

Odczynnik
Trommera

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 3
maj/czerwiec 2023
364 (LXV) indeks 354562
CENA 40,00 zł
(w tym 8% VAT)

O pasjonującej zagadce
homochiralności biomolekuł

Czy zadanie olimpijskie może mieć
więcej niż jedno rozwiązanie?

10 doświadczeń
z cyną i ołowiem

Ogniwa
słoneczne
wytwarzające
wodór i tlen

Blask w kolbie
synteza
i chemiluminescencja
lucygeniny

Składniki odżywcze,
zapachowe, barwniki

Truskawki

ISSN 0411-8634



9 770411 863303

05

Efekty energetyczne, kinetyka, równowaga chemiczna, równowagi w roztworach wodnych i elektrochemia – wszystko w II części bardzo dobrze przyjętego przez uczniów i nauczycieli podręcznika.

- ✓ Teoria
- ✓ 51 rozwiązanych krok po kroku przykładów wraz z objaśnieniem
- ✓ 148 zadań w kolejności ułatwiającej naukę. Odpowiedzi do zadań
- ✓ Wskazówki, informacje o typowych błędach i dodatkowe pytania

Podstawy obliczeń chemicznych

Podręcznik wraz z zadaniami dla kandydatów na studia, studentów, uczestników konkursów przedmiotowych oraz nauczycieli

część druga

Damian Mickiewicz

Napisane tak, jak sam bym chciał, żeby mi to kiedyś wytłumaczono

Biomist.pl

Od **39 PLN**/egz.

Zamówienia i dodatkowe informacje:

<https://biomist.pl/inne-artykuly/podstawy-obliczen-chemicznych-2/8239>



Szanowni Państwo!

Niniejszy numer naszego czasopisma ukazuje się w czasie, gdy dobiegają końca egzaminy maturalne i zbliżają się wakacje, kojarzące się z niepowtarzalnym zapachem i smakiem właściwych tej porze roku owoców. Z pewnością więc nie jest przypadkowa opowieść o zapewniających te miłe wrażenia substancjach zawartych w truskawkach i poziomkach, pióra Pani dr Joanny Kurek, którą zapowiada już apetyczna okładka. Z wakacjami oczywiście kojarzy nam się także piękne słońce, na które – jako chemicy – możemy także spojrzeć wdzięcznym okiem jako na źródło energii, z którego pragniemy ją czerpać na coraz bardziej wyrafinowane sposoby. W tej materii, jak wiadomo, wiele się obecnie dzieje, m. in. trwają prace nad ogniwami słonecznymi, które mogą rozszczepiać wodę na wodór i tlen, stanowiąc substraty do ogniw paliwowych. O postępach w tej dziedzinie pisze w swoim opracowaniu Pan dr Kazimierz Mikulski. W numerze tym znajdą Państwo również odpowiedź na pytanie: kto wynalazł... (nano)koło.

Niezwykle bogato reprezentowany jest w tym numerze dział „Metodyka i praktyka szkolna”. Państwo mgr Iwona Orlińska i mgr Krzysztof Orliński kontynuują w nim swoją fascynującą, ilustrowaną rozważaniami historycznymi i ciekawymi, pouczającymi doświadczeniami, opowieść o związkach cyny i ołowiu, z których można wytworzyć np. drzewko Saturna... Z kolei Pan dr inż. Damian Mickiewicz, z właściwą sobie swadą i zaangażowaniem ujawnia niuanse i nieporozumienia związane z dobrze znanym w szkole zastosowaniem wodorotlenku miedzi do reakcji charakterystycznych, takich jak np. próba Trommera. Dobrze znanym, ale czy dobrze rozumianym? To lektura obowiązkowa dla każdego nauczyciela chemii. Zafascynowany zjawiskami chemiluminescencji Pan mgr Marek Ples wykonał ogromną, samodzielną pracę, aby przeprowadzić kilkunastopiętną syntezę kolejnego związku wykazującego tę właściwość – lucygeniny i podzielić się z Państwem opisem pięknych wizualnie eksperymentów. Wreszcie – na przykładzie fascynującej zagadki tzw. czystości chiralnej aminokwasów i cukrów w organizmach żywych – proponuję Państwu odrobinę filozoficznego spojrzenia na rolę przypadku w przyrodzie, z przypomnieniem, jak tego typu problem stał się kiedyś treścią zadania na Olimpiadzie Chemicznej. A skoro o Olimpiadzie mowa – zamieszczamy także zapowiadane poprzednio rozwiązania zadań teoretycznych z finału 69. Olimpiady, co oznacza także, iż rozpoczynają się przygotowania do 55. IChO, która po pandemicznych zawirowaniach powraca do tradycyjnej formy i odbędzie się lipcu, tym razem w Zurychu.

Życzę Państwu przyjemnej lektury i dobrego wakacyjnego wypoczynku!

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Kto wynalazł (nano)koło? • Kolejna hipoteza o pochodzeniu życia • Kolejna nowa metoda otrzymywania amoniaku • Nanocząstki w żywności – pożyteczne czy szkodliwe?

6 Truskawki i poziomki – wyczekiwany smak lata • Joanna Kurek

Ten gatunek nie jest dziełem natury, został utworzony w wyniku skrzyżowania dwóch odmian poziomek... – chilijskiej oraz wirgińskiej.

19 Jak przyspieszyć reakcje 5 mln razy? • IChF PAN

20 Wytwarzające wodór ogniwa słoneczne naśladują fotosyntezę

- Kazimierz Mikulski

Rozszczepianie wody w celu wytworzenia wodoru i tlenu przy użyciu energii słonecznej w obecności fotokatalizatorów półprzewodnikowych było od dawna badane jako potencjalny sposób czystej produkcji paliw na dużą skalę.

Metodyka i praktyka szkolna

14 Cyna i ołów – część 2

- Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński

Ołów występuje powszechnie i był znany od dawna w wielu krajach. Cyna przybyła do Europy z Indii. Rzymianie uważali ją za odmianę ołowiu.

31 O pasjonującej zagadce homochiralności biomolekuł • Marek Orlik

Czy zadanie olimpijskie może mieć więcej niż jedno rozwiązanie?

38 Blask w kolbie. Synteza i chemiluminescencja lucygeniny

- Marek Ples

Z punktu widzenia dydaktyki tematyka reakcji chemiluminescencyjnych jest bardzo wszechstronna: od demonstracji kinetyki reakcji i transferu energii, po badanie wpływu różnych reagentów i warunków na przebieg reakcji.

46 Wodorotlenek miedzi(II) – odczynnik Trommera? • Damian Mickiewicz

O wodorotlenku miedzi słyży się zdecydowanie więcej niż o wodorotlenkach innych metali.

Olimpiady i konkursy

24 69. Olimpiada Chemiczna, etap III. Rozwiązania zadań teoretycznych • Komitet Główny Olimpiady Chemicznej



eprasa.pl 0ee673f531

Kolejna hipoteza o pochodzeniu życia

Kosmiczne pochodzenie życia, które – w postaci „zarodników” – mogło zostać przyniesione z niezbadanych głębi Wszechświata na Ziemię np. za pomocą komet lub asteroid, to znana „hipoteza panspermii”, jedna z wielu prób wyjaśnienia tej nierozwiązanej zagadki. Inne postulują powstanie „molekuł życia” na samej Ziemi i do takiego wariantu przychyliła się kolejna hipoteza, oparta na najnowszych badaniach, sięgających 2016 roku, a uprawdopodobniona przez najnowsze wyniki [1, 2]. Przypisuje ona kluczową rolę Słońcu, a dokładniej jego bardzo silnym, wręcz rażącym Ziemię w erze prebiotycznej wysokoenergetycznym rozbłyskom, których wynikiem było nie tylko trywialne ogrzewanie powierzchni Ziemi, ale także powstanie pierwszych „molekuł życia”. Japońscy naukowcy, we współpracy z badaczami z NASA, przeprowadzili eksperyment, polegający na stworzeniu „sztucznej atmosfery ziemskiej” z mieszaniny azotu N_2 , dwutlenku węgla CO_2 , pary wodnej i metanu, w różnych proporcjach, poddawanej wyładowaniom elektrycznym (por. s. 33 z opisem podobnego eksperymentu z 1953 r.), ale w tym przypadku także na bombardowaniu protonami, co miało zbliżyć warunki laboratoryjne do efektu rozbłysków słonecznych.

Wykazano, że symulowanie rozbłysków słonecznych wyraźnie przyspieszało tworzenie aminokwasów i kwasów karboksylowych, w porównaniu z samymi wyładowaniami iskrowymi w doświadczeniu Millera i Ureya (s. 33). Od strony ilościowej oznaczało to wykazanie, że uderzenie strumieniem protonów umożliwiała syntezę „molekuł życia” już przy 0,5% zawartości metanu, podczas gdy same wyładowania elektryczne wymagały dla osiągnięcia tego efektu aż 15% metanu w mieszaninie gazów. W przypadku nieobecności metanu powstały tylko kwasy kar-



boksylowe. Jeśli koncepcja życiodajnych rozbłysków Słońca jest słuszna, to mogły one stymulować powstanie życia także na innych planetach Układu Słonecznego, np. na Marsie, gdzie odkryte złoża azotanów oznaczają, iż musiał istnieć mocny czynnik, zdolny do przekształcenia mało reaktywnego azotu w jego połączenia.

[1] <https://geekweek.interia.pl/astrologia/news-naukowcy-maja-nowe-poszlaki-skad-sie-wzielo-zycie-na-ziemi,nld,6764417>

[2] Kobayashi, K.; Ise, J.-i.; Aoki, R.; Kinoshita, M.; Naito, K.; Udo, T.; Kunwar, B.; Takahashi, J.-i.; Shibata, H.; Mita, H.; Fukuda, H.; Oguri, Y.; Kawamura, K.; Kebukawa, Y.; Airapetian, V.S. Formation of Amino Acids and Carboxylic Acids in Weakly Reducing Planetary Atmospheres by Solar Energetic Particles from the Young Sun. *Life* 2023, 13, 1103. <https://doi.org/10.3390/life13051103>

Nanocząstki w żywności – pożyteczne czy szkodliwe?



Poniższa informacja może stanowić rozszerzenie opracowania o chemicznych dodatkach do żywności, opublikowanego w numerze 2/2023 naszego czasopisma. Częste dodawanie nanocząstek, np. tlenków metali, do żywności sprawia, że konieczne jest dogłębne zbadanie ich wpływu na nasze zdrowie. Zapewne przywykliśmy do tego, że rolę obiektów takich badań przyjmują na siebie w pierwszej kolejności (choć niedobrowolnie) myszy laboratoryjne, ale w tym przypadku zatrudnione zo-

stały w tym celu... kurczaki, ponieważ ich układ pokarmowy wykazuje wiele podobieństw do ludzkiego.

Okazało się, że nanocząstki obecne w żywności ogólnie wpływają na ich nabłonek jelitowy i bakteryjną florę jelitową, czego oczywiście nie można lekceważyć. Do badań użyto pięciu typowych substancji, zastosowanych w dawkach odpowiadających ich przyjmowaniu przez ludzi: dwutlenku tytanu jako środka wybielającego, dwutlenku krzemu jako zapobiegającego granulacji, tlenku żelaza – dla zapewnienia czerwonej barwy mięsa oraz tlenku cynku, działającego antybakteryjnie. Najwięcej negatywnych skutków wykazało stosowanie dwutlenku krzemu i dwutlenku tytanu, które ewidentnie zaburzały florę jelitową i zakłócały funkcjonowanie nabłonka jelita, co przejawiało się m.in. obniżonym wchłanianiem mineralnych składników pożywienia.

Z kolei tlenek cynku wykazywał działanie korzystne poprzez wspomaganie rozwoju jelita i sprzyjanie gojeniu się jego uszkodzeń (z tego samego powodu ZnO jest składnikiem maści cynkowej do zewnętrznego stosowania). Wyniki badań nanocząstek tlenku żelaza wydają się natomiast mniej jednoznaczne i wskazana jest pewna ostrożność w jego stosowaniu. Autorzy badań nie poprzestają na wynikach eksperymentów, lecz rozwijają także oparte na nich „modele jelitowe”.

[1] <https://wydarzenia.interia.pl/zagranica/news-nanocząstki-w-jedzeniu-eksperci-zbadali-kurczaki-i-sa-zgodni,nld,6770767>

[2] Cheng, J.; Kolba, N.; García-Rodríguez, A.; Marques, C.N.H.; Mahler, G.J.; Tako, E. Food-Grade Metal Oxide Nanoparticles Exposure Alters Intestinal Microbial Populations, Brush Border Membrane Functionality and Morphology. In Vivo (*Gallus gallus*). *Antioxidants* 2023, 12, 431. <https://doi.org/10.3390/antiox12020431>

Oprac. Marek Orlik, Fot. Dreamstime, wikimediacommons

Truskawki i poziomki

– wyczekiwany smak lata

Joanna Kurek

Bez nich nie wyobrażamy sobie nadchodzącego lata i chyba każdy na nie co roku czeka, na te prawdziwe, polskie, z fantastycznym zapachem i równie przepyszny smakiem. Truskawki surowe, prosto z krzaczka, w kompocie, w placku, w pierogach i knedlach, na drożdżówkach, w tartach czy roladach, czy mrożone, a nawet suszone w czekoladzie, w lodach, jogurtach, serkach homogenizowanych, galaretkach, jako musy czy sosy do deserów, te wszystkie formy skrywają nasze ukochane truskawki (Fot.1). Truskawki są bowiem dość „wszędobylskie” w różnorodnych spożywczych zastosowaniach – od tych najbardziej oczywistych, poprzez nieco bardziej wyszukane, jak w makaronie z truskawkami, aż do bardzo

wysmakowanych, jak w salatkach z fetą, orzechami i rukolą albo składnikami mięsnymi np. kurczakiem, indykiem czy boczkiem albo truskawkowe risotto.

Pomimo ich powszechności i popularności są stosunkowo młodymi roślinami sadowniczymi w porównaniu z innymi gatunkami. Mało kto wie, jak powstał ten gatunek, gdyż nie jest on dziełem natury, a mianowicie został utworzony w wyniku skrzyżowania i tu niespodzianka: dwóch odmian poziomek... – chilijskiej oraz wirginijskiej. Utworzenia nowego gatunku jakim są truskawki dokonał w roku 1712 botanik Antoine Nicolas Duchesne pracujący w królewskich ogrodach Wersalu królów Ludwika XIII i Ludwika XIV. Eksperyment Duchesne’a doprowadził do zaskakującego wyniku, gdyż powstały duże, soczyste, pięknie wyglądające i pachnące owoce. Na początku na te nowe owoce, ze względu na ich bardzo wysoką cenę,



Fot. 1. Naturalnie wyhodowane latem truskawki i te wyhodowane w sezonie zimowym



Fot. 2. Sadzonki truskawek *Fragaria ananassa*

mogły sobie pozwolić jedynie osoby zamożne. W sklepach truskawki po raz pierwszy pojawiły się w Londynie dopiero około 1820 roku. Gatunek ten, obecnie znany jako truskawka, nosi systematyczną nazwę *Fragaria ananassa*. Dzięki pracy hodowców powstały już tysiące odmian truskawek, odznaczających się najróżniejszymi kształtami czy kolorami. Do nowszych odmian należą te owocujące w kolorze żółtym, białym czy nawet białym z czerwonymi nasionami.

Z powyższych historycznych powodów opracowanie to poświęcone jest zarówno truskawkom, jak i poziomkom.

Uprawy truskawek

Obecnie truskawki można uprawiać we wszystkich rejonach z klimatem umiarkowanym. Współczesna uprawa truskawek jest jednym z filarów światowego ogrodnictwa, a ich produkcja kształtuje się na poziomie ponad 1,5 mln ton, przy czym około 13%, czyli około 200 tys. ton jest hodowanych w Polsce. Popularność truskawek spowodowana jest zapewne tym, iż wytwarzają charakterystyczny aromat, smak i zapach, na który chyba każdy czeka rok w rok, a są go niestety pozbawione truskawki dostępne poza naturalnym sezonem. Poza wymienionymi walorami owoce te są cennym źródłem różnych składników bioaktywnych o walorach prozdrowotnych.

Poziomki – dzikie i „oswojone”

Poziomki (*Fragaria* L.) mimo, że dały początek truskawkom, są mniej popularne, zapewne dlatego, że nie owocują tak obficie, a i same owoce tych roślin nie są zbyt pokaźnych rozmiarów, mają jednak szerokie grono smakoszy. Poziomka nazywana jest też czerwoną jagodą, zapewne ze względu na to, że rośnie dziko w Europie, Azji i Ameryce Północnej, jak również może być hodowana. Jednak nigdzie na świecie nie hoduje się jej na szeroką skalę, tak jak ma to miejsce w przypadku truskawek. Bardzo ważne jest, aby zebrane dziko rosnące poziomki zawsze



Fot. 3. Poziomki: nasiona, nasiona w powiększeniu, sadzonki poziomki i owoce (odmiana bezrozłogowa Rugia) i torebki z nasionami dostępne w sklepach ogrodniczych.

dobrze umyć przed spożyciem, gdyż istnieje ryzyko zarażenia się bąblowicą, czyli chorobą wywołaną przez larwy tasienicowców bąblowych, które bytują w organizmach dzikich zwierząt, a ich larwy wydalane są z kałem. Podobnie jak truskawki, wszystkie poziomki owocują w czerwcu i lipcu. Istnieje mnóstwo odmian poziomek, a do najpopularniejszych należą: poziomka leśna (czyli poziomka pospolita, *Fragaria vesca*), poziomka Rugia, poziomka Regina, poziomka Baron Solemacher, poziomka chilijska, poziomka Yellow Wonder, poziomka ananasowa, poziomka Attila, poziomka Supreme i poziomka indyjska. W Polsce dziko (w lasach, na polanach i w różnych zaroślach) rosną jej odmiany, takie jak: poziomka pospolita, poziomka twarda i wysoka.

Składniki odżywcze w truskawkach

Truskawki są niskokaloryczne, gdyż w 100 g zawarte jest tylko około 32 kcal, a także znajduje się 0,67 g białka, 7,68 g węglowodanów oraz 0,3 g tłuszczu, zawartość wody sięga natomiast 90%. Odznaczają się przy tym niskim indeksem glikemicznym o wartości 40. W truskawkach jest też obecny błonnik pokarmowy w ilości około 2 g na 100 g tych owoców. W truskawkach obecne są także następujące składniki mineralne w postaci odpowiednich soli (na 100 g): potas 153 mg, wapń 16 mg, fosfor 24 mg, magnez 13 mg, mangan 0,39 mg. W truskawkach znajdują się też witaminy: K i C – ta ostatnia w ilości aż 59 mg na 100 g owoców, co jest wartością większą niż w cytrynie, z którą jest ona najczęściej kojarzona. Poza tym truskawki zawierają foliany i czerwone barwniki – antocyjany, a także lignany (6,2 mg/100 g owoców).

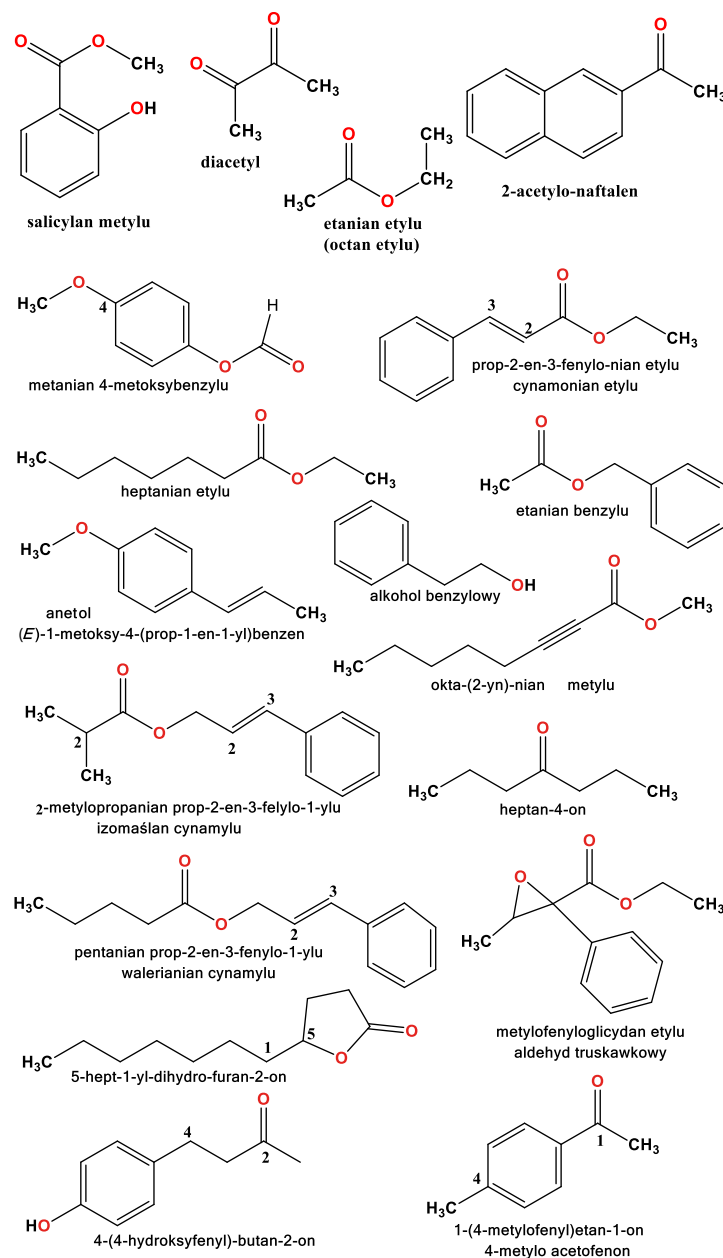
Składniki odżywcze w poziolkach

Mimo że poziomki są niepozornymi, niewielkich rozmiarów owocami, wykazują wiele korzystnych właściwości odżywczych, będąc jednocześnie niskokalorycznymi: 100 g owoców dostarcza około 37 kcal i wykazującymi niski indeks glikemiczny, dzięki czemu mogą być spożywane przez diabetyków. Poziomki zawierają także różne składniki mineralne (w 100 g owoców): 1 mg sodu, 147 mg potasu, 28 mg wapnia, 27 mg fosforu, 10 mg magnezu oraz 0,8 mg żelaza. Są też dobrym źródłem witamin: 2 mg witaminy A, 14 mg beta-karotenu, 0,12 mg witaminy E, 0,030 mg tiaminy, 0,070 mg ryboflawiny, 0,30 mg niacyny, 60 mg witaminy C. Co więcej, badania wskazują, że polifenole (których w poziolkach także nie brakuje) wykazują właściwości przeciwciukrzycowe.

Składniki zapachowe w truskawkach

W naturalnym zapachu truskawek można wyróżnić składniki chemiczne zaliczane do grup związków organicznych, takich jak aldehydy, ketony czy estry i są to: etanian benzylu (octan benzylu), diacetyl, octan etylu, α-jonon, benzoesan metylu, salicylan metylu, azotan(V)

etyl, wanilina, etanian 1-pentylu (octan amylu), butanian 1-pentylu (maślan amylu), pentanian 1-pentylu (walerianian amylu), butanian etylu (maślan etylu), octan-3-on, metanian 4-metoksybenzylu (mrówczan 4-metoksybenzylu), cynamonian etylu, (E)-1-metoksy-4-(prop-1-en-1-yl)benzen (anetol), propanian etylu, pentanian etylu (walerianian etylu), cynamonian metylu, oktan-(2-yn)-ian metylu, 2-metylopropanian prop-2-en-3-fenilo-1-ylu (nazwa dawna izomaślan cynamylu), heptan-4-on, pentanian prop-2-en-3-fenilo-1-ylu (walerianian cynamylu), alkohol benzylowy, 5-hept-1-yl-dihydro-furan-2-on, heptanian etylu, metylofenyloglicydan etylu (aldehyd truskawkowy), 4-(4-hydroksyfenyl)-butan-2-on, 1-(4-metylofenyl)etan-1-on (4-metyloacetofenon), 2-metylopropanian benzylu,



Rysunek 1. Budowa wybranych cząsteczek związków zapachowych truskawek.

2-acetylnaftalen, (2-amino)benzoesan metylu, (2-amino)benzoesan prop-2-metylo-1-ylu, butanian prop-2-metylo-1-ylu (maślan izobutyli), piperonal, 2-hydroksypropanian etylu (mleczan etylu), Rysunek 1 prezentuje wzory strukturalne wybranych związków zapachowych.

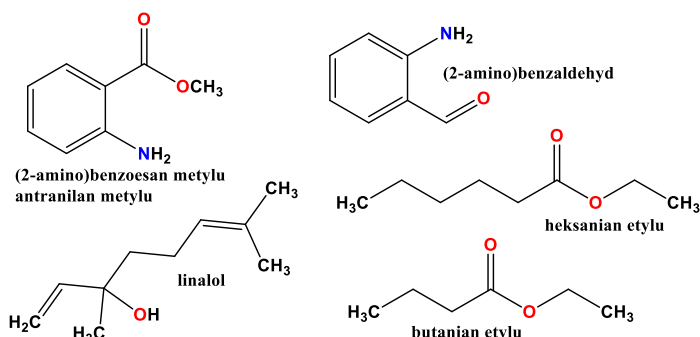
Syntetyczny zapach truskawek można uzyskać poprzez zmieszanie wymienionych niżej składników w następujących proporcjach objętościowych: butanian etylu (maślan etylu) (5), metanian etylu (mrówczan etylu) (1), salicylan etylu (1), etanian etylu (octan etylu) (5), etanian 1-pentylu (octan amylu) (3), gliceryna (2) i etanol.

Z uwagi na wszechobecność produktów żywnościowych zawierających w swoim składzie truskawki, aromat truskawkowy jest jednym z bardziej pożądanym w przemyśle spożywczym. Poza tym w przemyśle perfumeryjnym dość szeroko wykorzystywany jest zapach truskawek, zwłaszcza w damskich perfumach i łączony jest z innymi nutami owocowymi, co nadaje perfumom zapachu lekkiego i słodkiego, kojarzącego się z latem i miłymi chwilami.

Związki zapachowe w poziomkach

W porównaniu z truskawkami zapach (a także smak) poziomek odznacza się inną, charakterystyczną dla nich nutą. Chociaż decydują o tym liczne związki chemiczne, to szczególnie istotne dla słodkawego, owocowego, kwiatowego i jaśminowego aromatu są: (2-amino)benzaldehyd i antranilan metylu = (2-amino)benzoesan metylu (Rysunek 2). Ten ostatni związek jest dość nietypowym estrem (nieznanym w kursie chemii organicznej w szkołach), gdyż w swojej budowie ma grupę aminową. Innymi istotnymi dla zapachu poziomek związkami są monoterpény, takie jak linalol (3,7-dimetyl-1,6-oktadien-3-ol) i estry owocowe, takie jak heksanian etylu i butanian etylu (maślan etylu).

Z uwagi na to, że poziomki są zasadniczo niedostępne w sprzedaży detalicznej jako surowe owoce (lub są wtedy bardzo drogie), trudno jest je zdobyć w celu uzyskania z nich związków aromatycznych. Dlatego zastępuje się je odpowiednikami syntetycznymi albo uzyskanymi w wyniku metabolizmu biokultur. Okazuje się bowiem, że związek ten potrafią wytworzyć grzyby pleśniowe brunatnej zgnilizny *Wolfiporia cocos*.



Rysunek 2. Budowa cząsteczek – głównych składników zapachu poziomego.

Podobnie jak zapach truskawkowy, również poziomkowy jest ceniony jako aromat dodawany do produktów spożywczych.

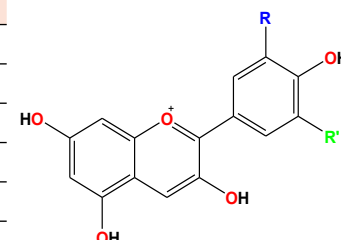
Barwniki w truskawkach

Truskawki swoje piękne, intensywnie czerwone zabarwienie zawdzięczają mieszaninie barwników znajdujących się w skórce, a są nimi antocyjany, które znajdują się także w innych owocach jagodowych. Są one przeciwutleniaczami zaliczanymi do dużej grupy związków organicznych określanych jako flawonoidy i warunkują cenne prozdrowotne właściwości. Ich zabarwienie uzależnione jest od pH roztworu. W Tabeli 1 zestawione są budowy cząsteczek najpopularniejszych antocyjanów, przy czym w truskawkach obecna jest przede wszystkim cyjanidyna i pelargonidyna.

Malwidyna, występująca w kwiatach malwy i w winogronach (również w czerwonym winie), w formie kwasowej ma barwę czerwoną. Cyjanidyna znajduje się w płatkach róż, begonii i maków (barwa czerwona), w płatkach chabrów i bławatka (barwa niebieska) oraz w wiśniach, jabłkach, aronii, truskawkach, malinach i jeżynach.

Tabela 1. Budowa cząsteczek najpopularniejszych antocyjanów

Antocyjany	R	R'
cyjanidyna	OH	H
delfinidyna	OH	OH
malwidyna	OCH ₃	OCH ₃
pelargonidyna	H	H
peonidyna	OCH ₃	H
petunidyna	OCH ₃	OH



Pozostałe antocyjany wykazujące czerwoną barwę w formie kwasowej to: peonidyna w płatkach peonii i petunidyna w płatkach petunii. Pelargonidyna w formie kwasowej ma pomarańczowo-czerwoną barwę i znajduje się w truskawkach, czerwonych borówkach, w płatkach dalii i pelargonii. Natomiast w winogronach oraz płatkach astra, lawendy, lnu, ostróżkach i fiołkach występuje delfinidyna, która w formie kwasowej przyjmuje fioletowo-czerwone zabarwienie. Barwy poszczególnych antocyjanów prezentuje Tabela 2, a ponieważ związki te są powszechnie stosowane jako dodatki do żywności, opatrzone zostały stosownymi symbolami E163.

Tabela 2. Barwy antocyjanów i ich symbol jako dodatku do żywności

Barwnik	barwa	Symbol dodatku do żywności
cyjanidyna	czerwona	E163a
delfinidyna	niebieska	E163b
malwidyna	fioletowa	E163c
pelargonidyna	pomarańczowa	E163d
peonidyna	czerwono-brązowa	E163e
petunidyna	ciemnoczerwona	E163f

Barwniki w poziomkach

Poziołki to także źródło antocyjanów. Warto przypomnieć, że wzmacniają one naczynia krwionośne człowieka, chronią przed chorobami układu krążenia. Dodatkowo wykazują także działanie antynowotworowe i antyalergiczne.

Zastosowania truskawek

Truskawki są cennym surowcem, zarówno do spożycia bezpośredniego, jak i przetwórstwa. Zarówno w warunkach domowych, jak i w przemyśle przetwarzane są na różnego rodzaju soki, kompoty, dżemy, a także mrożonki. Prawidłowy sposób mrożenia truskawek wpływa nieznacz-



Fot 4. Przetwory z truskawek: pierogi leniwe z sosem truskawkowym, tarta z truskawkami.



Fot. 5. Produkty spożywcze z truskawkami: musy, wafelki, musli, dżemy, serki, jogurty.

nie na ich wartość odżywczą, więc warto je wybierać, gdy nie ma dostępu do świeżych owoców. Poza wymienionymi we już wstępie zastosowaniami spożywczymi, jak i sposobami przetworzenia (Fot. 4 i 5), dostępne są też truskawki liofilizowane („odwodnione”) i w takiej postaci dodawane są do musli czy różnych batonów.

Zastosowania poziomek

Poziomka ma wiele właściwości i zastosowań nie tylko spożywczych. Jako owoce o wyjątkowo krótkiej trwałości powinny zostać spożyte w ciągu kilku godzin po zerwaniu. Najlepiej spożywać je na surowo, wówczas zachowują najwięcej wartości odżywczych. Można je przechowywać w lodówce do 12 godzin, a także mrozić do roku, także przygotować konfitury, dżemy, kompoty czy desery. Liofilizowane poziomki mogą być zastosowane jako dodatek do kaszy manny, herbaty, musli, smoothie i czekolad. Poza tymi oczywistymi korzyściami spożywczymi poziomki mają też inne, opisane niżej zastosowania.

Poziomki mają zastosowanie w kosmetyce jako składnik preparatów do zewnętrznego stosowania, ponieważ pielęgnują skórę i wspomagają leczenie jej stanów zapalnych. Charakteryzują się też łagodnymi właściwościami ściągającymi. Wykorzystywane są zatem do produkcji maseczek oczyszczających pomagających odświeżyć cerę i dodać jej blasku, wspomagając walkę ze starzeniem się skóry. W ramach domowych zabiegów upiększających pomagają w zwalczaniu wyprysków poprzez redukcję wydzielania sebum. Sok z tych owoców wspomaga leczenie trądziku, liszajów, zwęża pory, rozjaśnia piegi, ujędźnia skórę. Poza powyższymi zastosowaniami poziomki są dodawane do kosmetyków także ze względów aromatycznych. Poza tym preparaty z poziomek mogą być stosowane do pielęgnacji włosów i skóry głowy.

Właściwości prozdrowotne truskawek i poziomek

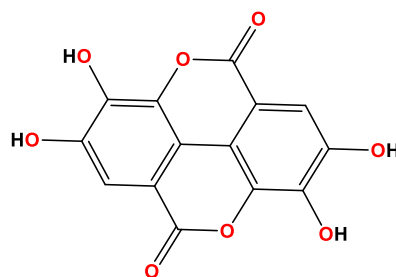
Truskawki, z uwagi na dużą zawartość wody wykazują działanie żółciopędne i moczopędne, dzięki czemu stymulują pracę nerek, wątroby i pęcherzyka żółciowego. Ponadto zawierają enzym bromelainę, która rozkłada białko pokarmowe oraz jest odpowiedzialna za przyspieszenie metabolizmu tłuszczów i węglowodanów, co korzystnie wpływa na proces odchudzania.

Podobnie jak truskawki, również poziomki wykazują wiele cennych właściwości prozdrowotnych, przy czym w odróżnieniu od truskawek, cenne są też liście poziomek. Poziomki potrafią wspomagać organizm zarówno od zewnątrz jak i od wewnątrz. Z uwagi na zawartość garbników katechinowych, flawonoidów, kwasów fenolowych owoce poziomki działają oczyszczająco na organizm, a w szczególności na układ moczowy. W związku z dużą ilością zawartej w nich wody działają także moczopędnie, co ułatwia pozbywanie się nadmiaru wody z organizmu. Ponadto spożywanie owoców poziomki przyspiesza przemianę materii i wspomaga pracę jelit, jednak w zbyt du-

żych ilościach poziomki działają przeczyszczająco. Także napar z (suchych) liści poziomki może być pomocny przy różnego rodzaju stanach zapalnych układu moczowego, poprzez działanie moczopędne, rozkurczowe i przeciwzapalne, dzięki zawartości tanin, garbników, flawonoidów, protoantocyjanów, witaminy C i kwasów fenolowych. Ponadto napar z liści wykazuje działanie wspomagające pracę wątroby i przeciwzapalne dzięki obecności fitoncydów – zwykle siarkoorganicznych związków hamujących rozwój drobnoustrojów.

Liście poziomek były niegdyś bardzo popularnym środkiem wspomagającym leczenie różnych schorzeń w medycynie ludowej. Wino produkowane na bazie liści poziomki stosowano w leczeniu infekcji i stanów zapalnych układu moczowego, a napary stosowane były do płukania gardła.

Poziomki zawierają także duże ilości **kwasu elagowego**, który zapobiega aktywacji substancji kancerogennych. Owoce te są więc szczególnie polecane w profilaktyce chorób nowotworowych i powinny stanowić element zróżnicowanej diety osób zmagających się z rakiem. Kwas ten znajduje się też w orzechach włoskich, truskawkach, malinach, jeżynach i żurawinie.



Rysunek 2. Wzór cząsteczki kwasu elagowego.

Z kolei to dzięki zawartości **kwasu salicylowego** poziomki wykazują właściwości przeciwzapalne, a w dużych ilościach – przeciwbólowe i przeciwgorączkowe. Jednak, jak już było powiedziane, zbyt duże ich spożycie może wywołać efekt przeczyszczający. Szczególnie zatem warto sięgać po poziomki podczas przeziębień, pić sok z tych owoców – oczywiście najlepiej taki ze świeżych owoców. Zawartość proantocyjanidyny wpływa także korzystnie na profilaktykę nowotworu okrężnicy.

Truskawki a reakcje alergiczne

Okazuje się, że nie każdy może jeść truskawki, gdyż u niektórych osób wywołują one odczyny alergiczne, a zjawisko to związane jest z zawartymi w tych owocach białkami. Pojawiające się objawy to obrzęk, zaczerwienienie i/lub swędzenie skóry, wysypka, a nawet duszności.

Podsumowanie

Truskawki i poziomki są bezsprzecznie owocami zawierającymi cenne dla zdrowia składniki, a ich piękny kolor, jak i cudowny zapach zdecydowanie zachęcają do ich spożycia.

Zadania

Zadanie 1.

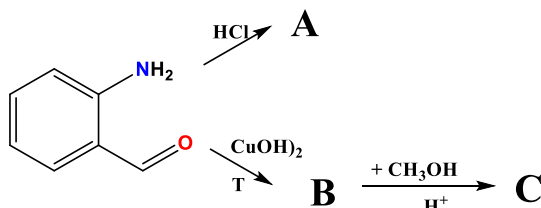
Znając budowę cząsteczki estru: 2-aminobenzoesanu metylu, zaproponuj możliwe izomery tego związku oraz ich nazwy.

Odpowiedź: uwaga: estry i kwasy karboksylowe są względem siebie izomerami, co generuje więcej możliwości zapisania możliwych izomerów tego związku $C_8H_9NO_2$

3-aminobenzoesan metylu 	4-amino-benzoesan metylu 	kw. 2-amino-3-metylobenzoesowy
kw. 2-amino-4-metylobenzoesowy 	kw. 4-amino-2-metylobenzoesowy 	kw. 3-amino-2-metylobenzoesowy
kw. 2-(metyloamino)benzoesowy 	kw. 3-(metyloamino)benzoesowy 	kw. 4-(metyloamino)benzoesowy

Zadanie 2.

Uzupełnij schemat reakcji wpisując wzory odpowiednich związków **A**, **B** i **C**. Podaj nazwy produktów reakcji.



Odpowiedź: **A:** chlorek (2-formylo)anilinium, **B:** kwas 2-aminobenzoesowy, **C:** 2-aminobenzoesan metylu.

Zadanie 3.

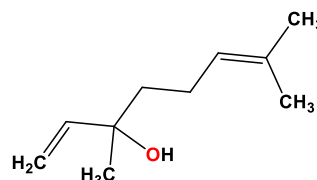
Heksanian etylu, składnik zapachu poziomek, jest achiralny. Czy istnieje chiralny izomer tego związku? Jeśli tak, narysuj strukturę jego cząsteczki. Ile jest takich izomerów?

Odpowiedź: Tak, istnieje. Można otrzymać 5 izomerów estrowych $C_8H_{16}O_2$: **1.** 3-metylopentanian etylu, **2.** 2-etylopentanian metylu, **3.** 2-metylopentanian etylu, **4.** 3-metyloheksanian metylu, **5.** 4-metylopentanian metylu. Uwaga: estry i kwasy karboksylowe są względem siebie izomerami, więc pozwala to otrzymać też chiralne kwasy karboksylowe.

1. 	2.
3. 	4.
5. 	

Zadanie 4.

Na podstawie wzoru strukturalnego cząsteczki linalolu, składnika zapachowego poziomek wskaż: 1. asymetryczny atom węgla, 2. ilość wiązań $\sigma = \dots$ i $\pi = \dots$, 3. liczbę atomów węgla o hybrydyzacji $sp^3 = \dots$ i $sp^2 = \dots$.



Odpowiedź: 1 asymetryczny atom węgla (tam, gdzie przyłączona jest grupa hydroksylowa), wiązań $\sigma = 22$ i $\pi = 2$, liczba atomów węgla o hybrydyzacji $sp^3 = 6$ i $sp^2 = 4$.

Doświadczenie. Antocyjany w truskawkach i w czerwonych owocach – izolacja oraz identyfikacja.

Odczynniki: surowiec roślinny (owoce w ilości po 10 g): truskawki (owoce mogą być mrożone), poziomki, porzeczka/jagoda, żurawina, czerwone jabłka (skórka), woda destylowana, metanol, HCl stęż., kwas mrówkowy

Aparatura i szkło: próbówki, zlewki poj. 100 mL, płytki TLC (celuloza), bagietka.

Część 1. Maceracja owoców. Proces ten, mający na celu wyizolowanie z surowca roślinnego antocyjanin

(Tabela 2), należy przeprowadzić z zastosowaniem mieszaniny metanol:HCl (99:1, v/v) w czasie 0,5-1 godziny, mieszając bagietką. Następnie należy przesączyć i zatężyć przesącz pod zmniejszonym ciśnieniem do możliwie niewielkiej objętości. Na tym etapie pobiera się niewielką ilość otrzymanych antocyjanin w celu wykonania analizy TLC, a pozostałe porcje poddaje się hydrolizie opisanej w części B.

Analiza TLC antocyjanin. Należy wykonać analizę TLC antocyjanin wyizolowanych z poszczególnych owoców. W tym celu należy przygotować mieszaninę rozpuszczalników stanowiących fazę ruchomą – stężony HCl : kwas mrówkowy : woda (19:39,6:41,4; v/v). Należy przygotować płytki plastikowe o wymiarach 7,5 x 4 cm, pokryte celulozą (płytki będą się rozwijały przez ok. 20 min). Przykładowy wygląd uzyskanej w ten sposób płytki przedstawiono na Rys. 1, a wartości R_f zostały zestawiono w Tabeli 3.

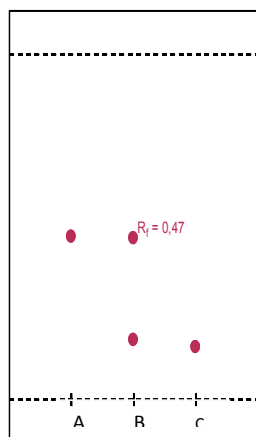
Tabela 3. Wyniki chromatografii TLC – wartości R_f głównych antocyjanin zawartych w owocach

Surowiec	Obserwowana ilość plamek	Wartość R_f
czerwona skórka jabłka	1	0,47
borówka	3	0,32, 0,47, 0,60
truskawki	2	0,44, 0,60
żurawina	2	0,49, 0,62

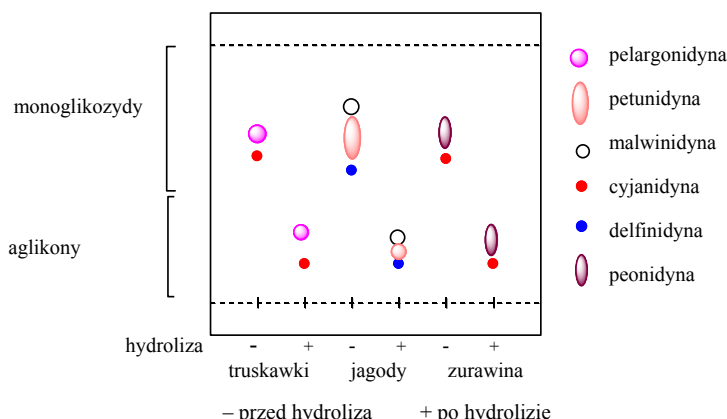
Na płytce poszczególne antocyjaniny zabarwiają się na inny kolor. Pelargonidyna pojawia się w postaci różowej, pomarańczowo-czerwonej lub szkarłatnej plamki, natomiast cyjanidyna w kolorze karmazynowym lub purpurowym, a plamka delfinidyny – niebieska lub karmazynowa.

Część 2. Hydroliza antocyjanin – powstanie antocyjanidyn Antocyjany występują naturalnie w formie glikozydów, które zawierają związane kowalencyjnie węglowodany, najczęściej monosacharydy (glukoza, ksyliza, galaktoza lub arabinoza). W wyniku hydrolizy kwasowej zostają uwolnione aglikony zwane antocyjanidynami (Tabela 4). Hydrolizę należy przeprowadzić w probówkach poprzez zmieszanie 1 mL wyekstrahowanych barwników antocyjanowych (dla każdego barwnika osobna probówka) z 1 mL kwasu solnego o stężeniu 4 mol dm^{-3} w łaźni wodnej w temperaturze około 80°C.

Probówki należy zakorkować np. gilzą, aby zapobiec wydostawaniu się par. Tę część prac laboratoryjnych należy prowadzić pod wyciągiem. Hydrolizę prowadzić trzeba przez co najmniej 0,5 godziny do 1 godziny. Stopień hydrolizy można sprawdzić już po 40 minutach od zapoczątkowania reakcji w podanych warunkach, stosując taką samą płytkę TLC, jak w części A oraz roztwór eluujący. Częsteczki aglikonów są mniej polarne niż antocyjanin, toteż w trakcie hydrolizy w wykonywanej analizie TLC będą migrowały znacznie wolniej. Kolejną analizę TLC należy wykonać po 1h, ale z zastosowaniem eluenta: $\text{HCl}_{\text{stęż.}} : \text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}$ (7.1:51.4:41.4; v/v), który zapewni lepszy rozdział ze względu na mniejszą polarność aglikonów. Całkowita hydroliza najczęściej zajmuje kilka godzin. Następnie probówki należy delikatnie ochłodzić i wykonać ponownie analizę TLC.



Rys 1. Chromatogram antocyjanin z czerwonej skórki jabłka. (po lewej): A) niehydrolizowane; B) częściowo zhydrolizowane (30 minut, 80°C); C) całkowicie zhydrolizowane (60 minut, 80°C)



Na podstawie analizy płytki TLC wykonanej w trakcie i po hydrolizie (część B) można zaobserwować dla truskawek dwie plamki, przy czym przed hydrolizą odpowiadają one glikozydom pelargonidyny i cyjanidyny, a po hydrolizie samym aglikonom – antocyjanidynom.

Tabela 4. Identyfikacja rodzajów antocyjanin (antocyjanidyny + jednostki cukrowe) zawartych w ekstraktach z badanych owoców po hydrolizie

Surowiec	Antocyjaniny	Forma sacharydowa
czerwona skórka jabłka	cyjanidyna	monoglikozyd
borówka	malwinidyna, petunidyna, delfinidyna	monoglikozyd
żurawina	cyjanidyna, peonidyna	monoglikozyd
truskawki	pelargonidyna, cyjanidyna	monoglikozyd

Płytkę TLC otrzymaną po hydrolizie antocyjanin należy porównać z płytką TLC wykonaną w pierwszym etapie (przed hydrolizą) i na tej podstawie określić, w których przypadkach zaszła kompletna hydroliza (o czym świadczy pojawienie się plamek o niższych wartościach R_f , które były nieobecne w pierwszym etapie).

Dr Joanna Kurek
Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

Literatura:

- [1] W. Mizerski, Tablice chemiczne, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2002.
- [2] Curtright R. D., Rynearson J.A., Markwell J., Fruit Anthocyanins: Colorful sensors of molecular Milieu J. Chem. Educ., 71, 1994, 682-684.
- [3] Mehmed Muza Ozcan, H. Haciseferogullari, The Strawberry (Arbutus unedo L.) fruits: Chemical composition, physical properties and mineral contents. Journal of Food Engineering, Volume 78, Issue 3, February 2007, Pages 1022-1028.
- [4] <https://sadzonki-truskawek.eu/porady/truskawki-historia-gatunku/>
- [5] Curtright R. D., Rynearson J.A., Markwell J., Anthocyanins: model compounds for learning about more than pH J. Chem. Educ., 73, 1996, 306-309
- [6] Curtright R. D., Rynearson J.A., Markwell J., Fruit Anthocyanins: Colorful sensors of molecular Milieu J. Chem. Educ., 71, 1994, 682-684.
- [7] Hassan A., Venkatesh Y., An overview of fruit allergy and the causative allergens. Eur Ann Allergy Clin Immunol 2015, 47, 180-187.
- [8] S. Sommer, M. A. Fraatz, J. Büttner, A. A. Salem, M. Rühl, H. Zorn, Wild Strawberry-like Flavor Produced by the Fungus Wolfiporia cocos—Identification of Character Impact Compounds by Aroma Dilution Analysis after Dynamic Headspace Extraction, J. Agric. Food Chem. 2021, 1, 69, 47, 14222-14230.
- [9] K. Dudek-Różycki, M. Łotek, T. Wichur, Trening przed maturą. Chemia. Kompendium terminologii oraz nazewnictwa związków organicznych. poradnik dla nauczycieli i uczniów. Wydawnictwo Szkolne OMEGA, 2012.



Cyna i ołów

– część 2

Pierwsza część artykułu o metalach z rodziny węglowców zdominowana była przez historię i współczesność cyny i ołowiu. W części drugiej znajdzie się znacznie więcej doświadczeń, ale nie pominiemy też ciekawostek, które z pewnością zainteresują Państwa uczniów. Zaczniemy od ciągnących się przez wieki zawiłości nazewniczych związanych z bohaterami artykułu.

Iwona Orlińska
Krzysztof Orliński

Jak je nazwać?

Ołów występuje powszechnie i był znany od dawna w wielu kulturach. Potwierdza to różnicowanie europejskich nazw metalu: polski *ołów*, rosyjski *swinieć*, niemiecki *Blei*, angielski *lead* czy francuski *plomb* (w krajach ze zbliżonych kręgów kulturowych nazwy ołowiu są podobne). Po grecku ołów to *molybdos*, ale z tego samego źródła wywodzi się nazwa pierwiastka molibdenu. Jak to możliwe? Starożytni Grecy nie rozróżniali obecnej galeny PbS oraz molibdenitu MoS_2 , uważając je za rudy ołowiu. W średniowiecznej Europie doszedł do nich jeszcze grafit. Były to ciemne minerały, które po potarciu pozostawiały ślady, można więc było nimi pisać (stąd też nasz ołówek i niemiecki *der Bleistift*). Problem nazw został rozwiązany w końcu wieku XVIII, gdy K. W. Scheele odkrył molibden oraz stwierdzono, że grafit to czysty węgiel.

W starożytnej Grecji cynę znano jako *kasyteros*. Nazwa pochodzi z sanskrytu, co jest dowodem na to, że metal przy-

wędrował do Europy z Indii (obecnie kasyteryt to minerał o składzie SnO_2 , będący praktycznie jedyną przemysłowo eksploatowaną rudą tego metalu). Rzymianie uważali cynę za odmianę ołowiu, stąd też jej nazwa *plumbum album* („biały ołów”, sam ołów to *plumbum nigrum* – „czarny”), natomiast *stannum* oznaczało stop cyny z ołowiem. Od łacińskich nazw utworzono symbole pierwiastków: **Sn** i **Pb**. Polska nazwa cyny ma źródłosłów pochodzący z języków germańskich (ang. *tin*, niem. *Zinn*), na nasze tereny prawdopodobnie przybyła z Zachodniej Europy. [3]

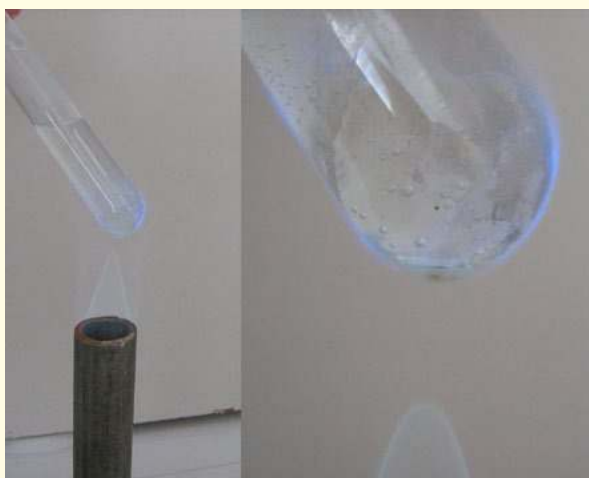
Analityka cyny ...

Dzięki obserwacjom pokoleń chemików opracowano systematyczny tok postępowania podczas analizy mieszanin związków nieorganicznych. Najczęściej występujące kationy metali podzielono na pięć, kolejno wykrywanych grup. Procedura polega na dodaniu odczynnika grupowego, który tworzy osad z kilkoma kationami. Po odsączeniu osadu rozdziela się go na składniki i wykonuje próby charakterystyczne dla poszczególnych kationów, a do przesącza dodaje kolejny odczynnik grupowy. W ten sposób cyna trafiła do grupy III. Kationy metali zaliczane do tej grupy

tworzą siarczki tak słabo rozpuszczalne, że wytrącają się nawet w środowisku o odczynie kwasowym. Ze względów bezpieczeństwa nie przeprowadzimy jednak syntezy siarczku cyny w szkolnej pracowni. Można jedynie dowiedzieć amfoteryczności jej połączeń: wytrącony wodorotlenek cyny(II) reaguje zarówno z dodanym kwasem, jak i nadmiarem zasady (analogicznie jak wodorotlenki cynku czy glinu). Natomiast bardzo widowiskowa jest prosta próba pozwalająca wykryć związki cyny. [6, 7, 8]

Doświadczenie 3. Wykrywanie związków cyny.

Do parownicy wlewamy stężony kwas solny i dodajemy do niego odrobinę soli cyny. Probówkę napelniamy zimną wodą i zanurzamy jej koniec w roztworze. Po wprowadzeniu probówki do płomienia palnika zauważymy, że ogrzewana część otoczona jest błękitną poświatą (Fot. 1). Za charakterystyczny efekt, pozwalający wykryć związki cyny nawet w ilościach śladowych, odpowiada spalanie cynowodoru SnH_4 , który tworzy się w środowisku stężonego HCl (niektóre pozycje zalecają dodać granulkę cynku do roztworu kwasu). Reakcja nosi nazwę **próby Meissnera**. Tworzenie połączeń z wodorem to dowód na pokrewieństwo węglowców: istnieje ołowiwodor, germanowodorów i krzemowodorów znamy dość dużo, nie mówiąc już o praktycznie nieskończonej liczbie węglowodorów.



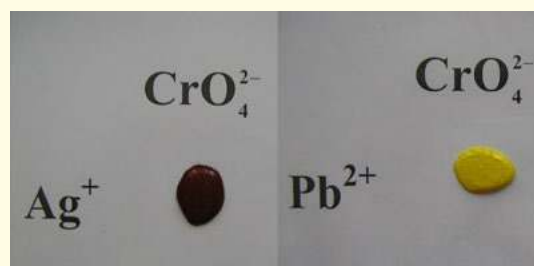
Fot. 1. Doświadczenie 3. Próba Meissnera.

...i ołowiu.

Analityczne reakcje ołowiu są znacznie bardziej interesujące niż w przypadku cyny. Kation Pb^{2+} należy do I grupy analitycznej, co oznacza, że wraz z m.in. srebrem tworzy chlorek trudno rozpuszczalny w wodzie (odczynnik grupowy to kwas solny). W przeciwieństwie do praktycznie nierozpuszczalnego AgCl , chlorek ołowiu(II) jednak dość dobrze rozpuszcza się w wodzie gorącej, a i w zimnej jego osad powstanie tylko w przypadku roztworów niezbyt rozcieńczonych. Własność ta umożliwia rozdzielenie obu chlorków i wykonanie prób charakterystycznych dla poszczególnych kationów. [6, 7, 8]

Doświadczenie 4. Analiza kationów I grupy analitycznej.

Przygotowujemy roztwór zawierający kationy I grupy analitycznej: azotan(V) srebra AgNO_3 i azotan(V) ołowiu(II) $\text{Pb(NO}_3)_2$. Ten ostatni odczynnik można zastąpić łatwo dostępnym octanem $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$. Do sporządzenia roztworu należy użyć wody destylowanej, inaczej już na początku próby pojawi się zmętnienie. Po dodaniu do probówki porcji ok. 10% kwasu solnego wytrąci się biały osad. Po opadnięciu osadu na dno należy go zdekantować, przemyć wodą, a po dolaniu nowej porcji wody – ogrzać probówkę do wrzenia. Ponownie czekamy na opadnięcie osadu na dno, po czym ciecz znad niego zlewamy do drugiej probówki. Osad w probówce szybko ciemnieje, co oznacza, że był to chlorek srebra AgCl . Do drugiej probówki dodajemy roztwór siarczanu(VI) sodu Na_2SO_4 lub chromianu(VI) potasu K_2CrO_4 . Powstanie biały osad PbSO_4 lub żółty PbCrO_4 . Srebro w tych warunkach reaguje inaczej: siarczan jest dość dobrze rozpuszczalny, natomiast osad chromianu ma barwę brunatną (Fot. 2).



Fot. 2. Doświadczenie 4. Analiza kationów I grupy. Barwy chromianów(VI): srebra (z lewej) i ołowiu(II) (z prawej).

Jeden z halogenków ołowiu umożliwia przeprowadzenie widowskiego eksperymentu. Mowa o żółtistożółtej barwy jodku PbI_2 , podobnie jak chlorek rozpuszczalnego w gorącej wodzie i wytrącającego się po ochłodzeniu.

Doświadczenie 5. Żółty deszcz.

Przygotowujemy roztwory soli ołowiu oraz jodku potasu o stężeniach wynoszących kilka procent. Do kolby z roztworem soli ołowiu (efekt jest znacznie bardziej atrakcyjny niż w przypadku wykonania eksperymentu w probówce) wlewamy porcję roztworu KI (należy unikać nadmiaru odczynnika, ponieważ zamiast osadu powstanie rozpuszczalny w wodzie kompleks jodkowy). Po wstawieniu kolby do naczynia z wrzątkiem, wytrącony żółty osad rozpuszcza się, a roztwór jest jedynie lekko żółtawy. Wyjętą z wrzątku kolbę pozostawiamy do ostygnięcia, obserwując jednocześnie przebieg doświadczenia. Wkrótce zaczynają pojawiać się kryształki w postaci żółtych blaszek, gdy zaś oświecimy naczynie z boku, widać padający **żółty deszcz** (tak opisywany jest eksperyment, filmy w Internecie znajdziemy również pod angielską nazwą

golden rain). Gdy zamieszamy zawartością kolby, w naczyniu zaczną wirować złociste płatki, niczym podczas zimowej zamieci (Fot. 3).

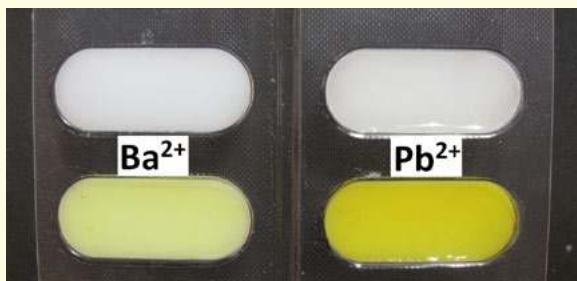


Fot. 3. Doświadczenie 5. Żółty deszcz kryształków jodku ołowiu(II).

Stosunkowo duża rozpuszczalność chlorku ołowiu(II) – w porównaniu z chlorkami innych kationów I grupy analitycznej – powoduje, że osad może się nie wytrącić (małe stężenie jonów Pb^{2+} , zbyt wysoka temperatura) lub też znaczna część początkowej ilości ołowiu pozostanie w roztworze. Z tego też powodu próby na ołów przeprowadzane są standardowo również podczas identyfikacji kationów II grupy analitycznej. Odczynnikiem grupowym jest roztwór kwasu siarkowego(VI), a ponieważ iloczyn rozpuszczalności $PbSO_4$ ma bardzo małą wartość, tym razem ołów zostaje wykryty.

Doświadczenie 6. Analiza kationów II grupy analitycznej.

Przygotowujemy roztwory soli ołowiu, azotanu(V) baru $Ba(NO_3)_2$, kwasu siarkowego(VI) H_2SO_4 lub siarczanu(VI) sodu Na_2SO_4 o stężeniu około 10%, chromianu(VI) potasu K_2CrO_4 , wodorotlenku sodu $NaOH$ i kwasu octowego CH_3COOH (wystarczy spożywczy ocet). Próby dla poszczególnych kationów wykonujemy na płytce porcelanowej z wgłębieniami (zamiast niej można użyć blistra po tabletkach). Wynik prób nie jest jednoznaczny: oba siarczany $BaSO_4$ i $PbSO_4$ są białe, zaś chromiany $BaCrO_4$ i $PbCrO_4$ – żółte (Fot. 4).



Fot. 4. Doświadczenie 6. Analiza kationów II grupy. Barwy siarczanów (u góry) i chromianów (u dołu) baru i ołowiu(II).

Jak odróżnić kationy Ba^{2+} i Pb^{2+} w mieszaninie? Z pomocą przyjdzie amfoteryczność związków ołowiu.

Tym razem sporządzamy roztwór soli obu metali. Do probówki z mieszaniną dodajemy roztwór chromianu(VI) potasu. Dekantujemy osad, przepłukujemy go wodą i odlewamy ciecz. Do naczynia dodajemy 10-15% roztwór wodorotlenku sodu i mieszamy zawartość (można również ogrzać probówkę). Do cieczy zlanej z nad osadu dodajemy kroplami roztwór kwasu octowego. Po zobojętnieniu wodorotlenku, wytrąca się żółty osad $PbCrO_4$ (chromian(VI) baru nie jest rozpuszczalny w zasadzie i pozostał w pierwszej probówce). Jeżeli zamiast chromianów wytrącony zostanie osad siarczanów, tok postępowania jest analogiczny, ale osad soli ołowiu rozpuści się w bardziej stężonym roztworze zasady. Polecamy również przeprowadzenie ślepych prób dla kationów baru – wytrącone osady siarczanu(VI) lub chromianu(VI) nie rozpuszczają się pod wpływem zasady.

Siarczkowe przemiany

Siarczek ołowiu(II) PbS należy do najslabiej rozpuszczalnych substancji. Powinowactwo siarki i ołowiu jest tak duże, że wiążą się nawet wtedy, gdy są składnikami innych związków.

Doświadczenie 7. Otrzymywanie i utlenianie siarczku ołowiu(II).

Do eksperymentu przygotowujemy roztwory: białka jaja kurzego, soli ołowiu, wodorotlenku sodu o stężeniu ok. 20% oraz wodę utlenioną (3% roztwór nadtlenku wodoru H_2O_2). W probówce mieszamy równe objętości roztworów białka i zasady, a następnie dodajemy kilka cm^3 roztworu soli ołowiu. Wkrótce zawartość probówki ciemnieje (jeżeli brak oznak reakcji, probówkę wkładamy do naczynia z gorącą wodą). W silnie zasadowym środowisku białka zawierające siarkę (obecna w aminokwasach cysteinie i metioninie) ulegają rozkładowi, a kationy ołowiu łączą się z uwolnionymi anionami siarczkowymi, tworząc ciemną zawiesinę nierozpuszczalnego siarczku PbS .

Następnie do probówki wlewamy kilka cm^3 wody utlenionej (doświadczenie należy wykonać na tacy chroniącej stół). Nadtlenek wodoru rozkłada się, co jest widoczne w postaci silnego spienienia cieczy w probówce (piana może „wyjść” na zewnątrz, stąd zalecenie użycia tacy), równocześnie zawartość staje się biała (Fot. 5). To z kolei efekt utleniania ciemnego siarczku PbS do białego siarczanu(VI) $PbSO_4$. Przemiana jest wykorzystywana przez konserwatorów dzieł sztuki. Powszechnie stosowane w dawnych czasach farby na bazie bieli ołowianej (pigment będący mieszaniną wodorotlenku i węglanu ołowiu) z biegiem lat uległy działaniu związków siarki obecnych w powietrzu i poczerniały. Przetarcie powierzchni

obrazu roztworem H_2O_2 powoduje przemianę ciemnego siarczku w biały siarczan, co przywraca pierwotny wygląd, a dodatkowo siarczan jest mniej wrażliwy na działanie związków siarki.



Fot. 5. Doświadczenie 7. U góry: z lewej roztwór białka jaja kurzego w wodzie, z prawej – ciemny osad siarczku ołowiu(II). U dołu: utlenianie siarczku ołowiu do siarczanu (próbówka po lewej – siarczek, próbówka po prawej – siarczan).

Metale alchemików

Zarówno ołów, jak i cyna to metale znane od prehistorii, więc i alchemicy często z nimi eksperymentowali. Ponieważ w ówczesnej nauce rzeczy ziemskie nieodłącznie związane były z niebiańskimi, metale połączono z ciałami niebieskimi. Ołów przydzielono Saturnowi, najdalszej ze znanych ówczesnie planet, lśniąca cynę poświęcono zaś jasnemu Jowiszowi. Ołów, obok rtęci, był przez alchemików najczęściej stosowany do dokonania transmutacji, czyli przemiany w złoto. Być może to właśnie fakt znajdowania srebra w ołowiu (stanowi domieszkę w jego rudach) podsunął im myśl o możliwości przekształcenia jednych metali w inne, cenniejsze. Skoro w pospolitym ołowiu rodzi się srebro, to czemu nie złoto? A gdyby tak przyspieszyć procesy przebiegające w naturze?

Doświadczenia wykonywane z ołowiem i cyną miały także znaczenie praktyczne. Metale te stanowiły surowce do produkcji wielu przedmiotów, również ich związki okazały się użyteczne (na przykład jako barwniki). Jeden z nich pozwolił na wykonanie starego alchemicznego eksperymentu.

Doświadczenie 8. Drzewko Saturna (wersja alchemiczna).

Sporządzamy roztwór octanu ołowiu(II) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, od czasów alchemików znanego jako **cukier ołowiany**. Białe kryształy związku są dobrze rozpuszczalne w wodzie i mają słodkawy smak (z oczywistych względów tego nie sprawdzimy). Jak wszystkie związki ołowiu, a zwłaszcza rozpuszczalne w wodzie, jest on bardzo szkodliwy, zachowajmy zatem wzmoczone środki ostrożności podczas eksperymentu. Potrzebna będzie jeszcze blacha cynkowa, którą można pozyskać ze zużytego ogniwa jednorazowego. Wybierzmy tylko model z oznaczeniem na etykiecie rozpoczynającym się od litery R (ogniwa alkaliczne z oznaczeniem LR mają obudowę stalową, a nie cynkową). Z oczyszczonej blachy wycinamy kształt choinki, mocujemy ją do nitki i całość zawieszamy w zlewce napełnionej 5% roztworem octanu. Aktywny cynk szybko wypiera ołów z roztworu, a ten ostatni osadza się na wyciętym kształcie w postaci ciemnych kryształów. Jeżeli oświetlimy zlewkę, ołowiane drzewko zabłyśnie jak prawdziwa choinka pokryta śniegiem (Fot. 6). Wykonane doświadczenie alchemicy nazwali **drzewkiem Saturna**. [9]



Fot. 6. Doświadczenie 8. Drzewko Saturna (wersja alchemiczna).

Doświadczenie 9. Drzewko Saturna (wersja współczesna).

Po epoce alchemii nastąpił wiek pary i elektryczności, który na dobrą sprawę trwa nadal (jeżeli wziąć pod uwagę energetykę konwencjonalną, a i jądrową również). Drzewko Saturna otrzymamy zatem nowoczesnie, przy pomocy prądu. Roztworem octanu ołowiu napełniamy szalkę Petriego (kropla kwasu zapobiegnie hydrolizie soli). Jako źródło prądu wystarczy bateria o napięciu 4,5 V, elektrodami będą zwykłe stalowe spinacze. Jeden ze spinaczy należy rozgiąć, zamocować na krawędzi szalki i połączyć z dodatnim biegunem

baterii, drugi rozprostować i połączyć z biegunem ujemnym. Spinacz „ujemny” ustawiamy tak, aby jedynie dotykał powierzchni cieczy, ale jej nie przebijał. Po włączeniu przepływu prądu wokół ujemnego bieguna od razu tworzą się struktury przypominające gałązki (Fot. 7). Twory utrzymują się na powierzchni wody dzięki siłom napięcia powierzchniowego. Dokładna obserwacja pozwoli stwierdzić, że składają się one z podobnych do siebie elementów, czyli mają strukturę fraktalną. Gałązki łatwo odrywają się od spinacza, starajmy się nim nie poruszyć. W przypadku głębszego zanurzenia końcówki w roztworze efekt nie będzie atrakcyjny – utworzy się tylko ciemny, bezpostaciowy osad metalicznego ołowiu. [10]



Fot. 7. Doświadczenie 9. Fraktalna struktura drzewka Saturna otrzymanego elektrolitycznie.

Doświadczenie 10. Drzewko Jowisza.

W przeciwieństwie do znanego od wieków drzewka Saturna, brak doniesień o podobnym eksperymencie wykonanym z solami cyny, pora zatem nadrobić zaniechania alchemików. Oczyszczoną blaszkę cynkową wyginamy w dowolny kształt i umieszczamy w zlewce z roztworem soli cyny, najczęściej spotykany w laboratoriach jest krystaliczny chlorek $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Już po kilku minutach zaobserwujemy, że na cynku wyrastają igiełki, które następnie przechodzą w gęste „włosy” (Fot. 8) (po ich zeszkrobaniu mamy próbkę czystej cyny). Ponieważ alchemicy związali cynę z planetą Jowisz, **drzewko Jowisza** będzie właściwą nazwą wykonanego eksperymentu. [9]



Fot. 8. Doświadczenie 10. Kolejne etapy powstawania drzewka Jowisza.



Fot. 9. Ołów od początku XX wieku służy do ochrony przed promieniowaniem (na ilustracji: laborant przeprowadza operację z radem osłonięty przez ołowiany ekran, ok. 1920). Licencja Wikimedia Commons.

Izotopowe ciekawostki

Współcześni alchemicy, czyli fizycy jądrowi, również wiele zawdzięczają metalowi Saturna. Bez niego nie istniałaby energetyka jądrowa, ani nie byłoby możliwe posługiwanie się izotopami promieniotwórczymi. Ołów jako pierwiastek o dużej liczbie atomowej wydajnie pochłania promieniowanie jądrowe i dzięki temu służy jako materiał na osłonę przed nim (Fot. 9).

Nuklidy o pewnym składzie są znacznie trwalsze od innych i występują w przyrodzie w większych ilościach. Liczby nukleonów charakteryzujące ich jądra nazwano **liczbami magicznymi**, są one równe 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, dla samych protonów także 114, a dla neutronów – 184. Skojarzenie liczb magicznych z liczbą elektronów na powłokach gazów szlachetnych jest jak najbardziej na miejscu, a model budowy jądra opisujący takie rozłożenie nukleonów nosi nazwę modelu powłokowego. Trzy trwałe izotopy ołowiu (82 protony) są końcowymi produktami przemian w szeregach promieniotwórczych wywodzących się z uranu i toru. Izotop Pb-208 jest stabilnym nuklidem o największej masie (jądro podwójnie magiczne), wszystkie cięższe od niego są promieniotwórcze. Z kolei cyna (50 protonów) to pierwiastek o największej liczbie trwałych naturalnych izotopów – posiada ich aż 10.

Mgr Iwona Orlińska

I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich

Mgr Krzysztof Orliński

Zespół Szkół Ponadpodstawowych Nr 3 w Końskich

Literatura

- [6] Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna. Tom 1. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa, 2001, s. 243-245 (ołów), 259-261 (cyna).
- [7] Szmal Z., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. VI poprawione i uzupełnione, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa, 1998, s. 188-192 (ołów), 227-230 (cyna).
- [8] Kocjan R. (red), *Chemia analityczna*, Tom 1, wydanie II poprawione, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2002, s. 218-222 (ołów), 255-260 (cyna).
- [9] Sękowski S., *Pierwiastki w moim laboratorium*, wydanie trzecie poprawione, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1989, s. 125-127.
- [10] Roesky H.W., Möckel K., *Niezwykły świat chemii*, Wydawnictwo Adamantan.

Jak przyspieszyć reakcje 5 mln razy?

Jednoimiennie naładowane cząsteczki niechętnie reagują ze sobą, ponieważ odpychają się elektrostatycznie. Jednak, naukowcy odkryli w jaki sposób zbliżyć je do siebie. Badania kierowane przez prof. Roberta Hołysta, opublikowane w *Nature Communications* zatytułowane „Effective screening of Coulomb repulsions in water accelerates reaction of like-charged compounds by orders of magnitude”, przedstawiają nowy sposób kontrolowania tempa reakcji chemicznych w roztworach wodnych. Do roztworu wystarczy dodać cząstki o przeciwnym ładunku, które sprawiają, że odpychające się do tej pory reagenty, zbliżają się do siebie. Użycie molekuł o dużej gęstości ładunku powierzchniowego może przyspieszyć przebieg reakcji nawet 5 milionów razy. **Przyjrzyjmy się ich odkryciu**

Synteza nowych związków lub produkcja materiałów jest niezwykle złożona na poziomie molekularnym. Przykładowo, dwie cząsteczki, które mają podobne ładunki odpychają się od siebie, przez co rzadko reagują ze sobą. Taka reakcja może trwać kilka dni, tygodni, a nawet dłużej. Jednak czas ten można drastycznie skrócić stosując odpowiednie warunki lub dodając różne związki chemiczne. Przykładem mogą być katalizatory zarówno te naturalne jak np. enzymy lub syntetyczne nanozymy, które naśladują naturalne katalizatory, czy też szeroko stosowane w przemyśle katalizatory opierające się na metalach. Bez względu na rodzaj katalizatora, każdy z nich przyspiesza jedynie wybrane reakcje chemiczne.

Niedawno zespół badawczy złożony z naukowców z Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Uniwersytetu w Zurychu, Uniwersytetu im. Radbouda w Nijmegen, Uniwersytetu Lancasterskiego, Uniwersytetu Oksfordzkiego i Uniwersytetu Warszawskiego kierowany przez prof. Roberta Hołysta wykazał, że przyspieszenie szybkości reakcji między dwiema podobnie naładowanymi biologicznie aktywnymi cząsteczkami zależy nie tylko od wielkości ładunku, ale także jego rozłożenia w danym roztworze wodnym. Badacze postanowili przebadać modelową reakcję pomiędzy ujemnie naładowanymi cząsteczkami koenzymu A w środowisku wodnym, ze względu na ich wzajemne odpychanie się.

Choć cząsteczki koenzymu A oddziałują ze sobą, to ich interakcje są znacznie wolniejsze w wodzie w porównaniu z rozpuszczalnikami organicznymi. Naukowcy zbadali wpływ dodatku związków o przeciwnym ładunku na przyspieszenie reakcji. Co więcej, sprawdzono wpływ cząstek o różnych rozmiarach i różnej wielkości ładunku, takich jak jony, cząsteczki amfifilowe, monomery, oligomery, polimery, a nawet micle. Uzyskano oszałamiające wyniki. Szybkość reakcji wzrosła 5 milionów razy, gdy do układu wprowadzono odpowiednie dodatnio naładowane micle. Monomery, oligomery i polimery przyspieszyły reakcję 103-105-krotnie, podczas gdy jony lub cząsteczki amfifilowe „zaledwie” około 1000 razy.

Adam Kowalski zauważył: „W naszej pracy chcieliśmy sprawdzić, czy zwiększenie szybkości reakcji przez cząsteczki przeciwnie naładowane można wyjaśnić teoretycznie opierając się o katalizę elektrostatyczną. Nasz artykuł pokazuje, że szybkości reakcji można zmieniać nawet o kilka rzędów wielkości poprzez dobór ilości i rozkład przestrzenny ładunku elektrycznego katalizatora”.

Jak to działa?

Ekspozycja koenzymu A (CoA) lub podstawionego metylomalimidem koenzymu A (CoA-M) na związki o przeciwnych ładunkach zaburza odpychanie między ujemnie naładowanymi cząsteczkami CoA i CoA-M. Gdy wielkość dodanych związków jest taka sama lub większa niż długość Debye’a, ujemnie naładowane cząsteczki o określonych stężeniach, pomijają wzajemne odpychanie w obecności cząstek o przeciwnych ładunkach, przez co zbliżają się do siebie. W związku z tym, dodany związek ekranuje siły odpychania cząstek, czyniąc ten proces szczególnie przypadkiem katalizy.



Naukowcy przetestowali również omawiany fenomen na przykładzie hybrydyzacji DNA, która jest procesem wrażliwym na obecność jonów. Proces ten wybrano, aby ustalić, czy zaproponowany efekt działa w przypadku bardziej złożonych reakcji. Okazało się, że podobnie jak w oddziaływaniu koenzymów A, dodatnio naładowane związki przyspieszają znacząco szybkość hybrydyzacji. Potwierdza to elektrostatyczny charakter katalizy, tym samym czyniąc ten proces bardziej ogólnym, niezależnym od typu reakcji.

„Przyspieszyliśmy reakcję chemiczną w wodzie aż 5 milionów razy, stosując nietypowe, ale proste podejście, dodając dodatkowo naładowane surfaktanty (czyli w uproszczeniu mydło). Zjawisko to zostało zaprezentowane zarówno dla reakcji kowalencyjnej między dwoma koenzymami A, jak i niekowalencyjnej – tworzenia się duplexu DNA. Zachęcamy wszystkich chemików czytających tę notkę do spróbowania przyspieszenia wolnych reakcji pomiędzy jednoimiennie naładowanymi substratami stosując nasze podejście. Nasze badania mogą umożliwić efektywne przeprowadzanie niektórych reakcji w wodzie stosując surfaktanty, zamiast rozpuszczalników organicznych, jak dotychczas.” – stwierdza dr inż. Grzegorz Bubak.

Micle – wyjątkowe „miejsce spotkań”

Zastosowane micle chlorku cetrimonium (CTAC), chlorku benzetonowego (BTC) i chlorku cetylopirydynowego (CPC) są znacznie większe niż inne, użyte związki o dużym ładunku. Co więcej, ich ładunek powierzchniowy stanowi „miejsce spotkań” dla innych cząstek (przeciwnie naładowanych). Efekt ten obserwuje się zarówno w reakcjach chemicznych i dimeryzacji DNA, gdy reagenty to ujemnie naładowane cząsteczki. Przedstawione przez naukowców wyniki eksperymentów dowodzą, że wzrost szybkości reakcji koreluje bezpośrednio z ładunkiem powierzchniowym katalizatora w układzie. W związku z tym, kontrola rozkładu ładunków umożliwia obserwację kinetyki określonych procesów.

Dr Paweł Żuk mówi: „Na podstawie wyników eksperymentalnych powstał model teoretyczny, którego istotą są oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy reagentami a katalizatorem. Jesteśmy przekonani, że nasz model sprawdzi się także w innych reakcjach.”

To przełomowe odkrycie przybliżyło nas do zastosowania badań w praktyce do detekcji określonych jonów w bardzo rozcieńczonych roztworach lub interakcjach między poszczególnymi cząsteczkami. Autorzy badań podkreślają również wagę współpracy interdyscyplinarnej. Ich wspólne odkrycie otwiera drzwi do kontrolowania reakcji chemicznych nawet na niewielką skalę.

Źródło: <https://ichf.edu.pl/wydarzenia/micle-wyatkowe-miejsce-spotkan>

Wytwarzające wodór ogniwa słoneczne naśladują fotosyntezę

Rozszczepianie wody w celu wytworzenia wodoru i tlenu przy użyciu energii słonecznej w obecności fotokatalizatorów półprzewodnikowych było od dawna badane jako potencjalny sposób czystej produkcji paliw na dużą skalę. Ogólnie rzecz biorąc, całkowite rozszczepienie wody można osiągnąć, modyfikując fotokatalizator odpowiednim kokatalizatorem. Dlatego ważne jest opracowanie zarówno fotokatalizatorów, jak i kokatalizatorów.¹

Produkcja paliwa wodorowego ze światła słonecznego i wody oferuje jedną z najbardziej obiecujących ścieżek neutralności pod względem emisji dwutlenku węgla. Niektóre podejścia do produkcji wodoru słonecznego, np. fotoelektrochemiczne rozszczepianie wody, często wymagają korozyjnego elektrolitu, co ogranicza ich stabilność działania i zrównoważenie środowiskowe.²

Kazimierz Mikulski

Na łamach *Physics World* w dziale „Materiały dla energetyki – aktualizacja badań” Isabelle Dumé informuje o dwóch niezależnych zespołach czerpiących inspirację z natury, które opracowały lepsze, niż były do tej pory, sposoby produkcji wodoru za pomocą ogniw słonecznych.³

Wykorzystanie pełnego spektrum światła słonecznego przyczynia się do wyższej wydajności nowego systemu. Dzięki uprzejmości Z. Mi zostało to przedstawione na stronie o adresie: <https://physicsworld.com/a/hydrogen-producing-solar-cells-mimic-photosynthesis/>.

Pierwszy zespół z University of Michigan w USA osiągnął rekordową wydajność przetwarzania energii słonecznej na wodór na poziomie ponad 9%. Stosowano panel słoneczny zawierający katalizator z azotku indu i galu (InGaN).

Drugi zespół, z EPFL w Szwajcarii i Toyota Motors Europe, stworzył nowy rodzaj przezroczystej, porowatej elektrody dyfuzyjnej, która zbiera wodę z powietrza i zamienia ją w wodór pod wpływem światła słonecznego.

Obie technologie mogłyby w zasadzie dostarczać wodór do ogniw paliwowych i procesów przemysłowych w „zielonym”

sposób, bez potrzeby stosowania prekursorów paliw kopalnych.

W fotokatalitycznym rozszczepianiu wody⁴ naukowcy wykorzystują energię światła słonecznego do rozbicia wody na jej elementy składowe: tlen i wodór.⁵ Mimo że wielu naukowców badało możliwość fotolizy wody, dopiero teraz opracowano użyteczną metodę. Ponieważ woda jest przezroczysta dla światła widzialnego, nie można jej rozłożyć bezpośrednio, a jedynie za pomocą promieniowania o długości fali krótszej niż 190 nm.⁶

Elektrody do dyfuzji gazowej są podstawowymi składnikami znanych ogniw paliwowych i ogniw elektrolizujących. Zwykle wykonane są z grafitowego węgla lub materiałów metalicznych, które nie przepuszczają światła, co powoduje ograniczenie rozwoju urządzeń fotoelektrochemicznych opartych na fazie gazowej.⁷

W artykule Marina Caretti i inni opisują proste i skalowalne przygotowanie podłoża z filmu włóknistego powleczonego SiO₂ domieszkowanym FS₂O₂ (FTO). Autorzy wskazują na stosowanie włókna o średnicy 2-5 μm przy obciążeniu 4 mg cm⁻², a otrzymane podłoża mają porowatość 90%, współczynnik chropowatości 15,8 i moduł Younga 0,2 GPa.

Powłoka konformalna⁸ FTO o długości fali 100 nm poprzez chemiczne osadzanie z fazy gazowej w atmosferze

daje rezystywność arkusza $20 \pm 3 \Omega \text{ sq}^{-1}$ * oraz utratę padającego światła o 41% przy długości fali oświetlenia 550 nm. Badacze dokonali powlekania różnych półprzewodników na podłożach, w tym Fe_2O_3 (poprzez osadzanie w kąpeli chemicznej), CuSCN i Cu_2O (działanie – osadzanie elektrolityczne) oraz sprzężonych polimerów stosując powlekanie zanurzeniowe. Potwierdzono wydajność fotoelektrochemiczną w fazie ciekłej, która jest współmierna do płaskich podłoży FTO. Na koniec zademonstrowano wytwarzanie H_2 w fazie gazowej z zespołem membrany polimerowej fotokatody półprzewodnikowej przy gęstości fotoprądu 1-Sun rzędu 1 mA cm^{-2} i sprawności faradajowskiej 40%.⁹

Bardzo pilnym celem jest opracowanie systemów wydajnej i ekonomicznej konwersji promieniowania słonecznego na energię chemiczną do długoterminowego przechowywania tego nieciągłego źródła odnawialnego oraz do wytwarzania surowców neutralnych pod względem emisji dwutlenku węgla dla zrównoważonego przemysłu chemicznego.¹⁰ Systemy fotoelektrochemiczne (PEC), które bezpośrednio łączą półprzewodnikowe zbieranie fotonów słonecznych z przemianami elektrochemicznymi (np. rozszczepianie wody na H_2 i O_2 lub redukcja CO_2 do paliw węglowych) cieszą się dużym zainteresowaniem do tego zastosowania, biorąc pod uwagę ich perspektywę niedrożej konwersji energii słonecznej na chemiczną.¹¹

Czerpiąc inspirację z ogniw przepływowych z membraną polimerowo-elektrolitową (PEM), czyli np. ogniw paliwowych lub ogniw do elektrolizy, które działają z membraną ze stałego elektrolitu i strumieniami wejściowymi i/lub wyjściowymi w fazie gazowej, badający starali się przezwyciężyć to ograniczenie, opracowując urządzenia PEM-PEC w fazie gazowej.

Fotoelektrody w ogniwie PEM-PEC muszą być również bardzo porowate, aby ułatwić transport gazu do interfejsu membrana/półprzewodnik. Jednak do tej pory demonstracje ogniw PEM-PEC wykorzystywały nieprzezroczyste elektrody dyfuzyjne (GDE), takie jak tkanina węglowa lub metalowa siatka/filc, które znacznie ograniczają zbieranie światła przez powlekane półprzewodniki i zapobiegają przepuszczaniu fotonów do fotoelektrody w tandemie. Rzeczywiście, podczas gdy tradycyjne tandemowe ogniwa PEC na bazie cieczy wykorzystują optycznie przezroczyste i przewodzące elektrycznie podłoża, odpowiednio przezroczyste, przewodzące i makroporowate GDE dla aplikacji PEM-PEC jeszcze nie istnieje.

Ogólnie rzecz ujmując, podczas gdy przezroczyste materiały przewodzące zyskały szerokie zastosowanie w rozwoju urządzeń optoelektronicznych, takich jak ogniwa fotowoltaiczne, diody elektroluminescencyjne, panele elektrochromowe, czujniki i układy PEC, przygotowanie wolnostojących wysoce porowatych przezroczystych podłoży przewodzących pozostaje poważnym wyzwaniem. Pomimo wielu wysiłków skierowanych na przygotowanie takich warstw, nadal istnieje ogólna potrzeba ich opracowania do zastosowań optoelektronicznych, fotoelektrochemicznych i dyfuzji gazów.

* jednostka $\Omega \text{ sq}^{-1}$ opisuje opór elektryczny kwadratowego kawałka cienkiego materiału mierzony między kontaktami podłączonymi do dwóch przeciwnych boków kwadratu (przypr. red.)

Zaprezentowane działanie naśladuje ważny etap w naturalnej fotosyntezie i w efekcie może być czystym i odnawialnym sposobem wytwarzania energii. Problem polega na tym, że wydajność procesu konwersji energii słonecznej na wodór (*the efficiency of the solar-to-hydrogen* – STH) jest bardzo niska, co czyni go nieekonomicznym w porównaniu z metodami wytwarzania dużych ilości wodoru potrzebnego w różnych procesach przemysłowych opartych na paliwach kopalnych.

Budując ogniwa tandemowe z fotokatodą FTO/SAM/BHJ-1/ RuO_2 do redukcji wody i fotoanodą FTO/ mZnO /BHJ-3/PTAA/ Li-IrO_2 do utleniania wody, zdecydowano się umieścić fotoanodę za fotokatodą, ponieważ stabilność fotoanody zwiększa się przy niższym natężeniu światła. W ten sposób fotokatoda i fotoanoda polimeru BHJ odbierają kolejno symulowane oświetlenie 1-Sun od strony podłoża (strona FTO), jak pokazano na schemacie umieszczonym pod adresem intern – <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.202202363>

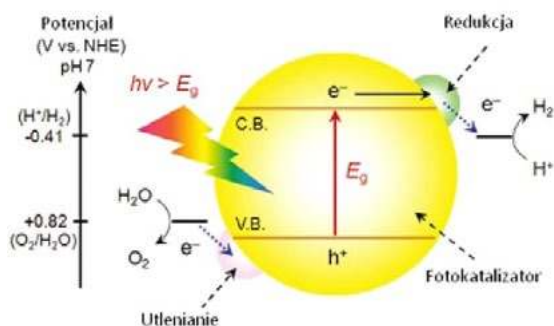
Jaką osiągnięto sprawność w badaniach ? 9,2%.

W dzisiejszych czasach, jak podaje Makowski, stosuje się dwa różne systemy rozszczepiania wody.¹² System jednostopniowy (rys. 1) oraz system dwustopniowy tzw. Z-Scheme (rys. 2).

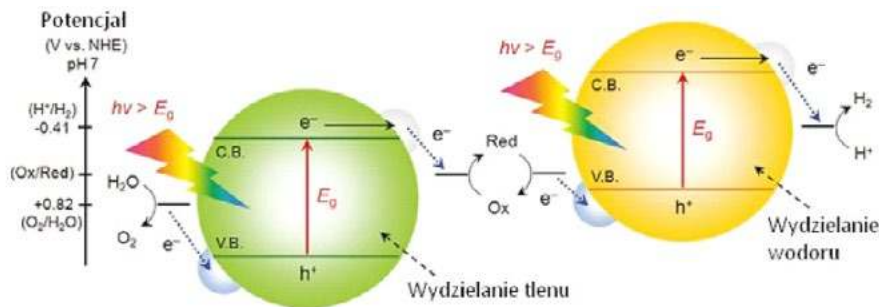
W ciągu ostatnich pięciu lat nastąpił znaczny postęp w fotokatalizie rozszczepiającej wodę, zwłaszcza w rozwoju katalizatorów i związanej z nimi chemii fizycznej i materiałowej.

W układach jednostopniowych na pojedynczym fotokatalizatorze powstaje zarówno tlen O_2 jak i wodór H_2 . Fotokatalizator w takim układzie musi posiadać odpowiednio umiejscowioną przerwę energetyczną, aby mógł rozszczepić wodę na O_2 i H_2 .

Tego typu fotokatalizatory powinny się cechować szerokim zakresem absorpcji światła widzialnego i być odporne na fotokorozję. Duża ilość wymagań stawianych takim katalizatorom powoduje, że liczba zastosowań układów jednostopniowych jest mocno ograniczona, choćby przez wąską liczbę spełniających te wymagania związków.



Rysunek 1. Schematyczny diagram energetyczny fotokatalizatora w układzie jednostopniowym (np. $\text{RuO}_2/\text{GaN:ZnO}$). C.B. – pasmo przewodnictwa, V.B. – pasmo walencyjne, E_g – pasmo wzbronione. Przedruk z: Kazuhiko Maeda, Kazunari Domen, Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges, J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1,2655-2661. DOI: 10.1021/jz1007966. Copyright 2010 American Chemical Society.



Rysunek 2. Schematyczny diagram energetyczny fotokatalizacyjnego rozszczepienia wody w dwustopniowym układzie fotowzbudzenia (np. Pt/ZrO₂/TaON + Pt/WO₃). C.B. – pasmo przewodnictwa, V.B. – pasmo walencyjne, E_g – pasmo wzbronione. Przedruk za zgodą z: Kazuhiko Maeda, Kazunari Domen, Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges, J. Phys. Chem. Lett. 2010, 1, 2655-2661. DOI: 1. 10.1021/jz1007966. Copyright 2010 American Chemical Society.

W układach dwustopniowych (rys. 2) wykorzystywane są dwa różne fotokatalizatory, często z domieszkami metali bądź innych związków oraz związek pośredniczący, rozproszony w wodzie, wspomagający wymianę elektronów między dwoma fotokatalizatorami oraz zapobiegający rekombinacji dziur i elektronów. W dwustopniowym układzie na jednym fotokatalizatorze powstaje O₂, a na drugim H₂. Systemy te zostały zaprojektowane na wzór naturalnej fotosyntezy odbywającej się w liściach roślin. Przewagą tego typu rozwiązania jest szerszy zakres falowy absorbowanego światła wywołany zmianami energii swobodnej Gibbsa w każdym z kroków oraz możliwość separacji strony H₂ i O₂.

W Michigan Zetian Mi¹³ i współpracownicy¹⁴ informują: „Niektóre podejścia do produkcji wodoru słonecznego, na przykład fotoelektrochemiczne rozszczepianie wody, często wymagają korozyjnego elektrolitu, co ogranicza ich stabilność działania i zrównoważenie środowiskowe. Alternatywnie, czysty wodór można wytwarzać bezpośrednio ze światła słonecznego i wody w drodze fotokatalizacyjnego rozszczepiania wody. Jednak wydajność fotokatalizacyjnego rozszczepiania wody ze słońca na wodór (STH) pozostaje bardzo niska.”

W naukowym ujęciu problemu i zaprezentowaniu wyników dociekań i badań zawartych w artykule pt. „**Sprawność konwersji energii słonecznej na wodór na poziomie > 9% w fotokatalizacyjnym rozszczepianiu wody**”, wymieniona grupa badaczy napisała:

„Tutaj opracowaliśmy strategię osiągnięcia wysokiej wydajności STH wynoszącej 9,2% przy użyciu czystej wody, skoncentrowanego światła słonecznego i fotokatalizatora z azotku indu i galu InGa_{0.5}N. Sukces tej strategii wynika z synergistycznych efektów promowania ewolucji wodoru z tlenem i hamowania odwrotnej rekombinacji wodoru z tlenem poprzez działanie w optymalnej temperaturze reakcji (około 70 stopni Celsjusza), co można bezpośrednio osiągnąć poprzez zebranie wcześniej zmarnowanej

podczerwieni w światło w świetle słonecznym.¹⁵ ... Nasze badanie oferuje praktyczne podejście do wydajnej produkcji paliwa wodorowego z naturalnego światła słonecznego i wody, pokonując wąskie gardło wydajności produkcji wodoru słonecznego.”¹⁶

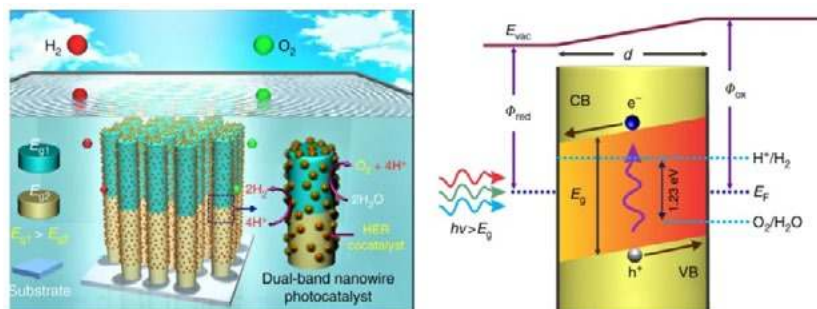
Ta strategia zależna od temperatury prowadzi również do około 7% wydajności STH z powszechnie dostępnej wody wodociągowej i morskiej. Wielkoskalowy fotokatalizacyjny system rozszczepiania wody o mocy naturalnego światła słonecznego 257 W na płytce fotokatalizatora o wymiarach 4 cm × 4 cm osiąga STH na poziomie 6,2% przy ~ 70°C.

Zaprezentowane badanie oferuje praktyczne podejście do wydajnej produkcji paliwa wodorowego z naturalnego słońca i wody, pokonując niektóre z głównych barier dla ekologicznej gospodarki wodorowej.¹⁷ Wykorzystana została część widma słonecznego od ultrafioletu do zakresu widzialnego, dla fotowzbudzenia półprzewodnika InGa_{0.5}N, powodując, że wytwarza on elektrony i „dziury” (obszary o ładunku dodatnim), które mogą rozszczepiać wodę na wodór i tlen.

Następnie naukowcy wykorzystali podczerwoną część światła słonecznego do podgrzania układu reakcyjnego do około 70°C. To ogrzewanie pomogło zapobiec ponownemu połączeniu wodoru i tlenu w celu utworzenia wody, co jest główną „reakcją wsteczną” w rozszczepianiu wody i głównym czynnikiem ograniczającym wydajność STH.

Urządzenie, które zespół opisuje w *Nature*,¹⁸ jest również stabilne w wysokich temperaturach i przy natężeniu światła odpowiadającym 160 Słońcom. „**W zasadzie ta technologia może dostarczać wodór do stacji ogniw paliwowych i wszelkich procesów przemysłowych wymagających wodoru**”, mówi Zetian Mi redakcji *Physics World*. Dodaje „Wyjątkową zaletą tego podejścia jest rozproszone wytwarzanie wodoru w porównaniu z konwencjonalnymi, scentralizowanymi procesami reformingu metanu z parą wodną, co znacznie zmniejsza koszty związane z transportem wodoru”.

Rysunek 3. Schemat idei wykorzystanie światła słonecznego wpływającego na wyższą wydajności nowego systemu, podany przez Z. Mi oraz ujęcie energetyczne zachodzących reakcji. Źródło: Zhou, P., Mi, Z. (2022). Wydajność konwersji energii słonecznej na wodór > 9% w fotokatalizacyjnym rozszczepianiu wody [Zestaw danych], University of Michigan — Deep Blue Data. <https://doi.org/10.7302/g0xw-d923>
Licencja <http://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/>



Jak sztuczny liść?

Tymczasem elektrody dyfuzyjne gazowe wykonane przez Marinę Caretti i współpracowników z zespołu EPFL są oparte na włóknach kwarcu (dwutlenku krzemu) przetwarzanych w płytki filcowe, które są następnie stapiane ze sobą w temperaturze 1350°C.¹⁹ Zespół pokrył powstałe przezroczyste porowate podłoża przezroczystą cienką warstwą materiału fotoaktywnego, tlenku cyny domieszkowanego fluorem, w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej pod ciśnieniem atmosferycznym przez 10 minut w temperaturze 600°C z trichlorkiem monobutylocyny i kwasem trifluorooctowym. Powstała w ten sposób struktura ma porowatość 90%, co zapewnia jej maksymalny kontakt z parą wodną w powietrzu i dobrą przewodność $20 \pm 3 \Omega^{-1}$. Jest również przezroczysty, dzięki czemu światło może przechodzić przez powlekany półprzewodnik.

Pod wpływem światła słonecznego urządzenie to zachowuje się jak sztuczny liść, pobierając wodę z powietrza i wykorzystując światło słoneczne do produkcji energii, czyli w tym przypadku w postaci wodoru. Energia promieniowania słonecznego jest magazynowana w wiązaniach wodorowych, podobnie jak liście roślin magazynują energię w wiązaniach chemicznych cukrów i skrobi wytwarzanych podczas fotosyntezy.

Technologia może zbierać wilgoć z powietrza

Naukowcy z EPFL, którzy szczegółowo opisują swoją pracę w *Advanced Materials*,²⁰ przyznają, że wydajność konwersji energii słonecznej na wodór przez ich urządzenie fotoelektrochemiczne (PEC) jest dość niska. Jednak maksymalizacja tej wydajności nie była celem ich badań, a członek zespołu Kevin Sivula²¹ zwraca uwagę, że jej maksymalna teoretyczna wydajność wynosi około 12%. To, jak mówi, wskazuje na „obietnicę poprawy”.

„Koncepcja systemu wyeliminuje również konieczność stosowania wysoce kwaśnego elektrolitu, tradycyjnie stosowanego w urządzeniach PEC”, mówi *Physics World*.

Katalizatory aktywowane światłem tworzą niemal doskonałe rozdzielacze wody

Prototyp zespołu EPFL był stabilny tylko przez około godzinę przy oświetleniu równym jednemu Słońcu, co według Sivuli będzie „musiało zostać ulepszone”, aby urządzenie było praktyczne. Jednym z możliwych zastosowań mogą być komórki PEC, które wykorzystują padające światło do stymulacji materiału światłoczułego, takiego jak półprzewodnik zanurzony w płynnym roztworze. Celem w tym przypadku jest kierowanie reakcjami chemicznymi, ale proces ten ma pewne wady – jedną z nich jest to, że wykonanie wielkopowierzchniowych urządzeń PEC wykorzystujących takie rozwiązanie jest skomplikowane. Nowa praca pokazuje, że technologię PEC można zamiast tego dostosować do zbierania wilgoci z powietrza.

Czy aktualnie trwa optymalizacja?

Naukowcy z EPFL starają się teraz zoptymalizować swój system, badając różne rozmiary włókien i porów oraz różne materiały półprzewodnikowe. Kontynuują swoją pracę w ramach unijnego projektu **Sun-to-X**²², który jest poświęcony rozwojowi tej technologii.

Ze swojej strony naukowcy z Michigan planują teraz oddzielić czysty wodór od mieszanego wodoru i tlenu wytwarzanego w procesie fotokatalitycznego rozszczepiania wody za pomocą membrany. „Opracujemy również nowe podejście fotokatalityczne do bezpośredniego wytwarzania wodoru o wysokiej czystości z rozszczepiania wody”, mówi Mi.

dr Kazimierz Mikulski
Maksymilianowo

Przypisy końcowe i literatura

- [1] <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz1007966>
- [2] https://deepblue.lib.umich.edu/data/concern/data_sets/7p88cg876 Zhou, P., Mi, Z. (2022). Wydajność konwersji energii słonecznej na wodór > 9% w fotokatalitycznym rozszczepianiu wody, University of Michigan — Deep Blue ata. <https://doi.org/10.7302/g0xw-d923>
- [3] Isabelle Dumé, współredaktorem *Physics World*; <https://physicsworld.com/a/hydrogen-producing-solar-cells-mimic-photosynthesis/>
- [4] Interesujące wprowadzenie do tematyki - Makowski A., *Aktualny postęp w dziedzinie fotokatalitycznego rozszczepiania wody na wodór i tlen*, https://www.proakademia.eu/gfx/baza_wiedzy/87/makowski_pdf2.pdf; https://pl.wikipedia.org/wiki/Energetyka_s%C5%82oneczna
- [5] Akira Fujishima, Kenichi Honda, *Elektrochemiczna fotoliza wody na elektrodzie półprzewodnikowej*, *Natura* tom 238, strony 37–38 (1972) <https://www.nature.com/articles/238037a0>
- [6] <https://www.nature.com/articles/238037a0>
- [7] *Przezroczyste porowate podłoża przewodzące do fotoelektrochemicznej produkcji wodoru w fazie gazowej* Marina Caretti, i inni, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202208740>
- [8] <https://techspeed.pl/rozwi%C5%82ania/dozowanie-i-zalewanie-potting/aplikacje-zastosowania/powloka-konformalna/>
- [9] Więcej na stronie <https://wml.wat.edu.pl/wp-content/uploads/2021/09/Cwiczenie%2020%20-%202021-1.pdf> oraz <https://home.agh.edu.pl/~jbanas/2.pdf>
- [10] <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aas9793>
- [11] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.202202363>
- [12] Makowski A., *Aktualny postęp w dziedzinie fotokatalitycznego rozszczepiania wody na wodór i tlen*, https://www.proakademia.eu/gfx/baza_wiedzy/87/makowski_pdf2.pdf
- [13] <https://mi.engin.umich.edu/>
- [14] *Sprawność konwersji energii słonecznej na wodór na poziomie ponad 9% w fotokatalitycznym rozszczepianiu wody*, Peng Zhou, Ishtiaque Ahmed Navid, Yongjin Ma, Yixin Xiao, Ping Wang, Zhengwei Ye, Baowen Zhou, Kai Sun & Zetian Mi <https://www.nature.com/articles/s41586-022-05399-1>
- [15] *Tytuł: Sprawność konwersji energii słonecznej na wodór na poziomie > 9% w fotokatalitycznym rozszczepianiu wody*, https://deepblue.lib.umich.edu/data/concern/data_sets/7p88cg876
- [16] Dane pomocnicze są dostępne na Uniwersytecie Michigan (<https://doi.org/10.7302/g0xw-d923>). Dalsze szczegóły dotyczące danych są dostępne u odpowiedniego autora na uzasadnione żądanie.
- [17] https://deepblue.lib.umich.edu/data/concern/data_sets/7p88cg876
- [18] Solar-to-hydrogen efficiency of more than 9% in photocatalytic water splitting (tłumaczenie) Sprawność konwersji energii słonecznej na wodór na poziomie ponad 9% w fotokatalitycznym rozszczepianiu wody, Peng Zhou, Ishtiaque Ahmed Navid, Yongjin Ma, Yixin Xiao, Ping Wang, Zhengwei Ye, Baowen Zhou, Kai Sun & Zetian Mi <https://www.nature.com/articles/s41586-022-05399-1>
- [19] Marina Caroline Michèle Caretti <https://people.epfl.ch/marina.caretti?lang=en>
- [20] Marina Caretti, Elzbieta Mensi, Raluca-Ana Kessler, Linda Lazouni, Benjamin Goldman, Loï Carbone, Szymon Nussbaum, Rebeka A. Wells, Hannah Johnson, Emeline Rideau, Jun-ho Mniam, Kevin Sivuli Przezroczyste porowate podłoża przewodzące do fotoelektrochemicznej produkcji wodoru w fazie gazowej; <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202208740> Opublikowane po raz pierwszy: 28 listopada 2022 r. <https://doi.org/10.1002/adma.202208740> <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/adma.202208740>
- [21] <https://www.epfl.ch/labs/immo/sivula/>
- [22] Na stronie <https://sun-to-x.eu/> czytamy: Projekt Sun-To-X Horizon 2020 przyczyni się do realizacji celów Komisji Europejskiej w zakresie czystej energii dla wszystkich i gospodarki o obiegu zamkniętym poprzez opracowanie systemu konwersji energii słonecznej na nadające się do magazynowania paliwo chemiczne, które będzie wykorzystywane w sektorze energetycznym i transportowym



Komitety Główny Olimpiady Chemicznej

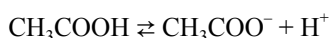
69. Olimpiada Chemiczna

Etap III

Rozwiązania zadań teoretycznych

Rozwiązanie zadania I

- a. Równanie dysocjacji kwasu octowego zapisujemy:



Zgodnie z definicją:

$$K_{\text{ak1}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_1 - [\text{H}^+]}$$

$$= \frac{(10^{-3,38})^2}{10^{-2} - 10^{-3,38}} = 1,81 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{p}K_{\text{ak1}} = 4,74$$

Analogicznie dla kwasu mlekowego otrzymujemy:

$$K_{\text{ak2}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_2 - [\text{H}^+]}$$

$$= \frac{(10^{-2,95})^2}{10^{-2} - 10^{-2,95}} = 1,42 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{p}K_{\text{ak2}} = 3,85$$

- b. W stanie równowagi, suma stężeń wszystkich kationów (czyli w tym przypadku wyłącznie jonów H^+) będzie równa sumie stężeń wszystkich anionów:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-]$$

Stężenie jonów OH^- można obliczyć z iloczynu jonowego wody:

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$$

Stężenie anionów kwasu octowego można obliczyć ze wzoru na K_{ak1} :

$$K_{\text{ak1}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{c_a \cdot K_{\text{ak1}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{ak1}}}$$

gdzie c_a to stężenie analityczne kwasu octowego w roztworze po zmieszaniu kwasów:

$$c_a = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}$$

Analogicznie dla anionu kwasu mlekowego:

$$[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-] = \frac{c_b \cdot K_{\text{ak2}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{ak2}}}$$

gdzie c_b to stężenie analityczne kwasu octowego w roztworze po zmieszaniu kwasów:

$$c_b = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

Ostatecznie otrzymujemy:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{\frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot K_{\text{ak1}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{ak1}}} + \frac{\frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot K_{\text{ak2}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{ak2}}}$$

(wzór ilorazowy)

lub po pomnożeniu obu stron przez $[\text{H}^+]^3$:

$$[\text{H}^+]^4 + [\text{H}^+]^3 (K_{\text{ak1}} + K_{\text{ak2}}) + [\text{H}^+]^2 \left(K_{\text{ak1}} K_{\text{ak2}} - \left(\frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} K_{\text{ak1}} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} K_{\text{ak2}} \right) - K_w \right) - [\text{H}^+] \left(\left(\frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \right) K_{\text{ak1}} K_{\text{ak2}} + K_w (K_{\text{ak1}} + K_{\text{ak2}}) \right) - K_{\text{ak1}} K_{\text{ak2}} K_w = 0$$

(wzór wielomianowy)

- c. Pierwszym uzasadnionym przybliżeniem jest **zaniedbanie autodysocjacji wody**. W ogólnym przypadku możemy dokonać tego przybliżenia jeśli a) wartość $K_w / [\text{H}^+]$ we wzorze ilorazowym jest mała lub b) wartość ostatniego wyrażenia we wzorze wielomianowym, czyli $K_{\text{ak1}} \cdot K_{\text{ak2}} \cdot K_w$ jest o wiele mniejsza od $[\text{H}^+]^4$. W wyniku tego otrzymujemy:

$$[\text{H}^+] = \frac{\frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot K_{\text{ak1}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{ak1}}} + \frac{\frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot K_{\text{ak2}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{ak2}}}$$

lub:

$$[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 (K_{\text{ak1}} + K_{\text{ak2}}) + [\text{H}^+] \left(K_{\text{ak1}} K_{\text{ak2}} - \left(\frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} K_{\text{ak1}} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} K_{\text{ak2}} \right) \right) - \left(\frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \right) K_{\text{ak1}} K_{\text{ak2}} = 0$$

W tym konkretnym przypadku możemy spodziewać się, że pH wynikowego roztworu będzie w przybliżeniu wynosiło ok. 3, co oznacza, że stężenie jonów pochodzących z autodysocjacji wody jest zaniedbywalne.

Podstawiając we wzorze ilorazowym za $[H^+]$ wartość $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ możemy oszacować wartość wyrażenia $K_w/[H^+]$ jako 10^{-11} , czyli zanedbywalnie małą.

Podstawiając we wzorze wielomianowym za $[H^+]$ wartość $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ otrzymujemy $[H^+]^4 = 10^{-12}$, natomiast $K_{ak1} \cdot K_{ak2} \cdot K_w = 10^{-4,74} \cdot 10^{-3,85} \cdot 10^{-14} = 10^{-22,59}$, czyli zanedbywalnie mało w stosunku do $[H^+]^4$.

Drugim często uzasadnionym przybliżeniem jest założenie, że wartość ostatniego wyrażenia we wzorze wielomianowym trzeciego stopnia jest o wiele mniejsza od $[H^+]^3$:

$$\left(\frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \right) K_{ak1} K_{ak2} < [H^+]^3$$

co prowadzi do wzoru:

$$[H^+]^2 + [H^+](K_{ak1} + K_{ak2}) + \left(K_{ak1} K_{ak2} - \left(\frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} K_{ak1} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} K_{ak2} \right) \right) = 0$$

W naszym, konkretnym przypadku możemy znów założyć $[H^+] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, czyli $[H^+]^3 = 10^{-9}$. Obliczymy wartość pierwszego wyrażenia:

$$\left(\frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \right) K_{ak1} K_{ak2} = \left(\frac{10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-1}} + \frac{10^{-2} \cdot 10^{-1}}{1,5 \cdot 10^{-1}} \right) \cdot 10^{-4,74} \cdot 10^{-3,85} = 2,57 \cdot 10^{-11}$$

Obliczona wartość stanowi ok. 2,6% wartości $[H^+]^3$, co oznacza, że stosując to przybliżenie popełniamy niezauważalny błąd, ale ciągle mniejszy niż 5%.

Trzecie przybliżenie możemy zastosować, jeśli wartość $[H^+]$ jest o wiele większa zarówno od K_{ak1} , jak i K_{ak2} .

W wyniku tego otrzymujemy:

$$[H^+] = \frac{\frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak1}}{[H^+]} + \frac{\frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak2}}{[H^+]}$$

$$[H^+]^2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak1} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak2}$$

W naszym konkretnym przypadku możemy po raz kolejny założyć $[H^+] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i oczywiście wartość ta nie jest o wiele większa ani od K_{ak1} , ani od K_{ak2} , więc stosując ten wzór popełnimy stosunkowo duży błąd.

d. Podstawiając odpowiednie wartości do ostatniego wzoru z punktu c.) otrzymujemy:

$$[H^+]^2 + [H^+](1,81 \cdot 10^{-5} + 1,42 \cdot 10^{-4}) + \left(1,81 \cdot 10^{-5} \cdot 1,42 \cdot 10^{-4} - \left(\frac{10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-1}} \cdot 1,81 \cdot 10^{-5} + \frac{10^{-2} \cdot 10^{-1}}{1,5 \cdot 10^{-1}} \cdot 1,42 \cdot 10^{-4} \right) \right) = 0$$

$$[H^+] = 9,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

pH = 3,03

Rozwiązując wielomian trzeciego stopnia uzyskamy identyczną wartość **pH = 3,03**, czyli drugie z zastosowanych przybliżeń prowadzi do bardzo małego błędu. Rozwiązując wielomian czwartego stopnia uzyskamy również wartość pH = 3,03.

Rozwiązując uproszczone równanie:

$$[H^+]^2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak1} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak2}$$

otrzymamy wartość **pH = 3,00**.

e. Analogicznie do punktu b.) zapiszmy:

$$[H^+] = [OH^-] + [CH_3COO^-] + [Cl^-]$$

$$[OH^-] = K_w/[H^+]$$

$$K_{ak1} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$[CH_3COO^-] = \frac{c_a \cdot K_{ak1}}{[H^+] + K_{ak1}}$$

gdzie c_a to stężenie analityczne kwasu octowego w roztworze po zmieszaniu kwasów:

$$c_a = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}$$

Natomiast:

$$[Cl^-] = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

Ostatecznie otrzymujemy:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{\frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak1}}{[H^+] + K_{ak1}} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

Człon $K_w/[H^+]$ można w tym przypadku również zaniebierać, czyli otrzymujemy:

$$[H^+] = \frac{\frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \cdot K_{ak1}}{[H^+] + K_{ak1}} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

$$[H^+]^2 + [H^+] \left(K_{ak1} - \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \right) - K_{ak1} \left(\frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} + \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \right) = 0$$

f. Podstawiając do powyższego wzoru odpowiednie wartości otrzymujemy:

$$[H^+]^2 + [H^+] \left(1,81 \cdot 10^{-5} - \frac{10^{-2} \cdot 10^{-1}}{1,5 \cdot 10^{-1}} \right) - 1,81 \cdot 10^{-5} \left(\frac{10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1,5 \cdot 10^{-1}} + \frac{10^{-2} \cdot 10^{-1}}{1,5 \cdot 10^{-1}} \right) = 0$$

$$[H^+] = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,18$$

W tym konkretnym przypadku można jednak całkowicie zaniedbać obecność słabego kwasu. Rozważając wyłącznie kwas solny oraz zmianę objętości otrzymujemy:

$$[H^+] = c_2 V_2 / (V_1 + V_2) = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 2,18$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

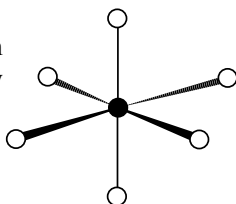
- a. Na podstawie składu mieszaniny reakcyjnej i informacji o oktaedrycznej budowie kompleksu pierwiastka **M**, można stwierdzić, że związek **A** to sól o wzorze sumarycznym Na_2MCl_6 . Znając procentową zawartość sodu można obliczyć masę molową **M**:

$$M_{(\text{A})} = 100 \cdot 45,96 / 10,19 = 451,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1},$$

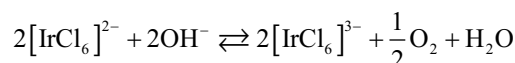
$$M_{(\text{M})} = 451,03 - 45,96 - 212,7 = 192,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ co odpowiada masie molowej irydu.}$$

Alternatywne rozwiązanie polega na wykorzystaniu masy molowej jednego z kompleksów wchodzących w skład związków **C** i **D**.

- b. $[\text{IrCl}_6]^{2-}$: czarna kula to kation irydu(IV), białe kule to aniony chlorkowe:



c.



- d. Na podstawie zawartości węgla i wodoru obliczamy stosunek liczby moli $n_{\text{C}} : n_{\text{H}}$:
 $n_{\text{C}} = 87,73 / 12,01 = 7,305 \text{ mol}$, $n_{\text{H}} = 12,27 / 1,008 = 12,17 \text{ mol}$
 $n_{\text{C}} : n_{\text{H}} = 1,0 : 1,66$

Na podstawie danych z widma ^1H NMR wnioskujemy, że wzór sumaryczny ligandu **L1** to C_3H_5 . Zakładając, że ligand **L2** zawiera jeden atom azotu w strukturze, masa molowa ligandu wynosi:

$$M_{(\text{L}_2)} = 100 \cdot 14,006 / 17,7 = 79,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Przy założeniu, że w skład ligandu wchodzi tylko azot, węgiel i wodór oraz po uwzględnieniu danych NMR (stosunek pól powierzchni sygnałów: 1 : 2 : 21:2:2), można obliczyć zawartość węgla:

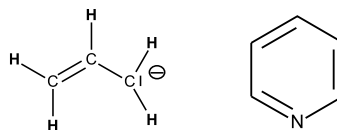
$$79,13 - 14,006 - (5 \cdot 1,008) = 60,084$$

i na tej podstawie liczbę moli $n_{\text{C}} = 60,084 / 12,01 = 5 \text{ mol}$
 Wzór sumaryczny ligandu **L2**: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$,

Do potwierdzenia identyfikacji ligandu **L2**, można wykorzystać również dane dotyczące ligandów **L3**, **L4**, **L5** i **L6**.

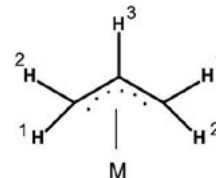
- e. Ligand **L1** to anion allilowy. Wynika to z analizy składu kompleksu $[\text{M}(\text{L}_1)_2(\text{L}_2)_2]\text{BF}_4$, w którym koordynacja kationu **M**(III) prowadzi do kompleksu $[\text{M}(\text{L}_1)_2(\text{L}_2)_2]^+$.

Ligand **L2** to pirydyna.

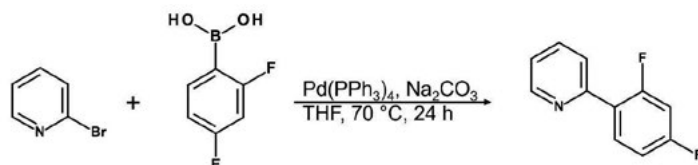


Dla π -allilowych kompleksów symetrycznych, kąt wiązania CCC wynosi około 120° , wszystkie atomy węgla mają hybrydyzację sp^2 i rotacja wokół osi wiązania węgiel-węgiel jest zahamowana. Przedstawione dane NMR świadczą o symetrycznym połączeniu **L1**-Metal.

Dla takiego połączenia układu sprzęgających się protonów obserwujemy dwa dublety dubletów i jeden multiplet, przy stosunku pól powierzchni pików 1:2:2.

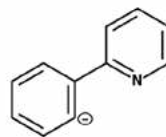


- f. Z treści zadania dotyczącego budowy kompleksu wynika, że ligand **L3** stanowi połączenie pierścienia fenyloвого i pirydynowego. Istnieje tylko jedno połączenie tych dwóch fragmentów, pozwalające na utworzenie cyklometalowych kompleksów. W treści zadania podano również, że sprotonowana forma ligandu **L3-H** stanowi niepodstawiony rdzeń **L5-H**. Natomiast **L5-H** otrzymuje się z bromopochodnej ligandu **L2**, czyli bromopochodnej pirydyny i kwasu 2,4-difluorofenyloborowego w reakcji sprzęgania Suzuki:

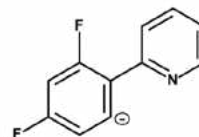


Na tej podstawie można wnioskować, że **L3** i **L5** to ligandy o strukturach:

Ligand **L3**

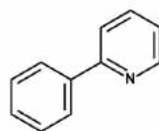


Ligand **L5**

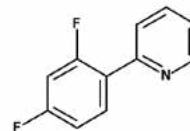


Natomiast sprotonowane formy tych ligandów **L3-H** i **L5-H** to:

L3-H



L5-H

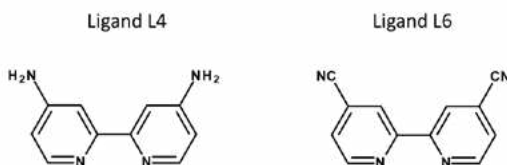


Znając struktury ligandów **L3** i **L5** można, na podstawie wzorów sumarycznych kompleksów, ustalić wzory sumaryczne ligandów **L4** i **L6** w następujący sposób.

Wiedząc, że w strukturze kompleksu związku **C** występują dwa ligandy **L3**, obliczamy bezpośrednio wzór sumaryczny ligandu **L4**: $C_{32}H_{26}N_6 - 2 \times (C_{11}H_8N) = C_{10}H_{10}N_4$.

Dla kompleksu związku **D** również występują dwa ligandy **L5** i możemy obliczyć bezpośrednio wzór sumaryczny ligandu **L6**: $C_{34}H_{18}N_6F_4 - 2 \times (C_{11}H_6NF_2) = C_{12}H_6N_4$.

Biorąc pod uwagę, że ligandy **L4** i **L6** to dipodstawione pochodne struktury takiego samego rdzenia, można określić wzór sumaryczny opisujący rdzeń $C_{10}H_6N_2$. Dla **L4** dwa podstawniki to $2 \times NH_2$, natomiast dla **L6** podstawniki to $2 \times CN$ lub izocyjankowe $2 \times NC$. Biorąc pod uwagę dane NMR i stosunek pól powierzchni pików oraz informacje, że podstawniki są rozmieszczone w pozycjach 4,4', rdzeń ligandów stanowi 2,2'-bipirydyna. Połączenie jednostek 2,2'- potwierdza informacja dotycząca możliwości otrzymania tej struktury, gdy związkiem wyjściowym jest ta sama bromopochodna ligandu **L2**, czyli 2-bromopirydyny. Struktury ligandów **L4** i **L6**:



- g.** Biorąc pod uwagę struktury ligandów tworzących związki **C** i **D** dochodzimy do wniosku, że różnice wynikają z podstawników. Dla kompleksu charakteryzującego się zieloną emisją światła ligand 2,2'-bipirydynowy zawiera podstawniki elektronodonorowe w strukturze 2,2'-bipirydyny, natomiast dla kompleksu zawierającego podstawniki elektronoakceptorowe w strukturze 2-fenylopiirydyny i 2,2'-bipirydyny obserwujemy czerwoną emisję.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a.** Równanie $\frac{n}{n_{\max}} = \frac{dp}{1 + d \cdot p}$ można zapisać w postaci:

$$\frac{1}{n} = \left(\frac{1}{d \cdot n_{\max}} \right) \cdot \frac{1}{p} + \left(\frac{1}{n_{\max}} \right)$$

Równanie $n = w \cdot p^{1/k}$ można zapisać w postaci:

$$\ln(n) = \frac{1}{k} \ln(p) + \ln(w)$$

$n / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	ciśnienie / MPa	Izoterma Langmuira		Izoterma Freundlicha	
		$\frac{1}{n}$	$\frac{1}{p}$	$\ln(n)$	$\ln(p)$
0,07	0,1	14,286	10	-2,659	-2,303
0,32	0,5	3,125	2	-1,139	-0,693
0,85	2	1,176	0,5	-0,163	0,693
1,16	4	0,862	0,25	0,148	1,386
Współczynnik $r =$		0,9999		0,9858	

Najlepsze dopasowanie do danych eksperymentalnych daje zastosowanie równania izoterm adsorpcji Langmuira:

$$\frac{1}{n} = 1,381 \cdot \frac{1}{p} + 0,461$$

- b.** Wartości parametrów równania:

$$n_{\max} = 2,169 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}; \quad d = 2,995 \text{ MPa}^{-1}$$

- c.** W kategoriach równania $\frac{1}{n} = 1,381 \cdot \frac{1}{p} + 0,461$, dla ciśnienia równego 1,5 MPa wyznaczona wartość n jest równa $0,724 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, co przy masie adsorbenta równej 1232 g daje wartość masy metanu:

$$m = 0,724 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 1232 \text{ g} \cdot 16,042 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1} = 6715,5 \text{ mg} \approx 14,3 \text{ g}$$

- d.** Wpiszmy cząsteczkę metanu w sześcian o boku d :

$$r^2 = \left(\frac{d}{2} \right)^2 + \left(\frac{d\sqrt{2}}{2} \right)^2$$

stąd obliczamy długość boku podstawy czworoscianu foremnego, w którym wierzchołki stanowią atomy wodoru:

$$a = d\sqrt{2} = r\sqrt{\frac{8}{3}}$$

Jego podstawa jest trójkątem równobocznym, którego wysokość h jest równa:

$$\sin 60^\circ = \frac{h}{a} \quad h = r\sqrt{\frac{8}{3}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = r\sqrt{2};$$

a jej pole:

$$P_p = \frac{1}{2} a \cdot h = \frac{1}{2} r\sqrt{\frac{8}{3}} \cdot r\sqrt{2} = \frac{2}{3} \sqrt{3} \cdot r^2$$

Po podstawieniu danych do równania:

$$S = P_p \cdot N_A = \frac{2}{3} \sqrt{3} \cdot r^2 \cdot N_A$$

otrzymujemy wartość pola zajmowanego przez 1 mol cząsteczek metanu:

$$S = \frac{2}{3} \sqrt{3} \cdot (109 \cdot 10^{-12} \text{ m})^2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \approx 8261,58 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cząsteczki metanu mogą utworzyć monowarstwę, której schemat fragmentu przedstawiono poniżej (powierzchnię zajmowaną przez jedną cząsteczkę zaznaczono na szaro):



- e.** W warunkach równowagi:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln K_p = 0$$

$$\Delta G_r = -8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1000 \text{ K} \cdot \ln(10)$$

$$\cdot \left(-\frac{11650}{1000} + 13,04 \right) \cong -26610 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

f. Przedstawmy bilans materiałowy procesu opisanego równaniami 3 i 4, i wprowadźmy zmienne n_1, n_2 obrazujące postępy reakcji opisane równaniami 3. i 4. w następujący sposób:

Składnik	n_i^0 (mol)	wsp. stechiom.		n_i (mol)	x_i
		r-nie 3	r-nie 4		
CH ₄	1	-1	0	$1 - n_1$	$\frac{1 - n_1}{1 + 1 + 2n_1}$
H ₂ O	1	-1	-1	$1 - n_1 - n_2$	$\frac{1 - n_1 - n_2}{1 + 1 + 2n_1}$
CO	0	1	-1	$n_1 - n_2$	$\frac{n_1 - n_2}{1 + 1 + 2n_1}$
CO ₂	0	0	1	n_2	$\frac{n_2}{1 + 1 + 2n_1}$
H ₂	0	3	1	$3n_1 + n_2$	$\frac{3n_1 + n_2}{1 + 1 + 2n_1}$
Sumaryczna ilość reagentów (N):				$1 + 1 + 2n_1$	

Wiemy, że:

$$\frac{3n_1 + n_2}{n_1 - n_2} = 5$$

$$n_1 - n_2$$

$$3n_1 + n_2 = 2,3$$

Obliczamy n_1 i n_2

$$n_1 = 0,69, \quad n_2 = 0,23$$

Liczby moli reagentów w stanie równowagi równe są:

$$\text{wodór:} \quad 3n_1 + n_2 = 2,30$$

$$\text{tlenek węgla(II):} \quad n_1 - n_2 = 0,46$$

$$\text{tlenek węgla (IV):} \quad n_2 = 0,23$$

$$\text{metan:} \quad 1 - n_1 = 0,31$$

$$\text{woda:} \quad 1 - n_1 - n_2 = 0,08$$

$$\text{sumarycznie N:} \quad 1 + 1 + 2n_1 = 3,38$$

g. Wyrażenie na K_p (w warunkach zadania $p = p^0$):

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_{\text{CO}}}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^3}{\left(\frac{p_{\text{CH}_4}}{p^0}\right) \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0}\right)} = \frac{x_{\text{CO}} \cdot (x_{\text{H}_2})^3}{x_{\text{CH}_4} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right)^2$$

$$= \frac{\left(\frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{N}}}\right) \cdot \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{N}}}\right)^3}{\left(\frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{N}}}\right) \cdot \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{N}}}\right)}$$

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$K_p = \frac{0,46 \cdot (2,3)^3}{0,31 \cdot 0,08} \cdot \frac{1}{(3,38)^2} \cong 19,754$$

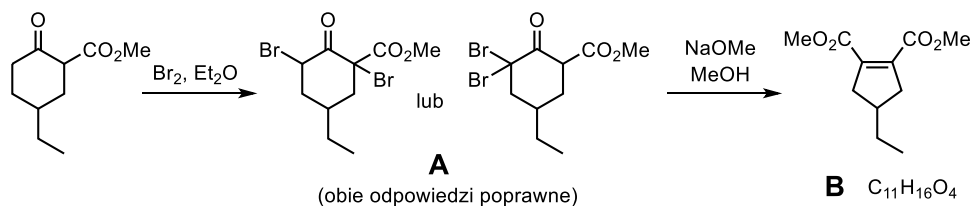
$$\log_{10}(K_p) = -\frac{11650}{T} + 13,04$$

$$T \cong 992 \text{ K}$$

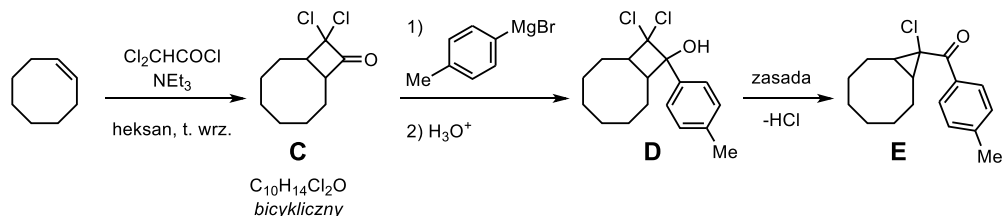
ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

a.

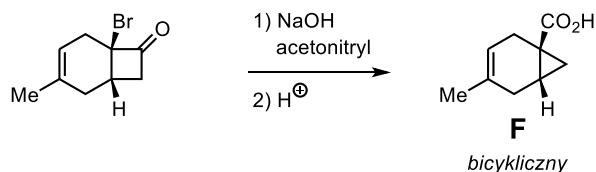
I.



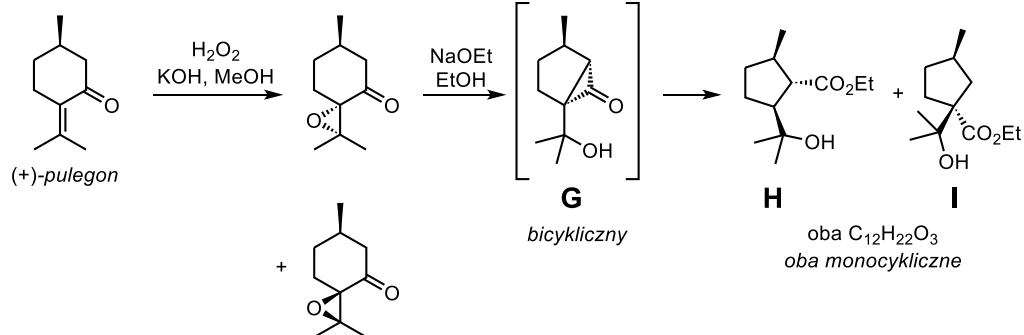
II.



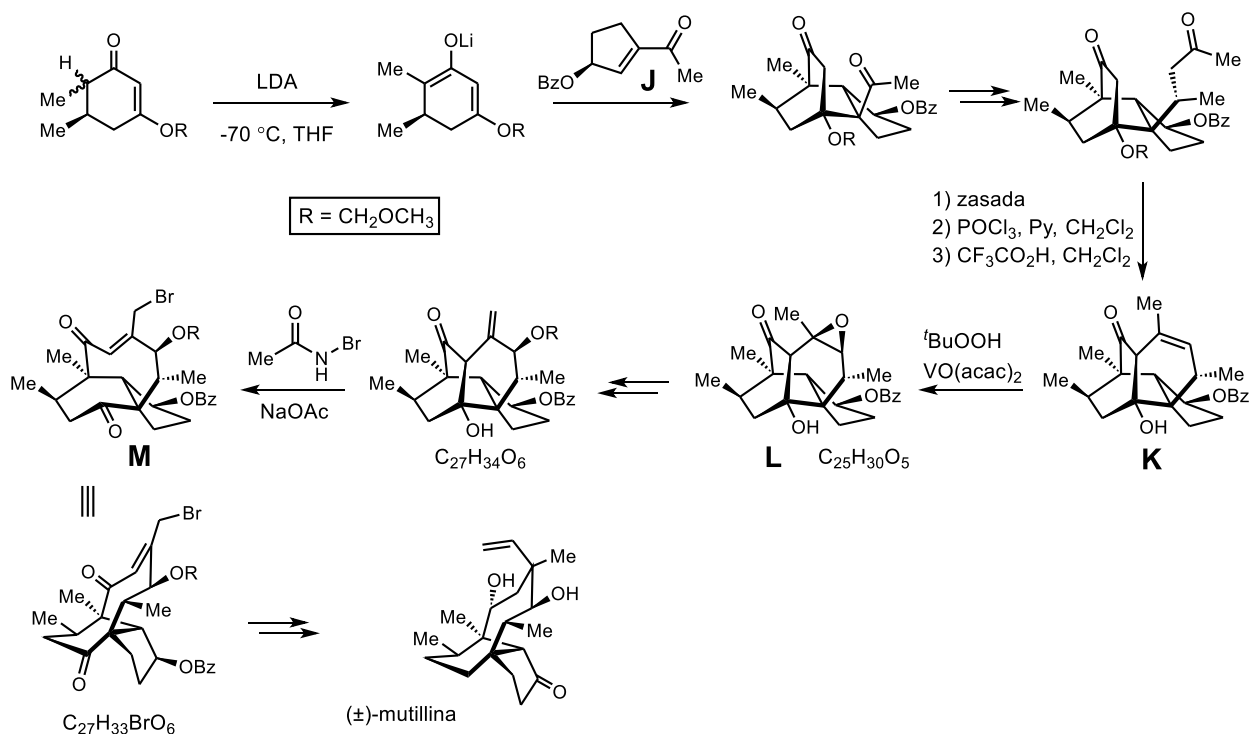
III.



IV.

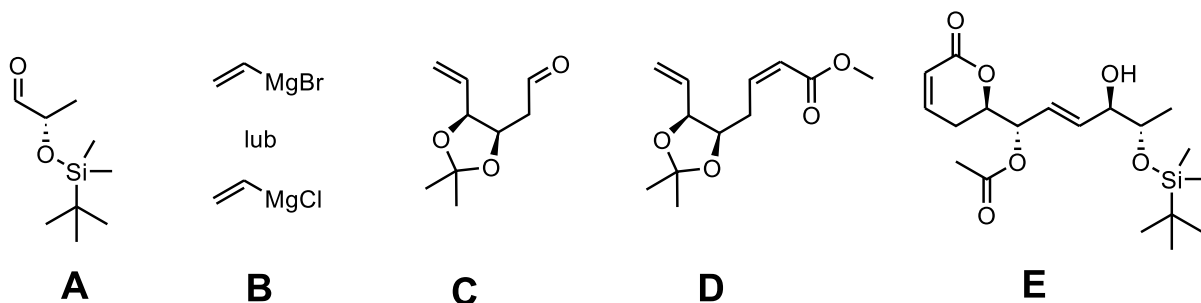


b.

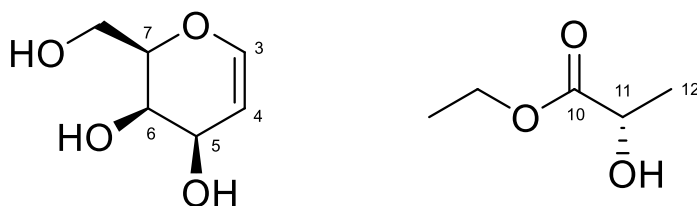


ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

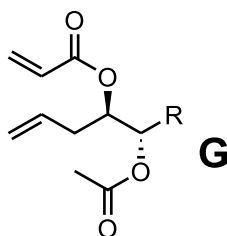
a.



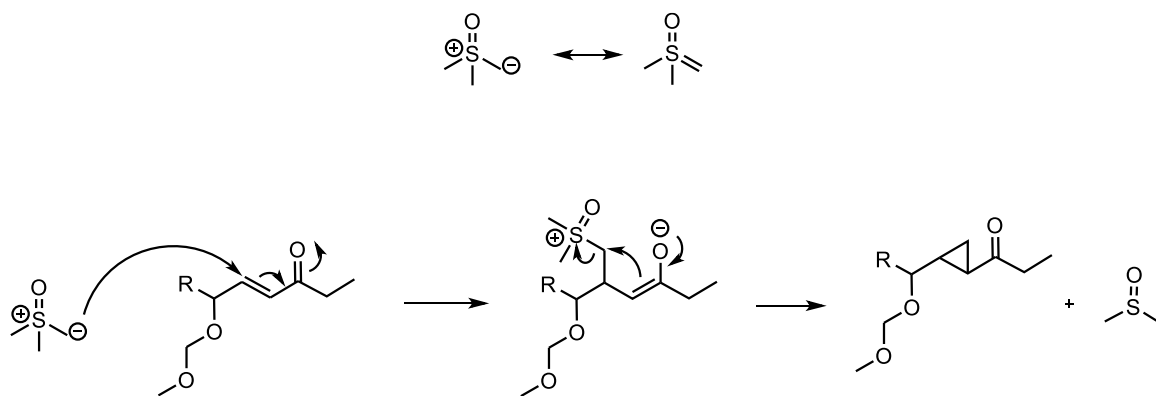
b.



c.



d.



Autorzy zadań:

zadanie 1 – Bartosz Trzaskowski, zadanie 2 – Piotr Bujak, zadanie 3 – Maciej Chotkowski, zadanie 4 – Rafał Loska, zadanie 5 – Mikołaj Chromiński

Akumulatory na zimno

Wielu właścicieli pojazdów elektrycznych martwi się, jak wydajna będzie ich bateria w bardzo niskich temperaturach. Teraz nowy skład chemiczny baterii mógł rozwiązać ten problem.

W obecnych akumulatorach litowo-jonowych głównym problemem jest płynny elektrolit. Ten kluczowy element akumulatora przenosi jony między dwiema elektrodami akumulatora, powodując ładowanie i rozładowywanie akumulatora. Ale ciecz zaczyna zamarzać w temperaturach poniżej zera. Ten stan poważnie ogranicza efektywność ładowania pojazdów elektrycznych w zimnych regionach i porach roku.

Aby rozwiązać ten problem, zespół naukowców z *Department of Energy's (DOE) Argonne* oraz narodowych laboratoriów Lawrence Berkeley (USA) opracował elektrolit zawierający fluor, który działa dobrze nawet w temperaturach poniżej zera.

Zespół zbadał kilka rozpuszczalników zawierających fluor. Naukowcy byli w stanie zidentyfikować skład, który miał najniższą barierę energetyczną dla uwalniania jonów litu z klastrow w temperaturze poniżej zera. Ustalili również w skali atomowej, dlaczego ta konkretna kompozycja działa tak dobrze. Zależało to od położenia atomów fluoru w każdej cząsteczce rozpuszczalnika i ich liczby.

W testach z ogniwami laboratoryjnymi fluorowany elektrolit zachował stabilną zdolność magazynowania energii przez 400 cykli ładowania-rozładowania w temperaturze minus -20°C .

Ten niskotemperaturowy elektrolit poprawi pracę akumulatorów w pojazdach elektrycznych, a także w magazynowaniu energii dla sieci elektrycznych i elektroniki użytkowej, takiej jak komputery i telefony. <https://www.sciencedaily.com/releases/2023/05/230518120853.htm>

O pasjonującej zagadce homochiralności biomolekuł

Powodem stworzenia tego opracowania stało się, przygotowane z okazji (zdalnego) zakończenia 67. Olimpiady Chemicznej w 2021 r., wystąpienie pt. „Czy zadanie olimpijskie może mieć więcej niż jedno rozwiązanie?”.

Marek Orlik

Zapewne odpowiedź na tak postawione pytanie można zilustrować różnymi przykładami z krajowych i międzynarodowych olimpiad chemicznych, lecz ja odwołałem się do ułożonego przeze mnie zadania z III etapu 33. Olimpiady, przeprowadzonej w roku szkolnym 1986/87. Rozwiązując to zadanie w sposób nieco niekonwencjonalny (o czym poniżej) zawodnicy w istocie analizowali jedną z możliwych odpowiedzi na pytanie, na drodze jakiego mechanizmu żywe organizmy mogły uzyskać tzw. „czystość chiralną”, inaczej „homochiralność”, polegającą na istnieniu w nich wyłącznie L-aminokwasów i D-cukrów.

W trakcie tej prezentacji przypominałem treść zadania [1] i opublikowane później rozważania teoretyczne [2], opis symulacji do samodzielnego wykonania w postaci gry

planszowej [3] oraz algorytm modelowania komputerowego takich procesów [4]. Otrzymałem potem prośby o podanie stosownych odnośników literaturowych, lecz w konsekwencji okazało się, że roczniki „Chemii w Szkole” z lat 1987 i 1988 są w wielu miejscach bardzo trudno dostępne albo wręcz już niedostępne. Doszedłem więc do wniosku, że celowe będzie przypomnienie podstawowych zagadnień tam opisanych i opatrzenie ich współczesnym komentarzem, wskazującym także na utrzymujące się zainteresowanie tematem homochiralności biomolekuł.

Ponadto, takie opracowanie wpisuje się w tematykę niedawno opublikowanego na naszych łamach artykułu o biogenezie [5], ponieważ pochodzenie „czystości chiralnej” biomolekuł, którą L. Pasteur uważał za jedno z kryteriów istnienia życia, jest nieodłącznym etapem biogenezy.

Zacznijmy zatem od przypomnienia treści odnośnego zadania 7 z 33. Olimpiady Chemicznej [1].

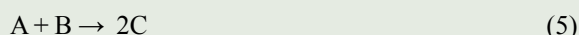
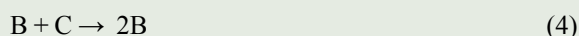
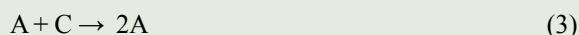
Zadanie olimpijskie

Rozwiązując zadania przygotowawcze, zapoznałeś (-aś) się z metodą gier losowych, symulujących przebieg różnych reakcji chemicznych. Twoim zadaniem będzie teraz prześledzenie ewolucji układu złożonego z n_A cząsteczek A, n_B cząsteczek B oraz n_C cząsteczek C przy warunku początkowym ($t = 0$):

$$n_A = n_B \quad (1)$$

$$n_C = 2n_A = 2n_B \quad (2)$$

przy czym reakcje chemiczne przebiegają według następującego schematu:



W praktyce eksperyment taki można symulować następująco. Przygotowujemy urnę zawierającą kule A, B, C

w odpowiednich proporcjach: każdy akt reakcyjny polega na wylosowaniu dwu kul, jeśli wylosujesz np. kule A i C, to kulę C zastępujesz kulą A z zapasu, jeśli zaś wylosujesz kule A i B, to zastępujesz je dwiema kulami C z zapasu itd. Oczywiście wylosowanie dwu jednakowych kul oznacza „pusty los” – w tym etapie reakcja nie przebiega.

Do dyspozycji masz tekturową urnę i 24 barwne elementy (w trzech kolorach). Przyjmij za stan początkowy $n_A = n_B = 2$, $n_C = 4$ i – prowadząc serie losowań – notuj wyniki według opisanego wyżej schematu.

Odpowiedz na pytania:

1. Jaki będzie skład mieszaniny o początkowym składzie $A + B + 2C$ po dostatecznie długim czasie biegu reakcji? Postaraj się możliwie wyczerpująco (choć zwięźle) przedyskutować to zagadnienie i wytłumaczyć mechanizm zachodzących zjawisk.

Nie obawiaj się, że tak mała liczba elementów użytych do losowania może nie być dobrym statystycznym modelem układu rzeczywistego, w tym przypadku jest ona wystarczająca. Musisz jednak przeprowadzić więcej niż jedną serię losowań. Przed każdym kolejnym losowaniem starannie wymieszaj barwne żetony w urnie, aktualną zawartość urny sprawdzaj jednak dopiero po wykonaniu losowania.

2. Jakie zjawisko lub sytuację panującą w przyrodzie ożywionej można by uważać za rezultat symulowanego przez Ciebie przebiegu reakcji?

Rozwiązanie zadania 7

1. Wylosowanie pary (A,C) lub (B,C) spowoduje zachwianie ilościowej równowagi między formami A i B w kierunku przewagi A: $n_A/n_B > 1$ lub – odpowiednio – przewagi B: $n_B/n_A > 1$. Wzrasta jednocześnie prawdopodobieństwo wylosowania, odpowiednio, A lub B w następnych zdarzeniach – jest to statystyczny obraz zjawiska autokatalizy; z drugiej strony ma miejsce konkurencja między formami A i B, które „niszczą się” nawzajem, wytwarzając formę C. Choć w czasie reakcji $A + B$ znikają obie formy, to jednak wskutek zachwiania ilościowej równowagi ($n_A/n_B \neq 1$), w rezultacie splecionych ze sobą reakcji autokatalizy i konkurencji musi dojść do całkowitego wyeliminowania formy B (lub A), a pozostała w układzie część A (lub B) i C, pozbawiona niszczącego wpływu konkurencji, przetrworzy się w 100% w formę A (lub B), na drodze autokatalizy.

Generalnie rzecz biorąc, układ $[A, B, 2C]$, w którym przebiegają równania reakcji, jest niestabilny i musi dojść do eliminacji jednej z form: A lub B, który to

wyбір dokonuje się całkiem przypadkowo i jest zatem niemożliwy do przewidzenia. Większa liczba kul drastycznie podwyższa liczbę losowań koniecznych do wyeliminowania jednej z form, a ponadto walka między nimi może obfitować w chwilowe przewagi jednej lub drugiej z nich, by w końcu doprowadzić jednak do 100% wyboru jednej z nich. Przykładowy przebieg losowań:

I.

Stan początkowy		A = 2	B = 2	C = 4
Nr losowania	Los	Rezultat (skład mieszaniny)		
1	(C,A)	A=3	B=2	C=3
2	(C,C)	.	.	.
3	(C,C)	.	.	.
4	(C,C)	.	.	.
5	(A, B)	A=2	B=1	C=5
6	(C,C)	.	.	.
7	(A,C)	A=3	B=1	C=4
8	(C,C)	.	.	.
9	(C,C)	.	.	.
10	(A,B)	A=2	B=0	C=6
...	...	...	...	...
34 Stan końcowy	(A,C)	A=8	B=0	C=0

2. Wykorzystany w treści zadania schemat reakcji jest próbą opisu zjawiska chemicznej ewolucji tzw. „czystości chiralnej” w przyrodzie – czyli, np. występowania cząsteczek aminokwasów wyłącznie w konfiguracji L lub cukrów o konfiguracji D.

W tym sensie kule A mogłyby oznaczać optycznie czynną formę „D”, kule B – optycznie czynną formę „L”, a kule C – nieaktywny optycznie substrat reakcji, w które wchodzi dwa enancjomery „D” i „L” i jednocześnie C oznacza nieaktywny optycznie produkt reakcji form „D” i „L”.

Dodajmy do tego, że rolę „urn” pełniły na zawodach sprytnie złożone kubeczki z papieru, a „kule” zostały zastąpione przez trzy tysiące guzików w trzech kolorach, o jednakowym kształcie, wypożyczonych Olimpiadzie na tę okazję z Zakładów Przemysłu Odzieżowego „Cora” w Warszawie, o czym także pisała w swoim sprawozdaniu [6] ówczesna Sekretarz Naukowa Olimpiady, dr Elżbieta Migdal.

Prosty model bioselekcji

A więc – wszystko jasne. Schemat reakcji (1-3) można zastąpić podstawieniem pod litery A, B, C – odpowiednio – symboli enancjomerów D i L, natomiast C oznacza nieaktywny optycznie substrat i produkt tej reakcji, i wtedy

procesy te przyjmują bardziej przekonującą dla chemika postać:



Reakcje (6) i (7) to w istocie najprostsze schematy autokatalizy (bardziej złożone, także matematycznie miałyby postać np. $2D + N \rightarrow 3D$ i $2L + N \rightarrow 3L$), które – zauważmy – można uważać za przejawy dodatniego sprzężenia zwrotnego w chemii – produkt D lub L potrzebuje samego siebie do powielania się, przy czym szybkość tego procesu narasta z czasem, o ile nie będą wyczerpywać się substraty oznaczone jako N. Z kolei reakcja (8), która przeciwdziała wzrostowi ilości D i L ma decydujące znaczenie dla możliwych wariantów rozwoju sytuacji, odpowiadających powstaniu „czystości chiralnej”. Dla zapewnienia idealnej symetrii w dynamice układu przyjmijmy (jako chemicy), że stałe szybkości wszystkich reakcji (6-8) są jednakowe i najprościej będzie przyjąć ich jednostkowe wartości, z wymiarem zależnym od przyjętego wymiaru stężenia, a więc np. $1 \text{ dm}^3/(\text{mol s})$, co i tak nie ma tu praktycznego znaczenia. Idealnej symetrii dopełni przyjęcie racemicznego składu początkowego: $[D] = [L]$, co – podobnie jak w zadaniu olimpijskim – wzmocni efekt zaskoczenia więcej niż jednym, nieprzewidywalnym rozwiązaniem problemu.

Taki mechanizm jest jedną z prób odpowiedzi na pytanie, w jaki sposób z powstającego w prostej syntezie racematu, co zapewne miało miejsce w tzw. erze prebiotycznej, mogły następnie ocalać jedynie czyste enancjomery. Przypomnijmy w tym kontekście słynny swego czasu, a właściwie do dziś, laboratoryjny eksperyment Millera i Ureya [2, 8 – 10], którzy – w zamkniętej aparaturze z wodą symulującą praocean, powstającą z niej parą wodną zmieszaną z wodorem, metanem i amoniakiem za pomocą wyładowań elektrycznych, udających pioruny – zdołali dokonać syntezy małych ilości prostych związków organicznych, w tym – aminokwasu alfa-alaniny, ale tylko w postaci racematu. Przypomnijmy zarazem, iż w świetle naszej wiedzy tlen O_2 pojawił się w atmosferze później – jako produkt fotosyntezy, a więc dopiero wtedy, gdy rozwinęły się

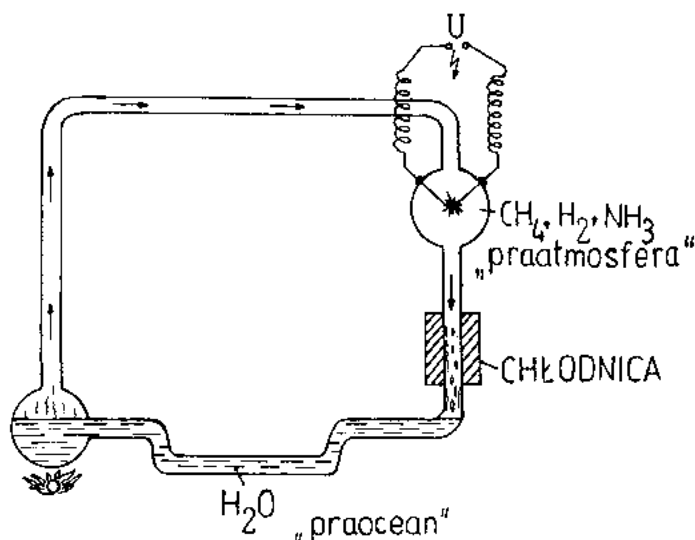
choćby najprostsze zdolne do niej żywe organizmy, takie jak sinice (cyjanobakterie).

„Wszystko albo nic”

Od przypomnianych wyżej zmagani olimpijskich minęło już 36 lat, a od opublikowania oryginalnej propozycji zawartego w nich mechanizmu totalnej selekcji początkowo równoprawnych obiektów – lat aż 70. Model ten jednak nadal nie jest powszechnie znany wśród chemików, choć moi studenci, których do dziś w trakcie wykładów z kinetyki chemicznej i dynamiki nieliniowej co roku zachęcam do gry w „czystość chiralną” za pomocą planszy przedstawionej na fot. 1, nie kryją zdumienia nieoczekiwanym rozwojem sytuacji, odpowiadającej wynikom gier typu „wszystko albo nic”. Wystarczy bowiem zwykłe kilkanaście rzutów kostkami, aby plansza pokryła się samymi czerwonymi lub samymi niebieskimi pionkami, ewentualnie samymi żółtymi, choć taka sytuacja (najmniej interesująca z chemicznego punktu widzenia) jest najmniej prawdopodobna.

Sądzę, że taka bardzo prosta w przygotowaniu i przeprowadzeniu gra może być interesująca także dla **uczniów** szkół średnich i podstawowych, nawet jeśli nie do końca jeszcze doceniają oni potencjalnie ogromne znaczenie jej przebiegu i wyników dla zrozumienia dynamiki przyrody, które to zagadnienie w istocie wykracza poza szczegółowy problem „czystości chiralnej” biomolekuł.

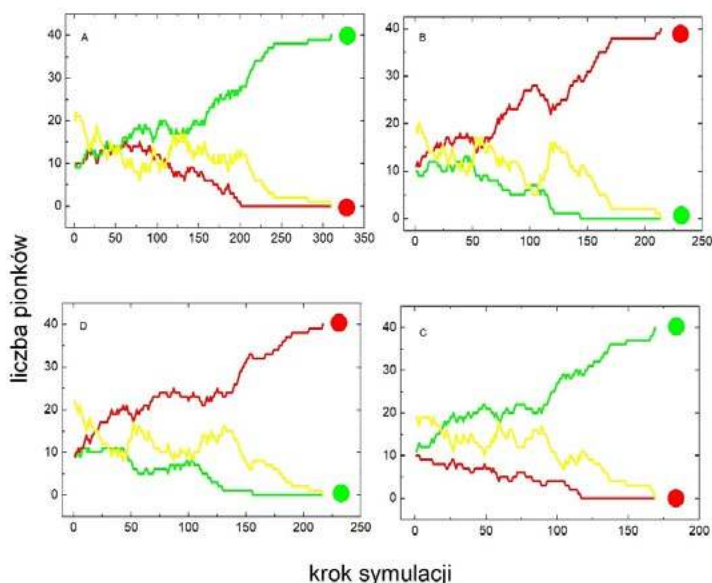
Niewielka liczba pionków pozwala na uzyskanie rozwiązania w rozsądnie krótkim czasie, a zasadnicze wnioski dotyczące przebiegu i możliwych zakończeń tej gry są takie same jak dla większej liczby pionków i odpowiadają wspomnianej wyżej idei „wszystko albo nic”. Oczywiście, gdyby początkowa liczba kul była większa od 8, np. wynosiła 40 (10 D + 10 L + 20 N), to ręczne prowadzenie



Rys. 2. Schemat aparatury użytej przez Millera i Ureya do wykazania, iż wyładowania elektryczne w atmosferze o składzie zbliżonym do prebiotycznego ($H_2O + H_2 + NH_3 + CH_4$) prowadzą do prostych związków organicznych, tworzących racematy w przypadku związków optycznie czynnych [2].



Fot. 1. Ośmiopolowa plansza do gry w symulowanie osiągnięcia „czystości chiralnej”, czyli totalnej selekcji jednego z dwóch równoprawnych obiektów: D (czerwonych pionków) i L (niebieskich pionków) o początkowym składzie „racemicznym” – na drodze reakcji z żółtymi pionkami N, według schematu (6-8). W każdym etapie para pól na planszy jest wybierana przez losowanie za pomocą dwóch ośmiościennych kostek do gry (widocznych na zdjęciu).



Rys. 1. Przykładowe przebiegi komputerowych symulacji ewolucji początkowo „racemicznej” mieszaniny czerwonych (D) i zielonych (L) pionków, które z udziałem neutralnych pionków (N) ulegają autokatalitycznej reprodukcji, ale z powodu jednoczesnego niszczenia się form D i L, stan ten staje się niestabilny, a jego rozwój w kierunku jednego z finalnych stanów „czystych chiralnie” – nieprzewidywalny. Przedruk z [7] za zgodą Springer Nature.

potrzebnych wtedy 200-300 losowań zajęłoby zbyt wiele czasu, który na zawodach potrzebny jest przecież na rozwiązywanie także pozostałych zadań. Pozostaje więc prześledzić takie sytuacje już po zawodach, z użyciem komputera i programu, analogicznego w działaniu do opublikowanego w [4], z wykorzystaniem wbudowanego w środowiska programistyczne generatora liczb pseudolosowych.

Rys. 1 [7] pokazuje przykładowe przebiegi takich zmagania obiektów „D” i „L”. Jeśli generator liczb pseudolosowych wytwarza, tak jak powinien, liczby całkowite z przedziału [1..40] o rozkładzie równomiernym (czyli każda liczba jest jednakowo prawdopodobna), to prowadząc dużą liczbę kolejnych symulacji (par 2 cyfr za każdym razem), np. 1000 lub 10000, powinniśmy zauważyć, że praktycznie w połowie z nich zwycięża enancjomer D, a w połowie enancjomer L. Jednocześnie ze wzrostem liczby kul znacznie zmaleje prawdopodobieństwo wygranej nieaktywnej optycznie formy N, co może dość łatwo zdarzyć się w wersji z tylko 8 pionkami ($2D + 2L + 4N$). Jeśli uwierzymy w taki schemat powstawania czystości chiralnej, to będziemy musieli przyznać, że *przypadkowo* jesteśmy zbudowani z L-aminokwasów i D-cukrów...

Stany stabilne, niestabilne i ich zaburzenia

Niekoniecznie chodzi w tym modelu tylko o „czystość chiralną”, ponieważ nikt do tej pory jednoznacznie nie wykazał jej pochodzenia, a więc nikt nie może także twierdzić, iż opisywany tu mechanizm jest z pewnością jej źródłem. Chodzi raczej o pewną, bardziej nawet ogólną niż odniesiona tylko do „czystości chiralnej”, kategorię in-

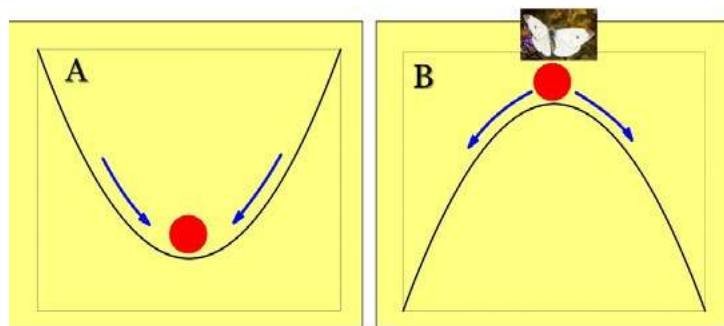
telektualną, jaką jest zdanie sobie sprawy z tego, jaki może być wpływ małego, nawet lokalnego zaburzenia (a pamiętajmy, że fluktuacje są powszechne) na makroskopową ewolucję układu.

Nawet jeśli słyszymy o fluktuacjach, to zwykle spotykamy się ze stwierdzeniem, iż są to chwilowe (a więc szybko zanikające) lokalne odchylenia stanu układu od wartości średnich, jak np. lokalne zgęszczenia lub rozrzedzenia gazu wykazującego makroskopowo pewną uśrednioną, stałą w danej temperaturze i dla danej objętości gęstość. Taka jest jednak cecha układów stabilnych w najprostszym rozumieniu tego pojęcia, tzn. takich, które wygaszają zaburzenia.

Prostym mechanicznym modelem takiej sytuacji jest kulka znajdująca się w dolinie, sprowadzana każdorazowo do minimum energii potencjalnej w polu grawitacyjnym (rys. 3-A). W klasycznej chemii zwykle spotykamy się z układami stabilnymi lub dążeniem do stanu stabilnego, takiego jak np. stan równowagi chemicznej, który makroskopowo nie zmienia się pod wpływem własnych, wewnętrznych, ulegających stłumieniu fluktuacji.

W zasadzie wszystko co w realnym, „szumiącym” świecie istnieje, a więc także żywe organizmy, jest stabilne, przynajmniej w pewnym stopniu, bo w przeciwnym razie zaburzenia wyprowadziłyby układy z ich optymalnych w danych warunkach stanów. Oczywiście realna odporność na zaburzenia ma granicę – dostatecznie silny wiatr złamie nawet bardzo mocne drzewo, które nie powróci już do swojego stanu równowagi sprzed wichury, a i my – jeśli doświadczymy zbyt dużego zaburzenia, czyli choroby – nie powracamy już do pełnego zdrowia, czyli dawnego stanu stabilnego, a bywa też gorzej.

Zwróćmy jednak uwagę na istotną różnicę między nieożywioną kulką w dolinie a żywymi organizmami – te ostatnie nie znajdują się w stanie równowagi, bo oznaczałoby to, że są już nieżywe i to zapewne od długiego czasu,



Rys. 3. Ilustracja stabilnego (A) i niestabilnego (B) równowagowego stanu stacjonarnego kulki umieszczonej w dolinie i na szczycie układu o minimalnej i maksymalnej energii potencjalnej. Stabilność oznacza tłumienie zaburzeń z powrotem kulki do minimum energii potencjalnej. Niestabilność oznacza wzmocnienie nawet najmniejszego zaburzenia, prowadzącego do nowego stanu, nieprzewidywalnego ze względu na losowy charakter fluktuacji (tak jak w mechanizmie ewolucji „czystości chiralnej” w kierunku enancjomerów D lub L). Rysunek motyla stanowi odwołanie do słynnego „efektu motyla” używanego w literaturze do ilustracji istoty pokrewnego, ale bardziej złożonego w swej dynamice chaosu deterministycznego – „trzępot motyla w Brazylii wywołuje tornado w Teksasie”.

koniecznego dla osiągnięcia stanu równowagi z otaczającym (wtedy aż nader dosłownie) otoczeniem. Kulka w dolinie i organizm żywy w dobrej formie to – jeden równowagowy, drugi nierównowagowy – stabilne stany ustalone, czyli stacjonarne, a więc – stany teoretycznie niezmiennie w czasie, które potrafią dawać sobie radę z różnego rodzaju wszechobecnymi zaburzeniami.

Kluczowe jest zatem (często mylone) pojęcie stacjonarności i stabilności stanów – stan stacjonarny może być stabilny (rys. 3- A) lub niestabilny (rys. 3-B), gdy – w tym drugim przypadku – nawet najmniejsze zaburzenie spowoduje upadek piłeczki – w lewo lub w prawo, co przy okazji podkreśla bardzo pouczający fakt, że skoro nie sposób przewidzieć kierunku przykładowej fluktuacji, to nie można przewidzieć także naturalnej ewolucji niestabilnego układu – w lewo czy w prawo. Tak jak nie można przewidzieć, który enancjomer – „D” czy „L” zwycięży w ramach naszej gry. W układzie znajdującym się w stanie niestabilnym dochodzi więc do wzmocnienia każdej – celowej lub przypadkowej – fluktuacji do rozmiarów makroskopowych.

To jest istota problemu – mechanizm selekcji enancjomerów D i L, niezależnie od tego czy realny, czy czysto teoretyczny, pozwala nam zrozumieć, na tym przykładzie, jakie warunki musi spełniać dynamiczna charakterystyka układu odległego od równowagi, takiego jak każdy żywy organizm (a także nierównowagowe układy nieożywione lub odpowiadające im konstrukcje matematyczne), aby drobne zaburzenie mogło ulec wzmocnieniu do makroskopowych rozmiarów. Tymi jakościowymi warunkami są, poza nierównowagowym charakterem procesów biegnących w układzie: ich nieliniowość (rozumiana w bardzo prosty sposób jako nieliniowa zależność między szybkością zmian stężenia reagenta a jego aktualnym stężeniem) oraz obecność sprzężeń zwrotnych, czyli np. autokatalizy w mechanizmie reakcji.

Potrzebne jest także spełnienie pewnych warunków ilościowych – np. dobranie odpowiedniego zakresu stężeń reagentów czy stałych szybkości reakcji (tych, które w omawianym tu modelu selekcji mają akurat jednakowe wartości). Stosując te pojęcia, możemy spojrzeć na mechanizm reakcji (6-8) jeszcze inaczej – o ile etapy (6) i (7) ilustrują autokatalityczne powielanie form D i L, czyli są obrazami dodatnich sprzężeń zwrotnych, to wzajemnie niszczenie D i L w reakcji (8) jest przejawem działania przeciwnego, ograniczającego wzrost D i L, a zatem – obrazuje ujemne sprzężenie zwrotne. Innymi słowy, reakcja konkurencji między D i L *destabilizuje* stan racemiczny, czyli nadaje mu charakterystykę odpowiadającą schematowi na rysunku 3-B.

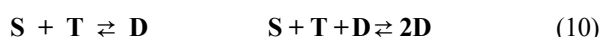
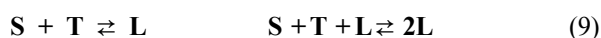
Taka gra dodatnich i ujemnych sprzężeń zwrotnych może prowadzić nie tylko do totalnej selekcji obiektów, jak w omawianym tu przypadku, ale także do bardziej „egzotycznych” zachowań dynamicznych, których szczególnie efektownym przykładem są chemiczne reakcje oscylacyjne [11] ze słynną reakcją Biełosowa-Żabotyńskiego na czele. Takie przejawy dynamicznej samoorganizacji materii są przedmiotem badań tzw. „nieklasycznej kinetyki chemicz-

nej”, która stanowi zastosowanie do zjawisk chemicznych interdyscyplinarnej w istocie dynamiki nieliniowej, zajmującej się uniwersalnym (w tym: matematycznym) opisem zjawisk, których dynamika ma charakter nieliniowy, w podanym wyżej sensie.

Uściślony model bioselekcji Franka

Oceńmy teraz ważną dla każdego chemika kwestię realności takiego mechanizmu selekcji, przypominając jego historię i odwołując się do następujących potem badań. Równania (6-8) stanowią w istocie uproszczoną wersję oryginalnego mechanizmu autorstwa F. C. Franka, który opublikował swoją propozycję w 1953 roku [12]. Od tamtej pory do dziś prowadzone są różne teoretyczne rozważania, w tym modelowania tej teoretycznej koncepcji oraz poszukiwania jej eksperymentalnego potwierdzenia.

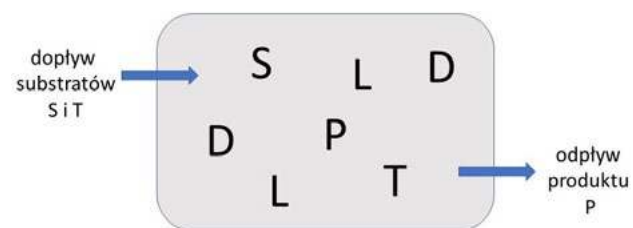
Odnośnie do konstrukcji teoretycznej, pełna wersja mechanizmu Franka uwzględnia dodatkowo powstawanie enancjomerów D i L z substratów S i T, z jednoczesnym uogólnieniem tych procesów na chemicznie odwracalne [12 – 14]:



W tej uogólnionej wersji dwie pierwsze reakcje po lewej stronie mają charakter nieautokatalityczny, a zatem występują równolegle z podanymi po prawej stronie procesami autokatalitycznymi, co przybliży ten model do charakterystyki rzeczywistych procesów tego typu.

Ponadto zakłada się, że procesy te przebiegają w reaktorze przepływowym (rys. 4), który lepiej niż układ zamknięty odzwierciedla ewolucję czasową układów utrzymywanych stale poza stanem równowagi, w tym – organizmów żywych.

Dla uproszczenia zakłada się istnienie przepływu reagentów w ten sposób, że utrzymuje się stałe stężenia substratów S i T, które w układzie zamkniętym ulegałyby stopniowemu zużywaniu się. W naszym modelu planszowym (Fot. 1) analogiczny efekt osiągnąć można przez zachowanie stałej łącznej liczby przechodzących wzajemnie w siebie, czyli regenerujących się „molekuł”.

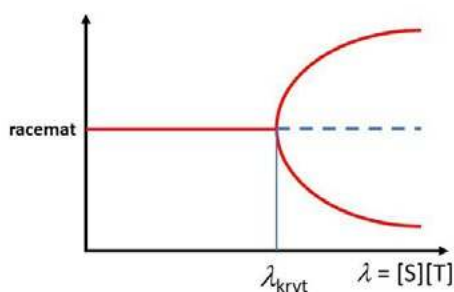


Rys. 4. Schemat reaktora przepływowego zasilanego substratami S i T o ustalonych stężeniach, w którym przebiegają reakcje prostej i autokatalitycznej produkcji D i L oraz ich destrukcyjnej konkurencji, prowadzącej do wytworzenia finalnego produktu P opuszczającego reaktor (na podst. [14]).

Odpowiednio przeprowadzona analiza teoretyczna mechanizmu (9-11) pokazuje, że dla dostatecznie dużej wartości iloczynu ustalonych stężeń S i T układ ten doznaje przejścia od jednego (nazwijmy go – trywialnego) stabilnego stanu stacjonarnego do aż trzech stanów stacjonarnych, z których jeden skrajny, stabilny, odpowiada przewadze D nad L, drugi skrajny – przewadze L nad D, a oba rozdzielone są poziomym, lecz teraz niestabilnym racemicznym stanem stacjonarnym, wrażliwym zatem na zaburzenia, które mogą skierować ewolucję układu przypadkowo na górną lub dolną gałąź (rys. 5) [13, 14]

Gdybyśmy chcieli opisać to krytyczne przejście bardzo uczonym terminem, nazwalibyśmy je bifurkacją widłową (informacja dla entuzjastów formalizmu dynamiki nieliniowej). Ogólnie bifurkacja oznacza w tym ujęciu jakościową zmianę charakteru rozwiązań równań różniczkowych (które to równania sobie tu darujemy), przebiegającą zwykle ze zmianą stabilności stanów – tak jak na powyższym schemacie.

Jak więc widać, mechanizm Franka był analizowany od strony teoretycznej poprzez ocenę charakteru rozwiązań równań kinetycznych (różniczkowych) opisujących dynamikę reagentów. Pamiętajmy jednak, że równania różniczkowe opisują dynamikę układów ciągłych, operują właśnie takimi formalnie ciągłymi zmiennymi jak np. stężenia reagentów. Reakcje chemiczne, które w rzeczywistości (na poziomie mikroskopowym) przebiegają poprzez elementarne zderzenia molekuł, mogą i powinny być opisywane zatem także w sposób właściwy tzw. stochastycznej kinetyce chemicznej, w ramach której rozpatrywane są stany pojedynczych molekuł z punktu widzenia teorii prawdopodobieństwa. Okazuje się wtedy, że wprowadzenie fluktuacji do modelu Franka ujawnia mikroskopową dynamikę, niekoniecznie tożsamą z przewidywaną przez równania różniczkowe [15]. Są to jednak pojęciowo i matematycznie bardzo zaawansowane rozważania.



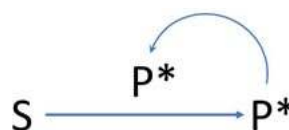
Rys. 5. Ilustracja przechodzenia od mieszaniny racemicznej do czystości chiralnej D (górna krzywa) lub L (dolna krzywa) w mechanizmie reakcji (9-11), w zależności od kierunku zaburzenia w obszarze stanów niestabilnych, symbolizowanych przez poziomą linią przerywaną (stany stabilne narysowane są linią ciągłą). Złamanie symetrii racematu następuje dla krytycznej wartości (λ_{kryt}) iloczynu stężeń substratów S i T, powyżej której autokataliza i konkurencja decydują o jakościowo zmienionej ewolucji układu w kierunku stanów czystych chiralnie o a priori jednakowym prawdopodobieństwie.

Czy model Franka jest realny chemicznie?

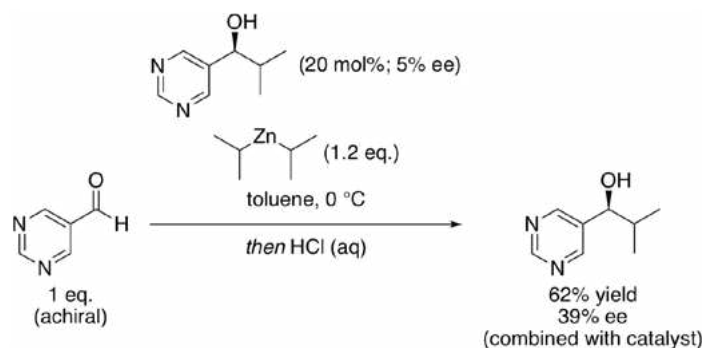
Dla „rasowego” chemika, zapewne zniecierpliwionego już rozważaniami o literowych symbolach i kolorowych pionkach najważniejsze pytanie pozostawało dotychczas bez odpowiedzi – czy model Franka jest choćby w pewnym stopniu realistyczny, tzn. czy znane są reakcje chemiczne z udziałem enancjomerów przebiegające w taki sposób. Na częściowo twierdzącą odpowiedź na to pytanie trzeba było czekać aż 42 lata, do roku 1995, kiedy to japoński chemik organik K. Soai wraz ze swoimi współpracownikami opublikował w renomowanym czasopiśmie Nature [16] pracę pt. „*Asymmetric autocatalysis and amplification of enantiomeric excess of a chiral molecule*”, czyli „Asymetryczna autokataliza i wzmocnienie nadmiaru enancjomerycznego chiralnej cząsteczki”. Oznaczało to w istocie eksperymentalne potwierdzenie autokatalitycznego tworzenia enancjomeru, przewidywane przez reakcje (6, 7) lub (9,10). Chiralny katalizator i pierwotny produkt tej reakcji były w istocie tymi samymi związkami. Jak wynika ze schematu na rys. 6, ogólnie reakcja Soai polega na użyciu katalizatora, który pod względem składu i konfiguracji jest tożsamy z przynajmniej pierwotnym produktem reakcji. Dodanie takiego katalizatora początkowo w niewielkim nadmiarze enancjomerycznym owocuje ostatecznie wytworzeniem tożsamego produktu, o tej samej konfiguracji chiralnej, lecz o znacznie wyższym nadmiarze enancjomerycznym.

Reakcja Soai oznacza natomiast konkretnie alkilowanie pyrimidino-5-karboaldehydu za pomocą diizopropylcyнку (rys. 7).

Reakcja Soai pozostaje jedynym jak dotąd przykładem autokatalizy asymetrycznej, która może być źródłem homochiralności biomolekuł. Jej intensywnie badania eksperymentalne i teoretyczne pod kątem szczegółowego



Rys. 6. Zasadniczy schemat reakcji asymetrycznej autokatalizy – chiralny produkt i chiralny katalizator są tymi samymi związkami pod względem ich struktury i konfiguracji chiralnej.



Rys. 7. Schemat reakcji Soai. Źródło: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Soai_reaction_scheme.png. Licencja Creative Commons.

mechanizmu tego procesu trwają do dziś. Ostatnie istotne prace na ten temat ukazały się m. in. w *Nature Chemistry* [17], *Chemical Reviews* [18] w 2020 r. i w *Chemical Society Reviews* w 2022 r. [19]. Również sam odkrywca tej reakcji poświęcił jej autorski przegląd w renomowanym czasopiśmie *Tetrahedron*, opublikowany w październiku 2022 r. [20], w którym podkreślone zostało znaczenie tej reakcji właśnie dla zrozumienia znaczenia samoreplikacji i homochiralności jako charakterystycznych cech życia.

Wnioski

Nie ulega wątpliwości, że chemicy różnych specjalności mogą mieć różne zdania na temat mechanizmów pochodzenia czystości chiralnej, odwołując się na przykład do różnych wariantów możliwych do przeprowadzenia w laboratorium stereokontrolowanej syntezy organicznej, lecz nawet jeśli uznamy model Franka za abstrakcyjną i czysto modelową fantazję, pozostanie jej niezwykle nadrzędna wartość intelektualna pokazująca zaskakujące możliwości ewolucji procesów nieliniowych, w układach mogących być bardzo wrażliwymi na fluktuacje, bo właśnie taki ten świat jest, a my jesteśmy jego częścią. W odniesieniu do ewolucji homochiralności przyjmowano różne pierwotne źródła łamania symetrii, takie jak asymetria w oddziaływaniach słabych cząstek elementarnych, wpływ oddziaływania na cząsteczki reagentów spolaryzowanego lewoskrętnie promieniowania β^- czy fotonów światła spolaryzowanego [21], ale każdy z tych efektów jest bardzo subtelny i sam w sobie nie może spowodować całkowitej eliminacji jednej z form chemicznych. Potrzebne jest więc zrozumienie, jak małe zaburzenie może zostać wzmocnione do rozmiarów makroskopowych i takie wyjaśnienie proponuje dynamika nieliniowych procesów nieodwracalnych, w których dochodzi do specyficznej konkurencji między dodatnimi i ujemnymi sprzężeniami zwrotnymi.

W końcu nie mniej ważną, a może nawet najważniejszą konkluzją wynikającą z rozważań na temat modelu Franka jest szersze spojrzenie na mechanizmy rządzące przyrodą – jej deterministyczne prawa i przypadkowość ewolucji nie muszą być wzajemnie sprzeczne, jeśli **prawa te postrzegamy jako ściśle określone reguły gry, której wyniki pozostają nieprzewidywalne – jak w każdej uczciwej grze...**

Prof. dr hab. Marek Orlik

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Literatura

- [1] XXXIII Olimpiada Chemiczna. Etap III, *Chemia w Szkole* 4 (1987) 233
- [2] M. Orlik, O pochodzeniu „czystości chiralnej” biomolekuł, *Chemia w Szkole*, 4 (1988) 197
- [3] M. Orlik, Gry symulacyjne „Wszystko albo nic” i „Bioselekcja”, *Chemia w Szkole*, 4 (1988) 228
- [4] M. Orlik, Komputerowa symulacja ewolucji „czystości chiralnej” biomolekuł, *Chemia w Szkole*, 4 (1988) 231
- [5] R. Simon, M. Wąsik, Biogeneza oczami chemika, *Chemia w Szkole*, 2 (2023) 20
- [6] E. Migdal, Sprawozdanie z przebiegu XXXIII Olimpiady Chemicznej, *Chemia w Szkole*, 4 (1987) 245
- [7] M. Orlik, Introduction to the dynamic self-organization of chemical systems. Part I: Basic concepts and techniques of nonlinear dynamics in chemistry, *ChemTexts* (2017) 3:12, wyd. Springer Nature.
- [8] S. L. Miller, Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions, *Science* 117, 3046 (1953) 528
- [9] S. L. Miller, H. C. Urey, Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth, *Science* 130, 3370 (1959) 245
- [10] https://en.wikipedia.org/wiki/Miller%E2%80%93Urey_experiment. Dostęp 16.05.2023
- [11] M. Orlik, Reakcje oscylacyjne – porządek i chaos, WNT, Warszawa 1996
- [12] F. C. Franck (1953) On spontaneous asymmetric synthesis. *Biochim. Biophys. Acta* 11 (1953) 459
- [13] D. Kondepudi, I. Prigogine, Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures, Wiley, New York, 2015
- [14] A. Gujjarro, M. Yus, The Origin of Chirality in the Molecules of Life: A Revision from Awareness to the Current Theories and Perspectives of this Unsolved Problem, RSC Publ, Cambridge, 2009
- [15] G. Lente G., The role of stochastic models in interpreting the origins of biological chirality. *Symmetry* 2 (2010) 767
- [16] K. Soai, T. Shibata, H. Morioka, Asymmetric autocatalysis and amplification of enantiomeric excess of a chiral molecule, *Nature* 378 (1995) 767
- [17] S. V. Athavale, A. Simon, K. N. Houk, S. E. Denmark, Demystifying the asymmetry-amplifying, autocatalytic behaviour of the Soai reaction through structural, mechanistic and computational studies. *Nature Chemistry*, 12 (2020) 412
- [18] D. G. Blackmond, Autocatalytic Models for the Origin of Biological Homochirality. *Chemical Reviews*, 120 (2020) 4831
- [19] Y. Geiger, One Soai Reaction, two mechanisms?, *Chemical Society Reviews*. 51 (2022) 1206
- [20] K. Soai, The Soai reaction and its implications with the life's characteristic features of self-replication and homochirality. *Tetrahedron*, 124 (2022) 133017
- [21] M. Eigen, R. Winkler: Gra – prawa natury sterują przypadkiem. PIW, Warszawa 1983

Chemia i seks motyla

Gąsienice motyla nocnego barczatki sosnowki (*Dendrolimus pini*, L.) żywią się igłami sosny, powodując silne osłabienie drzew, a w niektórych przypadkach – ich zamieranie. Monitorowanie populacji tych szkodników, a w przyszłości także jej kontrolowanie, staje się możliwe dzięki pracy zespołu naukowców z Instytutu Chemii Fizycznej PAN (ICHF PAN) kierowanych przez Prof. Rafała Szmigielskiego we współpracy z Instytutem Badawczym Leśnictwa. Rozszyfrowano chemiczne hieroglify języka, za pomocą którego samice barczatek przywabiają samce, co pomoże poradzić sobie z żarłoczną bestią i uratować sosnowe lasy.

Dotychczas do zwalczania owadów służyły pułapki z syntetycznymi feromonami, stosowane przez leśników do przywabiania samców, w które łąpało się stosunkowo niewiele owadów. W ramach projektu realizowanego przez naukowców podjęto się opracowania nowego i znacznie efektywniejszego odpowiednika feromonu piciowego bar-

czatki sosnowki. Taki preparat mógłby służyć nie tylko do monitorowania, ale też w przyszłości – do kontrolowania populacji tych motyli w danym terenie.

Wcześniej środki dostępne na rynku przywabiły do pułapek feromonowych nie więcej niż kilka-kilkanaście samców barczatki sosnowki na jedną pułapkę w okresie kilku tygodni. Tymczasem chemiczne nawoływanie za pomocą mieszaniny substancji opracowanej przez grupę z ICHF PAN i IBL zwiększyło tę liczbę nawet do 160 samców do jednej pułapki w zaledwie 3-4 dni. Taki skokowy wzrost zainteresowania ze strony owadów leśnicy zgodnie uznali za ogromny sukces, gdyż zwiększa on perspektywę ochrony lasów sosnowych przed apetytem żarłocznych gąsienic tych owadów.

<https://ichf.edu.pl/wydarzenia/z-cma-o-seksie-chemicy-dogadali-sie-z-motytem-zagrazajacym-lasom-sosnowym>

Blask w kolbie

Synteza i chemiluminescencja lucygeniny

Marek Ples

M yślę, że nie muszę przekonywać Czytelnika, że chemia jest niezwykle fascynującą dziedziną nauki, która bada skład, właściwości i przemiany otaczającej nas materii. Obejmuje szeroki zakres dyscyplin, od chemii organicznej i nieorganicznej po chemię fizyczną i analityczną, oferując ogromną przestrzeń do zdobywania wiedzy. Ze swoją fundamentalną rolą w naszym codziennym życiu, chemia daje unikalne spojrzenie na otaczający nas świat.

Jednym z fascynujących aspektów chemii są procesy chemiluminescencyjne, w których światło jest emitowane w wyniku reakcji chemicznej. Powstające w ten sposób światło może mieć różny kolor, intensywność i trwałość, tworząc wizualnie zachwycające widowiska, które fascynują zarówno uczniów, jak i mogą być przydatne w bardziej naukowych celach.

Wykorzystanie reakcji chemiluminescencyjnych ma duży potencjał w dydaktyce. Poprzez wprowadzanie tych reakcji do zajęć edukacyjnych, nauczyciele mogą angażować uczniów w sposób ciekawy i interaktywny. Efektowne emisje świetlne mogą wzbudzać ciekawość, a przez to ułatwiać głębsze zrozumienie procesów chemicznych. Warto zauważyć, że dzięki widowiskowemu efektowi tego typu reakcje sprawiają, że nawet stosunkowo skomplikowane i abstrakcyjne koncepcje – jak choćby przemiany energii – stają się bardziej dostępne i zapadające w pamięć. Co więcej, z punktu widzenia dydaktyki tematyka reakcji chemiluminescencyjnych jest bardzo wszechstronna: od demonstracji kinetyki reakcji i transferu energii, po badanie wpływu różnych reagentów i warunków na przebieg reakcji.

Istnieje wiele substancji o właściwościach chemiluminescencyjnych – jedną z najbardziej znanych jest luminol

$C_8H_7N_3O_2$ i lofina $C_{21}H_{16}N_2$ [1][2]. Dziś jednak chciałbym jednak opisać moje prace w kierunku syntezy i obserwacji chemiluminescencji lucygeniny, a więc dużo mniej znanego związku o podobnych właściwościach. Zachęcam oczywiście Czytelnika do własnych prac w tym zakresie i prób powtórzenia opisanych tutaj reakcji.

Opisana tutaj metoda syntezy bazuje na protokole opublikowanym w 1982 roku, z pewnymi modyfikacjami [3].

Nie przedłużając, przejdźmy więc do pierwszego etapu syntezy.

Etap I – Kwas N-fenylantranilowy

Rozpoczynając nasze prace musimy zgromadzić substancje takie jak:

- kwas 2-chlorobenzoesowy (o-chlorobenzoesowy) $ClC_6H_4CO_2H$,
- anilina C_6H_7N ,
- węgiel potasu bezwodny K_2CO_3 ,
- tlenek miedzi(I) Cu_2O ,
- węgiel aktywny C,
- kwas chlorowodorowy $HCl_{(aq)}$.

Kwas 2-chlorobenzoesowy jest jednym z trzech izomerów kwasu chlorobenzoesowego i posiada wśród nich najsilniejsze właściwości kwasowe. W warunkach normalnych jest białym ciałem krystalicznym i służy jako substrat do syntezy wielu leków, dodatków do żywności i barwników [4]. Związek ten działa drażniąco na skórę, oczy i drogi oddechowe.

Z kolei anilina jest najprostszą aminą aromatyczną. Występuje ona jako bezbarwna ciecz, brunatniejąca powoli na powietrzu, o charakterystycznym zapachu mogącym się kojarzyć z zepsutą rybą. Jej gęstość jest wyraźnie większa od gęstości wody, w której jest słabo rozpuszczalna. Zastosowanie aniliny jest bardzo szerokie w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym, barwnikarskim i gumowym, a także przy produkcji materiałów wybuchowych i jako składnik niektórych paliw rakietowych.

Chcę wyraźnie zaznaczyć, że anilina jest substancją trującą. Działa toksycznie na skutek każdego rodzaju narażenia: m.in. przez drogi oddechowe, po połknięciu i w kontakcie ze skórą. W następstwie długotrwałego kontaktu z nawet niewielkimi ilościami tego związku powstaje poważne zagrożenie dla zdrowia. Anilina szczególnie drastycznie działa na krew i układ krwiotwórczy – między innymi niszczy czerwone krwinki. Trzeba brać także pod uwagę jej prawdopodobną aktywność mutageniczną.

Tlenek miedzi(I) w przyrodzie występuje jako czerwony minerał kupryt i przez długi czas był jednym z głównych źródeł miedzi dla człowieka.



Fot. 1 – Mieszanina reakcyjna

Węglan potasu w warunkach normalnych ma postać białego ciała krystalicznego, dobrze rozpuszczalnego w wodzie. Charakteryzuje się stosunkowo wysoką temperaturą topnienia (według różnych źródeł 891–899°C). Znany jest od starożytności jako potaż, uzyskiwany z popiołu drzewnego poprzez ługowanie.

Przystępując do syntezy, w kolbie okrągłodennej umieściłem 20 g kwasu o-chlorobenzoowego, 80 g świeżo przedestylowanej aniliny, 20 g bezwodnego węglanu potasu i 0,5 g tlenku miedzi(I). Kolba wraz z chłodnicą zwrotną została umieszczona na czaszy grzejnej, po czym brunatną mieszaninę stanowiącą jej zawartość ogrzewałem do wrzenia przez 2,5 godziny (Fot. 1). Po tym czasie ogrzewanie zostało wyłączone, a mieszanina poreakcyjna ochłodzona do temperatury pokojowej i następnie zadana 300 cm³ wody.

Na tym etapie musimy się pozbyć z mieszaniny poreakcyjnej pozostałości nieprzereagowanej aniliny. Można to zrobić na różne sposoby, między innymi przez odpędzenie poprzez destylację z parą wodną. Proces ten może być jednak dla wielu eksperymentatorów kłopotliwy, więc można go zastąpić przez kilkukrotną ekstrakcję wspomnianej aminy niewielkimi porcjami eteru dietylowego C₄H₁₀O (uwaga, łatwopalny!) w rozdzielnicy. Zadanie to jest niestety dosyć niewdzięczne, ponieważ zarówno spodnia faza wodna (zawierająca produkt), jak i górna faza eterowa są ciemnobrunatne (prawie czarne). Z tego powodu zauważenie granicy między nimi jest dosyć trudne. Przydatne jest tu silne oświetlenie boczne, które ułatwia rozpoznanie tej granicy (Fot. 2).

Pozbawiony już w dużej mierze śladów aniliny roztwór wodny podgrzewa się do wrzenia z dodatkiem 10 g węgla aktywnego C w czasie kilkunastu minut, po czym sączy na gorąco. Przesącz po ochłodzeniu łączy się z 60 cm³ kwasu chlorowodorowego o stężeniu kilkunastu procent (u mnie 14%), co powoduje wydzielenie się dużych ilości osadu (Fot. 3). Jest to kwas N-fenylantranilowy powstały w reakcji nukleofilowego podstawienia kwasu o-chlorobenzoowego aniliną (Rys. 1).

Produkt należy odsączyć i wysuszyć w eksykatorze. Kwas N-fenylantranilowy w postaci czystej ma postać białych kryształów, ale zsyntetyzowany opisaną metodą przybiera często delikatnie szare zabarwienie (Fot. 4). Jego czystość jest wystarczająca do przeprowadzenia dalszych etapów syntezy.

Uzyskano około 23 g wspomnianego kwasu przy opisaną proporcji substratów, co stanowi ~84% procent wydajności teoretycznej w stosunku do użytego kwasu 2-chlorobenzoowego. Do dalszych syntez można wykorzystać całą ilość kwasu lub pewną jego część pozostawić w innym celu.

Etap II – Od kwasu N-fenylantranilowego do akrydonu

Ten krok syntezy wymaga jedynie substancji takich jak:

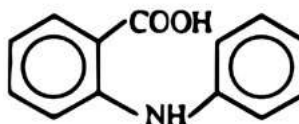
- kwas N-fenylantranilowy C₁₃H₁₁NO₂,
- kwas siarkowy(VI) H₂SO₄ stężony,
- węglan sodu Na₂CO₃.



Fot. 2 – Granica między fazami w rozdzielnicy



Fot. 3 – Osad kwasu N-fenylantranilowego



Rys. 1 – Wzór strukturalny kwasu N-fenylantranilowego



Fot. 4 – Kwas N-fenylantranilowy gotowy do dalszych prac

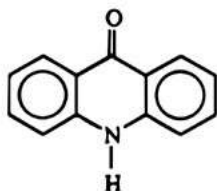
Kwas N-fenylantranilowy znajduje dosyć szerokie zastosowanie jako półprodukt w otrzymywaniu farmaceutyków, a także w syntezie peptydów. Związek ten ma właściwości drażniące. Kwas siarkowy(VI) z kolei ma silne właściwości żrące i przy bezpośredniej ekspozycji z łatwością niszczy tkanki naszego ciała.

Chcąc przeprowadzić kwas N-fenylantranilowy w kolejny półprodukt rozpuściłem 20 g tej substancji w 44 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI) i ogrzewałem na łaźni parowej przez 1,5 godziny, otrzymując ciemnozielony roztwór. Następny etap jest dosyć niebezpieczny i wymaga maksymalnej uwagi przy jego przeprowadzaniu. Jeszcze gorący, zielony roztwór należy wlać porcjami i bardzo ostrożnie do około 150 cm³ wody o temperaturze bliskiej wrzenia, co może powodować liczne rozpryski silnie żrącej mieszaniny. Dlatego reakcję najlepiej jest prowadzić na dnie wysokiej zlewki o pojemności 1 l lub większej. Konieczne jest także zastosowanie ochrony oczu i całej twarzy, np. w postaci maski z tworzywa sztucznego. Po dodaniu całej mieszaniny reakcyjnej do wody powstaje zawiesina o brudnożółtawej barwie, którą należy ogrzewać do wrzenia w czasie 5 minut i przesączyć. Osad dodaje się bez suszenia do 200 cm³ roztworu węgla sodu (należy wziąć pod uwagę, że mieszanina silnie się pieni z racji wywiązywanego gazu) o stężeniu około 8% i ogrzewa przez kilka minut ponownie do wrzenia. Po odsączeniu uzyskujemy bezpostaciowy surowy akrydon (Fot. 5) powstały na drodze wewnątrzcząsteczkowego podstawienia elektrofilowego pod wpływem stężonego kwasu siarkowego(VI).

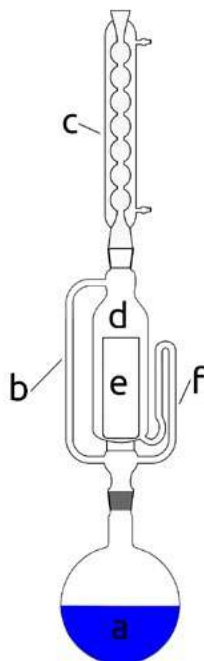
Niestety praktyka pokazuje, że uzyskany w ten sposób akrydon nie może być wykorzystany w dalszych etapach syntezy bez znaczącego spadku wydajności. Aby tego uniknąć, musimy oczyścić substancję przez rekrytalizację. Pro-



Fot. 5 – Surowy akrydon



Rys. 2 – Wzór strukturalny akrydonu



Rys. 3 – Aparat Soxhleta, opis w tekście

blemem jest jednak fakt, że akrydon bardzo słabo rozpuszcza się w łatwodostępnych rozpuszczalnikach i klasyczna rekrytalizacja byłaby w tym przypadku bardzo mało wydajna. Rozwiązaniem jest zastosowanie aparatu Soxhleta, który jest przyrządem laboratoryjnym służącym do ekstrakcji trudno rozpuszczalnych związków chemicznych, wynalezionym w 1879 roku przez Franza von Soxhleta [5].

Aparat Soxhleta składa się z układu szklanych rurek i komory, które są włączone między kolbę z wrzącym rozpuszczalnikiem a chłodnicę zwrotną (Rys. 3). Wrzące pary rozpuszczalnika a przemieszczają się z dolnej kolby przez rurkę b do chłodnicy c (z ciągłym obiegiem wody chłodzącej), która znajduje się powyżej aparatu. Próbkę do ekstrakcji jest umieszczana w komorze ekstrakcyjnej d w specjalnym koszyku, czyli tzw. gilzie e wykonanej np. z celulozy. Na dolnym końcu komory, poniżej poziomu jej dna, na którym opiera się gilza, znajduje się wylot syfonu f. Gdy poziom cieczy w komorze ekstrakcyjnej napełnianej skroplonym rozpuszczalnikiem osiąga pewien poziom określony przez budowę syfonu, cała zgromadzona ciecz samoczynnie wypływa przez tę rurkę do kolby.

Warto zauważyć, że cały układ pracuje w ten sposób cyklicznie, a komora ekstrakcyjna powoli wypełnia się świeżo przedestylowanym rozpuszczalnikiem do górnego poziomu syfonu, a gdy ten poziom zostaje osiągnięty, aparat opróżnia się automatycznie i ponownie napełnia świeżym rozpuszczalnikiem.

Zauważmy, że nawet jeśli w jednym cyklu rozpuszczeniu ulegnie jedynie bardzo niewielka ilość substancji znajdującej się w gilzie, to dzięki cyklicznej pracy zostanie ona powoli w całości przeniesiona do dolnej kolby, pozostawiając nierozpuszczalne zanieczyszczenia w komorze ekstrakcyjnej. Pozwala to niejako wykorzystać wielokrotnie tę samą objętość rozpuszczalnika, a tym samym ograniczyć jego ilość.

Przystępując do pracy umieściłem surowy akrydon w gilzie o odpowiednio dobranym rozmiarze (Fot. 6).

Następnie zestawilem aparat Soxhleta i umieściłem w nim gilzę, ustawiając ją na przekładce z niewielkiej ilości waty. Bardzo istotną sprawą jest, aby górna krawędź gilzy była umieszczona powyżej zagięcia syfonu (Fot. 7).

Jako rozpuszczalnik korzystnie jest zastosować w tym przypadku etanol o stężeniu co najmniej 95%. Jego ilość trzeba dobrać doświadczalnie – w moim przypadku było to około 400 cm³.

Aparat Soxhleta wyraźnie przyspiesza i ułatwia oczyszczenie akrydonu, jest to jednak w dalszym ciągu proces stosunkowo powolny. Dla podanych ilości substancji w moim przypadku trwało to kilkanaście godzin, podczas których mieszanina w kolbie przez cały czas wrzała.

Rozpuszczalność akrydonu w alkoholu jest tak niska, że już po kilku cyklach pracy aparatu można było zauważyć krystalizację z roztworu w kolbie ze wrzącym rozpuszczalnikiem.

Proces przerwałem po stwierdzeniu, że w gilzie pozostały już tylko nierozpuszczalne pozostałości. Po ochłodzeniu mieszaninę z kolby przesączyłem, a zebrany osad



Fot. 6 – Akrydon w glinie



Fot. 7 – Aparat Soxhleta zestawiony w celu rekrystalizacji akrydonu



Fot. 8 – Oczyszczony akrydon

wysuszyłem uzyskując piękne żółte kryształki oczyszczonego akrydonu (Fot. 8).

Z podanej ilości kwasu N-fenyloantranilowego uzyskano około 16,3 g surowego akrydonu, z czego po oczyszczeniu pozostało około 14,8 g, co przekłada się odpowiednio na wydajności 89% i 81% w stosunku do wskazanego substratu.

Tak przygotowany akrydon może zostać wykorzystany w kolejnym etapie.

Etap II – Od akrydonu do N-metyloakrydonu

Na tym etapie potrzebujemy nieco więcej substancji. Są to:

- akrydon $C_{13}H_9NO$,
- wodorotlenek potasu KOH,
- etanol C_2H_5OH ,
- dimetyloformamid C_3H_7NO ,
- jodometan (jodek metylu) CH_3I .

Akrydon jest związkiem organicznym o strukturze opartej na szkieletie akrydyny (Rys. 2). Jak już widzieliśmy, substancja ta w warunkach normalnych ma postać żółtego ciała krystalicznego. Niektóre pochodne akrydonu są używane jako znaczniki fluorescencyjne w biologii molekularnej. Trzeba wspomnieć, że substancja ta jest podstawo-

wym substratem do syntezy wielu związków stosowanych w lecznictwie. Akrydon ma działanie drażniące.

Dimetyloformamid jest organicznym związkiem chemicznym z grupy amidów. W warunkach normalnych jest to ciecz mieszająca się w dowolnym stosunku z wodą oraz wieloma rozpuszczalnikami organicznymi. Czysta substancja jest pozbawiona zapachu, ale obecność dimetyloaminy C_2H_7N w produkcie klasy technicznej nadaje mu nieprzyjemny, rybny zapach. Jest powszechnie stosowany jako rozpuszczalnik o przydatnych właściwościach; cząsteczka dimetyloformamidu ma charakter polarny i hydrofilowy. Dzięki temu prowadzenie reakcji w środowisku dimetyloformamidu ułatwia zachodzenie wielu reakcji, np. substytucji nukleofilowej [6]. Należy zachować szczególną ostrożność przy pracy z tą substancją, ponieważ podejrzewa się ją o własności karcynogenne i teratogenne.

Kolejna substancja, jaką jest jodometan lub inaczej jodek metylu, to organiczny związek chemiczny z grupy halogenków alkilowych, pojedynczo podstawiona jodem pochodna metanu. Stanowi bezbarwną ciecz, powoli brunatniejąca pod wpływem światła z powodu rozkładu, czego jednym z produktów jest nadający wspomniane zabarwienie jod. Temperatura topnienia związku to $-66^\circ C$, a temperatura wrzenia $42,4^\circ C$. Substancja ta jest słabo rozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna z kolei w alkoholu etylowym i eterze dietylowym. Jodometan stosuje się głównie w syntezie organicznej i przemyśle farmaceutycznym do metylowania, którą to możliwość wykorzystamy w syntezie także i my. Związek ten jest silnie toksyczny i lotny. Wszelkie manipulacje z nim muszą być wykonywane pod sprawnie działającym wyciągiem.

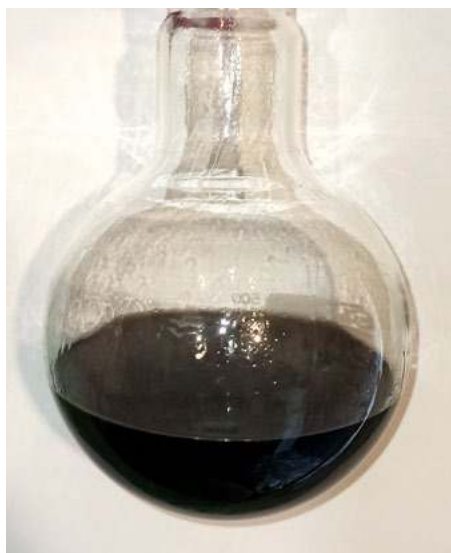
Przystępując do aktu syntezy rozpuściłem na gorąco 10 g akrydonu w 122 cm^3 etanolu z dodatkiem 3,15 g wodorotlenku potasu. Etanol następnie trzeba odparować, co najlepiej zrobić w rotacyjnej wyparce próżniowej, ale przetestowałem także sposób nie wymagający posiadania tego urządzenia. Jak stwierdziłem, całkowicie wystarczające



Fot. 9 – Żółta pozostałość



Fot. 10 – Roztwór w dimetyloformamidzie



Fot. 11 – Po reakcji z jodometanem



Fot. 12 – Osad surowego N-metyloakrydonu

jest odparowanie etanolu w parownicze lub krystalizatorze na łaźni parowej, dbając jednak, aby nie zawilgoć mieszaniny zawierającej higroskopijny wodorotlenek. W ten sposób uzyskano żółtą pozostałość (Fot. 9), którą następnie rozpuściłem w 122 cm³ dimetyloformamidu uzyskując ciemnozielony roztwór (Fot. 10).

Do roztworu dodałem następnie po kropli 8,52 g jodometanu, po czym ogrzałem na łaźni parowej w czasie 15 minut, co spowodowało niewielką zmianę – roztwór przestał barwić ścianki naczynia (Fot. 11).

W opisanym procesie dochodzi do nukleofilowego podstawienia jodku metylu anionem akrydynowym. Po wlewniu mieszaniny reakcyjnej do wody uzyskuje się jasnożółty osad surowego N-metyloakrydonu (Fot. 12).

Osad po odsączeniu i wysuszeniu wydaje się mało efektowną, kremowożółtą bezpostaciową substancją (Fot. 13).

Substancję oczyściłem następnie przez klasyczną rekrytalizację z gorącego etanolu. Podczas ochładzania stężonego roztworu pochodnej wydziela się ona w postaci igiełkowatych kryształów (Fot. 14).



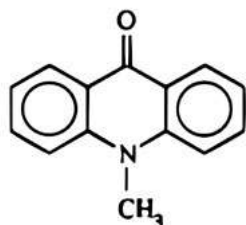
Fot. 14 – Kryształy N-metyloakrydonu wydzielone z roztworu



Fot. 13 – Surowy N-metyloakrydon przed oczyszczeniem



Fot. 15 – Gotowy N-metyloakrydon



Rys. 4 – Wzór strukturalny N-metyloakrydonu

Po odsączeniu i wysuszeniu pochodna jest gotowa do dalszej obróbki (Fot. 15).

W czasie syntezy uzyskałem 9,32 g surowego N-metyloakrydonu i 8,46 oczyszczonego przez rekrystalizację, co przełożyło się na wydajności odpowiednio 87% i 79% w stosunku do wykorzystanego akrydonu.

Etap III – Od N-metyloakrydonu do lucygeniny

W tym kroku potrzebujemy:

- N-metyloakrydon $C_{14}H_{11}NO$,
- etanol C_2H_5OH (~95%),

- kwas chlorowodorowy $HCl_{(aq)}$ stężony,
- cynk Zn,
- kwas azotowy(V) HNO_3 ~6%.

N-metyloakrydon jest pochodną akrydonu uzyskaną przez jego metylację w opisanych warunkach i ma zastosowanie jako półprodukt w syntezach organicznych.

Wykorzystany przez nas cynk musi być w postaci jak najdrobniejszego proszku. Nadmienię, że silnie sproszkowany cynk ma dosyć silne właściwości brudzące, a także może być piroforyczny, czego nie należy zaniedbywać.

Przy manipulacjach z kwasami należy uważać jak zawsze przy pracy z tego rodzaju chemikaliami.

W kolbie okrągłodennej umieściłem 9 g N-metyloakrydonu, 450 cm³ etanolu i 90 cm³ stężonego kwasu chlorowodorowego. Pełne rozpuszczenie substancji stałych wymaga ogrzewania pod chłodnicą zwrotną (uwaga na drażniące pary). Następnie do mieszaniny dodałem powoli 28,8 g pyłu cynkowego, co zajęło około 40 minut. Mieszaninę ogrzewałem potem do wrzenia pod chłodnicą zwrotną w czasie kolejnej godziny, co doprowadziło do uzyskania ciemnego roztworu (Fot. 16).



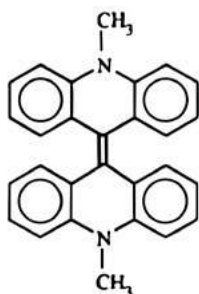
Fot. 16 – Roztwór po reakcji z cynkiem



Fot. 18 – Kryształy lucygeniny wydzielone z roztworu



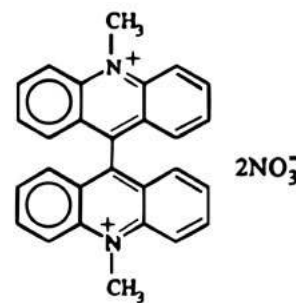
Fot. 17 – Zielona pochodna bisakrydynowa



Rys. 5 – Wzór strukturalny pochodnej bisakrydynowej



Fot. 19 – Gotowa lucygenina



Rys. 6 – Wzór strukturalny lucygeniny

Mieszaninę poreakcyjną po ochłodzeniu wlałem powolnym strumieniem i ciągle mieszając do 1 l zimnej wody, a wydzielony zielony osad związku bisakrydynowego odsączyłem i wysuszyłem (Fot. 17, Rys. 5).

Zielony osad rozpuściłem potem w 540 cm³ kwasu azotowego(V) o stężeniu około 6% i ogrzewałem na łaźni parowej przez 30 minut, po czym przesączyłem ciemny roztwór na gorąco i pozostawiłem do krystalizacji w temperaturze pokojowej na noc. Następnego dnia można było podziwiać wydzielone z roztworu pomarańczowoczerwone kryształy lucygeniny C₂₈H₂₂N₄O₆ (Fot. 18).

Kryształy lucygeniny należy odsączyć i wysuszyć w nie zbyt wysokiej temperaturze. Na sucho ich barwa jest nieco bardziej pomarańczowa niż czerwona (Fot. 19).

W ten sposób została przeprowadzona redukcyjna dime-ryzacja N-metyloakrydonu do pochodnej bis-akrydynowej pod wpływem cynku w kwaśnym środowisku. Związek ten następnie uległ utlenieniu kwasem azotowym z utworzeniem odpowiedniego diazotanu. Z chemicznego punktu widzenia lucygenina ma więc postać rozpuszczalnego diazotanu bis-N-metyloakrydyny.

Uzyskałem 7,7 g lucygeniny, co stanowi około 70% maksymalnej wydajności teoretycznej w przeliczeniu na wykorzystany N-metyloakrydon. Gotową lucygeninę należy przechowywać w naczyniu z ciemnego szkła.

Fluorescencja otrzymanych substancji

Część z otrzymanych na poszczególnych etapach substancji wykazuje ciekawą cechę, jaką jest fluorescencja, czyli emisja światła z zakresu widzialnego pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem ultrafioletowym. Może to być dodatkowym sprawdzianem, czy na każdym etapie uzyskaliśmy odpowiedni związek. W tym celu do kolejnych probówek należy wprowadzić po kilka mililitrów wody destylowanej i małym krysztalku każdej z substancji. Z racji niewielkiej rozpuszczalności niektórych z nich w każdym przypadku zawartość probówki wytrzą-

sano przez 1 minutę, po czym zaobserwowano efekt po oświetleniu promieniowaniem UV (Fot. 20). W ten sposób możemy się przekonać, że roztwór kwasu N-fenylantranilowego w tych warunkach nie fluoryzuje lub emisja jest niezauważalna, akrydon i N-metyloakrydon fluoryzuje niebiesko (ten drugi nieco słabiej, ale w tak prostym doświadczeniu trudno wskazać jaki czynnik miał na to wpływ), natomiast przejściowa pochodna bis-akrydynowa i lucygenina fluoryzują bardzo silnie emitując światło o pięknej zielonej barwie.

Chemiluminescencja lucygeniny

Po trudach syntezy i powodzeniu na wszystkich etapach wreszcie nadchodzi ten moment, kiedy możemy wypróbować zdolność lucygeniny do generowania światła widzialnego podczas jej utleniania. W tym celu musimy przygotować dwa roztwory:

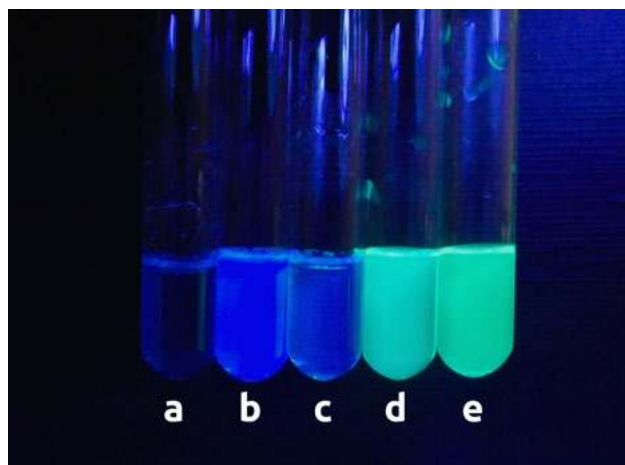
A: w 50 cm³ wody rozpuścić małą szczyptę (0,05 g) lucygeniny,

B: w 35 cm³ wody rozpuścić 15 cm³ etanolu, 4 g wodorotlenku sodu i 2,5 cm³ nadtlenu wodoru o stężeniu 3% (aptecznej wody utlenionej).

Roztwór A jest pomarańczowo-żółty, natomiast B całkowicie bezbarwny (Fot. 21). Oba roztwory najlepiej jest przygotowywać na świeżo, można je jednak przez dosyć krótki czas przechowywać w lodówce.

Aby zaobserwować chemiluminescencję, warto zaciemnić jak najdokładniej pomieszczenie, po czym wlać szybkim ruchem całą objętość roztworu B do naczynia zawierającego roztwór A. Praktycznie natychmiast rozpoczyna się mogąca trwać kilkanaście minut emisja zielonego światła (Fot. 22).

Co ciekawe, w trakcie dłuższej obserwacji można zauważyć, że podczas postępującego zużycia substratów poza słabnięciem z czasem emisji zmienia się także barwa powstającego światła – zyskuje ono coraz wyraźniejszy odcień niebieski (Fot. 23).



Fot. 20 – Fluorescencja roztworów wodnych otrzymanych substancji; a – kwas N-fenylantranilowy, b – akrydon, c – N-metyloakrydon, d – pochodna bis-akrydynowa, e – lucygenina



Fot. 21 – Roztwory; po lewej – A, po prawej – B



Fot. 22 – Chemiluminescencja lucygeniny, początkowa faza



Fot. 23 – Chemiluminescencja lucygeniny, faza późna

Wyjaśnienie

Lucygenina ma silne właściwości chemiluminescencyjne podczas reakcji jej utleniania nadtlenkiem wodoru w środowisku wodnym o odczynie zasadowym. Najbardziej prawdopodobny mechanizm reakcji obejmuje utlenienie lucygeniny do nietrwałego cyklicznego nadtenku, który następnie ulega rozpadowi do N-metyloakrydonu. Ten ostatni występuje jednak początkowo w metastabilnym stanie wzbudzonym, przez co ulega spontanicznemu przekształceniu do stanu podstawowego oddając nadmiarową energię. W początkowych fazach reakcji, kiedy w dużych ilościach dostępna jest jeszcze nieprzereagowana lucygenina, zostaje na nią przekazana energia wzbudzenia z cząsteczek N-metyloakrydonu – dlatego obserwujemy wtedy emisję zielonego światła charakterystycznego dla relaksujących cząsteczek tego związku (vide Fot. 20 e). Wraz ze spadkiem dostępności lucygeniny, a więc i opisanego transferu energii, w widmie emisji zaczyna przeważać światło niebieskie, charakterystyczne dla wzbudzonego akrydonu i N-metyloakrydonu (Fot. 20 b, c). W ten sposób opisanie doświadczenie pozwala w naoczny sposób przekonać się o prawidłowościach rządzących przemianami materii i energii na poziomie molekularnym.

Zastosowania lucygeniny nie ograniczają się jedynie do dydaktyki. Zarówno ta substancja, jak i jej pochodne są wykorzystywane np. jako znaczniki molekularne w badaniach biologicznych.

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora.

Mgr Marek Ples

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

Literatura:

- [1] Ples M., *Widmowy blask. Chemiluminescencja katalizowana kompleksem miedzi*, Chemia w Szkole, 2 (2016), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 13-17
- [2] Ples M., *Synteza i chemiluminescencja lofiny - zimne światło, muzyka i migdały*, Chemia w Szkole, 5 (2020), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 44-47
- [3] Amiet R.G., *The preparation of luciferin: An experiment with charm*, Journal of Chemical Education, 59(2), 1982, str. 163-164
- [4] Maki T., Takeda K., *Benzoic Acid and Derivatives*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2002, Wiley, Weinheim
- [5] Harwood L. M., Moody Ch.J., *Experimental organic chemistry: Principles and Practice*, Wiley-Blackwell, 1989, str. 122-125
- [6] Mohammadkhani L., *Beyond a solvent: triple roles of dimethylformamide in organic chemistry*, RSC Advances, 8 (49), 2018, str. 27832-27862

Niezwykłe kryształy

Niezwykłe kryształy złożone z pierścieniowatych cząsteczek nie tylko szybko pochłaniają, ale i oddają wodę w temperaturze nawet minus 70 stopni Celsjusza – informuje „Nature”. W badaniach wzięli udział polscy naukowcy.

Substancje zdolne do kontrolowanego i odwracalnego pochłaniania, przechowywania i oddawania wody są potrzebne między innymi w farmacji, ale i w instalacjach nawadniających. Większość znanych związków tego typu uwalnia wodę w wyższej temperaturze, często przekraczającej temperaturę wrzenia wody, co czyni ten proces kosztownym i wymagającym użycia znacznych ilości energii. Aby pozyskiwanie wody z atmosfery było opłacalne, poszukuje się takich materiałów, w których

proces uwalniania wody może być przeprowadzony w temperaturach niewiele wyższych niż temperatura pokojowa. Odkrycie, że kryształy chiralnego związku makrocyclicznego, nazywanego zwyczajowo triangliminą, wykazują zdolność do odwracalnego pochłaniania i uwalniania wody w temperaturach poniżej jej punktu zamarzania, tak niskich jak –70 st. C, ma poważne implikacje na przykład dla rozwoju materiałów przeznaczonych do pozyskiwania wody z atmosfery na terenach stepowych i pustynnych. Innym obszarem zastosowań są wskaźniki wilgotności dla przemysłu spożywczego i farmaceutycznego, w tym transportu i przechowywania zamrożonej żywności i szczepionek.

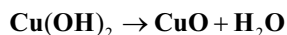
PAP, Nauka w Polsce

Wodorotlenek miedzi(II) – odczynnik Trommera?

Damian Mickiewicz

Owodorotlenku miedzi słyszy się zdecydowanie więcej niż o wodorotlenkach innych metali. Można powiedzieć, że w szkole uczymy się o NaOH, KOH, Ca(OH)_2 czy Mg(OH)_2 i wspomniany Cu(OH)_2 należy do „wielkiej piątki wodorotlenków”. No, przynajmniej w ujęciu edukacyjnym. O pozostałych wodorotlenkach słyszy się znacznie mniej albo wcale. A kto tam wie, że TlOH to jedyny wodorotlenek metalu spoza bloku s, który jest dobrze rozpuszczalny w wodzie i daje w wodzie zasadę? Ten praktycznie nierozpuszczalny w wodzie wodorotlenek miedzi(II) nie ma jakichś wyjątkowych właściwości. A mimo tego pojawia się zdecydowanie częściej niż inne praktycznie nierozpuszczalne wodorotlenki. Znalazł bowiem zastosowanie w kilku reakcjach charakterystycznych. Choć poprawniej jest powiedzieć, że w reakcjach pozwalających odróżnić coś od siebie, niż charakterystycznych.

Sam wodorotlenek miedzi jest związkiem nietrwałym – rozkłada się nawet w temperaturze pokojowej wg równania:



Dlatego też związku tego praktycznie nie można kupić – bo jest zbyt nietrwały. A jeśli można, to jest drogi, a transport jeszcze droższy – wymaga transportu w bardzo niskiej temperaturze, np. w suchym lodzie (-78°C). No i przechowywania w tej temperaturze, a i to nie gwarantuje nam jego trwałości. Dlatego nie dosypujemy sobie do probówki Cu(OH)_2 , tylko używamy zawiesiny świeżo strąconego Cu(OH)_2 – w formie niebieskiego galaretowatego osadu. Zawiesina taka już po kilku, kilkunastu godzinach w temperaturze pokojowej potrafi czernieć wskutek przejścia w CuO . Same strącanie też trzeba przeprowadzić w niskich temperaturach. Ogrzanie roztworów CuSO_4 i NaOH przed strąceniem skutkuje strąceniem niemal czarnego CuO , zamiast oczekiwanego Cu(OH)_2 ...



Strącanie Cu(OH)_2

**Ale czemu piszę dziś o wodorotlenku miedzi?
Bo tradycyjnie – coś jest nie tak.**

Wodorotlenku miedzi(II) używamy w takich reakcjach jak próba Trommera, próba biuretowa (Piotrowskiego) czy przy odróżnianiu związków polihydroksylowych od monohydroksylowych. A czasem także przy określaniu kwasowości alkoholi, co na samym końcu sobie także odpowiednio wyjaśnimy.

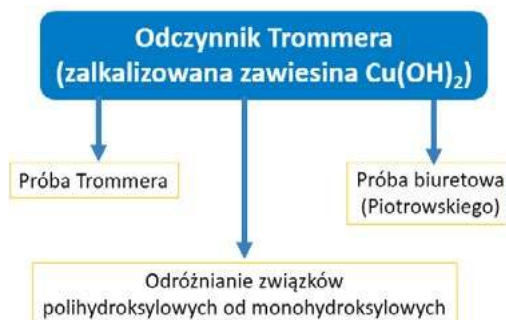
Byłoby wszystko dobrze, gdyby to tak było, że odczynnikiem w próbie Trommera jest ten świeżo strącony wodorotlenek miedzi(II). A właściwie to jego zawiesina. Czy spotkaliśmy się z sytuacją, że próba Trommera nie wychodzi? A przecież powinna. Jednakże częściej wtedy dowiemy się, że „odczynniki były złe”, a nie tego, że po prostu błędnie podeszliśmy do samego doświadczenia. Wodorotlenek miedzi(II), a nawet jego świeżo strącona zawiesina nie jest odczynnikiem Trommera. Nie jest!

Odczynnikiem Trommera jest zalkalizowana zawiesina wodorotlenku miedzi. W praktyce osad wodorotlenku miedzi strącamy z roztworu siarczanu miedzi (albo innej dobrze rozpuszczalnej soli miedzi) nadmiarem zasady, czyli NaOH(aq) albo KOH(aq) . Właśnie ten nadmiar zasady jest kluczowy, aby przeprowadzić takie doświadczenia jak próba Trommera, reakcja biuretowa, czy odróżnianie alkoholi polihydroksylowych od monohydroksylowych.

Czy to jest istotne, że powiemy „zawiesina świeżo strąconego wodorotlenku miedzi(II)” czy też „zalkalizowana zawiesina świeżo wytrąconego wodorotlenku miedzi(II)”?

Tak, bo to tak jakbyśmy powiedzieli, że roztwarzanie złota w wodzie królewskiej to jest reakcja z kwasem solnym. A przecież woda królewska to mieszanina kwasu solnego z kwasem azotowym. Po coś ten kwas azotowy tam jest. Roztworzenie złota w wodzie królewskiej to reakcja zarówno z kwasem solnym, jak i azotowym. Sam kwas solny nie atakuje złota, więc nie można powiedzieć, że to reakcja z kwasem solnym. Tak samo nie można powiedzieć, że próba Trommera to reakcja aldehydów z wodorotlenkiem miedzi(II). Wodorotlenek miedzi(II) nie jest jedynym niezbędnym substratem, poza aldehydem oczywiście. I tak jak sądzę, częściej błędnie podchodzimy do samego doświadczenia, niż to faktyczna wina odczynników.

Zalkalizowana zawiesina wodorotlenku miedzi(II) stosowana jest także w reakcji biuretowej oraz przy odróżnianiu alkoholi monohydroksylowych od polihydroksylowych. Wszystkie trzy, choć mają różne nazwy, posługują się tym samym odczynnikiem, który możemy nazwać odczynnikiem Trommera.



Jakie to ma znaczenie, by mieszanina była zalkalizowana? To zobaczymy, co nam da sam wodorotlenek miedzi(II) (jako zawiesina):

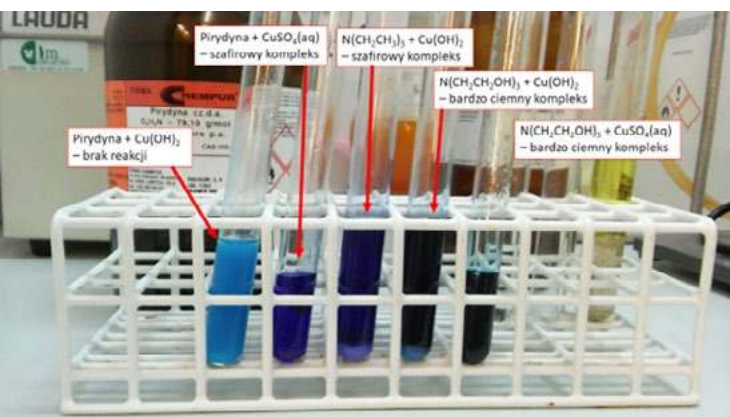
Próba Trommera – wynik fałszywie negatywny dla aldehydów.

Próba biuretowa – wynik fałszywie negatywny dla peptydów i białek.

Odróżnianie alkoholi polihydroksylowych od monohydroksylowych – wynik fałszywie negatywny dla 1,2-diolei.

Zanim przejdziemy dalej musimy sobie wyjaśnić, że kationy miedzi(II) tworzą liczne kompleksy ze związkami azotu. Powstawanie tych kompleksów zaobserwujemy np. dodając odpowiedniego związku do roztworu siarczynu(VI) miedzi(II) lub innej dobrze rozpuszczalnej soli miedzi. Trudniej jest przeprowadzić w kompleks związek trudno rozpuszczalny. Wynika to z reguły przekory: małe stężenie jonów miedzi(II) w roztworze nad osadem nie sprzyja wiązaniu ligandów w kompleksy, bo trudniej im się spotkać. Z tego powodu związki azotu, które tworzą kompleksy z dobrze rozpuszczalnymi solami miedzi – niekoniecznie muszą rozpuszczać osad wodorotlenku miedzi.

Powstawanie szafirowego roztworu związku kompleksowego zaobserwujemy, traktując osad wodorotlenku miedzi, np. wodą amoniakalną. Podobną reakcję zaobserwujemy używając amin organicznych zamiast amoniaku. Ale pirydyna tworzy z kationami Cu^{2+} słabsze kompleksy i nie rozpuszcza osadu $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Za to tworzy kompleksy w roztworach dobrze rozpuszczalnych soli miedzi. Powstawanie szafirowego zabarwienia po dodaniu nadmiaru wody amoniakalnej do roztworu zawierającego kationy miedzi jest charakterystyczne dla kationów miedzi(II) i pozwala wykryć ich obecność nawet w bardzo małych stężeniach. Zdjęcie poniżej przedstawia opisane sytuacje.



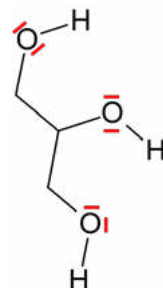
Szafirowe odcienie roztworów związków kompleksowych.

Jednakże wspomniane kompleksy azotowe nie wymagają obecności jonów OH^- , aby doszło do rozтворzenia osadu wodorotlenku miedzi.

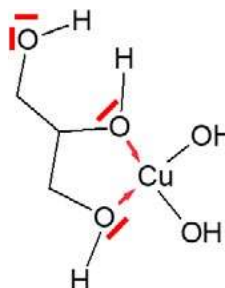
O ile w przypadku próby Trommera w miarę łatwo jest uzasadnić, dlaczego reakcja wymaga jonów OH^- , o tyle

dlaczego gliceryna lub roztwór peptydu nie rozpuszcza osadu $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bez obecności NaOH/KOH to już trudniej. Ale to wyjaśnimy, tyle że nieco wykracza to ponad poziom szkolnej chemii. No i oczywiście maturzyści nie muszą znać szczegółów budowy takich kompleksów, a więc zarówno oni, jak i ich nauczyciele mogą odetchnąć z ulgą (zwłaszcza po opublikowaniu zbioru zadań problemowych przez CKE...).

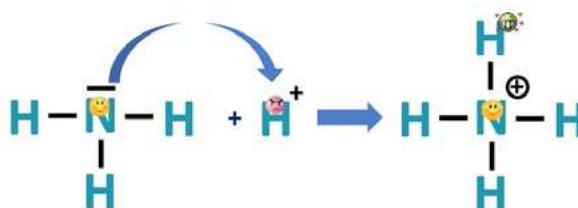
Przyjrzyjmy się strukturze glicerolu, w której na czerwono zaznaczyłem niewiążące pary elektronowe. Czyli wolne pary elektronowe.



Właśnie obecność tych wolnych par elektronowych sprawia, że glicerol może tworzyć wiązania koordynacyjne jako donor elektronów wiążących. Na poniższym obrazku widzimy wzór strukturalny potencjalnego kompleksu glicerolu z wodorotlenkiem miedzi. Wiązania koordynacyjne zaznaczyłem strzałkami.

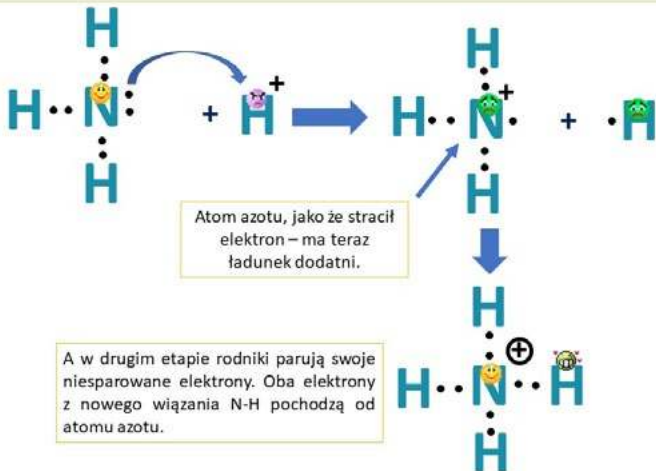


Kation amonowy powstaje przez przyłączenie kationu wodoru do cząsteczki amoniaku. Jako że jest to kation, to ma ładunek dodatni. Ale gdzie jest zgromadzony ładunek dodatni w kationie amonowym? Sam kation H^+ nie posiada żadnego elektronu, ale **nie** możemy powiedzieć, że ten sam atom wodoru, już po przyłączeniu się do cząsteczki amoniaku nie ma elektronów.

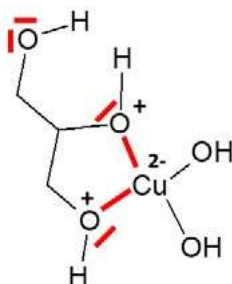


Lub – jeśli ktoś nadal nie widzi skąd ładunek ma atom azotu, to można i tak to wyjaśnić:

Można przyjąć, że najpierw cząsteczka amoniaku przekazuje kationowi H^+ jeden elektron. Powstają dwie drobinę z niesparowanym elektronem (rodniki). Atom azotu, jako że stracił elektron – ma teraz ładunek dodatni.

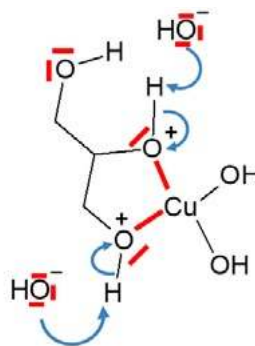


Ładunek dodatni jest zgromadzony na atomie azotu. Podczas tworzenia wiązania koordynacyjnego donor elektronów traci elektron. Tak samo w naszym kompleksie glicerolu z wodorotlenkiem miedzi(II) każdy atom tlenu, który tworzy wiązanie koordynacyjne traci po jednym elektronie i zyskuje ładunek dodatni, co pokazuje poniższy rysunek.

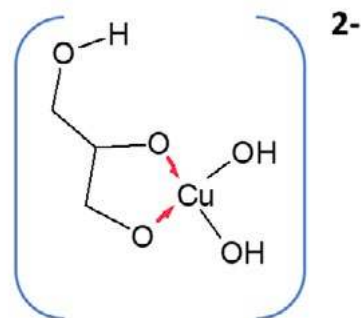


Dodatni ładunek silnie elektroujemnego atomu tlenu i zmniejszenie liczby elektronów powoduje, że elektrony mniej się odpychają. A zatem atom tlenu silniej ściąga elektrony z wiązań. Czyli rośnie polaryzacja wiązań: O-C, O-H, O-Cu. Wzrost polaryzacji wiązania ułatwia dysocjację elektrolityczną. Aby uzupełnić brak elektronu atom tlenu może ściągnąć pary wiążące z wiązania O-H lub z wiązania O-Cu. W efekcie od kompleksu może oddysocjować świeżo przyłączony wodorotlenek miedzi (czyli kompleks może się rozłożyć na substraty) lub może oddysocjować kation wodoru. Ostatecznie kończy się na tym, że wodorotlenek miedzi(II) nie rozтворя się w glicerolu, bo kationy wodoru niezbyt chętnie oddysocjują od cząsteczek glicerolu. Ale sytuacja się zmienia, gdy w układzie są obecne jeszcze jony OH^- , które jako silna zasada wiążą protony oddysocjowane od cząsteczek glicerolu. Inaczej mówiąc nadmiar zasady przesuwa równowagę tworzenia się szafirowego związku kompleksowego w prawo. I umożliwia rozтворzenie wodorotlenku miedzi. Bez akceptora protonów łatwiej się temu kompleksowi rozłożyć (tlen weźmie swoje elektrony z powrotem), niż powstać.

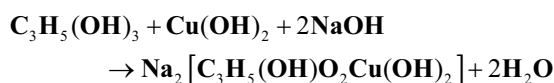
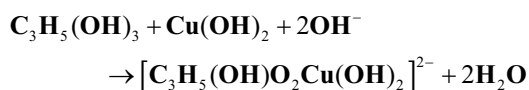
Uczymy się w szkole, że alkohole nie dysocjują z odsczepleniem kationu wodoru w wodzie. I także tutaj byłaby to prawda, gdyby atom tlenu nie chciał utworzyć wiązania koordynacyjnego z atomem miedzi. Jednakże utworzenie wiązania koordynacyjnego z miedzią poluzowuje wiązanie O-H wskutek silniejszego ściągnięcia elektronów wiążących przez atom tlenu, a obecne w układzie aniony OH^- wiążą odłączane protony w wodę i przesuują równowagę reakcji w prawo – w stronę tworzenia kompleksu. Ten wzrost polaryzacji wiązania O-H po utworzeniu wiązania O-Cu to nic innego jak efekt indukcyjny. A zatem silna zasada jest tam potrzebna, by kompleks wodorotlenku miedzi z glicerolem mógł powstać. Ale jeśli jeszcze raz spojrzymy na powyższe rysunki, to widzimy, że narysowane struktury nie mają ładunku elektrycznego. Bo reakcja zaszła pomiędzy dwoma elektrycznie obojętnymi drobinami. Jednak w sytuacji, gdy od jakiejś cząsteczki oddysocjuje kation wodoru, to reszta staje się anionem. A zatem, jeśli od elektrycznie obojętnej cząsteczki kompleksu oddysocjują dwa kationy wodoru, to powstaje dwujemny anion.



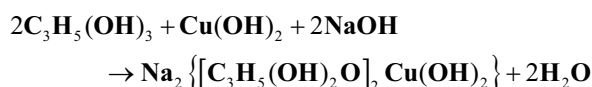
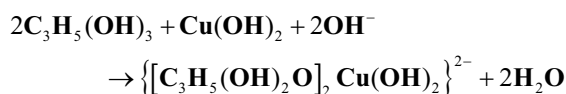
Dwa jony OH^- zwiążą odchodzące protony w dwie cząsteczki wody. Nasz szafirowy roztwór jest więc roztworem soli kompleksowej z kompleksowym anionem.



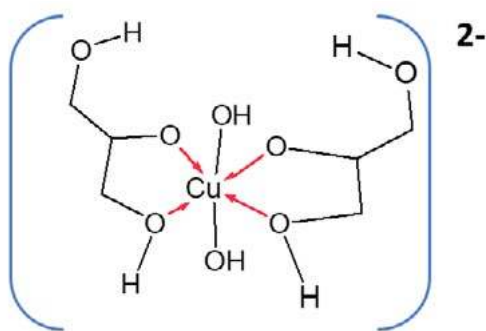
Sumaryczne równania reakcji możemy więc zapisać w taki sposób:



Jest to jednak i tak uproszczenie problemu, ponieważ kation miedzi jest kompleksowany aż przez 2 cząsteczki glicerolu, lub przez 2 cząsteczki cukru. Po zmodyfikowaniu nasze równania reakcji będą wyglądać następująco.



A strukturalnie?

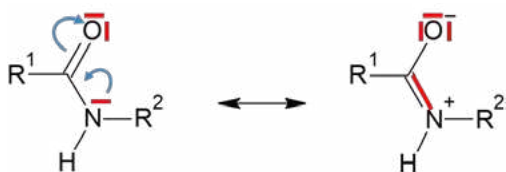


Jak widzimy, z każdej cząsteczki glicerolu oddysocjował jeden kation wodoru. Ten ze środkowej grupy OH, co bardzo łatwo wyjaśnić: ten atom wodoru ma najsilniejsze właściwości kwasowe, poza tym zawada przestrzena ułatwia mu oddysocjowanie, bo w jego otoczeniu jest po prostu ciaśniej niż mają pozostałe atomy wodoru. A że ciaśniej, to jak już odejdzie, to nie tak łatwo wciśnie się z powrotem.

Ok, a co z reakcją biuretową?

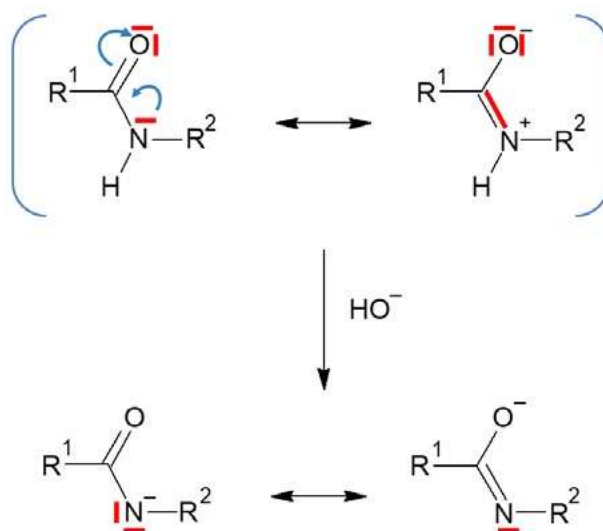
Czyli biuretem i peptydami? Tutaj sprawa ma się podobnie. Związek kompleksowy odpowiadający za fioletową/różowofioletową barwę roztworu także powstaje w zasadowym środowisku. Związek kompleksowy powstaje z udziałem wolnej pary elektronowej atomów azotu wiązań peptydowych. Jednakże pojawia się pewien problem...

W szkole na ogół się o tym nie mówi, ale na studiach poznajemy takie pojęcia jak rezonans elektronów. Rezonans elektronowy powoduje, że wolna para atomu azotu jest właściwie niedostępna, ponieważ bierze ona udział w rezonansie. Wiązanie pomiędzy atomem azotu a atomem węgla w ugrupowaniu peptydowym ma charakter częściowo wiązania pojedynczego, a częściowo podwójnego. Można powiedzieć, że jest to wiązanie 1,5-krotne. Na poniższym rysunku widzimy struktury rezonansowe wiązania peptydowego.



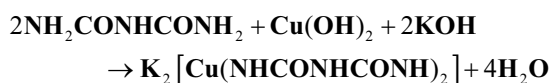
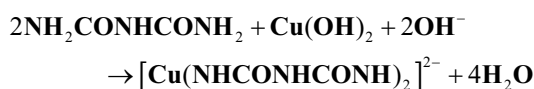
Skoro wolna para elektronowa atomu azotu jest właściwie niedostępna, to jak ma powstać związek kompleksowy? A co, gdyby było możliwe wygenerowanie nowej wolnej pary elektronowej atomu azotu? Czy to jest możliwe? Na szczęście tak, ponieważ atom wodoru w grupie N-H ze względu na sąsiedztwo grupy CO ma znacznie silniejsze właściwości kwasowe, niż to ma miejsce w przypadku amin. W reakcji z zasadami możliwe jest więc otrzymanie soli amidów zwanych amidkami.

I to właśnie te aniony amidkowe biorą udział w tworzeniu kompleksu wodorotlenku miedzi. Zwróćmy uwagę na to, że w jonie amidkowym atom azotu ma co najmniej jedną wolną parę elektronową bez względu na to, którą strukturę rezonansową rozpatrujemy.



Taki atom azotu ma więc silne właściwości kompleksotwórcze. Znowu jednak była nam potrzebna w tym celu silna zasada, którą w wodnych układach są jony OH⁻!

Im prostsze związki, tym łatwiej otrzymać je w postaci kryształów. I tak w przypadku reakcji biuretu (NH₂CONHCONH₂) z Cu(OH)₂ w zasadowym środowisku (KOH(aq)) powstaje związek o wzorze K₂[Cu(NHCONHCONH)₂] - :



Związek ten w postaci hydratu K₂[Cu(NHCONHCONH)₂]·4H₂O wydzielono z roztworu poreakcyjnego. Jak widzimy, w przypadku biuretu deprotonacji ulegają krańcowe NH₂, ale nie centralna grupa NH. Ale to też kwestia odpowiedniego położenia grup – które z nich znajdują się w odpowiednim położeniu, żeby utworzyć wiązania z kationem miedzi. Oczywiście w sytuacji, gdy zamiast biuretu będzie peptyd, to deprotonowaniu ulegną wiązania peptydowe.

Pozostała nam jeszcze jedna kwestia

Chodzi o kwestie kwasowości alkoholi polihydroksylowych. Często się uczymy, że kwasowość alkoholi rośnie wraz z liczbą grup OH w ich cząsteczce. Z tego powodu można oczekiwać, że glicerol jest mocniejszym kwasem niż na przykład etanol. Tak, to prawda, że kwasowość rośnie. **W części podręczników jest nawet opisane doświadczenie, które udowadnia, że tak jest.** Wedle tych podręczników, aby nas przekonać, że glicerol rzeczywiście jest znacznie silniejszym kwasem niż etanol, należy sprawdzić ich reakcje z wodorotlenkiem miedzi.

Zastanówmy się teraz, dlaczego mamy użyć akurat wodorotlenku miedzi? Dlaczego tak, zamiast postąpić klasycznie, np. z użyciem zasady sodowej czy potasowej i fenoloftaleiny jako wskaźnika? Dlaczego, gdy mamy udowodnić, że fenole są silniejszymi kwasami niż alkohole, to postępujemy klasycznie: zasada + fenoloftaleina, ale w przypadku alkoholi polihydroksylowych i monohydroksylowych nagle mamy użyć tego wodorotlenku miedzi? No dlaczego?

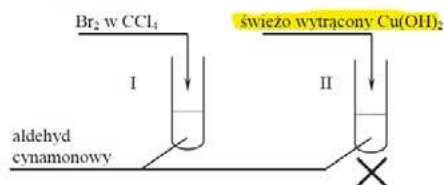
Wynika to z tego, że doświadczenie to jest po prostu szkolnym **oszustwem**. Gdyby postąpić klasycznie, to okazałoby się, że w przeciwieństwie do fenolu nie obserwujemy odbarwienia fenoloftaleiny, nawet przy nadmiarze gliceryny. Trzeba więc oszukać publikę i zrobić co innego, by przekonać widzów o tej większej kwasowości. Glicerol reaguje z wodorotlenkiem miedzi i rozтворя go. Ale nie dlatego, że jest bardziej kwasowy niż etanol! Ponadto ta reakcja wymaga przecież... obecności zasady w roztworze! Kwasowość glicerolu jest większa niż kwasowość np. etanolu, ale nadal nieznaczna. Fenol jest znacznie silniejszym kwasem niż woda, ale glicerol jest kwasem o mocy porównywalnej z wodą. To spora różnica.

Jeśli przyjąć, że podręczniki szkolne dobrze opisują chemię, to muszą opisywać jakąś chemię w równoległej rzeczywistości. Bo nie tę, z którą mamy do czynienia w tej rzeczywistości. Niestety, to nie jest jedyny przypadek oszustwa, z którym spotykamy się podczas nauki chemii w szkole. Jest takie JEDNO doświadczenie, które służy do udowadniania trzech twierdzeń, oczywiście niespójnych ze sobą, a ponadto żadne z tych twierdzeń nie odnosi się do tego, co tak naprawdę dzieje się podczas tego doświadczenia.

I na koniec popatrzymy jak to się zmieniało na maturze. Najpierw – rok 2016:

Zadanie 30. (0-1)

W celu zbadania właściwości aldehydu cynamonowego wykonano eksperyment, którego przebieg zilustrowano na rysunku.



A teraz rok 2019:

Zadanie 37.

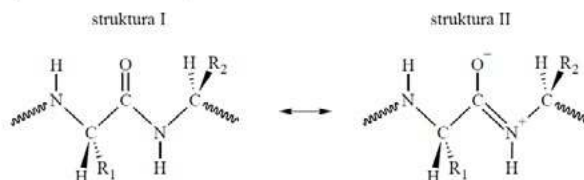
W trzech próbkach (I–III) znajdowały się następujące substancje stałe: fruktoza, sacharoza i skrobia. W celu ich identyfikacji przeprowadzono trzy serie doświadczeń. W pierwszej serii doświadczeń do wszystkich próbek dodano wodę o temperaturze 20 °C i wymieszano zawartość każdego naczynia. W dwóch próbkach zaobserwowano rozpuszczenie substancji stałych i powstanie roztworów, natomiast w próbce III powstała zawiesina. W drugiej serii doświadczeń do próbek I i II dodano **zalkalizowany świeżo strącony wodorotlenek miedzi(II)** i wymieszano ich zawartość. W obu próbkach powstały roztwory o szafirowym zabarwieniu. W trzeciej serii doświadczeń, po ogrzaniu szafirowych roztworów otrzymanych w serii drugiej, tylko w próbce I pojawił się ceglasty osad.

Czy dostrzegamy tę zmianę? Oczywiście na lepsze!

A i wspomniany rezonans się pojawił – oczywiście z odpowiednim objaśnieniem.

Zadanie 37. (0-1)

Badania wykazały, że atomy tworzące wiązanie peptydowe stanowią sztywny i płaski element strukturalny. Mała odległość między atomem węgla a atomem azotu, które tworzą to wiązanie, wskazuje, że w znacznym stopniu ma ono charakter wiązania podwójnego (około 50%). W rezultacie kąty między wiązaniami tworzonymi przez opisane atomy są zbliżone do 120°. Wiązanie peptydowe może być opisane jako stan pośredni między dwiema strukturami zilustrowanymi poniżej na przykładzie fragmentu łańcucha peptydowego (R_1 i R_2 oznaczają łańcuchy boczne aminokwasów):



Na podstawie: R.T. Morrison, R.N. Boyd, Chemia organiczna, Warszawa 2008. Oraz L. Stryer, Biochemia, Warszawa 2003.

Dr inż. Damian Mickiewicz

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN

www.biomist.pl

Artykuł przedrukowany z portalu Biomist.pl za zgodą Autora

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Lody i inne emulsje – oczami chemika
- Ołów i cyna – część 3
- Równania reakcji redoks w chemii organicznej



Foto – Dreamstime

NOWOŚĆ 2023! WYDANIE SPECJALNE

Związki chemiczne w żywności

WERSJA CYFROWA – PLIK PDF



Cena 20 zł
w tym 8% VAT



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

eprasa.pl 0ee673f531



Dołącz do Stypendystów!

Rekrutacja trwa w maju i czerwcu.




fundusz.org

Zostań naukowcem!

Czekają na Ciebie:

- staże w wiodących ośrodkach badawczych
- projekty badawcze
- laboratoria

Znajdź przyjaciół!

Udział w Programie to:

- spotkania wyjazdowe
- obozy i warsztaty
- seminaria

Badaj przeszłość, planuj przyszłość!

Ułatwiony dostęp do:

- zbiorów i bibliotek
- staży w ośrodkach kultury
- archiwów

Sponsorzy:



Partnerzy:

