

Korozja
elektrochemiczna

Chemia w Szkole

Nr 3 MAJ/CZERWIEC 2012 298 (LVIII) indeks 354562 CENA 18,50 zł (w tym 5% VAT)

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI



Chemia
koloru

82050301205003

ISSN 0411-8634

05



770411 863204

Interesujące pokazy z elektrochemii

Nowe podręczniki
do szkół ponadgimnazjalnych

Barwa a struktura związku chemicznego

W tym artykule pokażemy, jak za zjawiska powstawania barw substancji jest odpowiedzialna ich budowa chemiczna.

■ MARIUSZ GAGOŚ, GRZEGORZ KARWASZ

W poprzednim artykule opisane zostały zjawiska związane z barwami – transmisja światła, jego absorpcja, rozproszenie oraz emisja innej długości fali pod wpływem wzbudzenia za pomocą światła (czyli tzw. fotoluminescencja). Co więcej, jak w przypadku rubinu lub „berlińskiego” szkła, widma absorpcji i fotoluminescencji bardziej skomplikowanych cząsteczek zazwyczaj się nie pokrywają – inne długości fali świetlnej są absorbowane, a inne emitowane. W tej części pokażemy, jak za te wszystkie zjawiska jest odpowiedzialna struktura chemiczna związków.

Dlaczego papierek lakmusowy, herbata lub sok z kapusty zmieniają zabarwienie po dodaniu cytryny? Spróbujemy opowiedzieć, jak zmiana struktury chemicznej zmienia obserwowaną barwę substancji.

Lakmus i kapusta

Najpopularniejszym wskaźnikiem pH pochodzenia naturalnego jest **lakmus**. Jest to niebieski barwnik otrzymywany z porostów *Rocella* i *Lecanora* występujących na wybrzeżu Morza Śródziemnego i Atlantyku. Misecznica murowa (*Lecanora muralis*) rośnie również w Polsce, na skałach wapiennych, betonie, drewnie. Nazwa „lakmus” pochodzi od holenderskiego słowa *lacmoes* (od *moes* – papka, pulpa). Jak wiadomo, roztwór lakmusu w środowisku zasadowym barwi się na niebiesko, natomiast w obecności kwasów na czerwono. Największe wizualnie zmiany barwy, od żółtego do zielonego, przypadają na pH ok. 5–8, Fot. 1b.



Fot. 1a. *Lecanora muralis* to popularny porost rosnący na podłożach wapiennych (na zdjęciu murek betonowy przy stacji kolejowej w Nancy, ale identyczny porost rośnie też w Polsce)



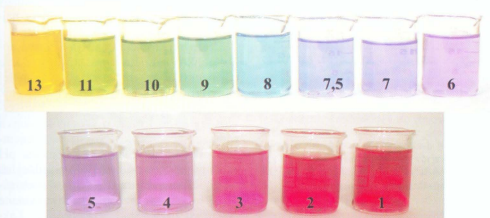
Fot. 1b. Zakres zmian barwy papierków lakmusowych

Jako wskaźników kwasowo-zasadowych można używać też innych produktów naturalnych. Nawet zwykła herbata staje się ciemnobrązowa po dosypaniu odrobiny

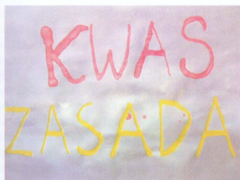
Doświadczenie 1. Badanie odczynu za pomocą soku z czerwonej kapusty

W tym celu należy rozdrobnić blenderem czerwoną kapustę, do uzyskanego soku dodać taką samą objętość wody oraz przygotować: HCl (ew. ocet lub sok z cytryny), KOH lub NaOH (ew. wodny roztwór sody oczyszczonej). Po przygotowaniu kilku szklanek z rozcieńczonym sokiem z kapusty dodajemy do nich kwas lub zasadę.

Na Fot. 2. zaprezentowano naczynka wodnych roztworów soku z kapusty dla wartości pH z zakresu od 1–13. Zakres zmian barwy jest nieoczekiwanie szeroki – od czerwonego, poprzez niebieski, do żółtego. Za pomocą soku z kapusty (plus ocet i soda) można więc nawet tworzyć małe dzieła sztuki, Fot. 3.



Fot. 2. Barwy roztworów soku z czerwonej kapusty dla różnych wartości pH roztworów (Fot. M. Gagoś)



Fot. 3. Namoczona w soku z kapusty bibuła filtracyjna pod wpływem kwasu (HCl lub ocet) lub zasady (KOH lub rozpuszczona w wodzie soda oczyszczona) staje się dziełem sztuki. Obrazek namalowała dr Marta Arczewska – Zakład Biofizyki UP w Lublinie (Fot. M. Gagoś)

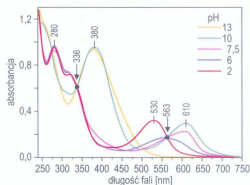


tzw. sody oczyszczonej, czyli NaHCO_3 . Hortensja, popularny kwiat w ogródkach jest czerwony, gdy rośnie na glebie zasadowej i niebieski na glebie kwaśnej. Wszelkie

rekordy jednak bije, jak to pokazujemy poniżej, zwykły sok z czerwonej kapusty.

Z obserwowanej gamy barw możemy oczekiwać, że widma absorpcji i fotolumi-

nescencji soku z kapusty mają skomplikowany charakter i znacznie się zmieniają wraz z pH. Tak jest rzeczywiście – widma absorpcji przedstawione są na Rys. 1.



Rys. 1. Widma absorpcji (czyli zależność absorbancji od długości fali) w zakresie widzialnym i nadfioletu soku z czerwonej kapusty dla wybranych wartości pH. Różne widma przecinają się w dwóch punktach, co świadczy o przynajmniej dwóch formach chemicznych barwnika, pozostających w równowadze dla różnych pH. Widma zostały zmierzone za pomocą spektrofotometru Cary 300 Bio (Varian) w Zakładzie Biofizyki UP w Lublinie

Porównajmy widma absorpcji z obserwowanymi barwami roztworów. Roztwór soku z kapusty absorbuje zarówno w nadfiolecie, jak w zakresie widzialnym. Dla pH = 6 obserwujemy aż trzy maksima: dla długości fali 280 nm i 320 nm (oba w nadfiolecie) oraz 530 nm (kolor zielony). W miarę wzrostu pH maksima absorpcji w zakresie widzialnym przesuwają się w kierunku czerwieni. Dla pH = 10–13 pojawia się nowe, szerokie i silne maksimum przy 380 nm, czyli w zakresie fioletu.

Jak przełożyć widma absorpcji na obserwowaną barwę roztworu? Podobnie jak w innych przypadkach, tworzy się tzw. barwa dopełniająca (podobnie jak w kole

barw). W druku obrazów, kolor różowy (*magenta*) powstaje w wyniku połączenia czerwieni i niebieskiego, czyli z całego zakresu widmowego światła białego brakuje w nim koloru zielonego¹.

Podobnie w soku z kapusty – absorbowany zakres światła „znika” z widma. I tak, czerwony roztwór (pH = 2) pochłania światło zielone, roztwór zielony (pH = 10) pochłania światło pomarańczowe i fioletowe, roztwór żółty (pH = 13) pochłania światło fioletowe. Dla pH = 6 nie jest pochłaniany kolor niebieski i czerwony, a roztwór najbardziej przypomina barwę *magenta*².

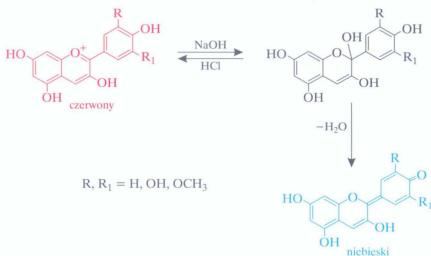
Czarnymi kropkami na Rys. 1. zaznaczono punkty *izosbestyczne*, które świadczą o obecności w roztworze przynajmniej dwóch form spektralnych antocyjanów (np. kationów i cząsteczek obojętnych elektrycznie). Te dwie formy, o skomplikowanych widmach absorpcji, pozostają we wzajemnej równowadze chemicznej. Zmiana pH przesuwą równowagę w kierunku jednej lub drugiej formy. Różne stężenia dwóch różnych form (barwników) dają obserwowane bogactwo barw. Stąd powiedzenie: „Lakmus do lamusa, kapusta za lakmusa.”

Pelargonie i marchewka

Za zmianę barw soku z czerwonej kapusty w zależności od pH środowiska odpowiedzialne są **barwniki antocyjanowe** (antocyjany, Rys. 2.). Antocyjany nadają zabarwienie wielu jagodom (np. czarna jagoda, aronia) i kwiatom (np. pelargonie, dalia, róże, fiołki i inne). Nazwa antocyjanów wywodzi się od greckiego słowa *anthos* – barwa i *kyaneos* – niebieski. Antocyjany występują w postaci glikozydów i w wodzie dysocjują na część cukrową i tzw. aglikon, właściwą substancję barwną zwaną antocyjanidyną. Zasadnicze cztery antocyjanidyny

¹ Artykuł J. Ortyl nt. kolorów w „Chemii w Szkole” [1].

² Czytelnik musi sobie zdawać sprawę, że ani druk, ani monitor komputera nie oddają poprawnie barw. W monitorze TV nie ma koloru fioletowego (być go tam nie może, bo kolory w TV składamy z niebieskiego, czerwonego i zielonego). Ponieważ w dzisiejszych czasach kolory są kodowane w sposób cyfrowy, błędy z jednego systemu (np. aparatu cyfrowego) przenoszą się na inne.



Rys. 2. Kation flawuliowy – macierzysta struktura antocyjanidyn, aglikonowych składników antocyjanów i jego równowagowe formy. Pokazano lokalizację podstawników spotykanych naturalnie (R, R₁ = H, OH, OCH₃). Roztwór o niskim pH przyjmuje barwę czerwoną. W wyniku alkalizacji w pH = 8 roztwór staje się niebieski

to: pelargonidyna, cyjanidyna, delfinidyna i apigenidyna. Więcej o antocyjanach (i flawonoidach) znajdzie Czytelnik w pracy [2].

Chromofory

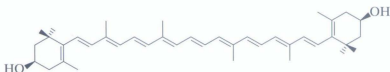
Powstaje pytanie, dlaczego wiele substancji, jak na przykład benzen, alkohol, węglowodany itd., jest bezbarwnych, tzn. nie absorbują w zakresie widzialnym. Wyjaśnienie podane w pierwszej części artykułu dla kwarcu i diamentu należy teraz uzupełnić. Nie wystarczy obecność odpowiednich poziomów energetycznych. W skomplikowanych cząsteczkach organicznych jest tych poziomów całe mnóstwo. Niezbędne są jeszcze dwa warunki. Po pierwsze, niektóre elektrony muszą być gotowe do przejścia na wyższy poziom. Nie mogą to być elektrony tworzące pojedyncze wiązania chemiczne, bo zazwyczaj skończyłoby się to dysocjacją cząsteczki. Dobrymi kandydatami są

elektrony z podwójnych wiązań. I tak, na przykład, absorpcja promieniowania przez wiązanie podwójne C=C, powoduje wzbudzenie elektronów π na orbital antywiązący π^* . Wiązanie to jest więc miejscem, które pochłania (i emituje) światło, czyli jest *chromoforem*. Związki pochłaniają światło dzięki obecności w ich cząsteczkach wiązań chemicznych (chromoforów), takich jak:



Jest jeszcze drugi istotny warunek: energia światła musi zostać skutecznie *pochłonięta*. I tu problem! Światło jest falą elektromagnetyczną, czyli zmiennym polem elektromagnetycznym. Zmienne pole dobrze jest pochłaniane przez drobiny (lub ich fragmenty) mające elektryczny moment dipolowy. Benzen nie ma momentu dipolowego i absorbuje dopiero w nadfiolecie³.

³ Dokładniej mówiąc, zależność natężenia absorpcji od momentu dipolowego jest nieco bardziej skomplikowana – istotny jest moment dipolowy przejścia między początkowym i końcowym stanem kwantowym. Są to wielkości trudne do obliczenia, jako że zawierają funkcje falowe wzbudzonych stanów elektronowych, ale współczesna chemia kwantowa radzi sobie z tym zupełnie nieźle.



Rys. 3. Struktura chemiczna zeaksantyny, karotenoidu z grupy ksantofili. Zeaksantyna ma kolor żółty, występuje w kukurydzy, ale również w oku ludzkim pełniąc rolę fotoprotekcyjną (fotoochronną)

Emisja światła również przypomina emisję fali radiowej. W antenie nadawczej płynie prąd, a raczej powinniśmy powiedzieć „przemieszczają się elektrony”, w dół i górę anteny. Podobnie w cząsteczkach – potrzebne są (w miarę) swobodne elektrony, aby mogły się w cząsteczce przemieszczać. A takie, dość luźno związane (nadmiarowe) elektrony obecne są, np. w długich łańcuchach węglowodorowych, w których co drugie wiązanie jest podwójne (nazywają się alkenami o sprzężonych wiązańach podwójnych). Karotenoidy, „barwniki marchewkowe” zawierają właśnie takie ugrupowania wiązań (Rys. 3).

Liczebność sprzężonych wiązań podwójnych wprowadza duże zmiany w widmie, co do jego położenia w skali energii. O ile pojedyncze wiązanie C=C charakteryzuje się pasmem absorpcji światła z maksimum przy 180 nm (nadfiolet), układy wielokrotnych wiązań podwójnych sprzężonych cechują się maksimum pochłaniania przy większych długościach fal, nawet w granicach światła widzialnego (stąd piękne kolory marchwi i pomidorów).

Ewolucja i chlorofil, krew i ogniwa słoneczne

Przesunięcia pasm absorpcji i fluorescencji obserwujemy w wielu cząsteczkach organicznych. Chlorofil⁴ w liściach jest zielony – rozprasza światło zielone, a pochłania światło

niebieskie i czerwone, jak to pokazujemy na Fot. 4. Co więcej, dwa pasma absorpcji chlorofilu są wyraźnie oddzielone, a kolor zielony stanowi rodzaj przerwy „zakazanej”.

Na Fot. 4. pokazujemy niezwykle ciekawe i proste doświadczenie. Chlorofil w roztworze acetonowym świeci (emituje) na czerwono, o ile jest oświetlony laserem fioletowym lub czerwonym. Nie emituje żadnego światła, jeżeli jest oświetlony, np. laserem zielonym! Na czerwono świecą („fluoryzują”) też liście oświetlone fioletowym laserem⁵.

Biologicznie, te dziwne pozornie pasma absorpcji są przejawem dopasowania ewolucyjnego. Światła zielonego w widmie słonecznym jest tak dużo, że przy wydajności kwantowej⁶ 69% (!) aparat fotosyntetyczny mógłby ulec uszkodzeniu, jeśli absorbowane byłoby światło zielone.

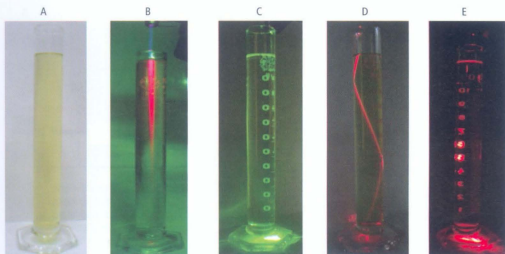
Absorpcja światła słonecznego na krańcach widma widzialnego, tam gdzie względne natężenia są słabsze, jest mechanizmem obronnym roślin. Zresztą, zanim w atmosferze pojawił się tlen (właśnie w wyniku działalności roślin) światła nadfioletowego w widmie na poziomie ziemi było więcej.

Co więcej, reemisja światła czerwonego w warunkach nadmiaru światła fioletowego też jest mechanizmem adaptacji ewolucyjnej! Lecz na tym nie kończą się historie z kolorami.

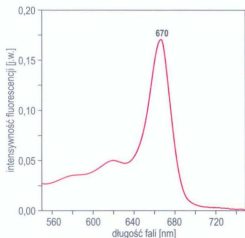
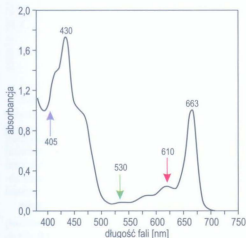
⁴ Dwa typy chlorofilu a i b niewiele różnią się strukturą chemiczną i pasmami absorpcji/emisji.

⁵ Lasery świecące w zakresie fioletu, oparte na prostych strukturach półprzewodnikowych, nie są drogie. Czerwone „świecenie” pod wpływem fioletowego światła lasera zaobserwować można na liściach wielu różnych roślin.

⁶ Wydajnością kwantową nazywamy tu stosunek liczby kwantów wyemitowanych w procesie fotoluminescencji do liczby kwantów zaabsorbowanych w procesie absorpcji.



Fot. 4. (A) Chlorofil (ekstrakt z liścia w 80% -wym roztworze acetonu z wodą) jest w świetle dziennym zielony. (B) Wiązka światła z fioletowego wskaźnika laserowego (o długości fali 405 nm, słabo widoczna nad cylindrem miarowym jako niebieskawa smuga w papierosowym dymie) powoduje czerwoną (!) fluorescencję chlorofilu. (C) Zielone światło wskaźnika laserowego (530 nm) nie powoduje fluorescencji – chlorofil nie absorbuje światła zielonego, widoczne jest tylko rozpraszanie światła na ściankach cylindra miarowego. (D) oświetlenie ekstraktu czerwonym wskaźnikiem laserowym (610 nm), czyli o energii kwantów *niższej* niż światło zielone, ponownie powoduje fluorescencję chlorofilu. (E) Obraz świecenia tym samym wskaźnikiem laserowym, co na Fot. (D), lecz w roztworze acetonowo-wodnym bez chlorofilu. Widoczny jest tylko efekt rozpraszania światła czerwonego, słabszy niż światła zielonego – podobnie jak dla kolorów nieba, (część pierwsza artykułu). Ponadto bardzo dobrze widoczny jest efekt całkowitego wewnętrznego odbicia światła we wnętrzu naczynia (D) oraz efekt osłabienia natężenia fluorescencji w wyniku tzw. wygaszania stężeniowego (B i D)



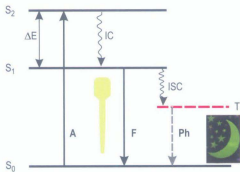
Rys. 4. Widma absorpcji (panel lewy) i fluorescencji (panel prawy) ekstraktu chlorofilowego prezentowanego na Fot. 4. Kolorowymi strzałkami zaprezentowano miejsca (długości fali) wzbudzenia ekstraktu. Wzbudzenie fioletowe (405 nm) oraz czerwone (610 nm) indukują zjawisko fluorescencji (Fot. 4B i D), którego widmo przypada w obszarze czerwonym przy 670 nm. Wzbudzenie światłem zielonym (Fot. 4C) nie powoduje fluorescencji

Schemat Jabłońskiego

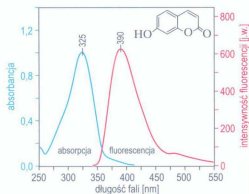
Zauważyliśmy, że w związkach organicznych, takich jak chlorofil (a w szczególności w ich roztworach) widmo fotoluminescencji w stosunku do widma absorpcji jest zazwyczaj przesunięte w kierunku czerwieni. Jaki jest mechanizm przesunięcia widm w cieczech, wyjaśnił Prof. Aleksander Jabłoński, założyciel Instytutu Fizyki UMK w Toruniu. Odpowiedzialna jest za to także obecność cząsteczek rozpuszczalnika. Energia wzbudzenia elektronowego może zostać częściowo przekazana na wzbudzenia wewnętrzne cząsteczki (np. na wzbudzenia wibracyjne). Wzbudzona cząsteczka może też, przez zderzenia, przekazać część energii wzbudzenia innym cząsteczkom. Energii przekazanej sąsiadom lub przejętej przez drgania cząsteczki brakuje w bilansie energetycznym absorpcji $\leftrightarrow$ emisji.

Schemat poziomów w literaturze światowej nazywany jest schematem Jabłońskiego⁷. Schemat Jabłońskiego (Rys. 5), a szczególnie uwzględnienie procesów *bezpromienistego* przekazu energii między składnikami systemu wyjaśnia zarówno fotoluminescencję natychmiastową (zwaną też fluorescencją), jak i luminescencję opóźnioną (zwaną fosforescencją) [4, 5]. Fosforyzujące są, szczególnie po naświetleniu w nadfiolecie, na przykład oznaczenia dróg ewakuacji z budynków, a także plastikowe zabawki na Halloween.

Na Rys. 6. zaprezentowano widma absorpcji i emisji elektronowej 7-hydroksykumaryny, która jest jednym ze składników olejku eterycznego rumianku pospolitego. Związek ten jest stosowany w farmacji oraz kosmetologii (np. octan umbeliferonu znalazł zastosowanie przy produkcji kosmetyków przeciwsłonecznych). Jego cechą jest silna absorpcja promieniowania UV. Związek ten wykazuje także bardzo silną fluorescencję⁸.



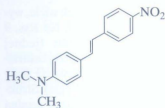
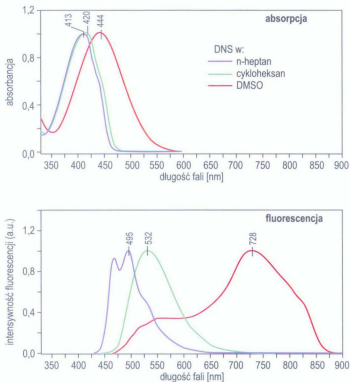
Rys. 5. Uproszczony schemat poziomów energetycznych Jabłońskiego przedstawiający wzbudzone stany o różnych wartościach kwantowej liczby spinowej (stany singletowe oznaczone S, a trypletowe T). Strzałki proste ilustrują procesy promieniste, a strzałki faliste procesy bezpromieniste. Literami oznaczono poszczególne procesy fizyczne. A – absorpcja, F – fluorescencja (fotoluminescencja natychmiastowa), Ph – fosforescencja (fotoluminescencja opóźniona), IC – konwersja wewnętrzna, ISC – konwersja interkombinacyjna (międzyzystemowa). „Fluoryzuje” tyżeczka do lodów zabarwiona kumaryną, a „fosforyzuja” gwiazdki do dziecięcej sypialni



Rys. 6. Widma: absorpcji i fluorescencji elektronowej 7-hydroksykumaryny (strukturę chemiczną zaprezentowano we wstawce) rozpuszczonej w alkoholu etylowym. Wzbudzenia próbki dokonano w maksimum widma absorpcji, tj. dla 325 nm. Ta kumaryna absorbuje w zakresie ultrafioletu, a emituje światło fioletowo-niebieskie

⁷ Schemat Jabłońskiego jest również opisany w pracy J. Ortyl nt. fluorescencyjnych sond molekularnych [3].

⁸ Używamy zamiennie słów „emisja” i „fluorescencja”. Zwyczajowo, „fluorescencja” jest to natychmiastowa (w czasie nie dłuższym niż 10^{-6} s) reemisja światła (= fotoluminescencja), o tej samej lub mniejszej energii co foton padający. Fluoryzuja np. kamizelki kierowców. „Fosforescencja” nazywamy taką samą reemisją, ale w czasie dużo dłuższym, nawet do godzin. Fosforescencja jest więc z natury emisją światła o znacznie mniejszym natężeniu. Mechanizmem fos-



Rys. 7. Lewy panel: kolory 4-dimetylamino-4'-nitrostilbenu (DNS – struktura chemiczna we wstawce z lewej strony) rozpuszczonego w n-heptanie, cykloheksanie oraz dimetylosulfotlenku (DMSO) obserwowane w świetle białym rozproszonym (A) i przy oświetleniu za pomocą lasera fioletowego, 405 nm (B). Prawy panel: widma absorpcji i fluorescencji DNS w tych rozpuszczalnikach. Wzbudzenia próbki dokonano w maksimum widma absorpcji (długości fal wzbudzających zaznaczono w panelu górnym). Cykloheksan i n-heptan nie są polarne, więc widma DNS nie są tak silnie przesunięte jak w DMSO

Kumaryny to także ważne barwniki stosowane w laserach z zakresu niebiesko-zielonego. Widma absorpcji i fluorescencji są jakby „bliźniczo” symetryczne. To też wynika z układu poziomów energetycznych.

Effekty solwatacji

Podobnie jak w rubinie, w chemii organicznej również otoczenie chemiczne modyfikuje widma emisji i absorpcji izolowanych cząsteczek. Okazuje się, że wzajemne przesunięcie widm absorpcji i fotoemisji wynika nie tylko z przekazu energii wewnątrz cząsteczki, ale też z oddziaływania

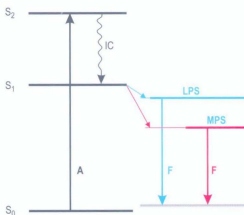
elektrostatycznego z rozpuszczalnikiem. Taki efekt, solwatochromowy, jest szczególnie duży w przypadku rozpuszczalników polarnych, tzn. takich, których cząsteczki posiadają stały moment elektryczny.

„Moment elektryczny” oznacza, że w cząsteczkach takich środek ładunku dodatniego jest przesunięty w stosunku do ładunku ujemnego o pewną odległość. Cząsteczka staje się *dipolem* elektrycznym. Jednym z bardziej polarnych rozpuszczalników jest woda. Moment dipolowy mierzymy przez iloczyn wartości przesuniętych ładunków i odległości, na jaką są odsunię-

te. Dla wody iloczyn ten wynosi $D = 0,73ea_0$, czyli, obrazowo, średni wypadkowy ładunek e jednego elektronu jest odsonięty od ładunku protonu o 0,73 jednostki atomowej a_0 (a_0 = promień orbity Bohra atomu wodoru). Jest to, na warunki atomowe, dużo⁹. Woda jest więc dobrym rozpuszczalnikiem wielu substancji – małe dipole wody otaczają rozpuszczane substancje (np. sól kuchenną) i „odrywają” pojedyncze jony z kryształu¹⁰.

Na Rys. 7. przedstawiamy widma absorpcji i fluorescencji roztworów cząsteczki 4-dimetylamino-4'-nitrostilbenu (DNS) dla rozpuszczalników o różnej *polarności* (niepolarnie: n-heptanu i cykloheksanu oraz silnie polarnego DMSO, moment $D = 1,6ea_0$). Wzrost momentu dipolowego rozpuszczalnika powoduje przesuwanie się widm fluorescencji w kierunku czerwieni. Zmiana barwy ciągle jednak nie wynika ze zmiany struktury chemicznej substancji rozpuszczonej, ale z oddziaływań natury *fizycznej*. W przypadku lakmusu i innych wskaźników pH, obecność rozpuszczalnika (jonów H^+) zmienia strukturę *chemiczną* związku – zmiana ta wynika z przyłączenia (lub odłączenia) protonu. Efekt solwatochromowy, jak dla DNS, wynika z oddziaływania elektrycznego – obecność dipoli elektrycznych wody przesuwają poszczególne poziomy energetyczne.

Tak jak było to w przypadku rubinu, obecność pola elektrycznego wpływa na poziomy energetyczne cząsteczek substancji rozpuszczonej. Przesuwają się zarówno poziom podstawowy, jak i poziom wzbudzone. Jak? Zależy to od substancji (i od rozpuszczalnika). Schematycznie, przedstawiamy to na wykresie na Rys. 8. Co więcej, inaczej przesuwają się poziomy podstawowy, inaczej – poziom wzbudzo-



Rys. 8: Schemat poziomów energetycznych tego samego związku w różnych rozpuszczalnikach. LPS rozpuszczalnik o małej polarności, MPS – o dużej polarności. Kolory niebieski i czerwony związane są ze skalą energii

ne. Przesunięcia widm absorpcji i fotoluminescencji są więc różne, trudne do przewidzenia.

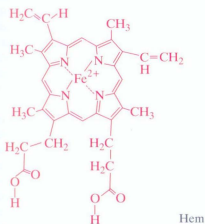
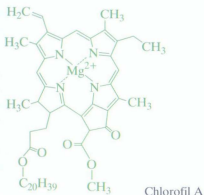
Fotosynteza, ognia słoneczne i hemoglobina

Skoło opowiedzieliśmy już tak wiele, wyjaśnimy też, jak działa chlorofil. Na Rys. 9 przedstawiamy wzór chlorofilu (jednej z dwóch jego odmian). Jego częścią centralną są cztery pierścienie pirolowe (i piąty składający się tylko z atomów węgla). Struktura chlorofilu jest jak najbardziej zgodna z naszymi przewidywaniami dla cząsteczki efektywnie pochłaniającego światło barwnika: nie do końca symetryczna budowa, wiązania podwójne, ale w otoczeniu wiązań pojedynczych. Chlorofil spełnia jeszcze inną funkcję: dostarcza elektronów do dalszych reakcji chemicznych fotosyntezy, prowadzących do produkcji m.in. tlenu poprzez, bardzo upraszczając, *utlenianie wody*.

forescencji jest transfer energii zaabsorbowanej, z udziałem zderzeń, do stanów optycznie wzbudzonych, w których czas życia wzbudzonego elektronu jest bardzo długi (wiąże się to z odwróceniem spinu elektronu). Zob. szczegółową dyskusję w artykule [5].

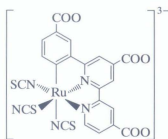
⁹ Używamy tu dla momentu dipolowego jednostek ea_0 , aby dać Czytelnikowi punkt odniesienia do struktury atomowej cząsteczki wody. Częściej używaną jednostką momentu dipolowego jest 1 Debye. $1 D = 0,393ea_0 = 3,34 \cdot 10^{-30}$ C·m.

¹⁰ Wiązanie w kryształach jest co prawda jonowe, ale gęstości ładunków w ciele stałym nigdy nie są +1,0 i -1,0.

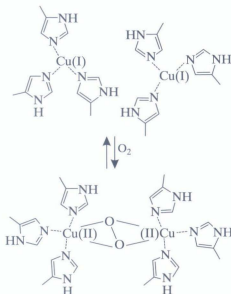


Rys. 9. Chlorofil i hemoglobina mają podobną strukturę chemiczną – pierścień porfiryrowy, czyli cztery cząsteczki pirolu z centralnym jonem metalu

Pewne receptory światła i najnowsze, oparte na barwnikach organicznych, ogniwa fotowoltaiczne mają strukturę jeszcze bardziej skomplikowaną niż karotenoidy. Ogniwa fotowoltaiczne, przyszłość światowej ekologicznej energetyki, mają podstawowy problem – niskiej wydajności, nie z powodu niedoskonałości technicznych, ale z powodów „zasadniczych”. 45% energii w widmie Słońca przypada na podczerwień, czyli kwanty światła o energii zbyt



Rys. 10. Zaprojektowany metodami chemii kwantowej i sztucznie zsintetyzowany brązowy barwnik wykorzystywany w nowej generacji ogniw słonecznych [7]



Rys. 11. Nośnik tlenu w krwi ośmiornic, hemocyanina w postaci beztlenowej i po przyłączeniu cząsteczki tlenu

małej do wzbudzenia elektronów w krzemie. Jeśli natomiast energia kwantów znacznie przewyższa energię przerwy wzbronionej (plus 0,8 eV na „polaryzację złącza”¹¹), to nadmiar energii nie tylko jest tracony, ale i niepotrzebnie grzeje ogniwo. Stąd zasadniczym problemem ogniw jest efektywne *zbieranie* energii w całym zakre-

¹¹ Zob. G. Karwasz, Zjawisko fotowoltaiczne (wewnętrzne), *Na ścieżkach fizyki współczesnej*, Wystawa wirtualna, PAP Słupsk, 2004, http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/Wystawy_archiwum/z_omegi/statki2.html

sie widma słońca. Jak to zrobić? Przez odpowiednie barwniki. Jaki kolor odpowiada absorpcji w całym zakresie widzialnym? Najlepiej czarny, a jak nie, to burobrązowy. I taki barwnik *zaprojektowano* metodami chemii kwantowej do nowego rodzaju efektywnych i tanich ogniw [6]. Częstotliwość tego barwnika przypomina chlorofil, zawiera trzy pierścienie *pirydynowe*, ale z jonem rutenu w środku, Rys. 10.

Bardzo podobną strukturę, opartą na pierścieniu porfiryny i z jonem żelaza ma *hem*, aktywny element hemoglobiny. Strukturę z jonem kobaltu wewnątrz pierścienia porfiryny ma witamina B₁₂.

U szczurów porfiryny występują w płynie zastępującym łzy, zapewne jako ochrona oka przed namiętnością światła [7]. A niebieski nośnik tlenu u ośmiornic, hemo-cyjanina, składa się też z pierścieni pirołu (tylko trzech), ale z jonem miedzi w środku, Rys. 11.

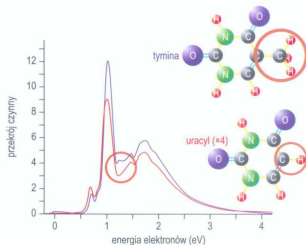
Z badań nad przyłączaniem elektronów o bardzo niskich energiach do cząsteczek takich jak uracyl [8], zawierających podobny pierścień aromatyczny z wbudowanymi

atomami azotu (pierścień pirymidynowy), wynika, że widma energetyczne wychwyty elektronu są bardzo bogate, właśnie w zakresie energii niskich – około 1 eV. Nasuwa się stąd hipoteza o roli pierścieni pirolowych w chlorofilu: pomagają one efektywnie „kosić” energię światła słonecznego w dość szerokim zakresie widmowym, a następnie przekazywać tę energię (w czasie rzędu 10⁻⁹ s) któremuś z elektronów cząsteczki, tak aby mógł uczestniczyć w dalszych reakcjach fotosyntezy.

Wydaje się też, że cała „transakcja” odbywa się dzięki elektronom wypożyczonym z atomu metalu. Ale to tylko nasza hipoteza... Natura chyba jest jednak oszczędna w swoich rozwiązaniach i *wyprowadza* wiele różnych funkcji biologicznych z podobnych związków chemicznych. Ale to już zupełnie inna historia!

Papierek lakmusowy

Zapomnielibyśmy powiedzieć „własnymi słowami”, jak działa papierek lakmusowy, czyli jak zmienia kolor w zależności od pH roztworu.



Rys. 12. Przekrój czynny na odłączenie atomu wodoru od cząsteczki uracylu i tyminy w fazie gazowej, wskutek przyłączenia elektronu o określonej energii. Obliczenia kwantowe wskazują, że poszczególne maksima przekroju czynnego odpowiadają odłączeniu atomu wodoru z 4 różnych pozycji w pierścieniu drobinu. Przypominamy, że zakres energii 1,6–3,2 eV odpowiada światłu widzialnemu (Prof. Paul Scheier, Innsbruck Universität, za zgodą)

Skomplikowany związek organiczny, należący do klasy nazywanej „barwnikami”, zmienia swą strukturę chemiczną wskutek przyłączenia/odłączenia protonu, co zmienia widmo jego absorpcji w zakresie widzialnym (czyli kolor). Zmiana pH, czyli stężenia protonów w roztworze powoduje zmianę równowagi między zjonizowaną (protonowaną) i niezjonizowaną formą związku – stąd przejście między obserwowanymi barwami ma charakter ciągły. Słowo lakmus pochodzi od rodzaju wodorostu z Morza Śródziemnego, ale nasza rodzima kapusta jest dużo lepsza!

Uwagi dydaktyczne

Przedstawiamy Państwu artykuł napisany z pobudek natury

dydaktycznej. Po pierwsze, szkoła polska daje uczniom szeroki zakres wiedzy, ale słabo przygotowuje do samodzielnego odkrywania. Nasz artykuł, w zamierzeniu, przedstawia drogi do *porządkowania* gromadzonej wiedzy, jako że samą wiedzę znakomicie można znaleźć w Internecie (pewne dodatkowe strony polecamy we wskazanej bibliografii). Nie stanowi monografii, ale ma zachęcić do samodzielnego poszukiwań.

Po drugie, zarzutem stawianym szkole w wielu rozwiniętych krajach, nie tylko w Polsce, jest to, że przygotowuje wszystkich do zawodu profesora uniwersyteckiego, a nie wyjaśnia prostych zjawisk. Skąd się biorą kolory, jest takim prostym pytaniem. Można odpowiedzieć nie jest prosta. Może zawierać motywację: „Kolory, nawet te proste, powstają w skomplikowany sposób. Jeśli chcesz wiedzieć więcej, warto uczyć się chemii (i fizyki)”.

Po trzecie, nowa podstawa programowa MEN wprowadza w liceum przedmiot *Przyroda*, pojęty w szeroki, interdyscyplinarny sposób. Jest wśród zalecanych zagadnień: *sztuka, chemia, fizyka, barwniki, obrazy, widzenie*. Można oczywiście powiedzieć, że piękne kolory szat weneckich patrycjuszów, jak na obrazach Tycjana i Tintoretta, uzyskiwano korzystając z różnych sekretnych źródeł, np. z małży Morza Sargassowego, natomiast w grotach w Lascaux jelenie malowano jedynie ochrą, czyli specyficzną glinką. Dziś odpowiednie pigmenty, np. wszystkie odcienie czerwieni, możemy po

prostu kupić [9]. Ale dlaczego są takie, jakie są, nadal nie będzie wiadomo.

A praktycznie? Na każdym poziomie edukacyjnym można „bawić” się sokiem z kapusty, herbatą z cytryną, mieszaniami barwników do Wielkanocnych jaj, kolorowymi filtrami, tanimi wskaźnikami laserowymi w różnych kolorach. Kolory można zobaczyć „gołym okiem”, a analizować za pomocą różnych zamieszczonych w artykule przykładowych widm. Wszelkie informacje można znaleźć w Internecie, ale tylko nauczyciel może pokazać, jak je połączyć w logiczną całość, a w perspektywie wynaleźć coś samodzielnie.

Podziękowania

Widma i fotografie zostały uzyskane przy wydatnej pomocy dr Marty Arczewskiej, mgr Arkadiusza Matwijczuka i mgr Grzegorza Czernela. Widma zostały zmierzone za pomocą spektrofotometru Cary 300 Bio oraz spektrofluorymetru Cary Eclipse (Varian) w Zakładzie Biofizyki UP w Lublinie. *We thank prof. P. Scheier for permission to use his spectra.*

dr hab. prof. UP i UMCS **MARIUSZ GAGOŚ**

Zakład Biofizyki, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie,
Zakład Biologii Komórki, Uniwersytet im. Marii Curie-Skłodowskiej
w Lublinie, mariusz.gagos@up.lublin.pl

prof. dr hab., inż. **GRZEGORZ KARWASZ**

Zakład Dydaktyki Fizyki, Instytut Fizyki Aleksandra Jabłońskiego,
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu,
karwasz@fizyka.umk.pl

LITERATURA

- [1] J. Ortyl, *Chemiczne podstawy fotografii*, „Chemia w Szkole” 2009, nr 4, s. 11
- [2] J. Ortyl, *Fluorescencyjne sondy molekularne, czyli nowe zastosowania fluorescencji*, „Chemia w szkole” 2010, nr 3
- [3] B. Dasiewicz, K. Dobrosz-Teperek, *Flawonoidy, barwna broń roślin*, „Chemia w Szkole” 2005, nr 1, s. 17
- [4] Luminescencja, zob. np. L. Gąsiorowski, *Luminescencja i jej wykorzystanie w praktyce*, Seminarium magisterskie, ZDF IF UMK (2008) <http://dydaktyka.fizyka.umk.pl/Pliki/Luminescencja.pdf>
- [5] P.B. O'Hara, C. Engelson, W.St. Peter, *Jak włączyć światło, czyli co mówi nam luminescencja*, „Chemia w Szkole” 2005, nr 4, s. 13

- [6] B. O'Regan, M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*, *Nature* **353** (6346)
- [7] A.F. Hanson, *Those red tears: porphyrin and the Norway rat* <http://www.ratbehavior.org/porphyrin.htm>
- [8] S. Deniffl, S. Ptasńska, G. Hanel, B. Gstir, M. Probst, P. Scheier, and T.D. Märk, *Electron attachment to gas-phase uracil*, *J. Chem. Phys.* **120**, 6557 (2004)
- [9] M. Scudati, M. Zanusso, *I colori nella pittura veneta* (Kolory malarstwa weneckiego) <http://www.veneziasit.it/it/itinerari-culturali-venezia/colori-pittura-veneta.html>

Zob. też: E. Szostak, E. Odrowąż, *Wskaźniki kwasowo zasadowe, NPP*, 4/2010, 49-51.