

FLUOR – CO ŁĄCZY BOMBĘ ATOMOWĄ I PASTĘ DO ZĘBÓW?

Adam Hogendorf (Kraków)

W 1939 roku fizyk i wynalazca Leó Szilárd wysłał list podpisany przez Alberta Einsteina do prezydenta USA, Franklina D. Roosevelta sugerujący możliwość skonstruowania nowego typu bomb o niezwyklej mocy rażenia. Z racji możliwości pozyskania takiej broni przez nazistów, list ten został potraktowany z należytą powagą i zapoczątkował jeden z najbardziej niezwykłych projektów naukowych i inżynierskich w historii. Jednym z głównych zadań stojących przed konstruktorami bomby atomowej było uzyskanie materiału zdolnego do wejścia w reakcję łańcuchową rozszczepienia jąder atomowych.



Ryc. 1. Zielony kryształ fluorytu, ważący 30 g, znaleziony w Namibii. Źródło: en.wikipedia.org.

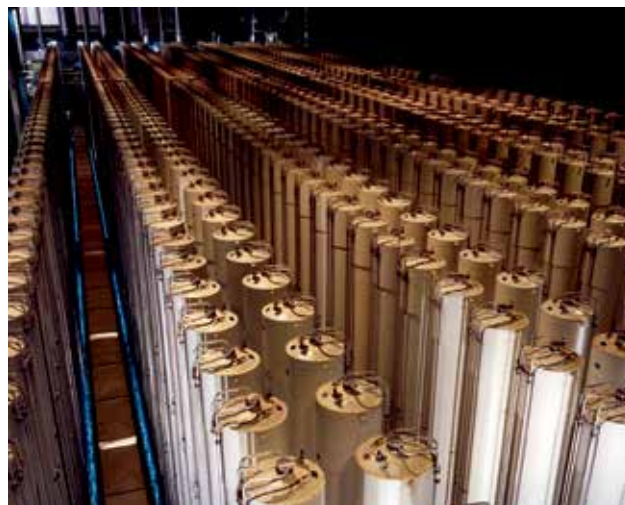
Takim materiałem jest m.in. izotop uranu o liczbie masowej 235. Naturalnie występujący uran zawiera ok. 0,7% izotopu 235 oraz ok. 99,3% izotopu 238. Izolacja ²³⁵U jest zadaniem bardzo trudnym i czasochłonnym. Pomimo identycznych właściwości chemicznych wykorzystać można fakt niewielkiej różnicy masy atomów obu izotopów. Zaproponowana pierwotnie metoda separacji była oparta o różne tempo dyfuzji związków ²³⁵U i ²³⁸U przez membranę półprzepuszczalną i wymagała użycia gazowego związku uranu. Fakt wysokiej lotności związków fluoru sprzyjał zastosowaniu do tego celu sześciofluorku uranu UF₆ (związek ten do dziś służy do otrzymywania paliwa jądrowego – Ryc. 3). Ze względu na ogromną reaktywność fluoru i większości jego związków, do celów przemysłowego rozdziału izotopów uranu konieczne okazało się opracowanie technologii wytwarzania teflonu oraz fluorowanych rozpuszczalników.

Materiały te są całkowicie odporne na działanie fluoru, zawierają bowiem jedynie bardzo trwale wiązania węgiel-fluor. Spuścizną programu atomowego USA jest między innymi chemia organicznych związków fluoru.



Ryc. 2. Gazowy fluor w ampulce. Źródło: en.wikipedia.org.

Pierwszy opisany związek fluoru (w 1529 r.) to fluoryt, czyli fluorek wapnia CaF₂ (Ryc. 1). Georgius Agricola, uznany za ojca mineralogii, wyróżnił tę substancję jako topnik, tj. dodatek ułatwiający wytop metali. W 1810 r. uznano fluor za pierwiastek, jednakże w wolnej postaci otrzymał go, po trwających wiele lat eksperymentach, Henri Moissan w 1886 r. (Ryc. 2). W latach 20–40. XX wieku firmy Gene-



Ryc. 3. Kaskada ultrawirówek służąca do wzbogacania gazowego fluorku uranu (VI). Źródło: en.wikipedia.org.

ral Motors i DuPont otrzymały szereg związków znanych jako freony (węglowodory, w których atomy wodoru zastąpiono atomami fluoru i chloru lub

bromu), które szybko znalazły zastosowanie jako środki chłodnicze. W roku 1938, w trakcie prac nad nowymi freonami, dr Roy J. Plunkett masowo wytwarzał tetrafluoroetylen, który przechowywał pod ciśnieniem w stalowych cylindrach. Pewnego dnia po otwarciu zaworu na jednej z butli, tak by gaz wydostawał się z niej pod własnym ciśnieniem, okazało się, że naczynie wydaje się być puste. Ciężar pojemnika wskazywał jednak na to, że jest on pełny. Po rozcięciu butli wewnątrz znaleziono sproszkowaną, śliską substancję; w ten sposób przypadkowo odkryto wspomniany już wyżej teflon (politetrafluoroetylen, Ryc. 4). Teflon jest niezwykle odporny chemicznie, stabilny w dużym zakresie temperatur, jest też jednym z najbardziej śliskich materiałów: zajmuje trzecie miejsce ze względu na najniższy współczynnik tarcia wśród znanych substancji. Obecnie tworzywo to pełni nieocenioną rolę w światowej gospodarce.



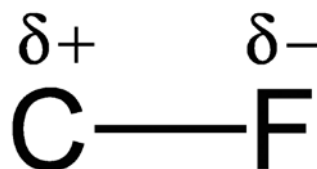
Ryc. 4. Schemat produkcji teflonu.

Fluor jest pierwiastkiem z liczbą atomową 9, pierwszym w XVII grupie układu okresowego (pierwiastki z tej grupy znane są jako fluorowce lub halogeny). Jest to najbardziej elektroujemny pierwiastek (elektroujemność można rozumieć jako tendencję atomu do przyciągania elektronów), co tłumaczy jego ekstremalną reaktywność. Fluor w wolnej postaci, w warunkach standardowych jest żółtzielonym gazem, który występuje w postaci cząsteczek dwuatomowych. Reaguje z niemal wszystkimi metalami i niemetalami już w temperaturze pokojowej; zmieszanie gazowego fluoru i wodoru powoduje wybuch; woda zapala się w kontakcie z tym pierwiastkiem (równanie reakcji: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{F}_2 = 4\text{HF} + \text{O}_2$; reakcja zachodzi z wydzieleniem bardzo dużej ilości ciepła, powstałe zjonizowane gazy tworzą płomień). Większość znanych związków gazów szlachetnych (pierwiastki te znane są z bardzo niskiej reaktywności) to związki fluoru.

Bardzo ważną substancją w przemyśle jest kwas fluorowodorowy, czyli wodny roztwór fluorowodoru, HF. Jest to słaby kwas, bowiem wiązanie wódor-fluor jest bardzo silne i trudno ulega dysocjacji, posiada jednak bardzo cenną właściwość – jako jedyny kwas z łatwością trawi szkło. Rozcieńczony roztwór HF używany jest do matowienia szkła.

W chemii organicznej fluor zajmuje obecnie bardzo ważną pozycję ze względu na unikatowe

właściwości jego związków. Najsilniejszymi wiązaniami w chemii organicznej są wiązania węgiel-fluor i krzem-fluor. Elektrony w takim połączeniu są bardzo silnie przesunięte w kierunku atomu fluoru (wiązanie jest wysoce spolaryzowane). Właśnie wyciąganie elektronów przez fluor jest bardzo często wykorzystywane przez chemików; efekt ten pozwolił otrzymać m.in. superkwasy, czyli substancje o kwasowości większej niż 100% kwas siarkowy. Według definicji Brønsteda kwas to substancja będąca donorem protonu. Siłę kwasu możemy określić przez próbę sprotonowania (czyli oddania jonu H^+) wzorcowych zasad. W uproszczeniu superkwasy są w stanie protonować wzorcowe zasady, których nie protonuje 100% kwas siarkowy (H_2SO_4). Mieszanina pentafluorku antymonu i kwasu fluorosulfonowego znana jest jako kwas magiczny i posiada kwasowość 10^{13} razy większą od kwasu siarkowego; najsilniejszym znanym kwasem jest kwas fluoroantymonowy H_2FSbF_6 o mocy 10^{16} razy większej od 100% H_2SO_4 .

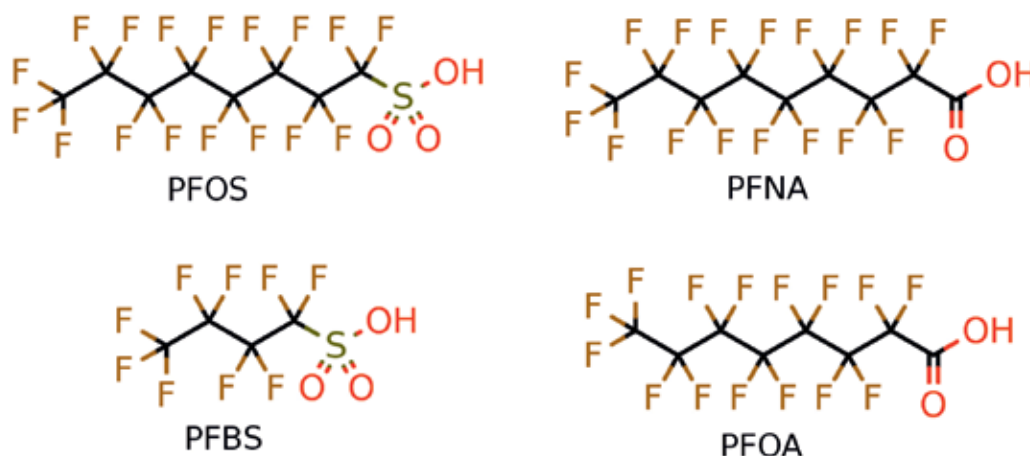


Ryc. 5. Schemat rozkładu ładunków cząstkowych w wiązaniu węgiel-fluor.

Perfluorowęglowodory to związki, w których wszystkie wiązania C-H zastąpiono połączeniem C-F. Ogromna trwałość wiązania węgiel-fluor powoduje, że cząsteczki te są niemal zupełnie niereaktywne. Wiązanie węgiel-fluor, mimo bardzo dużego spolaryzowania (Ryc. 5), wykazuje bardzo małą tendencję do tworzenia dipoli indukowanych. Z tego względu perfluorowęglowodory tworzą bardzo słabe oddziaływania van der Waalsa. Właściwość ta powoduje, że perfluorowęglowodory są jednocześnie hydrofobowe i lipofobowe (odpychają wodę i tłuszcz), z tego względu perfluorowane materiały są odporne na zabrudzenie. Rozpowszechnione są pokrycia teflonowe (teflon należy do perfluorowęglodorów), np. patelni, żelazek czy mechanizmów – takie powierzchnie są bardzo trwałe i łatwo jest je wyczyścić, bowiem siły adhezji (wynikające głównie z oddziaływań van der Waalsa) są na ich powierzchni niewielkie. Niskocząsteczkowe perfluorowęglowodory wykazują dużą lotność, są też relatywnie nietoksyczne i niepalne, co pozwala wykorzystywać je jako czynniki chłodnicze. Na tym polu wyparły praktycznie całkowicie używane wcześniej freony, ze względu na znacznie mniej degradujący wpływ na warstwę ozonową atmosfery.

Perfluorowęglowodory doskonale rozpuszczają tlen i dwutlenek węgla. Myszy zanurzone w takiej cieczy są w stanie oddychać rozpuszczonym w niej tlenem wiele godzin i, co istotne, przeżyć eksperyment, tj. powrócić do oddychania powietrzem. W trakcie opracowywania są systemy "oddychania cieczą" przeznaczone dla ludzi. Taki system mógłby pomóc w ratowaniu pacjentów z obrzękiem płuc, wspomagać oddychanie wcześniaków oraz umożliwiać nurkowanie na bardzo duże głębokości. Częściowe "oddychanie cieczą" jest z dobrymi skutkami używane w neonatologii.

Perfluorowęglowodory są używane jako fragmenty związków powierzchniowo czynnych (Ryc. 6). Za-



Ryc. 6. Fluorosurfaktanty używane w różnych gałęziach przemysłu.

stosowanie PFOS (kwas perfluorooktanosulfonowy) do impregnacji tkanin zostało opatentowane przez firmę 3M. Tak zmodyfikowane materiały są niemal zupełnie „plamoodporne”, woda lub tłuszcz wsiąka w tkaninę dopiero po bardzo długim czasie (Ryc. 7). Niestety trwałość PFOS okazała się mieczem obosiecznym. W 2009 r. substancja ta została wpisana do aneksu B Konwencji Sztokholmskiej w sprawie

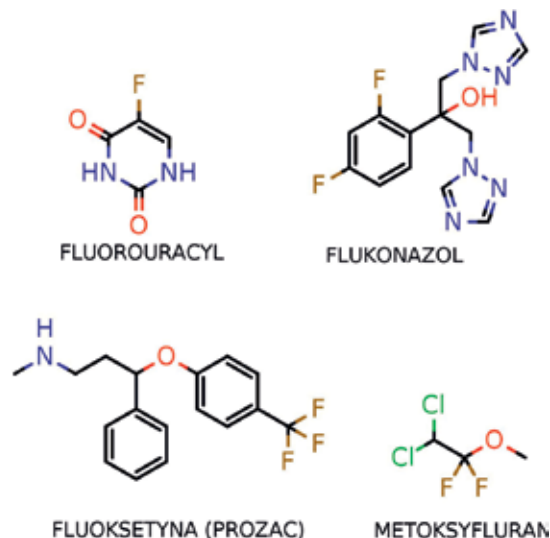


Ryc. 7. Tkanina impregnowana PFOS. Źródło: en.wikipedia.org.

trwałych zanieczyszczeń organicznych (znajduje się tam m.in. DDT i dioksyny), gdyż związek ten jest nefrotoksyczny (powoduje uszkodzenie nerek), ulega bioakumulacji i nie podlega biodegradacji. Wykazano, że PFOS zaburza działanie układu odpornościowego zwierząt, jest także rakotwórczy. PFOS jest wykrywalny w osoczu niemal całej ludności USA. Obecnie PFOS jest zastępowany przez PFBS (kwas perfluorobutanosulfonowy), który jest mniej toksyczny i posiada znacznie krótszy czas połowicznego zaniku w organizmie człowieka (PFBS: około 1 miesiąca, PFOS: około 5,4 lat).

Unikalne właściwości fluoru połączone z bardzo niewielkimi rozmiarami tego atomu (promień van der

Waalsa zbliżony do promienia atomu wodoru) są szeroko wykorzystywane w chemii leków. Obecnie około 20% leków na rynku zawiera ten pierwiastek (Ryc. 8). Z racji odmiennych właściwości (m.in. bardzo dużej siły wiązania węgiel-fluor, znacznie większej niż



Ryc. 8. Przykłady leków zawierających fluor: Fluorouracyl: lek przeciwnowotworowy, Flukonazol: lek przeciwgrzybiczy, Fluoksetyna: lek przeciwdepresyjny, Metoksyfluran: wziewny anestetyk.

wiązanie węgiel-wodór), wprowadzenie podstawników fluorowych potrafi “uodpornić” cząsteczkę na działanie enzymów metabolicznych. Osiągamy w ten sposób zwiększoną stabilność metaboliczną leku. Bardzo ważnym aspektem przy poszukiwaniu leków jest zdolność substancji aktywnej do przenikania membran biologicznych (błona komórkowa, bariera krew-mózg, obie złożone z warstw lipido-

netyczne – stężenie substancji we krwi utrzymuje się na odpowiednio wysokim poziomie przez długi czas, umożliwiając rzadkie zażywanie leku. Wymiana atomów wodoru w związku na atomy fluoru pozwala manipulować (zwykle zwiększać) współczynnikiem logP. Wzrost wartości logP wynika głównie ze zwiększenia hydrofobowości związku. W zależności od tego, gdzie zostanie w cząsteczce wbudowany fluor,



Ryc. 9. *Dichapetalum cymosum*, roślina wytwarzająca fluoroocetan. Źródło: en.wikipedia.org.

wych). Bierny transport cząsteczki leku przez bariery biologiczne odbywa się na zasadzie dyfuzji i jego skuteczność zależy od parametrów fizykochemicznych cząsteczki. Bardzo ważnym parametrem limitującym możliwość przenikania błon jest logP (logarytm ze współczynnika podziału oktanol-woda). LogP można wyznaczyć przez rozpuszczenie związku w układzie oktanol-woda (ciecze te nie mieszają się ze sobą) i następnie sprawdzenie, ile związku znajduje się w wodzie a ile w oktanolu. Parametr ten zwany jest potocznie miarą lipofilowości (powinowactwa do lipidów). Związki o zbyt niskiej wartości logP (zwykle przyjmuje się $\log P < -0,4$) mają niewielką szansę wniknąć do dwuwarstwy lipidowej, natomiast te o zbyt wysokim logP ($\log P > 5$) wnikają do błony z łatwością, mają jednak problem z jej opuszczeniem. Odpowiednia wartość opisywanej zmiennej pozwala również uzyskać pożądane właściwości farmakoki-

możemy w różny sposób sterować parametrami fizykochemicznymi leku. Fluor jest więc bardzo cennym narzędziem w farmakologii, ponieważ umożliwia “dostrojenie” cząsteczki leku do konkretnego zastosowania.

Fluor jest trzynastym najczęściej występującym pierwiastkiem w skorupie ziemskiej. Najbardziej rozpowszechnione minerały to fluoryt (fluorek wapnia, CaF_2 , Ryc. 1) i fluoroapatyt ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$).

W przyrodzie ożywionej związki fluoru pełnią rolę biologiczną jedynie w mikroorganizmach i roślinach. Co najmniej 40 gatunków roślin w Australii, Afryce i Ameryce Południowej wykorzystuje fluoroocetan sodu jako truciznę chroniącą przed roślinożercami (Ryc. 9). Jon fluoroocetanowy zatrzymuje cykl Krebsa, jest więc toksyczny dla organizmów aerobowych (tlenowców), zwłaszcza ssaków. Substancja ta, pod nazwą handlową “1080”, jest używana jako pestycyd (Ryc. 10).

Powszechnie przyjętą metodą zapobiegania chorobom uzębienia i najbardziej znanym zastosowaniem opisywanego pierwiastka jest dodawanie fluorków (np. fluorek sodu NaF, aminofluorki) do pasty do



Ryc. 10. Etykieta trucizny zawierającej fluoroocetan sodu ostrzegająca przed przypadkowym spożyciem.. Źródło: en.wikipedia.org.

zębów. Prawdopodobny mechanizm działania fluorków polega na formowaniu fluoroapatytu w szkliwie

zębowym. Istnieje coraz więcej dowodów na to, że chroniczne narażenie na nawet niewielkie dawki fluorków zwiększa ryzyko poważnych chorób, w tym przewlekłej niewydolności nerek. Z drugiej strony suplementacja pasty fluorkami uznawana jest za jedno z dziesięciu największych przełomów medycznych XX wieku. Fluorowanie pozwala znacznie ograniczyć rozwój próchnicy i powstawanie chorób przyzębia, które bardzo poważnie zwiększają ryzyko chorób serca; zastosowanie fluorowanej pasty przynosi znacznie więcej korzyści niż szkód. Kontrowersje budzi natomiast dodawanie fluorków do wody pitnej, w USA niemal wszystkie sieci wodociągowe dostarczają wodę wzbogaconą jonami fluorkowymi (F⁻).

Mimo niebezpieczeństw związanych z zastosowaniem fluorków do modyfikacji wielu substancji chemicznych należy z całą pewnością podkreślić jego rolę w rozwoju naszej cywilizacji. Zdolność zapanowania nad najbardziej reaktywnym z pierwiastków pozwoliła nam otworzyć nowe rozdziały w historii chemii, energetyki, przemysłu, jak i medycyny.

Adam Hogendorf, Instytut Farmakologii PAN, Kraków. Zakład Chemii Leków. E-mail: ahogendorf@gmail.com

ZGADYWANIE CZY PRZEWIDYWANIE POGODY? SUPERKOMPUTERY KONTRA WIELOSKALOWY CHARAKTER NATURY

Ziemowit Malecha (Wrocław)

W poniższym artykule zostaną przybliżone zagadnienia wieloskalowości i nieliniowości nierozdzielnie związane z pogodą i klimatem. Wyjaśnione zostanie, dlaczego nawet najlepsze superkomputery mają bardzo duże trudności z modelowaniem ruchu atmosfery oraz oceanów. Przedstawiona będzie filozofia i metodologia radzenia sobie z powyższymi trudnościami.

Jedno równanie – niezliczoność możliwości

Druga zasada dynamiki Newtona mówi, że ruch ciała może ulec zmianie tylko na skutek działających na niego sił zewnętrznych. Ujmując to bardziej ogólnie: przyspieszenie (czyli zmiana prędkości w czasie) jest wywoływane przez siły zewnętrzne:

$$F = m \cdot a$$

W powyższym równaniu $a = du/dt$ oznacza przyspieszenie, m jest masą, natomiast F zawiera w sobie wszystkie siły zewnętrzne wywołujące przyspieszenie a . W przypadku swobodnie spadającego obiektu jest to siła grawitacji.

Na ruch atmosfery oraz oceanu, który bezpośrednio wpływa na pogodę i klimat, dodatkowo wpływa siła tarcia wewnętrznego (lepkość), siła wyporu (związaną z różnicą gęstości oraz temperatury), różnica ciśnień oraz siła Coriolisa związana z ruchem obrotowym Ziemi. Ponieważ atmosfera jest mieszaniną gazów i cieczy, których właściwości dodatkowo zależą od warunków zewnętrznych (ciśnienie, temperatura), jej ruch jest bardzo skomplikowany. Z perspektywy obserwatora charakteryzuje go wieloskalowość, czyli współlistnienie struktur (obiektów) o różnej skali wielkości. Olbrzymie cyklony, prądy