano pierwsze widma SERS w Polsce. Kontynuowane s¹ tak³e obliczenia struktury i spektroskopowych w³aciciwooci molek³ i ich klastrów, m.in. klastrów wody metodami *ab initio* prowadzone przez prof. J. Sadlej. M³odzi pracownicy sięgaj¹ coraz o³nielej po tematy zwi¹zane z praktycznymi zagadnieniami, np. magazynowaniem wodoru lub nadprzewodnictwem wysokotemperaturowym (dr hab. W. Grochala), rozwijaj¹c szeroko zakroj¹

współpracę międzynarodową w ramach grantów europejskich. Wydane zostały dwa nowe podręczniki: W. Kołos & J. Sadlej, „Atom i cząsteczka”, WNT, 1998 oraz J. Sadlej, „Spektroskopia molekularna”, WNT, 2002.

W związku ze wzrostem znaczenia badań prowadzonych za pomocą NMR została utworzona **Pracownia Spektroskopii Jądrowego Rezonansu Magnetycznego**, kierowana przez prof. K. Jackowskiego. Pomiary parametrów spektralnych NMR w fazie gazowej izolowanych molekuł, w celu wyznaczenia momentów magnetycznych, stałych ekranowania i sprzężeń spinowo-spinowych, są głównym tematem badawczym w Pracowni.

Zakładem Dydaktycznym kierował dr hab. H. Lange przez dziesięć lat (1995–2005), a obecnie funkcję kierownika pełni dr hab. M. Skompska. Oprócz ćwiczeń laboratoryjnych i rachunkowych z chemii fizycznej i spektroskopii molekularnej, prowadzonych jest w Zakładzie wiele wykładów specjalizacyjnych dla studentów i doktorantów z dziedziny elektrochemii, spektroskopii, właściwości molekularnych, radio-spektroskopii, energii jądrowej i promieniotwórczości oraz metod optymalizacji w chemii. Wielu studentów pozostaje w Pracowniach po zakończeniu pracy magisterskiej i podejmuje studia doktoranckie. Kilku z nich było lub jest stypendystami Fundacji Nauki Polskiej (dr hab. A. Kudelski, dr hab. W. Grochala, dr M. Pecul-Kudelska, mgr M. Bystrzejewski). Kierownikiem Wydziałowego Studium Doktoranckiego był w latach 1993–2006 prof. A. Czerwiński.

Wydział Chemii UW od wielu lat ma opinię wiodącego wydziału chemii w Polsce. Co prawda trudno porównywać różne osiągnięcia naukowe między sobą, ale bez wątpienia Pracownie działające w ramach chemii fizycznej przyczyniają się do tego, że wskaźniki scjentometryczne (t.j. sumaryczny *impact factor* oraz liczby cytowań) i znaczenie niektórych osiągnięć stawiały nasz Wydział na pierwszym miejscu.

uwagi końcowe

W Katedrze, a następnie w Pracowniach Naukowych w okresie ostatniego pięćdziesięciolecia pracowało około 150 osób z wyższym wykształceniem, krócej lub dłużej, na różnych stanowiskach. Niektóre osoby spędziły tu całe swoje dorosłe życie – od studiów lub podjęcia pracy – do odejścia z Wydziału na skutek zmiany miejsca pracy, po przejściu na emeryturę, niektórzy do końca życia. Zaczynała zawiera nazwiska tych wszystkich osób z wyższym wykształceniem, które pracowały w laboratoriach chemii fizycznej. W nawiasach podano okres pracy lub tylko rok odejścia z laboratoriów chemii fizycznej. Pogrubioną czcionką wydrukowane są nazwiska współpracowników prof. W. Gwóźdźskiego. Na tej liście znajduje się wielu nie tylko wybitnych uczonych i dydaktyków, ale przede wszystkim ludzi miłych – o wielkim uroku osobistym, w tym naszych znakomitych nauczycieli, współpracowników i przyjaciół.

Chcielibyśmy, aby nasze wspomnienie było swoistym wyrazem wdzięczności Wydziału dla wszystkich osób, które swymi pracami wniosły lub nadal wnoszą choćby najmniejszy wkład w kształtowanie kolejnych pokoleń magistrantów i doktorantów oraz w rozwój badań naukowych w zakresie chemii fizycznej. Losy tych ludzi, a więc także i nasze zostały na trwałe związane z Wydziałem Chemii UW.



Fot. 4. Główne wejście do gmachu chemii od ul. Pasteura – sierpień 2007 r.

Artykuł niniejszy zawiera przede wszystkim przypomnienia faktograficzne. W opracowaniu korzystaliśmy ze „Składowych osobowych UW” i innych dokumentów (niestety na ogół bardzo skąpych i niepełnych, a często szczątkowych) znajdujących się w archiwach Uniwersytetu i naszego Wydziału. Staraliśmy się ograniczyć nasze wartościowe oceny, gdyż z natury, aby były zbyt subiektywne. Absolwentów oraz byłych i obecnych pracowników prosimy o wybaczenie nieociszczeń, a zwłaszcza za ewentualne pominięcia. Będziemy bardzo wdzięczni za przekazanie nam uzupełnień, poprawek i uwag wszelkiego rodzaju. Postaramy się je wykorzystać w ewentualnej, ulepszonej wersji dziejów naszego Wydziału w przyszłości.

LISTA PRACOWNIKÓW CHEMII FIZYCZNEJ

P.T. pracownicy z wyższym wykształceniem Katedry Chemii Fizycznej, a po 1969 roku Pracowni Naukowych Chemii Fizycznej w latach 1955–2005 (kolejność alfabetyczna, objaśnienia w tekście).

1. Anna Abramowicz Kalińska (1977–1992)
2. Alicja Ba³kowska (1969–1998)
3. Piotr Baranowski (od 1985)
4. **Jerzy Bia³ek (do 1964)**
5. **Helena B³aszowska Zakrzewska (1947–1962)**
6. Jolanta Borucka Bukowska (od 1968)
7. Jacek Bukowski (1964–1969)
8. Krzysztof Bukowski (1970–1985)
9. Mariola Brzostowska (1960–1996)
10. **Witold Brzostowski (do 1959)**
11. Andrzej Czerwiński (od 1997)
12. Ma³gorzata D¹bkowska (1964–2000)
13. Krzysztof Dolecki (1978–1981)
14. Krzysztof Do³owy (1972–1975)
15. Piotr Dryjański (1964–2002)
16. Zbigniew Figaszewski (od 1967)
17. **Joanna Filipiska**
18. Anna Frydrychiewicz (od 2004)
19. **Bogda Gabryœ Malesińska (do 1963)**
20. **Anna Galska Krajewska (1953–1974)**
21. Joanna Go³aszewska Sadlej (od 1966)
22. Marian Góral (1970–2004)
23. **Janina Górzyńska (do 1960)**
24. Micha³ Grdeń (od 1996)
25. Wojciech Grochala (od 1996)
26. **Tadeusz Guenther (do 1959)**
27. Tadeusz Gulik Krzywicki (1960–1970)
28. Eugenia Herzyk (1979–1990)
29. Andrzej Huczko (od 1973)
30. Barbara Mogilnicka Izdebska (1961–1985)
31. Julian Izydorek (1979–1983)
32. Krystyna Jackowska (od 1968)
33. Karol Jackowski (od 1969)
34. Marcin Jamkowski (1993–1995)
35. Bogu³aw Janaszewski (1952–1981)
36. Bogdan Jaroszewski (1974–1989)
37. Jadwiga Jastrzêbska (1959–1998)
38. Krzysztof Jaszczyński (1973–1992)
39. Maria Jurkiewicz Herbich (1964–2007)
40. Krystyna Jurkowska (1970–1985)
41. Barbara K¹ czkowska (1969–1981)
42. Zbigniew Kêcki (1952–1996)
43. Zbigniew Koczorowski (1952–2003)
44. Grażyna Kolasińska (1978–1987)
45. Wac³aw Ko³odziejski (1972–1992)
46. W³odzimierz Ko³os (1962–1965)
47. Bogdan Kostrzewa (1965–1985)
48. **Anna Kostrzyńska Zielenkiewicz (do 1963)**
49. Jan Kotowski (od 1966)
50. Wiktor KoŸmiński (od 1997)
51. Aleksander Krêglewski (do 1963)
52. Pawe³ Krysiński (od 1976)
53. Maria Krzysztofowicz Wójcicka (1951–1969)
54. Elżbieta Kucharska Giziewicz (1970–1976)
55. Andrzej Kudelski (od 1990)
56. Stanis³aw Kurowski (1953–1992)
57. Hubert Lange (od 1968)
58. **Jadwiga Lelakowska (do 1967)**
59. **Jerzy Lesiński (1974–1990)**
60. W³odzimierz Libuœ (1956–1965)
61. Zofia Libuœ (1956–1965)
62. Zygmunt Lisicki (do 1967)
63. **Stanis³aw Malanowski (do 1963)**
64. **W³adys³aw Malesiński (do 1961)**
65. **Halina Majewska (do 1979)**
66. **Andrzej M¹ czyńska (do 1963)**
67. **Zofia M¹ czyńska (do 1963)**
68. Magdalena Mi³kowska (1963–1984)

69. Włodzimirz Makulski (od 1983)
70. Apolonia Malinowska (1952–1978)
71. Maciej Mazur (od 1999)
72. Karol Miśkiewicz (1980–1991)
73. Agnieszka Michota Kamińska (od 2000)
74. Roman Mierzecki (1965–1992)
75. Stefan Minc (1951–1984)
76. Andrzej Misiura (1972–1991)
77. Radosław Młyńczak (1979–1982)
78. Piotr Modrak (1962–1970)
79. Michał Obręcka (1961–1964)
80. Teresa Hermanowicz Opalińska (1969–1997)
81. Ewa Opińska (1978–1985)
82. Paweł Oracz (od 1975)
83. Grażyna Ornatowska Geblewicz (1978–1987)
84. **Andrzej Orszagh (do 1954)**
85. Maria Ostaszewska Rosowska (od 1968)
86. Elżbieta Paśosz (1975–1980)
87. Barbara Paśys (od 1995)
88. Marcin Paśys (od 1995)
89. Magdalena Pecul Kudelska (od 1995)
90. Wincenty Pótczyk (od 1965)
91. Andrzej Podgórski (1969–1980)
92. Róża Pruszkowska Drachal (od 1974)
93. Wadim Rafalski (1952–1965)
94. Andrzej Resztak (1966–1997)
95. Elżbieta Rolińska Przyłuska (1968–1985)
96. **Danuta Rostafińska (do 1958)**
97. Juliusz Siejka (1959–1961)
98. Ludmiła Skubiszak (1972–1979)
99. Andrzej Skup (1961–1964)
100. Renata Sójkowska (1993–2003)
101. Teresa Sójupska (1975–1986)
102. Jerzy Sobkowski (1954–1969)
103. Anna Sokołowska (1964–1996)
104. **Krystyna Sosnkowska-Keheian (do 1963)**
105. Jan Sowadski (1970–1978)
106. **Jan Stecki (do 1959)**
107. **Bernard Stokowski (do 1952)**
108. Lech Stolarczyk (1954–1973)
109. Urszula Stolarczyk (1969–1977)
110. Irena Strupczewska (1977–1980)
111. Zofia Stuglik (1963–1969)
112. **Andrzej Szafranski (do 1963)**
113. Marek Szklarczyk (od 2000)
114. Grzegorz Szymański (1980–1992)
115. Andrzej Szymański (1962–1994)
116. Wojciech Świętosławski (do 1960)
117. **Wojciech Trębczyński (do 1963)**
118. **Daniel Tworek (do 1960)**
119. Anna Ugniewska Muszalska (1958–1986)
120. **Stanisław Warycha (1961–2000)**
121. Iwona Wawer (1970–1995)
122. Lidia Werblan (1955–1993)
123. Jerzy Wierzbicki (1981–1988)
124. Jan Witanowski (1957–1959)
125. **Władysław Wójcicki (do 1963)**
126. **Maria Wójcicka (do 1969)**
127. **Danuta Wyrzykowska Stankiewicz (do 1963)**
128. Irwina Zagórska (1961–1993)
129. Iwona Zawadka Paleska (od 1983)
130. **Andrzej Zawisza (do 1963)**
131. **Wojciech Zielenkiewicz (do 1963)**
132. Magdalena Zielińska Skompska (od 1980)
133. **Kazimierz Ziębora (1948–1963)**

FELIETON NAUKOWY



OKRUCHY. II. GENERAL „ODRA”

Ignacy Z. Siemion

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski,
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*



Ignacy Z. Siemion, urodzony w 1932 r., ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Moskiewskim w 1955 r. Doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej – 1964. Doktor habilitowany nauk chemicznych – 1968. Profesor nadzwyczajny – 1974, profesor zwyczajny – 1981. Był kierownikiem Zakładu Chemii Organicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Własne zainteresowania badawcze: chemia i stereochemia peptydów i białek. Wypromował 23 doktorów chemii, z których trzech się habilitowało. Autor 8 książek, 275 prac oryginalnych i ponad 120 artykułów przeglądowych oraz dotyczących

historii nauki. W latach 1983–1994 Redaktor Naczelny „Wiadomości Chemicznych”. Obecnie opiekun Gabinetu Historii Chemii Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego.

General Armii Krajowej Stanisław Rostworowski był nieźle się zapowiadającym chemikiem rolnym. Wybuch Wojny Światowej sprawił, iż zamienił poletka doświadczalne na szablę uląską, i tak już na całe dalsze życie zostało. Urodził się w Krakowie, w roku 1888. Jego ojciec, Stanisław Jakub (1858–1888), był artystą-malarzem. Zmarł przed urodzeniem się syna. Całe swoje wychowanie zawdzięczał więc syn – pogrobowiec – matce, Teresie z Lubienieckich. Rodzina szczyliła się tytułem hrabiowskim. Nasz bohater używał tego tytułu aż po lata dwudzieste minionego wieku. Stryjem Stanisława był Michał Rostworowski (1864–1940), profesor prawa, w latach 1925–1926 rektor UJ, a od roku 1925 członek Trybunału Sprawiedliwości w Hadze. Profesorem fizyki uniwersytetu w szwajcarskim Fryburgu – był inny wuj Stanisława, Józef Wierusz-Kowalski, późniejszy dyplomata Polski Niepodległej.

Stanisław Rostworowski umiał i lubił pisać. Każdy zakręt swojego życia zaznaczał kolejną książką. Z jego pisarstwem zetknąłem się dość wcześnie. Wśród kombatanckich druków, zbieranych przez mojego ojca, napotkałem niewielką książkę pt. „Szablą i piórem”. Opisał w niej Rostworowski swoje doświadczenia legionowe [1]. Kilka razy zabierałem się do przeczytania tego dziełka, ale nie dawałem rady. Nużył mnie szybko młodopolski styl autora. Nie udawało mi się też wzlatywać na te wyżyny patriotycznej egzaltacji, jakie autor w swoim dziełku osiągał. Tekst, który piszę, jest więc rodzajem zadośćuczynienia za czytelniczy grzech wczesnej młodości.

O ile późniejsze książki Rostworowskiego są dobrze znane, Jego chemiczna twórczość została zapomniana. W licznych spisach publikacji Rostworowskiego nic takiego nie znajdziemy. To naprawdę zdumiewające, jak zapomnieli o niej wszyscy, łącznie z najbliższą rodziną. Pora przypomnieć, że nim został generałem, był Rostworowski pracownikiem naukowym, wyróżnionym podwójnym doktoratem.

Po ukończeniu (w 1896 roku) krakowskiego III Gimnazjum, korzystając z pomocy wuja, Rostworowski wstąpił na wydział rolniczy uniwersytetu we Fryburgu. Postanowił specjalizować się w chemii rolnej. Profesorem chemii organicznej w owym Fryburgu był wtedy nasz rodak, Augustyn Bistrzycki (1862–1939), kierownik I Zakładu Chemicznego Uniwersytetu. Pod jego okiem zdobywali tytuły doktorskie liczni Polacy. Bistrzycki pracował głównie w dziedzinie związków heterocyklicznych. Wtedy jednak, kiedy w jego zakładzie pojawił się Rostworowski, zajmował się już efektami sterycznymi w reakcjach organicznych. Interesował się między innymi reakcją rozkładu kwasów karboksylowych pod wpływem stężonego kwasu siarkowego, przebiegającą z wydzielaniem tlenu węgla. Problem ten miał długą już historię. Rozpoczął się od badań Polaka pracującego w Paryżu, Filipa Neryusza Waltera (1810–1847). W roku 1843 opublikował on doniesienie o działaniu kwasu siarkowego na kwas kamforowy. Wprowadzając porcjami kwas kamforowy do stężonego kwasu siarkowego zaobserwował on wydzielenie tlenu węgla, połączone z utworzeniem kwasu sulfokamforowego. „Działanie kwasu siarkowego – konkludował – na kwas kamforowy polega na tym, że część tlenu kwasu siarkowego łączy się z węglem kwasu kamforowego i wypiera tlenek węgla, przy czym na miejsce dwóch równoważników węgla wstępuje jeden równoważnik kwasu siarkowego,

tworząc nowy kwas podobnego rodzaju. Reakcja, której istota sprowadza się do zastąpienia węgla, nie była dotychczas obserwowana w chemii organicznej” [2]. Odkrycie Waltera wywołało ostrą krytykę. Tacy wybitni chemicy jak J. Liebig i F. Wöhler toczyli wówczas spór z francuskim chemikiem J.B. Dumas o teorię metalepsji. Rozciąganie teorii metalepsji na podstawienie węgla wydało im się skrajnym dziwactwem. Wcześniej już w „Liebig's Annalen” ukazał się list S.C.H. Windlera (Schwindler) wyśmiewający ideę metalepsji [3]. W dodatku spostrzeżenia Waltera nie znajdowały potwierdzeń w innych badaniach. Obserwację tę potwierdzili dopiero w 1906 roku Bistrzycki i Siemiradzki [4]. Badacze ci stwierdzili przy tym, że podobnie jak kwas kamforowy zachowują się wszystkie karboksylowe kwasy trzeciorzędowe. Wynik ten uwidaczniał rolę czynnika sterycznego w rozważanej reakcji. W laboratorium Bistrzyckiego reakcję rozszerzono na chlorki kwasowe [5]. Reakcja biegła oporniej niż z kwasami. W przypadku np. chlorku kwasu trifenylooctowego wymagała ogrzewania do 170–180°C. Ten temat badawczy kontynuował Rostworowski. Uzyskane wyniki przedstawił w dysertacji doktorskiej, obronionej w 1911 roku [6], a także w polskim czasopiśmie chemicznym, „Chemiku polskim” [7]. Rostworowski stwierdził, że chlorki kwasów trifenylooctowego i difenylooctowego różnią się znacznie podatnością na reakcję odszczepienia tlenu węgla. Stwierdził też, że chlorek kwasu *p*-metoksytrifenylooctowego jest bardzo oporny na hydrolizę, a *p*-fukson bardzo podatny na hydratację. W swojej zaś publikacji ogłoszonej w „Chemiku polskim” przedstawił, obok wyników własnych, inne przypadki sterycznych efektów w chemii organicznej, przejawiające się w reakcjach estryfikacji, reakcjach alkilowania amin aromatycznych, hydrolizy estrów i nitryli, reakcjach chinonów z hydroksyloaminą i kondensacji aldehydów ze związkami aromatycznymi. Był to więc dość szeroki przegląd wyników uzyskanych w tej zupełnie nowej dziedzinie badań. Rostworowski zdawał sobie przy tym sprawę z tego, że obok wpływów sterycznych efekty elektronowe podstawników (jak pisze – „charakter chemiczny grup”) wpływają na przebieg reakcji. Rozdzielenie tych efektów nie wchodziło jednak jeszcze wtedy w rachubę.

Pobyt we Fryburgu przyniósł jeszcze jedną publikację Rostworowskiego, napisaną dla „Chemika polskiego”. Artykuł ten nosi tytuł „Problemat azotowy” [8]. Rostworowski nawiązał w nim do przewidywań wypowiedzianych nieco wcześniej (1898) przez uczonego angielskiego Williama Crooksa [9]. Głosił on, że w roku 1931 musi nastąpić klęska głodu. Jej przyczyny upatrywał ten wpływowy uczonego w wyczerpaniu zasobów saletry chilijskiej i w niedostatku azotu w glebie, co miało spowodować brak wyżywienia dla ciągle rosnącej populacji ludzkiej. Już jednak w roku 1910 mógł Rostworowski stwierdzić, że prognozy te były przesadzone, bo ujawniły się dwie nowe drogi zapobieżenia niedostatkowi azotu. Pierwszą był rozwój upraw roślin współżyjących z bakteriami wiążącymi azot atmosferyczny. Drugą – chemiczna synteza nawozów azotowych. Rostworowski omówił tu syntezę azotniaku według metody Franka i Caro oraz kwasu azotowego przez łączenie azotu z tlenem w łuku elektrycznym. Rzecz jasna, nie mógł tutaj pominąć osiągnięć fry-

burskich Wierusza Kowalskiego, Wrotnowskiego i Mościckiego, których był nieomal naocznym świadkiem.

Po ukończeniu studiów fryburskich Rostworowski zatrudnił się (w kwietniu 1911 roku) w Katedrze Chemii Organicznej uniwersytetu w Getyndze, kierowanej przez profesora Suthorsa. Prowadził tam badania w zakresie chemii rolnej. Ich wynikiem były dwie dalsze publikacje Rostworowskiego. W pierwszej przedstawił wyniki badań nas adsorpcją kwasu fosforowego na zeolitach. Wykazał, że permutyty wysycone chlorkiem potasu nie wiążą kwasu fosforowego [10]. W kolejnej swojej pracy [11] scharakteryzował wpływ jednostronnego wieloletniego nawożenia (poletka doświadczalne nawożono przez szereg lat jednostronnie potasem) na chemiczny stan gleby, na której hodowano ziemniaki. W pracy tej wykorzystał własne chemiczne analizy gleby.

Swój wybrany zawód – chemię rolną – traktował Rostworowski bardzo poważnie. „Być może – pisał w późniejszych latach w liście do żony [12] – że ten uczony specjalista, który pracuje nad żywnością, czyli rolnik-teoretyk, będzie długo jeszcze mieć wyższą pozycję społeczną od uczonego chemika-farbiarza. Jest to jeszcze jeden argument przemawiający za tym, aby szlachcic szedł na uczonego inżyniera rolnika, a nie na uczonego filologa czy politechnika”.

Pobyt w Getyndze wykorzystał Rostworowski do zapoznania się z tamtejszą gospodarką rolną. „W czasie moich studiów w Getyndze – wspominał później – [13] zwiedziłem około 20 majątków hanowerskich – żaden z nich nie przekraczał 400 do 800 morgów. Prawie w każdym z nich stała fabryka konserw warzywnych lub prowadzona była hodowla selekcyjnego zboża. Dochody mieli tam większe niż Radziwiłłowie z 200 tysięcy dziesięcin na Polesiu”.

W roku 1913 uzyskał Rostworowski na Uniwersytecie Jagiellońskim stopień naukowy doktora chemii rolnej. Jak się wydaje, materiału do doktoratu dostarczyły mu wyniki uzyskane w Getyndze. W tym samym czasie objął Rostworowski obowiązki asystenta w Zakładzie Rolno-Doświadczalnym Wydziału Rolnego UJ w Mydlnikach. Zajęcia, jakim się tam oddawał, opisał w wydanej w 1914 roku broszurze [14]. Kierownikiem tego zakładu był profesor chemii rolnej Kazimierz Rogoyński (1870–1940). Gospodarstwo zakładu liczyło 164 hektarów, z których 16 podzielono na 864 poletek doświadczalnych. Prowadzono na nich prace nad „sztucznym krzyżowaniem pszenic w celu sprawdzenia praw Mendla” oraz „próby, zmierzające do wywołania De Vries’owskich mutantów u pszenicy ozimej”. Program działań Rostworowskiego w Mydlnikach był więc odważny i szeroki. Pracując tam, rozwinął młody uczony bardzo aktywną działalność publikacyjną w prasie naukowo-rolniczej.

Wybuch Wojny Światowej całkowicie jednak odmienił życiowe losy przyszłego generała. Na początku września 1914 roku zgłosił się na ochotnika do tworzącej się formacji ułańskiej II Brygady Legionów Polskich. Jako szeregowy ułan poszedł na front, rezygnując, jak się okazało na zawsze, z kariery naukowej. Losy Rostworowskiego – żołnierza – wielokrotnie już opisywano. Uczestnicząc w ciągłych bojach

II Brygady dosłużył się stopnia oficerskiego. W połowie lutego 1916 roku został wycofany z linii. Pracował w Departamencie Wojskowym NKN-u a potem w Dowództwie Uzupelnień Polskiego Korpusu Posiłkowego. Tam zetknął się i zaprzyjaźnił z późniejszym generałem Władysławem Sikorskim. Ta przyjaźń odegrała ważną rolę w dalszym życiu Rostworowskiego.

W październiku 1917 roku powstała namiastka samodzielnego polskiego rządu w postaci Rady Regencyjnej. Rostworowski został mianowany adiutantem Z. Lubomirskiego, jednego z Regentów. Był już wtedy (od 18 czerwca 1918 roku) rotmistrzem. W czasie służbowej podróży w Poznańskim poznał przyszłą żonę, Zofię Mycielską, i niezadługo z nią się ożenił. W ten sposób ten urodzony Galicjanin spowinowacił się z ziemiaństwem wielkopolskim.

Tymczasem wybuchła już na dobre Polska Niepodległa, a na jej granicach rozpały się ognie konfliktów. Wiosną 1919 roku Rostworowski ruszył na front. Został kwatermistrzem Frontu Litewsko-Białoruskiego, dowodzonym przez generała Szepetyckiego. Później był szefem oddziału operacyjnego 5 i 3 Armii, gdzie znów blisko współdziałał z gen. Sikorskim. Swoje doświadczenia sztabowe zawarł w obszernym opracowaniu pt. „Organizacja kwatermistrzostwa frontu litewsko-białoruskiego” [15]. Koniec wojny z Rosją Lenina nie oznaczał dla niego pożegnania z bronią. W marcu 1921 został skierowany na Śląsk, do prac przygotowujących III Powstanie Śląskie. Kiedy 3 maja powstanie wybuchło, został szefem jego sztabu, a w pewnym momencie, po dymisji płka Mielżyńskiego, nawet jego wodzem naczelnym.

W latach 1922–1923 Rostworowski odbył systematyczne studia w Wyższej Szkole Wojennej. Wtedy też ogłosił na łamach „Polski Zbrojnej” studium pt. „Chemia w Wojnie Światowej” [16]. Było to ostatnie w życiorysie naszego bohatera nawiązanie do pierwszego zawodu i choćby dlatego warto szerzej je potraktować.

Zdaniem Rostworowskiego „wojna światowa była zmaganiem się chemika niemieckiego z chemikiem koalicyjnym, przede wszystkim z francuskim”. Początkowo przewagę w tych zmaganiach mieli Niemcy. W chwili wybuchu wojny mieli 30 tys. chemików, podczas gdy Francuzi – 2,5 tys., przy czym aż 1400 z nich ruszyło na front. Bardzo prędko po obu stronach zmagania wystąpił ostry kryzys materiałowy. Kryzys ten udało się zażegnać dopiero zimą, dzięki rozwinięciu na dużą skalę produkcji chemicznej. Rostworowski omawia więc kolejno zmiany, jakie zaszły podczas wojny w produkcji metali i ich stopów, produkcji materiałów wybuchowych oraz produkcji gazów bojowych. Jako problem naczelnny widzi produkcję kwasu azotowego przez chemiczne wiązanie azotu z powietrza. „Już pierwsze – pisze – miesiące wojny wykazały, że ilość zapotrzebowana przez same armie azotu przekracza pięciokrotnie ogólną ilość zużywanego azotu w czasie pokoju”. Potrzeby wojny spowodowały, że niepokojący „problem azotowy”, nierozwiązany od 25 lat, został doraźnie rozwiązany w ciągu lat pięciu. Rozwinięto produkcyjne systemy Birkelanda, Franka i Caro, Habera, Guirchenka i Urbaina. Gwałtownie wzrosła produkcja kwasu siarkowego, etanolu, glicerolu, kamfory. Powstały nowe materiały wybuchowe: bawelna strzelnicza, kordyd, „amon pulver” (saletra amonowa z 14% węgla), tolit, melinit, krezolit i ksyolit.

Oczywiście, poczesne miejsce w opracowaniu Rostworowskiego zajęły gazy bojowe. Ponieważ konwencja haska z roku 1899 zakazywała stosowania artyleryjskich pocisków gazowych, Niemcy zastosowali (po raz pierwszy pod Langemark, 22 kwietnia 1915 roku) falę gazowego chloru. Takie cyniczne obejście konwencji spowodowało złamanie zakazu przez Francuzów. Później już nie zwracano sobie nim głowy. Po stronie koalicji powołano specjalną komisję „studiów chemicznych wojny”, z generałem Curmerem na czele. Komisję tę przekształcono następnie w Departament Materiałów Chemicznych. Pociski napełnione gazami trującymi oznakowano po stronie niemieckiej barwnymi krzyżami. Kolor niebieski oznaczał chlorek difenylarsenu, („Blaukreuz”), żółty – iperyt, („Gelbkreuz”), itd.

W swoim artykule omówił też Rostworowski rozwój produkcji takich środków wojennych, jak wodór i hel (do napełniania balonów obserwacyjnych), impregnowanych płacht maskujących, środków zadymiających, konserwantów, syntetycznego kauczuku itp. W sumie był to obszerny przegląd tych wynalazków, jakie wybuch wojny i jej skala wywołały w obrębie przemysłu chemicznego. Był to jednak ostatni już zwrot Rostworowskiego w stronę porzuconej dziedziny wiedzy.

Rok 1925 zastał Rostworowskiego na stanowisku szefa sztabu 14 dywizji piechoty w Poznaniu. Podczas Zamachu Majowego wojska poznańskie opowiedziały się po stronie rządowej. Mimo to Rostworowskiego nie zwolniono z wojska. Został przeniesiony do Hrubieszowa, na stanowisko zastępcy dowódcy 2 Pułku Strzelców Konnych. Potem był kolejno dowódcą 27 Pułku Ułanów w Nieświeżu i 22 Pułku Ułanów w Brodach. Swoje doświadczenia dowódcze zawarł w publikacji pt. „Technika dowodzenia pułkiem” (Warszawa 1931). W roku 1935 został przeniesiony w stopniu pułkownika do rezerwy. Pozostał jednak nadal bardzo czynny jako działacz społeczny w organizacjach ziemiaństwa poznańskiego. Do spółki z rotmistrzem Stablewskim wydał dwie książki dotyczące roli rolnictwa w przygotowaniu kraju do wojny. Książki te zostały oparte na analizie doświadczeń Wojny Światowej i obszernych danych statystycznych. „Losy wojny – konkludowali autorzy – rozegrały się na terenie aprowizacyjnym”. Cechą charakterystyczną wojny – twierdzili – jest równoczesny spadek wydajności rolnictwa i wzrost zapotrzebowania na produkty rolne. Dlatego konieczne jest zachowanie większej własności rolnej, bo tylko ona może sprostać potrzebom. Tylko bowiem ona może dysponować nadwyżkami produkcyjnymi, tak w produkcji zbóż, jak wełny na mundury, spirytusu gorzelnianego, hodowli koni (armia była przecież w jakiejś części ułańska) i drewna (do produkcji bawełny strzelniczej). W tych skądinąd przekonywujących tezach łatwo możemy dostrzec obronę interesów ziemiaństwa poznańskiego, ale jest to tylko uboczny wątek tych rozważań.

Wrzesień 1939 roku oznaczał dla Rostworowskiego powrót do służby czynnej. Najpierw dowodził obroną przeciwlotniczą Kalisza, potem – podczas obrony Warszawy – był w sztabie obrony przedmościa praskiego. Do niewoli nie poszedł. Przez Łotwę i Szwecję przedostał się do Francji. Czekając na przydział, napisał książkę – wspomnienia z kampanii wrześniowej. Pracę tą traktował jako głos przeciwko ogniom

krytyki Polski i Polaków, jakie rozpały się na Zachodzie, a także w szeregach wychodźców, po przegranej Kampanii Wrześniowej [18].

Po kilku miesiącach objął Rostworowski funkcję szefa bazy łączności z krajem, ulokowanej w Rumunii. Nosila ona kryptonim „Bolek”. Przykryciem dla tej roli Rostworowskiego był urząd wicekonsula polskiego w Czerniowcach. Formalnie wyprowadziło to naszego pułkownika z wojska, ale najwyraźniej generał Sikorski chciał, by nad łącznością z krajem czuwała zaufana osoba. Kiedy okoliczności wojny uniemożliwiły dalszą pracę w Rumunii, objął Rostworowski analogiczne stanowisko na Węgrzech. Tamejsza baza łączności miała kryptonim „Romek”. Ale wiosną 1942 roku praca i tam stała się niemożliwa. W maju 1942 pułkownik zameldował się w Komendzie Głównej AK w Warszawie. Został inspektorem kierunkowym Komendy Głównej na obszar południowo-zachodni, a potem nawet szefem grupy inspektorów. Poglądy społeczno-polityczne, a także zapewne i koneksje rodzinne, sytuowały go po prawej stronie podziemnej sceny politycznej. Pewnie to właśnie zaciążyło na mianowaniu go pełnomocnikiem Komendy do spraw wcielania do AK Narodowej Organizacji Wojskowej. W kwietniu 1944 został mianowany generałem brygady. Używał wtedy pseudonimu „Odra”.

U schyłku okupacji dowodził oddziałami AK na południu kraju, na obszarze od Cieszyna po Przemyśl. Niektórzy twierdzą, że to właśnie on zapobiegł wybuchowi powstania na tamtym terenie; wszak trwało przecież Powstanie Warszawskie. Na początku sierpnia 1944 został aresztowany w Krakowie, a 11 sierpnia zamęczony w śledztwie. Jego ostatnie chwile osnuły różne legendy. Według jednej, uderzył w twarz przesłuchującego go gestapowca i został przez niego zastrzelony. Świadek przesłuchania, dr Stefan Dembiński, twierdził, że chciał eksplodować leżący na stole granat, co spowodowało taką właśnie reakcję Niemców. Według żony Zofii został zastrzelony za odmowę współpracy z Niemcami. Tak dokonał się los naszego chemika – ułana.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] S. Rostworowski, *Szablą i piórem*, Kraków 1916.
- [2] Cytat ten w nieco zmienionej postaci zaczerpnąłem z publikacji: J. Zawidzki, *Filip Neryusz Walter (1810–1847), pierwszy polski organik*. Kosmos, **38**, 897 (1913).
- [3] S.C.H. Windler, *Ueber der Substitutionsgesetz und der Theorie der Typen*, Ann., **33**, 308–310 (1840).
- [4] A. Bistrzycki, B. Siemiradzki, *Ueber Kohlenoxydabspaltungen im allgemeinen*, Ber., **39**, 51–66 (1906).
- [5] A. Bistrzycki, A. Ludwig, *Ueber die Abspaltung von Kohlenoxyd bei Erhitzen von Acylchloriden*, Ber., **41**, 686–692 (1908).
- [6] S. Rostworowski, *Inauguraldissertation*, Freiburg 1911.
- [7] S. Rostworowski, *Wpływ przestrzennej budowy związków organicznych na przebieg reakcji*, Chemik polski, **12**, 542–545; 557–569 (1912).
- [8] S. Rostworowski, *Problemat azotowy*, Chemik polski, **10**, 532–536; 556–560 (1910).

- [9] W. Crooks, *The wheat problem*, London 1899.
- [10] S. Rostworowski, G. Wiegner, *Die Absorption der Phosphorsaure durch Zeolithe (Permutite)*. Journal für Landw., **60**, 223–235 (1912); Ch.Zbl., 1912 II, 1306–1307.
- [11] S. Rostworowski, *Studien über die Wirkung langjähriger einseitiger Düngung auf Pflanzen und Boden*, Journal für Landw., **60**, 371–392 (1912); Ch.Zbl., 1913 II, 736–737.
- [12] S. Rostworowski, *Listy z wojny polsko-bolszewickiej, 1919–1920*. Warszawa 1995, s. 109.
- [13] S. Rostworowski, Jak wyżej, s. 199.
- [14] S. Rostworowski, *Mydlnik, opis gospodarstwa doświadczalnego Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie*, Warszawa 1914.
- [15] S. Rostworowski, *Organizacja kwatermistrzostwa frontu litewsko-białoruskiego*, Wojsk. Przegląd Hist., XL, 180–204 (1995).
- [16] S. Rostworowski, *Chemia i Wojna Światowa, Polska Zbrojna, 1922*, N-ry 199–209 (cykl 11 artykułów).
- [17] S. Rostworowski i S. Stablewski, *Rolnictwo i wojna*, Warszawa 1937; *Strategia rolnicza. Studia nad przygotowaniem rolnictwa do wojny*, Warszawa 1939.
- [18] S. Rostworowski, *Luna nad Warszawą*, Bukareszt 1940; wyd.2, London 1941.

Praca wpłynęła do Redakcji 27 sierpnia 2007

KRONIKA



SPRAWOZDANIE KOMITETU GŁÓWNEGO OLIMPIADY CHEMICZNEJ Z LIII OLIMPIADY CHEMICZNEJ ROK SZKOLNY 2006/07

W roku szkolnym 2006/07 odbyła się LIII Olimpiada Chemiczna. W dniu 1 września 2006 r. prof. dr hab. Edward Bald złożył rezygnację (z powodu przejścia na emeryturę) i na stanowisku Przewodniczącego Komitetu Okręgowego w Łodzi zastąpił Go dotychczasowy v-ce przewodniczący prof. dr hab. Stanisław Romanowski. Jednocześnie do Komitetu Okręgowego w Łodzi dołączyła dr Renata Stanecka.

Zawody, podobnie jak w latach poprzednich, rozpoczęły się etapem wstępnym, w trakcie którego uczniowie indywidualnie, w dowolnym miejscu i czasie rozwiązyli zadania z folderu (korzystając z potrzebnych im materiałów). Na podstawie rozwiązanych zadań nauczyciele do etapu pierwszego zakwalifikowali 1035 uczniów, czyli o 85 mniej niż w roku ubiegłym, ale o 210 więcej niż w roku szkolnym 2002/2003.

Etap I odbył się 18.11.2006 r. w kilkunastu większych miastach Polski pod nadzorem komisji powołanych przez Komitety Okręgowe. Zawodnicy rozwiązyli 5 zadań teoretycznych. Na podstawie uzyskanych wyników Komitety Okręgowe zakwalifikowały do następnego etapu 380 zawodników, którzy uzyskali co najmniej 50 pkt. (maksymalnie można było zdobyć 100 pkt.).

Etap II odbył się 26 i 27 stycznia 2007 r. w 13 punktach, będących siedzibami Komitetów Okręgowych, uczniowie mieli do rozwiązania 5 zadań teoretycznych (60 pkt.) oraz jedno zadanie laboratoryjne (30 pkt.). Wzięło w nich udział 378 zawodników, do finału (III etapu) Komitet Główny zakwalifikował 95 uczniów (Tab. 1).

Tabela 1. Uczestnictwo w LIII Olimpiadzie Chemicznej w poszczególnych okręgach

Okręg	Liczba szkół w etapie:			Liczba uczniów w etapie:			Liczba uczniów	
	I etap	II etap	III etap	I etap	II etap	III etap	Wyróżnionych	Laureatów
Białostocki	14	6	2	31	9	3	–	–
Gdański	20	15	3	70	37	7	1	1
Katowicki	27	13	3	84	23	2	–	2
Kielecki	14	9	4	55	14	4	–	–
Krakowski	25	16	6	138	38	9	–	5
Lubelski	19	4	2	27	6	2	–	1
Łódzki	20	7	8	113	45	17	1	6
Poznański	19	10	4	72	22	6	1	1
Rzeszowski	22	10	5	86	37	7	–	2
Szczeciński	13	6	3	81	33	9	1	4
Toruński	18	7	2	89	23	1	–	1
Warszawski	27	15	5	91	50	18	3	5
Wrocławski	38	17	5	98	41	7	2	2
Razem	276	135	52	1035	378	95	9	30

23 marca b.r. w trzech pracowniach Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej odbyły się finałowe zawody laboratoryjne. Zawodnicy mieli do rozwiązania dwa zadania – jedno jakościowe, polegające na oznaczeniu kationów cynku, miedzi, niklu i srebra o stężeniu 2×10^{-4} mola/dm³ (gdzie musieli się wykazać umiejętnością ekstrakcji), oraz drugie ilościowe: oznaczenie składu stopu. Podczas oznaczenia musieli nie tylko miareczkować, ale również zinterpretować widmo. Następnego dnia, w sobotę, w salach Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego odbyły się zawody teoretyczne. Zawodnicy mieli do rozwiązania 5 zadań teoretycznych. Treść wszystkich zadań wraz z modelowymi rozwiązaniami zamieszczona jest na stronie Olimpiady w Internecie. Po dwukrotnym sprawdzeniu każdego zadania Komitet Główny wyłonił 30 laureatów i 9 wyróżnionych oraz 4 reprezentantów Polski na Olimpiadę Międzynarodową.

Zadania finałowe LIII Olimpiady Chemicznej nie były łatwe. Zwycięzca – Krzysztof Kosiński uzyskał 80 pkt. (na 90 możliwych). Laureatem można było zostać dopiero po uzyskaniu 44 pkt. a wyróżnionym – 40 pkt.

Na XXX IX Olimpiadzie Międzynarodowej w Moskwie Polskę będą reprezentowali: Krzysztof Kosiński, Wojciech Magoń, Przemysław Trędak i Dawid Lichosyt.

Tabela 2. Lista laureatów i wyróżnionych LIII Olimpiady Chemicznej

Lista laureatów LIII Olimpiady Chemicznej					
Miejsce	Imię i nazwisko	Klasa	Miejscowość	Szkoła	Nauczyciel/Opiekun naukowy ucznia
1	Krzysztof Kosiński	3	Warszawa	LXIV LO im. St. I. Witkiewicza	dr Piotr Krajewski
2	Wojciech Magoń	3	Rzeszów	IV LO im. M.Kopernika	mgr Maria Mazur-Piasek
3	Przemysław Trędak	3	Łódź	I LO im. M.Kopernika	dr Justyna Staluszka mgr Stanisława Hejwowska
4	Wojciech Kaluża	3	Sosnowiec	ZSO nr 15 IV LO im. S.Staszica	mgr Bożena Drobek mgr Adam Lasek
5	Dawid Lichosyt	3	Olkusz	I LO im. Króla Kazimierza Wielkiego	mgr Janina Lasota
6	Jarosław Szcześniewski	3	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk
7	Tomasz Biczal	2	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk mgr Joanna Bąk mgr Maria Biczal
8	Stanisław Grzeszczak	3	Gdynia	III LO im. Marynarki Wojennej RP	mgr Justyna Raulin
9	Marcin Nowak	3	Łódź	I LO im. M.Kopernika	dr Justyna Staluszka mgr Stanisława Hejwowska
10	Roman Pluta	3	Kraków	V LO im. A.Witkowskiego	dr Anna Reizer dr Wojciech Przybylski
11	Hanna Hibner	3	Radom	ZSO nr 6 im. J.Kochanowskiego	dr Stanisław Banaszkiewicz mgr Ewa Serafin
12	Oskar Sala	2	Oświęcim	LO MS w PZ nr 2 SO MSiT	mgr Zofia Klys
13	Lukasz Skórka	3	Tarnów	III LO im. A. Mickiewicza	mgr Teresa Jarosz
14	Jakub Seweryn	2	Łódź	XXXII LO im. H. Poświatowskiej	mgr Jan Antoniak mgr Justyna Mikula-Pacholczyk mgr Emilia Obijalska
15	Marta Olszówka	2	Katowice	I LO im. Mikołaja Kopernika	mgr Zofia Lenart-Pawłowska mgr Anna Pinkawa

Tabela 2. Ciąg dalszy

Miejsce	Imię i nazwisko	Klasa	Miejscowość	Szkoła	Nauczyciel/Opiekun naukowy ucznia
16	Krzysztof Górski	3	Nowy Targ	I LO im. S. Goszczyńskiego	mgr Bożena Szlembarska
17	Konrad Wenz	2	Szczecin	II LO im. Mieszka I	mgr Teresa Kologrecka-Bajek
18	Adam Grzelak	3	Warszawa	I Społ. LO im. J.S.D.Sinhji	mgr Monika Karłowicz
19	Igor Daniszewski	3	Zielona Góra	I LO im. E. Dembowskiego	mgr Edmund Kremer
20	Michał Leszczyński	3	Zamość	III LO im. C.K. Norwida	mgr Włodzimierz Kuśmierczuk mgr Andrzej Zastapilo
21	Maciej Idzik	3	Szczecin	II LO im. Mieszka I	mgr Teresa Kologrecka-Bajek
22	Rafał Bombolewski	3	Szczecin	II LO im. Mieszka I	mgr Teresa Kologrecka-Bajek
23	Bartosz Błasiak	3	Oleśnica	LO im. J. Słowackiego	mgr Alicja Gigoło-Rekść
24	Malwina Strenkowska	3	Szczecin	II LO im. Mieszka I	mgr Teresa Kologrecka-Bajek
25	Maciej Lisik	1	Wrocław	III LO im. A. Mickiewicza	mgr Teresa Pikuta-Byrka
26	Sławomir Wójcik	3	Przemysł	II LO im. prof. K. Morawskiego	mgr Marian Sztaba
27	Karolina Grzegorezyk	2	Łódź	I LO im. M. Kopernika	dr Justyna Staluszka mgr Stanisława Hejwowska
28	Jakub Mróz	2	Radom	ZSO nr 6 im. J. Kochanowskiego	dr Stanisław Banaszekiewicz mgr Ewa Serafin
29	Lukasz Banach	3	Bydgoszcz	VI LO im. J.J. Śniadeckich	mgr Alojzy Markwitan
30	Cezary Bartoszek	2	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk dr Piotr Goś prof. Fedoryński

Tabela 2. Ciąg dalszy

Lista wyróżnionych LIII Olimpiady Chemicznej					
Miejsce	Imię i nazwisko	Klasa	Miejscowość	Szkoła	Nauczyciel/Opiekun naukowy ucznia
31	Grzegorz Gąbka	3	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk
32	Kacper Pilarczyk	3	Żary	Spoleczne LO	mgr Beata Buzińska Michał Tomza
33	Klara Malinowska	3	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk mgr Joanna Bąk
34	Anna Kelm	3	Kędzierzyn-Koźle	II LO im. M. Kopernika	mgr Barbara Podgórska
35	Tomasz Olbrycht	3	Wrocław	XIV LO im. Polonii Belgijskiej	dr Ludmiła Szterenber
36	Katarzyna Włodarczyk	3	Łódź	I LO im. M. Kopernika	dr Justyna Staluszka mgr Stanisława Hejwowska
37	Wiktór Sączuk	3	Warszawa	V LO im. Ks. J. Poniatowskiego	mgr Krzysztof Kuśmierczyk
38	Karol Pietkun	3	Kętrzyn	ZSO im. Wojciecha Kętrzyńskiego	mgr Teresa Kologrecka-Bajek
39	Wojciech Winnik	3	Szczecin	II LO im. Mieszka I	mgr Jan Krysztopik

Laureaci wyróżnieni i ich opiekunowie zostali zaproszeni na zakończenie Olimpiady w sobotę 12 maja do Auli Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (Tab. 2).

W tym uroczystym dniu odwiedzili nas goście, którzy wspierali Komitet Główny w pracy i finansowo, w nagradzaniu laureatów, byli nimi prof. dr hab. Janusz Jurczak, Przewodniczący III Wydziału PAN, prof. dr hab. Janusz Lipkowski, który reprezentował przewodniczącego Komitetu Chemii PAN – prof. dr hab. Bogdana Marcińca, prof. dr hab. Marek Chmielewski dyrektor Instytutu Chemii Organicznej PAN, prof. dr hab. Stanisław Filipek, który reprezentował dyrektora Instytutu Chemii Fizycznej PAN – prof. dr hab. Aleksandra Jabłońskiego, prof. dr hab. Gabriel Rokicki, który reprezentował prof. dr hab. Władysława Wieczorka, dziekana Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej, dr hab. Rafał Siciński i dr Jadwiga Skupińska, którzy reprezentowali prof. dr hab. Grzegorza Chałasińskiego dziekana Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, prof. dr hab. Marek Krygowski laureat pierwszych dwóch Olimpiad Chemicznych oraz były prezes PTCH, dr Danuta Nakonieczna, przewodnicząca Stowarzyszenia Nauczycieli Olimpijskich, mgr Małgorzata Żuber-Zielicz, przewodnicząca Stowarzyszenia na Rzecz Uzdolnionych, dr Anna Szemberg dyrektor Wydawniczy Publikacji Akademickich i Naukowych PWN i mgr Sebastian Górnicki reprezentujący Prezesa ADAMEDU.

Prof. dr hab. Jerzy Szydłowski wręczył laureatom, wyróżnionym oraz ich nauczycielom (Tab. 2) dyplomy i nagrody od Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej; czyli komputer przenośny dla zwycięzcy, monitory LCD – 19 dla drugiego i trzeciego oraz IPODY lub aparaty cyfrowe dla pozostałych laureatów, oraz inżynierskie kalkulatory dla wyróżnionych i książki подарowane przez PWN i WNT, akcesoria do komputerów подарowane przez POLFE-Warszawa, kubeczki, koszulki, smycze i długopisy od ADAMEDU.

Nauczyciele otrzymali skromne nagrody pieniężne.

Jak zwykle od kilku lat, były też nagrody specjalne.

Zwycięzca LIII Olimpiady Chemicznej Krzysztof Kosiński otrzymał nagrodę pieniężną, ufundowaną przez Komitet Chemii PAN, oraz album od profesora Jurczaka, Wojciech Magoń od Dziekana Wydziału Chemii U.W. a Przemysław Trędak od Dziekana Wydziału Chemicznego P.W., otrzymali IPODY 80 GB.

Nagrody za najlepiej rozwiązane zadania z chemii organicznej, od Dyrektora Instytutu Chemii Organicznej PAN, otrzymali Wojtek Magoń i Jarek Szczesniewski.

Nagrody za najlepiej rozwiązane zadania z chemii fizycznej, od Dyrektora Instytutu Chemii Fizycznej PAN, otrzymali Wojtek Magoń i Paweł Teterycz.

Tradycyjnie Prezes spółki ADAMED ufundował nagrody w postaci złotych łańcuszków wszystkim laureatkom i wyróżnionym LIII Olimpiady Chemicznej.

Wszyscy finaliści otrzymali zaświadczenia, które wystawia Komitet Główny, są one podstawą przyznania odpowiednich uprawnień przy przyjmowaniu na I rok studiów wyższych oraz zwalniają z notą najwyższą z egzaminu maturalnego.

Tradycyjnie uroczystość została zakończona rozmowami przy kawie, herbacie, soku i ciastkach. Poczęstunek wyjątkową obfitością zawdzięczał Spółce CIECH.

Zakończenie jednej Olimpiady to już czas przygotowań do następnej. Kolejna LIV Olimpiada Chemiczna odbędzie się w następujących terminach:

26.10.2007 r. – ostateczny termin przesyłania zgłoszeń i prac etapu wstępnego do Komitetów Okręgowych.

17.11.2007 r. – I etap zawodów

25 i 26.01.2008 r. – II etap zawodów

28 i 29.03.2008 r. – III etap zawodów.

Sponsorzy LIII Olimpiady Chemicznej:

1. Ministerstwo Edukacji Narodowej i Sportu
2. Prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego
3. Komitet Chemii Polskiej Akademii Nauk
4. Dyrektor Instytutu Chemii Organicznej PAN
5. Dyrektor Instytutu Chemii Fizycznej PAN
6. Dziekan Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej
7. Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
8. Rynek Chemiczny – patron medialny
9. Prezes Spółki Akcyjnej CIECH SA
10. Prezes Zakładów Chemicznych „POLICE”
11. Prezes „ADAMED” Sp. z o.o.
12. Prezes Zarządu Warszawskich Z.F. „POLFA”
13. Dyrektor Wydawnictw Naukowo-Technicznych
14. Redaktor Działu Matematyki i Nauk Przyrodniczych PWN
15. P O C H
16. Prezes SIGMA-ALDRICH Sp. z o.o.

Skład ekipy wyjeżdżającej na 39-tą Międzynarodową Olimpiadę Chemiczną w Rosji (Moskwa):

- | | | |
|-----------------------|-------------------------------|----------|
| 1. Krzysztof Kosiński | LXIV LO im. ST.I. Witkiewicza | Warszawa |
| 2. Wojciech Magoń | IV LO im. M.Kopernika | Rzeszów |
| 3. Przemysław Trędak | I LO im. M. Kopernika | Łódź |
| 4. Dawid Lichosyt | I LO im. Kazimierza Wielkiego | Olkusz |

mgr Wanda Szelałowska

Wpłynęło do Redakcji 10 września 2007



Goście oficjalni (od lewej strony siedzą: mgr S. Górnicki, prof. M. Krygowski, prof. J. Jurczak, prof. M. Chmielewski, prof. J. Lipkowski, prof. R. Siciński, prof. G. Rokicki, dr J. Skupiska i dr M. Jelińska)



Zwycięzca Krzysztof Kosiński ze swoim nauczycielem dr Piotrem Krajewskim z LXIV LO im. St.I. Witkiewicza w Warszawie



Prof. Janusz Jurczak wręcza album zwycięzcy w imieniu II Oddziału PAN



Od lewej stoją: dr hab. Janusz Stępiński, Przemysław Trędak – medal złoty,
Krzysztof Kosiński – medal złoty, Wojciech Magoń – medal złoty,
Dawid Lichosyt – medal złoty i dr hab. Marek Orlik prof. UW



39. MIĘDZYNARODOWA OLIMPIADA CHEMICZNA W MOSKWIE (ROSJA), 15–24.07.2007 R.

39. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO) odbyła się w dniach 15–24.07.2007 roku w Moskwie, w Rosji. Wzięło w niej udział 256 zawodników z 66 krajów: Arabii Saudyjskiej, Argentyny, Armenii, Australii, Austrii, Azerbejdżanu, Białorusi, Belgii, Brazylii, Bułgarii, Chin, Chorwacji, Cypru, Czech, Danii, Estonii, Finlandii, Francji, Grecji, Hiszpanii, Holandii, Indii, Indonezji, Iranu, Irlandii, Islandii, Izraela, Japonii, Kanady, Kazachstanu, Kirgistanu, Korei Płd., Kuby, Litwy, Łotwy, Malezji, Meksyku, Mołdawii, Mongolii, Niemiec, Norwegii, Nowej Zelandii, Pakistanu, Peru, Polski, Portugalii, Rosji, Rumunii, Singapuru, Słowacji, Słowenii, Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej, Szwajcarii, Szwecji, Tadżykistanu, Tajlandii, Tajwanu, Turcji, Turkmenistanu, Ukrainy, Urugwaju, Wenezueli, Węgier, Wielkiej Brytanii, Wietnamu i Włoch. Obecni byli również obserwatorzy z Nigerii, w związku z zamiarem uczestnictwa reprezentacji tego kraju w przyszłych olimpiadach międzynarodowych. Tym razem nie przyjechały ekipy Kuwejtu i Egiptu. Ze względu na to, że w poprzednim roku w IChO brało udział 67 krajów, można przypuszczać, że liczba uczestników stopniowo się stabilizuje.

W skład polskiej reprezentacji wchodził następujący zawodnicy, wyłonieni przez Komitet Główny Olimpiady Chemicznej na podstawie wyników krajowej Olimpiady:

1. **Krzysztof Cezary Kosiński** (z III klasy LXIV LO im. St. I. Witkiewicza w Warszawie, uczeń dr Piotra Krajewskiego, zwycięzca tegorocznej 53. Olimpiady i laureat 51. i 52. Olimpiady Chemicznej);

2. **Wojciech Dominik Magoń** (z III klasy IV LO im. M. Kopernika w Rzeszowie, uczeń mgr Marii Mazur-Piasek, laureat 52. i 53. Olimpiady);

3. **Przemysław Krzysztof Trędak** (z III klasy I LO im. M. Kopernika w Łodzi, uczeń mgr Stanisławy Hejwowskiej i dr Justyny Staluszki, laureat 52. i 53. Olimpiady oraz wyróżniony w 51. Olimpiadzie);

4. **Dawid Grzegorz Lichosyt** (z III klasy I LO im. Króla Kazimierza Wielkiego w Olkuszu, uczeń mgr Janiny Lasoty, laureat 52. i 53. Olimpiady Chemicznej).

Komitet Główny Olimpiady Chemicznej powierzył funkcję opiekunów naszej reprezentacji (i zarazem – członków Międzynarodowego Jury) dwóm pracownikom Uniwersytetu Warszawskiego: **dr hab. Markowi Orlikowi**, **prof. UW** (wiceprzewodniczącemu KG Olimpiady Chemicznej) i **dr hab. Januszowi Stępińskiemu** (członkowi KG).

Jak co roku, także dla wyjeżdżającej do Rosji grupy oraz jednego zawodnika rezerwowego – **Stanisława Grzeszczaka** z III LO im. Marynarki Wojennej R.P. w Gdyni (nauczyciel: mgr Justyna Raulin), KG Olimpiady Chemicznej zorganizował w dniach: 18.06–29.06 br. dwutygodniowy obóz przygotowawczy, w trakcie którego wykonano wszystkie przysłane przez organizatorów IChO zadania teoretyczne i laboratoryjne oraz przedyskutowano wybrane zagadnienia dodatkowe. Zajęcia prowadzili pracownicy naukowcy Wydziału Chemii UW, Wydziału Fizyki UW i Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej.

Zawody zorganizowano na terenie Państwowego Uniwersytetu im. Łomonosowa w Moskwie, tam również odbyły się uroczystości oficjalnego otwarcia i zamknięcia 39. IChO. Część laboratoryjną przeprowadzono 18 lipca, a teoretyczną – 20 lipca. Jak zwykle, zawodnicy otrzymali teksty zadań przetłumaczone przez swoich opiekunów na języki narodowe, po ustaleniu ostatecznych treści zadań przez Międzynarodowe Jury.

Organizatorzy tegorocznej IChO przewidzieli 2 zadania laboratoryjne i 8 zadań teoretycznych. Tematyka zadań teoretycznych w znacznym stopniu wkraczała w zakres (niekiedy dość zaawansowanych) zagadnień akademickich, nawiązując jednak do wcześniej przesłanych zadań przygotowawczych. W opinii większości Międzynarodowego Jury zadania były w tym roku bardzo trudne i pracochłonne. Równocześnie trzeba podkreślić, że tematyka zadań proponowana na naszej krajowej Olimpiadzie przynajmniej częściowo pokrywa się z zagadnieniami poruszonymi na zawodach IChO i nasi reprezentanci otrzymują dobre wstępne przygotowanie do zawodów międzynarodowych.

Tematyka zadań **teoretycznych** była następująca:

Zadanie 1: Chemia kwantowa	Kwantowochemiczny opis tunelowania protonu w związkach organicznych w odniesieniu do tworzenia wiązania wodorowego
Zadanie 2: Chemia fizyczna/nieorganiczna	Porównanie aktywności katalizatora kobaltowego w postaci konwencjonalnej i nanocząsteczek w przemysłowo ważnej reakcji Fischera-Tropscha
Zadanie 3: Chemia fizyczna	Zagadnienia przebiegu reakcji autokatalitycznych, z uwzględnieniem zachowania oscylacyjnego
Zadanie 4: Chemia analityczna	Oznaczanie wody metodą Karla Fischera
Zadanie 5: Chemia organiczna	Identyfikacja składników mieszaniny związków organicznych na podstawie opisu przeprowadzonych reakcji
Zadanie 6: Chemia nieorganiczna	Chemia krzemianów z uwzględnieniem struktur polikrzemianów
Zadanie 7: Chemia organiczna	Zagadnienie kluczowych produktów pośrednich w biosyntezie cholesterolu
Zadanie 8: Chemia organiczna/fizyczna	Synteza związków wielkocząsteczkowych nowoczesną metodą polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu

Tematyka zadań **laboratoryjnych** była następująca:

Zadanie 1: Chemia organiczna i analityczna: Chromatografia i spektrofotometria	Chromatograficzny rozdział mieszaniny 3 aminokwasów i ich spektrofotometryczna analiza ilościowa
Zadanie 2: Chemia analityczna: miareczkowanie kwasowo-zasadowe	Miareczkowa analiza mieszaniny wodorofosforanu i węglanu sodu

Przedstawiony wyżej podział zadań na różne działy chemii ma z konieczności charakter przybliżony i wskazuje tematykę w danym przypadku dominującą.

Zgodnie z Regulaminem IChO, złote medale Międzynarodowe Jury przyznaje ok. 10% zawodników, srebrne – ok. 20% i brązowe – ok. 30%. W tym roku przyznano 31 medali złotych, 56 srebrnych, 71 brązowych oraz 10 wyróżnień. Według nowych zasad wyróżnienia otrzymały osoby lokujące się tuż za pułką medalową, a nie osoby, które – jak dotychczas – bezbłędnie rozwiązały jedno zadanie. Aktualny system przyznawania wyróżnień jest więc taki sam, jak na naszej, krajowej Olimpiadzie. Zwycięzcą 39. IChO został reprezentant Chińskiej Republiki Ludowej – Lei Xu.

Wyniki naszych zawodników przedstawiają się następująco (na 256 uczestników):

1. **Dawid Grzegorz Lichosyt** – **złoty** medal (12. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
2. **Krzysztof Cezary Kosiński** – **złoty** medal (13. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
3. **Wojciech Dominik Magoń** – **złoty** medal (19. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)
4. **Przemysław Krzysztof Trędak** – **złoty** medal (30. miejsce w klasyfikacji indywidualnej)

Należy podkreślić, że 4 złote medale zdobyliśmy **po raz pierwszy** w 39-letniej historii naszego udziału w Międzynarodowych Olimpiadach Chemicznych. Dotychczas, pomimo na ogół przyzwoitych wyników, ani razu nie zdobyliśmy nawet trzech złotych medali, a najlepszy wynik (dwa złote i dwa srebrne medale) udało nam się osiągnąć zaledwie trzykrotnie (w latach: 1980, 1982, 2002). Tegoroczny wynik można uznać za ogromny sukces. Dowodzi on, że zarówno dobór tematyki i poziomu zadań na krajowej Olimpiadzie, jak i sposób kwalifikacji laureatów naszej Olimpiady na IChO są słuszne.

W nieoficjalnej klasyfikacji medalowej znaleźliśmy się obok Chin i Rosji (również po 4 złote medale); 3 złote medale i 1 srebrny zdobyła Korea Płd. Gdyby wziąć pod uwagę łączną ilość punktów, jaką uzyskala każda reprezentacja (również nieoficjalna klasyfikacja), to Polska zajęłaby 4. miejsce – po Chinach, Rosji i Tajwanie, a przed Koreą Płd., a to oznacza, że wyprzedziłaby m.in. kraje środkowo-wschodniej i zachodniej Europy, Amerykę Północną, Amerykę Południową, Australię, Nową Zelandię i wiele krajów azjatyckich, z wyjątkiem wymienionych wyżej kilku państw

tradycyjnie przysyłających bardzo dobrze przygotowane drużyny. Wynika to zapewne nie tylko ze zróżnicowania poziomu nauczania chemii w szkołach poszczególnych krajów, ale także może nawet przede wszystkim – z różnic w podejściu do selekcji i szkolenia reprezentacji na IChO, które nie wszędzie traktowane są z taką powagą jak u nas.

Oprócz zawodów, organizatorzy IChO zapewнили zawodnikom różne atrakcje, w tym wycieczki. Tradycyjnie uczestniczą w nich zawodnicy, którzy poza dwoma dniami zawodów i oficjalnymi ceremoniami otwarcia i zamknięcia IChO dysponują wolnym czasem. Ale też członkowie Międzynarodowego Jury, między licznymi zebra- niami, mieli możliwość poznania wybranych miejsc Moskwy, przede wszystkim Kremla oraz podmoskiewskiego kompleksu cerkiewnego – Sergiev Posad. Organizatorzy zapewнили dobrą organizację zawodów i ujmowali nas swoją życzliwością i uprzej- mością. Koszty organizacji IChO poniosło m.in. Ministerstwo Edukacji i Nauki Fede- racji Rosyjskiej oraz kilkunastu sponsorów, w tym kompania Łukoil – Chemical Group.

Więcej informacji o 39. IChO w Moskwie znajduje się na stronie internetowej:
<http://www.icho39.chem.msu.ru>

Następna Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna odbędzie się, zgodnie z wcześ- niejszymi zapowiedziami, na Węgrzech – w Budapeszcie, w dniach 12–21 lipca 2008 r. (strona internetowa: www.icho.hu).

Janusz Stepiński
Marek Orlik

Wpłynęło do Redakcji 14 września 2007

NOWE WYDAWNICTWA



Zbigniew Paweł Zagórski, *Sterylizacja radiacyjna z elementami chemii radiacyjnej i badań radiacyjnych*. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa 2007, str. 272, oprawa miękka, lakierowana.

Ukazało się drugie rozbudowane wydanie książki znanego i cenionego Autora, profesora w Zakładzie Chemii i Techniki Radiacyjnej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie.

Szczególny rozwój sterylizacji radiacyjnej i w ogóle technik radiacyjnych w ostatnich latach sprawia, że pojawienie się nowego wydania tej ciekawej książki jest jak najbardziej uzasadnione. Technika radiacyjna znalazła zastosowanie w licznych procesach technologicznych związanych między innymi z wytwarzaniem, sterylizacją i modyfikacją polimerów, także w radiobiologii, w procesach związanych z inaktywacją drobnoustrojów. Autor w pierwszych rozdziałach wprowadza w zagadnienia nowoczesnej chemii radiacyjnej, opisując przemiany wywołane promieniowaniem jonizującym, które decydują o skutkach chemicznych w gazach, cieczach, w fazie stałej i układach wielofazowych.

Pierwotne procesy radiacyjne są niezależne od materiału napromienianego, jednak dalsze reakcje w różnych ośrodkach mają różne skutki: od śmierci organizmu do modyfikacji tworzywa sztucznego. Mechanizmy oddziaływania promieniowania mogą być więc podstawą i radiobiologii, i techniki radiacyjnej.

W rozdziale II znajduje się opis źródeł stosowanych w sterylizacji radiacyjnej – kobaltowych i akceleratorów elektronów, także tych najnowszych o dużej mocy (Rhodotron), których pojawieniu się przypisuje się szczególnie rozwój sterylizacji radiacyjnej w ostatnim ćwierćwieczu.

Autor poświęca wiele uwagi dozymetrii promieniowania jonizującego (rozdział V), opisując metody bezpośrednie i pośrednie pomiaru dawki, w szczególności te stosowane w sterylizacji radiacyjnej – dozymetry polimerowe: folie PCW w sterylizacji akceleratorowej i polimetakrylan metylu w sterylizacji promieniowaniem gamma.

Obiekty sterylizacji radiacyjnej Autor dzieli na trzy grupy: (1) materiały których głównym składnikiem są polimery, (2) biopolimery i materiały naturalne oraz (3) środki lecznicze. Zwraca uwagę na fakt, że likwidując drobnoustroje w sterylizowanym materiale, musimy brać pod uwagę efekt uboczny – działanie promieniowania na wyjaławiany przedmiot.

Chemia radiacyjna polimerów, w związku z ich zastosowaniem między innymi do produkcji sprzętu medycznego, jest potraktowana w książce priorytetowo. Mamy tu obszerny przegląd wiadomości na temat sterylizacji radiacyjnej polimerów z odpowiednimi cytatami literaturowymi. Autor podaje podstawowe mechanizmy radiolizy polimerów, omawia efekt ochronny przed promieniowaniem, który zarówno w polimerach naturalnych (np. drewno), jak i syntetycznych jest wywołany obecnością związków aromatycznych. Aromatyczna lignina ochraniając łańcuchy celulozy w drewnie sprawia, że drewno jest dość

odporne na promieniowanie i sterylizacja drewnianych eksponatów muzealnych, mająca na celu likwidację owadów i zabezpieczenie przed działaniem pleśni i grzybów, jest coraz częściej stosowana.

Szersze omówienie radiolizy polietylenu ma uzasadnienie w coraz większym zastosowaniu tego polimeru do produkcji utensyliów medycznych. Oprócz sterylizacji małymi dawkami produktów jednokrotnego użytku, przy użyciu większych dawek mamy do czynienia z procesami sieciowania radiacyjnego tego polimeru i w rezultacie uzyskujemy produkt o bardzo dobrych własnościach, gotowy do wszczepu kostnego.

Odnosząc się do alternatywnych metod sterylizacyjnych, Autor zwraca uwagę, że na przestrzeni ostatnich lat obserwuje się tendencję stopniowego odchodzenia od sterylizacji gazowej na rzecz bardziej nowoczesnej i tańszej sterylizacji radiacyjnej. Stosowany w sterylizacji gazowej tlenek etylenu jest mało skuteczny w inaktywacji pleśni, a na dodatek toksyczny. W praktyce w wysterylizowanym materiale nie daje się uniknąć produktów stałych reakcji tlenu etylenu, w tym niebezpiecznej etylenochlorohydryny, powstającej w reakcji ze związkami chloru, które są obecne w polichlorku winylu, często stosowanym do wyrobu sprzętu medycznego jednokrotnego użytku. Zastosowanie tworzyw sztucznych do produkcji materiałów medycznych wykluczyło metodę termiczną sterylizacji, gdyż tworzywa nie są odporne na wysokie temperatury.

Książka zawiera też rozdziały traktujące o wpływie promieniowania na żywność i jej składniki, na leki i surowce farmaceutyczne. Kontrowersje budzi sterylizacja żywności, i to pomimo przepisów uwzględniających dopuszczalne dawki, rodzaj stosowanych źródeł, kontrolę organoleptyczną napromienionego materiału poprzez badanie produktów radiolizy głównie lotnych. Czasem stosuje się w radiacyjnym utrwalaniu żywności techniki kombinowane – zastosowanie ciepła oraz promieniowania lub środków chemicznych i promieniowania. W takich metodach kombinowanych osiąga się korzystne efekty przy mniejszych dawkach.

Autor podkreśla, że wiele suchych produktów, np. przypraw, ze zrozumiałych względów może być poddanych sterylizacji radiacyjnej bez szkody dla ich jakości.

Steryliczacja wodnych roztworów leków jest wykluczona, gdyż produkty radiolizy wody atakują rozpuszczone związki, zwiększając ilość nowych o różnej aktywności biologicznej.

Bezpieczniejsza sterylizacja surowców farmaceutycznych ma coraz większe zastosowanie, gdyż dalszy ich przerób i oczyszczanie powodują, że pozostałości radiolizy znikają. W produkcji farmaceutycznej często stosuje się radiacyjną sterylizację opakowań, a następnie jałowe łączenie leku i opakowania.

W nowym wydaniu książki Autor krytycznie odnosi się do wielu pomysłów sterylizacji radiacyjnej kosztownych i nierealnych merytorycznie.

Osoby zainteresowane, a także uczestnicy programów sterylizacji radiacyjnej znajdują w rozdziale VII różne praktyczne wskazówki dotyczące stosowania sterylizacji radiacyjnej, łącznie z odpowiedziami na najczęściej stawiane pytania dotyczące działania promieniowania na materię, radiolizy, obróbki radiacyjnej itp.

Aktualizując problemy związane ze sterylizacją radiacyjną, Autor podaje przykład zastosowania wiązki elektronów z akceleratora do sterylizacji przesyłek pocztowych (zarodniki węgliką) do różnych ważnych instytucji państwowych w Stanach Zjednoczonych, w związku z zagrożeniem terrorystycznym po 11 września 2001 r.

Także mamy w książce interesujące rozważania na temat sterylizacji radiacyjnej wszelkiego życia w przestrzeni kosmicznej i odrzucenie koncepcji panspermii o transporcie zarodków życia na Ziemię z Kosmosu, jako mało prawdopodobnej.

Książka jest interdyscyplinarna, interesująca i godna polecenia nie tylko specjalistom w dziedzinie badań radiacyjnych w celu poszerzenia wiadomości, ale także osobom zajmującym się techniką medyczną, farmaceutom, lekarzom, mikrobiologom, chemikom i fizykom.

INFORMACJE

INFORMACJA REDAKCJI „WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”

Redakcja „Wiadomości Chemicznych” w porozumieniu z Radą Redakcyjną kontynuuje inicjatywę podjętą na konferencji Dziekanów Wydziałów Chemicznych, która odbyła się w lutym 2007 roku w Poznaniu.

Zgodnie z tą inicjatywą poszczególne ośrodki chemiczne (przede wszystkim uczelniane) w Polsce mogą publikować w „Wiadomościach Chemicznych” informacje o swojej działalności.



UNIwersytet w Białymstoku
Wydział Biologiczno-Chemiczny
Instytut Chemii



15-399 Białystok, ul. Hurtowa 1,
tel/fax: (085) 7470113, 7457800; e-mail: chemia@uwb.edu.pl

Instytut Chemii Uniwersytetu w Białymstoku, wspólnie z Instytutem Biologii, wchodzi w skład Wydziału Biologiczno-Chemicznego. W 2006 roku mury Instytutu już po raz dwudziesty dziewiąty opuścili absolwenci. Do 1997 roku Białostocka Uczelnia funkcjonowała jako Filia Uniwersytetu Warszawskiego.

Przez wiele lat Instytut borykał się z kłopotami lokalowymi. Wiosną 2002 roku przekazany został w użytkowanie nowy budynek. Instytut w dalszym ciągu funkcjonuje w dwóch budynkach, są jednak realne szanse na rozbudowę nowego budynku w ten sposób, by cały Instytut mieścił się w jednym kompleksie.

Kadra samodzielnych pracowników naukowych Instytutu nie jest liczna – obecnie jest to dwanaście osób z tytułem profesora lub stopniem doktora habilitowanego. Chociaż w najbliższym czasie kilkoro naszych pracowników przystąpi do kolokwium habilitacyjnego, to jednak chcemy powiększyć kadre o kilka osób, dotychczas niezwiązanych z naszym Instytutem.

Zwracamy się zatem z propozycją podjęcia pracy w naszym Instytucie przez profesorów i doktorów habilitowanych z innych ośrodków naukowych w Polsce. Nie wykluczamy również podjęcia rozmów o zatrudnieniu z doktorami, którzy po niedługim czasie uzyskają stopień doktora habilitowanego. Liczymy na osoby, które w niedalekiej przyszłości zdecydują się na zamieszkanie w Białymstoku i rozwinięcie tu swojego warsztatu badawczego. Oferujemy nie tylko dobre warunki pracy ale i pomoc w załatwieniu spraw mieszkaniowych. Inne walory województwa podlaskiego są powszechnie znane: czyste powietrze, bliskość wspaniałych lasów i jezior, życzliwi ludzie i dobre połączenia komunikacyjne z innymi regionami Polski.

Kontakt z nami można nawiązać między innymi za pośrednictwem poczty elektronicznej:

Krzysztof Winkler: winkler@uwb.edu.pl

Anatol Kojło: kojlo@uwb.edu.pl

oraz: chemia@uwb.edu.pl