

Ciekawostki
chemiczne

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 6
listopad/grudzień 2024
373 (LXVI) indeks 354562
CENA 45,00 zł
(w tym 8% VAT)

ANTYMATERIA

oczami chemika

CYKLOALKANY

Biosyntetyczne
możliwości
przyrody

Wybrane reakcje
REDOKS
z udziałem
siarki i manganu

Dziwny PEPTYD
i dziwny ALDEHYD

ZADANIA TEORETYCZNE

- ▶ z 56. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej
- ▶ z 71. Krajowej Olimpiady Chemicznej



- Eksperymenty ze splątanymi fotonami
- Nierówności Bella
- Kubity, teleportacja
- Bramki kwantowe
- Komputery i algorytmy kwantowe
- Kryptografia kwantowa
- Kropki kwantowe



Plik PDF
20 zł
(w tym 8% VAT)

**Nowe wydanie specjalne
– wersja cyfrowa – plik PDF**

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

eprasa.pl e3b4424f5a



Szanowni Państwo!

Niniejszy, świąteczny numer naszego czasopisma otwiera niezwykle opracowanie pióra Pana dr. Romualda Hassy o tematyce nieczęsto spotykanej w literaturze chemicznej, a poświęcone opisowi antymaterii z punktu widzenia chemika. Jest to pasjonująca opowieść o historii przewidywania i odkrywania kolejnych antycząstek także w aspekcie tworzenia przez nie egzotycznych połączeń o charakterze atomów i cząsteczek, sięgająca aż po odkrycia dokonane w tej dziedzinie w bieżącym roku!

Jeśli chemia jest nauką interdyscyplinarną (a taką przecież jest), dla której granica między nią a w szczególności fizyką jest trudna do wyznaczenia, to wiedza o cząstkach, a więc także i antycząstkach elementarnych zasługuje na to, aby być podstawą wykształcenia każdego nowoczesnego chemika, pragnącego rozszerzyć swoją wiedzę o strukturze i przemianach materii w każdym jej wydaniu.

Dla odmiany, powracając do świata całkowicie naturalnej dla chemika materii, można zanurzyć się w opracowaniu Pani dr Joanny Kurek, która tym razem opisuje, podając wybrane, reprezentatywne przykłady, fascynujący świat cyklozwiązków. Wśród nich proste cykloalkany to zaledwie element strukturalny, na podstawie którego natura buduje inne, niezwykle ciekawe związki chemiczne o różnorodnych właściwościach i zróżnicowanych rolach w układach biologicznych, przekładających się niekiedy na praktyczne dla nas znaczenie.

W Dziale „Metodyka i praktyka szkolna” Pan dr inż. Damian Mickiewicz, jak zawsze z właściwą sobie swadą i pasją dyskutuje ściśle związany z programem szkolnym problem interpretacji wyników prób Trommera, Tollensa i reakcji... Piotrowskiego (znanej Państwu jako reakcja biuretowa – odsyłamy do treści artykułu dla wyjaśnienia tej zagadki). Z kolei Pan dr Mariusz Łukaszewski i Pan mgr Leonard Nowakowski konsekwentnie kontynuują swoje alternatywne, a oparte na koncepcji prof. Andrzeja Górskiego, spojrzenie na reakcje redoks, które pozwala na głębsze zinterpretowanie fizycznego sensu procesów przenoszenia (nie tylko) elektronów między reagentami.

W Dziale „Olimpiady i konkursy” zestawiamy tym razem zadania teoretyczne z 56. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Rijadzie i z I etapu 71. Krajowej Olimpiady, co może stanowić interesujące i skłaniające do refleksji porównanie stopnia trudności relatywnie najłatwiejszych i najtrudniejszych zawodów.

Nie zapomnijmy też o lekturze opracowanej przez Pana mgr Rafała Simona i Panią dr Martę Wąsik, notki biograficznej o Kazimierzu Funku, odkrywcy i twórcy pojęcia witaminy, który z pewnością zasługiwał na Nagrodę Nobla, zarówno w dziedzinie chemii, jak i fizjologii i medycyny, lecz – mimo czterokrotnej nominacji – nigdy jej nie otrzymał...

Pozostaje mi, w imieniu Redakcji naszego czasopisma, złożyć Państwu życzenia szczęśliwie spędzonych Świąt Bożego Narodzenia, z nadzieją, iż nadchodzący Nowy Rok będzie pełen spokoju i możliwości twórczego działania, oczywiście z szeroko pojętą edukacją naszej młodzieży na czele...!

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia
w Szkole

CENA 45,00 zł
(w tym 9% VAT)

Zdjęcie na okładce:
Adobe Stock

NUMER 6 LISTOPAD/GRUDZIEŃ 2024

373 (LXV) indeks 354562 ISSN 0411-8634

Spis treści

2025

Wesołych Świąt!
Szczęśliwego Nowego Roku!
Życzy redakcja

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Lit z solanek geotermalnych • Chomik + fotosynteza = mięso z próbki • Niebezpieczne konopie
- Tajemnice choroby Alzheimera • Smakosze... styropianu

6 Antymateria oczami chemika • Romuald Hassa

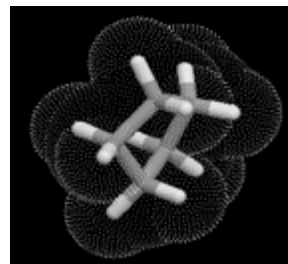
Antymateria jest układem antycząstek. Antycząstki są cząstkami, które posiadają prawie wszystkie takie same właściwości co cząstki zwykłej materii, z wyjątkiem znaku ładunku elektrycznego – ma on przeciwną wartość.

12 Chemiczna gąsienica, czyli o ciekawej naturze cyklozwiązków • Joanna Kurek

Organizmy żywe w otaczającej nas przyrodzie zdolne są do biosyntetyzowania związków organicznych o zaskakującej budowie cząsteczek.

34 Kazimierz Funk – polski biochemik, odkrywca pierwszej witaminy

- Rafał Simon, Marta Wąsik



Olimpiady i konkursy

20 56. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (IChO) w Rijadzie (21 – 30.07.2024 r.) ZADANIA TEORETYCZNE

- Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik, Piotr Guńka, Piotr Kwiatkowski

31 71. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Etap I. Zadania teoretyczne

- Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

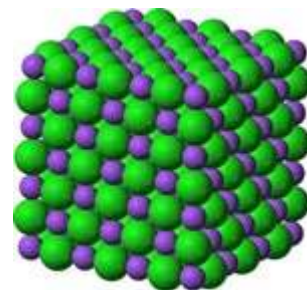
Metodyka i praktyka szkolna

36 Reakcje redoks – inne spojrzenie. Cz. 2 (artykuł dyskusyjny) • Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski

W niniejszym opracowaniu kontynuujemy tematykę klasyfikacji kwasów, zasad, utleniaczy i reduktorów w odniesieniu do wybranych reakcji redoks z udziałem siarki i manganu.

46 Dziwny peptyd i dziwny aldehyd • Damian Mickiewicz

Jedną z substancji, które ulegają próbie Tollensa jest kwas mrówkowy. Często, choć błędnie, sądzi się, że ulega on także próbie Trommera.



Redakcja Marek Orlik (redaktor naczelny – chemiared@gmail.com) **Adres redakcji** ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa
Wydawnictwo Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa, tel. 606-201-244, e-mail: szewczyk24@gmail.com, www.aspress.com.pl, NIP: 951-134-91-51 **Wydawca** Józef Szewczyk, tel. 606-201-244, szewczyk24@gmail.com **Prenumerata** Prenumerata www.aspress.com.pl/prenumerata/, e-mail: szewczyk24@gmail.com **Reklama** Jędrzej Chodakowski jchodakowski1953@gmail.com
Skład i tkanie ScanSystem.pl Ewa Szelażyńska **Druk i oprawa** Paper&Tinta, ul. Ceglana 34, 05-270 Nadma

Redakcja nie zwraca nadesłanych materiałów, zastrzega sobie prawo formalnych zmian w treści artykułów i nie odpowiada za treść płatnych reklam.

www.aspress.com.pl

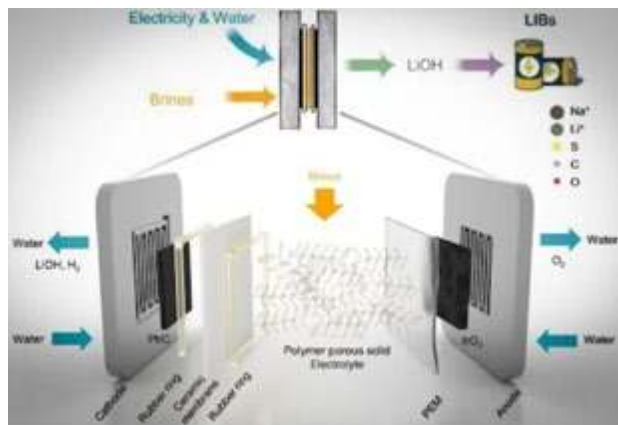
Lit z solanek geotermalnych

Jak wiadomo, lit (zwany także „białym złotem”) jest jednym z kluczowych pierwiastków potrzebnych do budowy magazynów energii odnawialnej, w tym – akumulatorów litowo-jonowych. Głównym źródłem litu są złoża skalne, których eksploatacja pochłania istotne ilości energii, stwarza poważne zagrożenia dla środowiska i skłania do stawiania pytań o możliwość wyczerpania zasobów naturalnych tego pierwiastka.

Okazuje się jednak, że istotnym źródłem związków litu są solanki geotermalne i problem sprowadza się do umiejętnego, selektywnego wydzielania litu z takiej mieszaniny, zawierającej również związki innych pierwiastków, o podobnych do litu właściwościach, a więc potencjalnie trudnych do oddzielenia na drodze tradycyjnych metod chemicznych lub elektrochemicznych. Co więcej, zwykła elektroliza solanki nieuchronnie prowadziłaby do elektrolitycznego wydzielania na anodzie istotnych ilości toksycznego chloru, pochodzącego z utleniania jonów chlorkowych o wysokim w takim środowisku stężeniu.

W tzw. „trójkącie litowym” na granicy Boliwii, Chile i Argentyny, ogromne ilości solanki są najpierw zagęszczane przez odparowanie, tak aby stężenie litu osiągnęło ok. 5000 mg/dm³, po czym wytrąca się z niej jony litu w postaci węglanu, co jednak także powoduje powstawanie wielkich ilości odpadów stałych (a nawet całych solnych pustyni). Węglan litu sprowadzany jest również z Chin, co pokrywa 80% zapotrzebowania Europy na ten pierwiastek [1].

Naukowo-inżynierskie zagadnienie alternatywnego sposobu wydobywania litu z solanek geotermalnych zostało podjęte przez naukowców



Trójkomorowy reaktor. Foto – Yuge Feng/Rice University <https://news.rice.edu/news/2024/game-changer-lithium-extraction-researchers-develop-novel-electrochemical-reactor>



Krater geotermalny. Foto – Dreamstime

z Rice University (Teksas, USA), którzy opracowali nowatorski, trójkomorowy reaktor elektrochemiczny, zawierający selektywną ceramiczną membranę litowo-jonową, przepuszczalną praktycznie tylko dla jonów litu, oddzielającą je w ten sposób od również migrujących w polu elektrycznym jonów sodu, potasu, magnezu i wapnia [2, 3]. W ten sposób osiągnięty został imponujący stopień czystości uzyskiwanego litu, sięgający 97,5 proc. Trzeba jednak przyznać, że do rozwiązania pozostaje problem akumulacji narastających w trakcie elektrolizy znacznych ilości jonów sodu w obrębie membrany. Tym niemniej, geotermalne solanki, pod warunkiem opracowania analogicznych technologii, mogą stać się cennym źródłem także innych pierwiastków.

Niestety zasoby litu w Polsce są znikome i ograniczają się do kamieniołomów w Piławie Górnej oraz Lutonii. W Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, pod kierunkiem dr Ewy Knapik, realizowany jest potencjalnie rewolucyjny projekt, którego celem jest odzyskanie litu z odpadowych wód złożowych np. w kopalniach za pomocą specjalnie opracowanych technik sorpcyjnych [1].

Warto pamiętać, że toczą się intensywne prace nad akumulatorami alternatywnymi do baterii litowo-jonowych. W Korei Płd. opracowana została koncepcja akumulatorów potasowo-jonowych, w których katodą jest biel pruska – zredukowana forma błękitu pruskiego [4]. Trwają obecnie prace nad optymalizacją struktury elektrod i składu elektrolitu. Co więcej, również w Korei Płd. powstał projekt akumulatora sodowo-jonowego, który ładowałby się w ciągu kilku sekund, przy jednocześnie większej gęstości energii [4]. Nie trzeba podkreślać, że związki potasu i sodu są w przyrodzie rozpowszechnione w o wiele większym stopniu niż połączenia litu.

[1] <https://www.money.pl/gospodarka/polska-bedzie-potega-bialego-zlota-mozemy-zmienic-wydobycie-litu-w-europie-6951663119936448a.html>

[2] <https://www.focus.pl/artykul/pozyskiwanie-litu-gorace-zrodla>

[3] <https://www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.2410033121>

[4] <https://cyfrowa.rp.pl/technologie/art41426721-tanie-i-czyste-baterie-potasowe-szansa-elektrykow-a-za-rogiem-juz-nowe-rozwiazanie>

Chomik + fotosynteza = mięso z próbki

Przywykliśmy do tego, że fotosynteza to – dotyczący przede wszystkim roślin (a także niektórych bakterii i protistów, zawierających chlorofil lub inne barwniki fotosyntetyczne) – proces syntezy związków organicznych przebiegający z udziałem energii świetlnej. W roślinach i glonach eukariotycznych chlorofil zawarty jest w wyspecjalizowanych organellach komórkowych – chloroplastach. Jednak naukowcom japońskim z Uniwersytetu Tokijskiego udało się ostatnio wszczepić chloroplasty z glonów do... komórek chomika, który tym samym uzyskał możliwość fotosyntezy! Co więcej, chloroplasty przetrwały, nie zapomniały o swojej roli w przeno-

szeniu elektronów i pracowały na rzecz fotosyntezy przez ok. 2 dni, zasila-
jąc w tlen komórki tak spreparowanego „hybrydowego chomika”. Ambi-
ję badaczy nie zostały tym sukcesem zaspokojone, przeciwnie – zostały
rozbudzone i w perspektywie jawi się już fotosyntetycznie wspomagana
synteza wielowarstwowych tkanek, mięsa z próbki nie wykluczając...

[1] <https://www.focus.pl/artykul/zwierze-czerpie-energie-z-fotosyntezy>

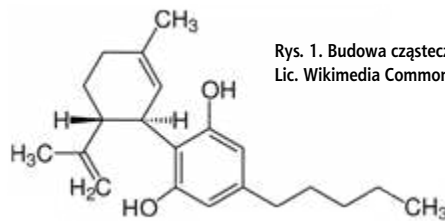
[2] <https://www.technologynetworks.com/cell-science/news/hamster-cells-adapted-to-photosynthesis-with-algae-chloroplasts-392702>

[3] https://www.jstage.jst.go.jp/article/pjab/100/9/100_pjab.100.035/_article

Niebezpieczne konopie

Od pewnego czasu pojawiają się na rynku preparaty z konopi siewnej (*Cannabis sativa* L.), mające wykazywać pozytywne medyczne zastosowanie z powodu zawartego w nich kannabidiolu (CBD, Rys. 1), który – w przeciwieństwie do tetrahydrokannabinolu (THC) – nie wykazuje działania psychoaktywnego.

W miarę postępów badań pojawiają się jednak dane, skłaniające do daleko posuniętej ostrożności w stosowaniu preparatów zawierających CBD (a są wśród nich nawet cukierki!). Najnowsze doniesienia, opublikowane w czasopiśmie „*Addiction Biology*” [1, 2] wskazują na genotoksyczne działanie zawartych w konopiach substancji, tzn. wywołujące mutacje DNA, przyspieszające starzenie się organizmu i mogące doprowadzić do choroby nowotworowej. Co gorsza, poprzez uszkodzone w ten sposób komórki jajowe i plemniki genotoksyczność może być przekazywana następnym pokoleniom, co nadaje temu zjawisku charakter transgeneracyjny. Wnioski te są rozwinięciem wcześniejszych niepokojących wyników badań, świadczących o uszkodzaniu przez konopie



Rys. 1. Budowa cząsteczki kannabidiolu (CBD).
Lic. Wikimedia Commons.

działania mitochondriów, czyli o wpływaniu na produkcję energii w komórkach. W połączeniu z innymi (choć nie dotyczącymi bezpośrednio konopi) badaniami [3, 4], wskazującymi z kolei związek między zaburzeniami funkcji mitochondriów a wadami wrodzonymi, zapadalnością na nowotwory i przyspieszonym starzeniem się, prowadzi to do niepokojącego i godnego dalszych weryfikacji przypuszczenia, że stosowanie preparatów z konopi może wiązać ze znacznie większym i wielostronnym ryzykiem dla zdrowia, niż dotychczas sądzono. Może to spowodować wznowienie dyskusji o stopniu legalizacji preparatów z CBD.

- [1] <https://forsal.pl/lifestyle/zdrowie/artykuly/9669691,konopie-uszkodzaja-komorki-i-wyoluja-mutacje-dna-mozesz-zrobic-tez-k.html>
[2] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/adb.70003>
[3] [doi:10.1126/science.adj8691](https://doi.org/10.1126/science.adj8691)
[4] [10.1126/science.adj7446](https://doi.org/10.1126/science.adj7446)

Tajemnice choroby Alzheimera

Wraz ze starzeniem się społeczeństw w coraz większym stopniu ujawniają się choroby neurodegeneracyjne, do których należy nieuleczalna wciąż choroba Alzheimera. Ostatnie badania nad źródłami i sposobami spowalniania tej choroby przyniosły nowe interesujące przesłanki, które jednak wymagają jeszcze potwierdzenia.

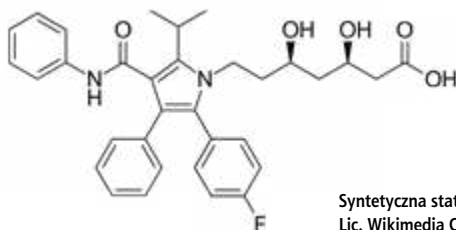
Pierwsza przesłanka dotyczy możliwego wpływu mikrobiomu jelitowego na funkcjonowanie mózgu, w tym na jego patologiczne zmiany [1]. Ponadto, z powodu postępującego z wiekiem osłabienia bariery krew-mózg, do mózgu mogą przenikać bakterie, grzyby i inne patogeny. Warto zauważyć, iż bakterie z jamy ustnej są zdolne do produkcji amy-

loidu, białka ważnego dla mózgu, ale obecnego w nadmiarze u osób z chorobą Alzheimera [1].

Druga przesłanka dotyczy coraz bardziej prawdopodobnego pozytywnego wpływu leków z grupy statyn, stosowanych powszechnie w celu regulacji frakcji cholesterolowych, na opóźnienie postępów choroby Alzheimera [2].

Należy też zwrócić uwagę na genetyczne aspekty pochodzenia choroby Alzheimera. Ustalono, że geny znacząco zwiększające ryzyko zachorowania na stwardnienie rozsiane i chorobę Alzheimera pojawiły się w północno-zachodniej Europie około 5000 lat temu, wraz z migrującymi ze wschodu pasterzami owiec i bydła – ludem Yamnaya. Z jednej strony geny te chroniły ludność Yamnaya przed infekcjami przenoszonymi przez owce i bydło, ale z drugiej strony zwiększały ryzyko zachorowania m. in. na stwardnienie rozsiane i chorobę Alzheimera. Zdaniem naukowców, tłumaczy to obserwowaną obecnie względnie wysoką zachorowalność na zespół Alzheimera w Europie [3].

- [1] <https://holistic.news/drobnoustroje-w-mozgu-powiazane-z-alzheimerem-nowe-odkrycie/>
[2] <https://holistic.news/alzheimer-i-statyny-popularny-lek-opoznia-objawy-choroby/>
[3] https://holistic.news/naukowcy-juz-wiedza-dlaczego-w-europie-jest-tak-wysoki-wskaznik-zachorowan-na-chorobe-alzheimera/#google_vignette



Syntetyczna statyna – atorwastatyna.
Lic. Wikimedia Commons.

Smakosze... styropianu

Jak wiadomo, praktycznie cały świat boryka się problemem utylizacji i recyklingu różnych materiałów, w tym – tworzyw sztucznych. Wiadomo, że chemiczna lub termiczna degradacja polistyrenu jest kosztowna i nieekologiczna. Z (niezamierzoną zapewne) odsieczą przybyły na pomoc naturalnie występujące w Afryce larwy mącznika młynarka (*Tenebrio molitor*), które upodobały sobie jako pożywienie... styropian, z upodobaniem go konsumując i – co najważniejsze – rozkładające.

Oczywiście dzieje się tak dzięki obecności we wnętrzu larw odpowiednich bakterii, sprzyjających degradacji styropianu jako spienionego polistyrenu. Stwierdzono przy tym, że skład flory bakteryjnej, zawierającej bakterie *Kluyvera*, *Lactococcus*, *Citrobacter* i *Klebsiella*, ulega zmianie w obecności polistyrenu, w ten sposób adaptując się do przyswajania nowego pokarmu poprzez produkcję odpowiednich enzymów. W ramach dalszych badań tego zjawiska larwom zaproponowano nie tylko monotonną dietę z samego styropianu, ale także dwuskładnikowe danie, złożone również z otrąb, które okazało się optymalne



Fot. Mącznik młynarek i jego larwa. Lic. Wikimedia Commons.

zarówno dla przetrwania larw, jak i stopnia „konsumpcyjnej degradacji” styropianu. Jak widać, właściwie zbilansowana dieta jest korzystna nie tylko dla *Homo sapiens*... Oczywiście odkrycie to otwiera drogę do dalszych badań nad izolacją i wykorzystaniem bakterii i wytwarzanych przez nie enzymów do biodegradacji tworzyw sztucznych.

- [1] <https://www.komputerswiat.pl/aktualnosci/nauka-i-technika/w-kenii-zyja-robaki-zjadajace-styropian-wyjatkowe-odkrycie/8tt4y1l>
[2] https://ojs.alpa.uy/index.php/ojs_files/article/view/3310/1978
[3] <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221334372400201X>

Antymateria oczami chemika

Zacznijmy od oczywistych definicji. Antymateria jest układem antycząstek. Antycząstki są cząstkami, które posiadają prawie wszystkie takie same właściwości co cząstki zwykłej materii, z wyjątkiem znaku ładunku elektrycznego¹ – ma on przeciwną wartość.

Romuald Hassa

Zgodnie z obowiązującym obecnie modelem standardowym², zakłada się, że każda cząstka ma antycząstkę. Niektóre cząstki (np. foton) są swoimi własnymi antycząstkami. Oddziaływanie cząstki z antycząstką prowadzi do ich anihilacji – następuje przekształcenie masy w energię (czyli emisja promieniowania gamma). Ilość energii uwolnionej w wyniku oddziaływania 1 kg antymaterii i 1 kg materii wynosi około $1,8 \cdot 10^{17}$ J, co odpowiada ilości energii uwolnionej podczas eksplozji prawie 43 megaton trotylu. Najpotężniejsze urządzenie nuklearne, jakie kiedykolwiek eksplodowało na naszym globie – Car Bomba³ – wyzwoliło podczas eksplozji energię odpowiadającą 58,6 megaton trotylu (około $2,4 \cdot 10^{17}$ J, źródła ame-

rykańskie) / 50 megaton trotylu (około $2,1 \cdot 10^{17}$ J, źródła rosyjskie dostępne po 1992 roku).

Do tej pory we wszystkich akceleratorach wyprodukowano kilkadziesiąt nanogramów antymaterii.

Antycząstek nie można przechowywać w żadnym zwykłym naczyniu ze względu na zachodzącą anihilację. Naładowane antycząstki można uwięzić w pułapkach Penninga.⁴

W niemal każdym oddziaływaniu pomiędzy cząstkami subatomowymi uzyskuje się równe ilości antymaterii i materii. A mimo to materia dominuje nad antymaterią – szacuje się, że na jedną cząstkę antymaterii we Wszechświecie przypada około miliarda cząstek materii zwykłej. Fizycy próbują wyjaśnić ten problem asymetrii materii. W trakcie prowadzonych badań w akceleratorach zauważono, że niektóre cząstki materii rozpadają się inaczej, niż odpowiadające im antycząstki. Przykładami takich cząstek są m.in.:

1 W rzeczywistości przeciwny znak dotyczy nie tylko znaku ładunku elektrycznego cząstki, ale również znaku wartości specyficznych wielkości fizycznych. Jedną z takich wielkości (właściwości) jest dziwność. Dziwność fizyczną cząstki definiuje się jako różnicę liczby kwarków i antykwarków dziwnych tworzących daną cząstkę. Kwark dziwny (strange) występuje w cząstkach elementarnych wytwarzanych w akceleratorach i być może w materii jądrowej o wysokiej gęstości tworzącej się w wysokich temperaturach (materia w takim stanie występowała w początkowym okresie po Wielkim Wybuchu). Istnienie kwarka dziwnego postulowali w roku 1964 Murray Gell-Mann i George Zweig. Odkryto go w 1968 r. w *Stanford Linear Accelerator Center* w Palo Alto (obecnie: *SLAC National Accelerator Laboratory*). Dziwność kwarku dziwnego wynosi -1, antykwarku dziwnego 1, zaś protonu i elektronu 0.

2 Model standardowy to współczesna teoria oddziaływań cząstek elementarnych, które są podstawowymi składnikami materii. Opisuje się go poprzez cztery podstawowe oddziaływania: grawitacyjne, elektromagnetyczne, słabe i silne jądrowe. Obecnie znamy dwanaście tzw. fermionów obejmujących sześć kwarków i sześć leptonów (należy do nich elektron i neutrina), cztery bozony cechowania, które przenoszą oddziaływania (do nich należy foton) oraz bozon Higgsa, który ma nadawać masę cząstkom, z którymi oddziałuje.

3 Car Bombę detonowano 30 października 1961 r. na Nowej Ziemi – archipelagu na Oceanie Arktycznym, pomiędzy Morzem Barentsa i Morzem Kara). Car Bomba to bomba wodorowa o masie 26,5 tony należąca do arsenału ZSRR. Wyzwolona podczas eksplozji energia odpowiada mocy około $5,4 \cdot 10^{24}$ W – równej w przybliżeniu 1% mocy wydzielanej na powierzchni Słońca. Czas przemian jądrowych wynosił zaledwie 39 nanosekund. Little Boy (bomba uranowa zrzucona na Hiroszimę) miała moc 15 kiloton trotylu. Fat Man (bomba plutonowa zrzucona na Nagasaki miała moc 21 kiloton trotylu. Car Bomba miała moc około 3500 razy większą od bomby Little Boy.

4 Pułapka Penninga to urządzenie służące do przechowywania naładowanych cząstek. Urządzenie znajduje się w polu magnetycznym i elektrycznym, które utrzymują ładunki w małej przestrzeni i nie pozwalają anihilować. Pułapkę zbudował Hans G. Dehmelt i nazwał ją na cześć holenderskiego fizyka Fransa M. Penninga. Hans G. Dehmelt i Wolfgang Paul w 1989 roku otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki za skonstruowanie pułapek jonowych.

mezony B, D i K. Innym możliwym wyjaśnieniem tego zjawiska mogą być różne oscylacje (przemiany jednych w drugie) neutrin elektronowych i mionowych oraz odpowiednich antyneutrin lub obecność różnych typów bozonów Higgsa na wczesnym etapie istnienia Wszechświata. Rozwiązania zagadki naukowcy dopatrują także w przestrzeni kosmicznej – poszukując antymaterii pozostałej po Wielkim Wybuchu. Służy do tego *Alpha Magnetic Spectrometer* (AMS) – detektor cząstek pracujący na Międzynarodowej Stacji Kosmicznej. Pole magnetyczne wytwarzane w AMS zagina tor ruchu cząstek promieniowania kosmicznego, przez co oddziela materię od antymaterii. Detektory identyfikują cząstki przepływające przez urządzenie.

W niniejszej pracy uwagę poświęcę antycząstkom elektronu, protonu i neutronu oraz tworzonym przez nie innym połączeniom.

Historia odkrycia pozytonu (pozytronu, e^+)

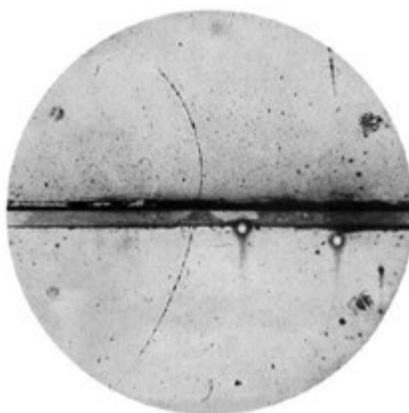
Historia ta jest bogata w nazwiska i wydarzenia. W roku 1928 brytyjski fizyk Paul Dirac przedstawił pracę, w której dopuszczał istnienie elektronu posiadającego energię o wartości dodatniej i elektronu posiadającego energię o wartości ujemnej. Nie przewidywała ona jednak wprost istnienia elektronu o ładunku dodatnim. W kolejnych latach Hermann Weyl (matematyk, fizyk i logik niemiecki) oraz Robert Oppenheimer (fizyk amerykański) poparli propozycję Diraca. Ten, ostatecznie w 1931 roku opublikował pracę, w której przewidział istnienie nieznaną jeszcze cząstki, którą nazwał „antyelektronem”, mającej taką samą masę jak elektron, przeciwny znak ładunku elektrycznego i która ulegałaby wzajemnemu unicestwieniu po zetknięciu z elektronem. Nazwa „pozyton” została zaproponowana przez redaktora czasopisma *Physical Review*, który otrzymał w 1932 roku pracę od odkrywcy tej antycząstki.

Dmitrij Skobieltyn – rosyjski (radziecki) fizyk pracujący w Leningradzie – badał promieniowanie kosmiczne z użyciem komory Wilsona (komory mgłowej)⁵ umieszczonej w polu magnetycznym i jako pierwszy miał zaobserwować pozytony, jednak nie zidentyfikował ich jako takich. Co prawda, wyniki swoich prac (łącznie ze zdjęciami) zaprezentował podczas konferencji naukowej na Uniwersytecie w Cambridge w lipcu 1928 roku, ale w późniejszym czasie miał stwierdzić, że były to „bzdury”. W roku 1929 chiński student Chung-Yao Chao, odbywający studia podyplomowe w *California Institute of Technology*, również zaobserwował cząstki zachowujące się jak elektrony, ale o ładunku dodatnim. Jednak obserwacje te nie stały się przedmiotem jego dalszych badań. Eksperymenty, w których powstawały pozytony, prowadzili także małżonkowie Joliot-Curie, jednak i oni nie zinterpretowali poprawnie uzyskanych wyników (posiadali zdjęcia komory Wilsona z torami dróg pozytonów, jednak uznali, że są to obrazy torów wędrówki protonów).

Posyton został odkryty 2 sierpnia 1932 roku przez amerykańskiego fizyka Carla D. Andersona w trakcie badań prowadzonych nad promieniowaniem kosmicznym. W komorze Wilsona umieszczonej w polu magnetycznym zauważył on ślady nieznanych dotąd cząstek elementarnych i prawidłowo zinterpretował je jako ślady cząstek o masie elektronu, ale posiadających przeciwny znak. Bezpośredni dowód istnienia pozytonu uzyskał podczas eksperymentów polegających na bombardowaniu różnych materiałów promieniowaniem gamma emitowanym przez izotop talu-208 (dawniej nazywany „torem C”). Za odkrycie pozytonu Carl D. Anderson został wyróżniony Nagrodą Nobla w dziedzinie fizyki w 1936 roku. Anderson stwierdził wiele lat później, że pozyton mógł zostać odkryty wcześniej, na podstawie wyników prac Chung-Yao Chao, gdyby były one kontynuowane oraz przyznał, że stanowiły one inspirację dla jego badań.



Paul Dirac – przewidział istnienie pozytonu
https://en.wikipedia.org/wiki/Paul_Dirac



Zdjęcie komory Wilsona z wyraźnym torem pozytonu (tor górny skracający w lewo). Zdjęcie z pracy: Carl D. Anderson, „The Positive Electron”, *Physical Review*, 1933, **43s** (6), 491–494. (<https://en.wikipedia.org/wiki/Positron>)

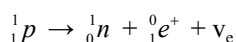


Carl D. Anderson – odkrywca pozytonu
https://en.wikipedia.org/wiki/Carl_David_Anderson

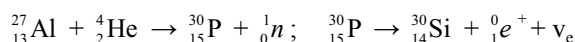
⁵ Komora mgłowa to urządzenie służące do rejestracji promieniowania jonizującego poprzez obserwację torów wędrówki (śladów) tworzonych przez cząstki promieniowania jonizującego. Urządzenie zwykle umieszcza się w polu magnetycznym w celu rozróżnienia torów cząstek naładowanych. Konstrukтором komory mgłowej był szkocki fizyk Charles Wilson.

Równolegle do Andersona (również w 1932 roku), odkrycia pozytonu dokonali Patrick Blackett i Giuseppe Occhialini, pracujący w *Cavendish Laboratory*. Jednak opóźnili publikację wyników swoich badań, aby uzyskać bardziej solidne dowody. W listopadzie 2008 roku przekazano informację, że w *Lawrence Livermore National Laboratory* wygenerowano duże ilości pozytonów, przez zastosowanie ultraintensywnych laserów i milimetrowej grubości tarcz wykonanych ze złota. W roku 2023, w ramach współpracy naukowców z Uniwersytetu w Oxfordzie i CERN, udało się wytworzyć pierwszą wiązkę plazmy elektronowo-pozytonowej zawierającej $1,5 \cdot 10^{13}$ par elektron-pozyton.

Pozytony powstają głównie w wyniku rozpadu promieniotwórczego beta (β^+) jąder atomowych. W jego trakcie proton (obecny w jądrze atomowym) ulega przemianie w neutron, pozyton i neutrino elektronowe:



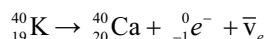
Jako ciekawostkę można dodać, że wyjaśnienie przebiegu procesu przemiany protonu w neutron i pozyton zostało zaproponowane przez małżonków Joliot-Curie, a proces otrzymania i rozpadu promieniotwórczego izotopu fosforu:



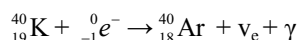
był podstawą odkrycia zjawiska sztucznej promieniotwórczości, za którą małżonkowie Joliot-Curie otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii w 1934 roku.

Inne procesy tworzenia pozytonów to: proces tworzenia (krecji par) materii z kwantów γ o odpowiednio wielkiej energii (np. aby powstała para elektron-pozyton, kwant gamma musi mieć energię większą od energii odpowiadającej $2mc^2$, gdzie m jest masą elektronu / pozytonu i wynosi $0,511 \text{ MeV}/c^2$) oraz rozpad mionów μ^+ i niektórych cięższych cząstek elementarnych.

Promieniowanie β^+ jest emitowane przez około 200 znanych izotopów. Najbardziej znanym przykładem naturalnego emitera pozytonów jest potas-40. Czas jego połowicznego rozpadu wynosi $1,248 \cdot 10^9$ lat. Izotop ten ulega trzem różnym typom rozpadu promieniotwórczego. Około 89,28% rozpadów prowadzi do powstania izotopu wapnia-40 oraz emisji elektronu i antyneutrino elektronowego (kolejna antycząstka):



Około 10,72% rozpadów prowadzi do izotopu argonu-40 na drodze wychwytu elektronu (wychwytu K), czemu towarzyszy emisja neutrino elektronowego i promieniowania gamma:



0,001% rozpadów, w wyniku których powstaje ${}^{40}\text{Ar}$, zachodzi z emisją pozytonu i neutrino elektronowego:



W ciele człowieka o masie 70 kg znajduje się około 140 g potasu. Izotop ${}^{40}\text{K}$ stanowi 0,0117% tej ilości, czyli około 16 mg. Około 0,001% jąder ${}^{40}\text{K}$ ulega rozpadowi β^+ , co daje

około 400 rozpadów na dobę, w których powstają pozytony! Zatem w ciele człowieka również istnieje antymateria!

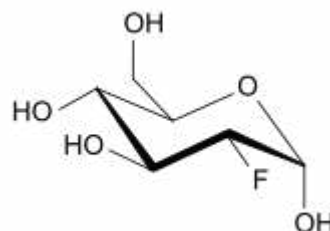
Pokarmem zawierającym potas jest banan (395 mg na 100 g banana). Do celów edukacyjnych stosuje się ciekawą jednostkę miary dawki równoważnej – 1 banan. Przyjmuje się, że dawka równoważna związana ze spożyciem jednego banana wynosi 10^{-7} siwerta, co stanowi 1% przeciętnego dziennego spożycia substancji radioaktywnych.

Ze wspomnianych około 200 izotopów, tylko niektóre znalazły zastosowanie praktyczne. Kryterium doboru stanowią: maksymalna energia emitowanego pozytonu oraz czas połowicznego rozpadu danego izotopu.

W badaniach materiałowych, dotyczących głównie znajdowania defektów struktury krystalicznej, pozytony uzyskuje się najczęściej z izotopu ${}^{22}\text{Na}$ ($t_{1/2} = 2,602$ lat). Pozytony stosuje się także w medycynie do obrazowania ciała w pozytonowej tomografii emisyjnej (PET, skrót pochodzi od angielskiej nazwy: *positron emission tomography*). W technice tej rejestruje się promieniowanie emitowane przez podlegające we wnętrzu ciała anihilacji pozytony. W tabeli podano wykorzystywane izotopy (czcionką pogrubioną – najczęściej stosowane):

izotop	${}^{11}\text{C}$	${}^{13}\text{N}$	${}^{15}\text{O}$	${}^{18}\text{F}$	${}^{52}\text{Mn}$	${}^{55}\text{Co}$	${}^{64}\text{Cu}$	${}^{68}\text{Ga}$	${}^{82}\text{Rb}$	${}^{89}\text{Zr}$
$t_{1/2}$	20 min	10 min	2 min	110 min	5,6 doby	17,5 godz	12,7 godz	67,81 min	1,3 min	78,4 godz

Izotopy te wprowadza się do organizmu najczęściej w postaci znakowanych związków organicznych, np. fluodeoksyglukozy (FDG), zawierającej atom izotopu ${}^{18}\text{F}$ zamiast grupy hydroksylowej przy atomie węgla C-2:



(<https://pl.wikipedia.org/wiki/Fluodeoksyglukoza>)

W obrazowaniu techniką PET wykorzystuje się fakt, że zmianom chorobowym towarzyszą zmiany metabolizmu niektórych związków chemicznych, np. cukrów, będących źródłem energii. Komórki nowotworowe cechuje wzmożony metabolizm, więc radiofarmaceutyk jest w nich gromadzony. Powstające pozytony, po przebyciu najwyżej kilku milimetrów, zderzają się z elektronami obecnymi w tkankach ciała i ulegają anihilacji. Powstające kwanty gamma są rejestrowane a uzyskane dane przetwarzane na obrazy rozmieszczenia radiofarmaceutyku w organizmie (obrazy te są przekrojami ciała).

PET, stosowany w badaniach mózgu, serca, stanów zapalnych i nowotworów (prawdopodobieństwo rozpoznania nowotworów sięga aż 90%!), umożliwia wczesną diagnozę płasawicy Huntingтона, pozwala lepiej poznać przyczyny i przebieg różnych postaci padaczki, schizofrenii oraz chorób Alzheimera i Parkinsona. PET pozwala także

kontrolować efektywność stosowanej chemio- lub radio-terapii w trakcie leczenia chorób nowotworowych. Ciekawostką jest, że jednym z naukowców biorących udział w budowie pierwszego tomografu pozytonowego, wykorzystującego do obrazowania wnętrza ciała pacjenta czasy przelotów kwantów anihilacyjnych, był profesor Marek Moszyński z Instytutu Problemów Jądrowych w Świerku.

Swobodny pozyton jest cząstką trwałą. Może on tworzyć z elektronem atom egzotyczny⁶ – **pozytonium** (Ps). Chorwacki fizyk Stjepan Mohorovićić przewidział istnienie pozytonium w 1934 roku i nazwał je „elektrum”. Martin Deutsch pracujący w *Massachusetts Institute of Technology* odkrył je w 1951 roku i nazwał pozytonium. W 2024 roku podczas eksperymentów w CERN ochłodzono pozytonium światłem laserowym do temperatury -100°C (173K), dzięki czemu stało się ono dostępne do wykorzystania w innych eksperymentach. Atom taki jest nietrwały i istnieje w postaci dwóch odmian: *para*-pozytonium (spiny elektronu i pozytonu są przeciwne) i *orto*-pozytonium (spiny elektronu i pozytonu są zgodne). Odległość między elektronem i pozytonem jest rzędu 10^{-10} m (jak w atomie normalnego wodoru). Średnie czasy ich życia wynoszą odpowiednio 0,125 nanosekundy i 142 nanosekundy. W 1934 roku małżonkowie Irène i Frédéric Joliot-Curie wykonali zdjęcie komory Wilsona (i dokonali jego poprawnej interpretacji), na którym uwiecznili zjawisko tworzenia się pozytonium.

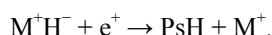
Po spotkaniu elektronu z pozytonem najczęściej dochodzi do anihilacji z wytworzeniem dwóch fotonów (kwantów gamma), poruszających się dokładnie w przeciwnych kierunkach a energia każdego z nich wynosi 511 keV (kiloelektronowoltów). Czy ta ilość energii jest duża? Tak, a właściwie to – ogromna, ponieważ zwiększenie energii o 1 eV oznacza wzrost temperatury o 11 600 stopni Celsjusza/Kelwinów. Prawdopodobieństwo przebiegu anihilacji dwufotonowej wynosi aż 99,8%. Możliwe są również inne sposoby (kanały) anihilacji, jednak są one znacznie mniej prawdopodobne, np. anihilacja trójfotonowa. Ustalono, że:

- ok. 60% pozytonów ulega bezpośredniej anihilacji dwufotonowej bez tworzenia pozytonium,
- ok. 10% pozytonów tworzy *para*-pozytonium ulegające następnie anihilacji dwufotonowej,
- ok. 30% pozytonów tworzy *orto*-pozytonium i następnie anihiluje „wyłapując” inny pobliski elektron o przeciwnym spinie. Zwykle powoduje to powstanie dwóch kwantów gamma,
- tylko ok. 0,5% pozytonów tworzy *orto*-pozytonium, które anihiluje zwykle trójfotonowo.

W 1998 roku przewidziano możliwość tworzenia wiązań przez pozytonium. Znane są cząsteczki wodoru, deuteru i cyjanku pozytonium oraz połączenia z fluorowcami i litem! Substancje te są przykładami cząsteczek egzotycznych.⁷ Istnienie wodoru pozytonium (PsH lub $[\text{H}; e^+]$) przewidział w 1951 A. Ore. Obecność wodoru i deuteru

zaobserwowali w 1992 roku R. Pareja i R. Gonzalez oraz M.A. Monge (pracujący w *Universidad Carlos III* w Madrycie) w pułapce z kryształów tlenku magnezu nasyconego wodorem. Pułapkę przygotował Yok Chen z *Oak Ridge National Laboratory*. Pozytonium było spalwiane termicznie i reagowało z jonami H^- / D^- obecnymi w kryształach.

Woderek został otrzymany w 1992 roku przez D. M. Schradera, F. M. Jacobsona, N. P. Frandsena i U. Mikkelsen pracujących w *Aarhus University* w Danii podczas bombardowania metanu pozytonami. Cząsteczka wodoru pozytonium jest zbudowana z jednego protonu, dwóch elektronów i jednego pozytonu. Elektrony przebywają bliżej protonu. Energia wiązania wynosi $1,1 \pm 0,2$ eV, a czas życia 0,65 nanosekundy. Czas życia deuteru jest identyczny jak czas życia wodoru. Długość wiązania wynosi 194 pm i jest większa niż odległość atomów wodoru w H_2 (wynosząca 74 pm). Woderek można otrzymać również stosując wodoroki litu, sodu i potasu w reakcji:



Uzyskano także antywoderek pozytonium w reakcji: $\bar{\text{H}}^+ + \text{Ps} \rightarrow \text{Ps}\bar{\text{H}} + e^+$. Substancja ta nie powstaje w reakcji: $\bar{\text{H}} + \text{Ps} \rightarrow \bar{\text{H}}^+ + e^-$, ponieważ pozostająca w układzie energia działa destabilizująco na antywoderek.

Innym związkiem zawierającym pozytonium jest **dipozytonium** (Ps_2). Istnienie dipozytonium przewidział w 1946 roku John Archibald Wheeler. Jest to cząsteczka zbudowana z dwóch atomów pozytonium. Po raz pierwszy cząsteczkę tę zaobserwowali w 2007 roku David Cassidy i Allen Mills z *University of California* w Riverside. Podczas doświadczenia strzelali oni wiązką pozytonów w film krzemionki, na którym zachodziły reakcje tworzenia pozytonium i dipozytonium. Cząsteczka może być całkowicie albo częściowo kowalencyjna albo jonowa.

Antyproton (oznaczany symbolem $\bar{p}$) jest kolejną antycząstką. Odkryli go w 1955 roku, pracujący w *University of California* w Berkeley, Owen Chamberlain, Emilio Segrè, Thomas Ypsilantis, Edward Loftgren i Clyde Wiegand. Antyprotony powstawały podczas bombardowania atomów miedzi silnie rozprędzonymi protonami. W roku 1933 wspomniany już wcześniej brytyjski fizyk Paul Dirac zaproponował w swoim wykładzie noblowskim istnienie antyprotonu. Antyproton jest zbudowany z dwóch antykwarków górnych i jednego antykwarka dolnego. W 1959 roku Owen Chamberlain i Emilio Segrè otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki za odkrycie antyprotonu.

Otrzymanie antyprotonu wymaga energii, której wielkość odpowiada temperaturze rzędu 10^{13} K. Obecnie antyprotony uzyskuje się w akceleratorze Proton Synchrotron pracującym w CERN, w którym rozpędza się protony (nadając im energię 26 GeV) i zderza z irdowym prętem. Antyprotony występują również naturalnie we Wszechświecie. Są obecne w promieniowaniu kosmicznym i pasach Van Allena.

⁶ Atom egzotyczny jest atomem, w którym jedna lub więcej cząstek zostały zastąpione przez inne cząstki o tym samym ładunku. W atomach takich może być zastępowany zarówno elektron jak i jądro. W pozytonium proton został zastąpiony przez pozyton.

⁷ Cząsteczka egzotyczna to cząsteczka zawierająca jeden lub więcej atomów egzotycznych.

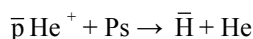
Bruce Cork i Glen Lambertson – odkrywcy antyneutronu
https://en.wikipedia.org/wiki/Bruce_Cork



Antyprotony znajdują być może zastosowanie w leczeniu niektórych chorób nowotworowych, podobnie do obecnie stosowanej terapii protonowej. Eksperymenty z użyciem antyprotonów wykazały, że 1010 antyprotonów może efektywnie zniszczyć nowotwór o objętości 1 cm^3 , co oznacza czterokrotnie wyższą efektywność w stosunku do stosowanych obecnie technik. Większa efektywność oznacza użycie mniejszej liczby cząstek i zmniejszenie ryzyka uszkodzenia zdrowych komórek. Przeszkodą w rozpowszechnieniu stosowania antyprotonów jest wysoki koszt ich wytwarzania.

Antyproton jest prawdopodobnie cząstką trwałą. Masa antyprotonu wynosi $938,272 \text{ MeV}/c^2$. W określonych warunkach przed anihilacją proton i antyproton mogą utworzyć egzotyczny atom – **protonium** (Pn). Protonium jest protonowanym wodorem. Średni czas życia protonium wynosi około 1 mikrosekundy (obliczenia prowadzą do wartości w granicach od 0,1 do 10 mikrosekund), a energia wiązania cząstek wynosi $-0,75 \text{ keV}$. W przeciwieństwie do atomu wodoru, gdzie za przyciąganie cząstek odpowiadają siły przyciągania Coulomba, w protonium – są to oddziaływania silne. Protonium uzyskuje się przez zderzenie protonu i antyprotonu lub umieszczenie obu rodzajów cząstek w pułapce magnetycznej.

Antyprotonowany hel jest atomem zbudowanym z antyprotonu, elektronu i helionu (jądra helu-3 lub helu-4). Odkrył go zespół M. Iwasaki z laboratorium KEK w Japonii w 1991 roku wprowadzając antyprotony do ciekłego helu (później stwierdzono reakcja zachodzi w każdej fazie helu). Hel antyprotonowany można wykorzystać do wytworzenia antywodoru w reakcji:



Zimny jon antyprotonowanego helu o ładunku $1+$ mający czas życia wynoszący około 100 nanosekund otrzymano w 2005 roku.

W 1956 roku, w Lawrence Berkeley National Laboratory Bruce Cork, Glen R. Lambertson, Oreste Piccioni i William A. Wenzel odkryli **antyneutron** (symbol $\bar{n}$). Antyneutron jest zbudowany z dwóch antykwarków dolnych i jednego antykwarku górnego. Antyneutrony nie mają ładunku elektrycznego, więc nie obserwowano ich bezpośrednio – zamiast tego badano proces ich anihilacji. Masa antyprotonu wynosi $939,565 \text{ MeV}/c^2$. Średni czas życia antyneutronu wynosi 920 s. Wolny antyneutron powinien ulegać przemianom na antyproton, pozyton i neutrino, w procesie analogicznym do rozpadu beta wolnych neutronów.

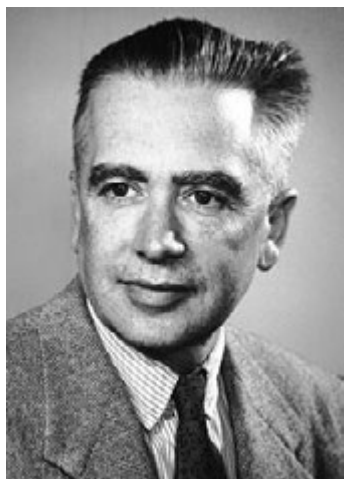
Omówione antycząstki elementarne budują antyatomy. Do tej pory naukowcom udało otrzymać się atomy antywodoru (antyprotu).

Antywodór (symbol $\bar{\text{H}}$) jest atomem zbudowanym z antyprotonu i pozytonu. Dziewięć gorących atomów antywodoru zarejestrowanych zostało po raz pierwszy w roku 1995 w CERN przez zespół niemieckich i włoskich naukowców, kierowany przez Waltera Oelerta. Fizycy bombardowali atomy gazowego ksenonu antyprotonami powstałymi w akceleratorze. Atomy antywodoru miały temperaturę około 2400 K. W roku 1998 w Fermilab w podobnym eksperymencie otrzymano 58 antyatomów.

W 2002 roku międzynarodowa grupa naukowców pracujących w CERN uzyskała 50 000 zimnych (niskoenergetycznych) atomów antywodoru. Mieszano chmury pozytonów i antyprotonów i w ten sposób „produkowano” atomy antywodoru z wydajnością 100 atomów na sekundę. W listopadzie 2010 r. po raz pierwszy udało się schwytać trzydzieści osiem atomów antywodoru, wytworzonych w wyniku oddziaływania 10 mln antyprotonów i 700 mln pozytonów, w pułapce atomowej przez około $1/6$ sekundy. Było to pierwsze uwięzienie neutralnej antymaterii i stało się możliwe po ochłodzeniu antyatomów do temperatury poniżej 0,5 K. Obecność atomów antywodoru potwierdzono przez badania procesu anihilacji po uwolnieniu z pułapki. W 2011 roku w CERN utrzymano w pułapce chmurę 309 atomów antywodoru (po 3 jednocześnie) przez 1000 sekund (16,67 minuty). W 2018 roku zbudowano nowe impulsowe źródło atomów antywodoru z czasem produkcji wynoszącym 250 nanosekund! Impulsowa produkcja umożliwia kontrolę temperatury antywodoru, formowanie jego wiązki i precyzyjny pomiar zachowania grawitacyjnego.

Atomy antywodoru mają właściwości zwykłego wodoru, tj. taką samą masę, moment magnetyczny i częstotliwości przejść między stanami atomowymi ($1s \rightarrow 2s$). Wzbudzone atomy antywodoru emitują światło tej samej barwy, co atomy zwykłego wodoru. Oddziaływanie grawitacyjne atomów antywodoru jest takie samo jak dla atomów zwykłego wodoru. Oczekuje się, że antywodór będzie gazem w warunkach normalnych i będzie łączyć się np. z antytleńmem, tworząc antywodę.

Antydeuteron jest odpowiednikiem jądra deuteru – deuteronu, zbudowanym z antyprotonu i antyneutronu. Po raz pierwszy został wytworzony w roku 1965 w akceleratorze Proton Synchrotron w CERN przez zespół, którym kierował



Emilio Segrè
– odkrywcy antyprotonu

(https://en.wikipedia.org/wiki/Emilio_Segr%C3%A8;
https://en.wikipedia.org/wiki/Owen_Chamberlain



Owen Chamberlain

Antonino Zichichi. Mniej więcej w tym samym czasie antydeuteron otrzymał zespół kierowany przez Leona M. Ledermana w *Brookhaven National Laboratory*. Do tej pory nie otrzymano atomu antydeuteru (**antydeuterium**, symbol $\bar{D}$) zbudowanego z antyprotonu, antyneutronu i pozytonu.

Antytryton jest odpowiednikiem jądra trytu – trytonu, zbudowanym z antyprotonu i dwóch antyneutronów. W roku 1974 zespół kierowany przez Jurija Prokoszkina otrzymał po raz pierwszy antytryton w Instytucie Fizyki Wysokich Energii w Protwino pod Moskwą. Atomu antytrytu (antytrrium, symbol $\bar{T}$) nie otrzymano do tej pory.

Naukowcy pracujący w Relatywistycznym Zderzaczu Ciężkich Jonów (RHIC) w Brookhaven National Laboratory w 2010 roku wykryli **jądra antyhipertrytonu** ($\bar{\Lambda}^+ \bar{H}$), składającego się z antyprotonu, antyneutronu oraz hiperonu antylambda. Było to pierwsze jądro antymaterii zawierające hiperon. W sierpniu 2024 zespół fizyków z RHIC otrzymał jądra antymaterii, które są najcięższymi, jakie do tej pory odkryto – **jądra antyhiperwodoru-4** ($\bar{\Lambda}^+ \bar{H}$). Składają się one z czterech cząstek antymaterii – antyprotonu, dwóch antyneutronów i jednego antyhiperonu.

Antyhelion jest odpowiednikiem jądra helu.

W roku 1970 zespół kierowany przez Jurija Prokoszkina otrzymał po raz pierwszy pięć **jąder antyhelu-3** w Instytucie Fizyki Wysokich Energii w Protwino pod Moskwą. W roku 2021 AMS na Międzynarodowej Stacji Kosmicznej zarejestrował osiem wydarzeń, które wskazują na obecność jąder antyhelu-3. Jądra te są zbudowane z dwóch antyprotonów i jednego antyneutronu.

W roku 2011 w *Brookhaven National Laboratory* otrzymano osiemnaście **jąder anty-alfa**, czyli **jąder antyhelu-4**, zbudowane z dwóch antyprotonów i dwóch antyneutronów. Jak do tej pory jądra antyhelu-4 są najcięższymi otrzymanymi jądrami pierwiastka.

8 Hiperjądra – jądra atomowe zawierające w swoim składzie hiperon lambda, składający się z kwarków u, d i s (górnego, dolnego i dziwnego). Najlżejszym hiperjądrem jest hiperwodor-3 (hipertryt), składający się z protonu, neutronu i hiperonu lambda. Hipertryt rozpada się emitując mezon pi, a średni czas życia jest porównywalny do średniego czasu życia swobodnego hiperonu (około 0,26 ns). Istnieją także hiperjądra podwójne (zawierające dwa hiperony lambda): podwójny hiperhel-6, podwójny hiperberyl-10, podwójny hiperbor-13. Odkrycie hiperjąder (1952) i hiperjąder podwójnych (1962) jest dziełem polskich naukowców z Instytutu Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego - profesorów Mariana Danysza i Jerzego Pniewskiego.

Uzyskanie jąder antylitu będzie znacznie trudniejsze niż było to w przypadku jąder antyhelu-4. Obliczenia wskazują, że tworzenie antyjadra litu w procesie wykorzystującym kolizję jąder będzie zachodzić z wydajnością 1 zderzenia prowadzącego do powstania jądra antylitu na 10^6 zderzeń prowadzących do powstania jąder helu-4.

Mniej więcej od 100 lat mozolnie budujemy i poznajemy świat antymaterii. Zakładając optymistycznie stałą „szybkość” tego procesu i przyjmując, że jądro atomu oznacza pierwiastek, układ okresowy antypierwiastków w formie współcześnie nam znanej powinien powstać za prawie 3000 lat! A więc do dzieła ...

dr Romuald Hassa

IV Liceum Ogólnokształcące z Oddziałami Dwujęzycznymi im. S. Staszica
w Sosnowcu

Literatura:

1. S. J. Ling, J. Sanny, W. Moebis, Fizyka dla szkół wyższych tom 3, Katalyst Education, OpenStax Polska, 13 wersja PDF, 2018, rozdział 11 (w szczególności s. 485-487); <https://openstax.org/details/books/fizyka-dla-szkol-wyzszych-tom-3-polska>
2. Janusz A. Zakrzewski, Odkrycie hiperjąder; (<https://www.fuw.edu.pl/~ajduk/hiperodr.html>)
Dostęp do stron internetowych 15.07. – 10.08.2024
3. <https://home.web.cern.ch/science/physics/antimatter>
<https://home.web.cern.ch/science/physics/matter-antimatter-asymmetry-problem>
<https://home.web.cern.ch/science/physics/antimatter/storing-antihydrogen>
<https://home.web.cern.ch/science/accelerators/antiproton-decelerator>
<https://home.web.cern.ch/science/experiments/aegis>
<https://home.web.cern.ch/science/experiments/alpha>
<https://home.web.cern.ch/science/experiments/asacusa>
<https://home.web.cern.ch/science/experiments/base>
<https://home.web.cern.ch/science/experiments/gbar>
4. <https://www.britannica.com/science/antimatter>
<https://www.britannica.com/science/antiparticle>
<https://www.britannica.com/science/positron>
<https://www.britannica.com/science/antiproton>
<https://www.britannica.com/science/antineutron>
4. (strony Wikipedii i literatura tam cytowana)
<https://en.wikipedia.org/wiki/Antimatter>
<https://ru.wikipedia.org/wiki/Антивещество>
<https://en.wikipedia.org/wiki/Positron>
<https://en.wikipedia.org/wiki/Positronium>
https://en.wikipedia.org/wiki/Positronium_hydride
<https://en.wikipedia.org/wiki/Di-positronium>
<https://en.wikipedia.org/wiki/Antiproton>
https://en.wikipedia.org/wiki/Antiprotonic_helium
<https://en.wikipedia.org/wiki/Protonium>
<https://en.wikipedia.org/wiki/Antineutron>
<https://en.wikipedia.org/wiki/Antihydrogen>
<https://en.wikipedia.org/wiki/Deuterium#Antideutrium>
<https://en.wikipedia.org/wiki/Antimatter#Antihelium>
<https://pl.wikipedia.org/wiki/Potas>
https://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_emission_tomography
<https://en.wikipedia.org/wiki/Potassium-40>
5. <https://phys.org/news/2011-04-antihelium-physicists-nab-heaviest-antimatter.html>
<https://newscenter.lbl.gov/2011/04/24/antihelium/>
<https://www.newscientist.com/article/dn20274-physicists-create-heaviest-form-of-antimatter-ever-seen/>
<https://młodytechnik.pl/technika/29905-sila-powszechnego-odpychania>
<https://www.kwantowo.pl/2023/10/21/antymateria-wokol-nas/>
<https://labfiz.uwb.edu.pl/ptf/Public/SCIENCE/antiMatter.html>
<https://zenodo.org/records/1232518>
<https://dzienniknaukowy.pl/fizycy-odkryli-najcięższe-jak-dotąd-jądro-antymaterii-a-mało-antymaterii>
<https://naukawpolsce.pl/aktualnosci/news%2C361386%2Cantymateria-jaka-jest-nie-wie-nikt.html>
<https://www.wyjasnie.pl/index.php/2021/01/29/antymateria-po-drugiej-stronie-lustra/>
<https://kopalniawiedzy.pl/hel-hydrydowy-hel-antiproton-elektron-nadciężkość,34900>
<https://www.ptf.net.pl/sites/default/files/PF/PF-2006-5.pdf>
<https://dzienniknaukowy.pl/fizycy-odkryli-najcięższe-jak-dotąd-jądro-antymaterii;>
<https://www.nature.com/articles/s41586-024-07823-0>

Chemiczna gąsienica, czyli o ciekawej naturze cyklozwiązków

Joanna Kurek

Organizmy żywe w otaczającej nas przyrodzie zdolne są do biosyntetyzowania związków organicznych o zaskakującej budowie cząsteczek. Przykładem jednego z nich jest kwas gambierowy A, którego cząsteczka budową przedstawioną na Rysunku 1 przypomina kształt gąsienicy. Ten ciekawy strukturalnie związek o złożonym układzie cyklicznych połączeń został wyizolowany z morskich jednokomórkowych eukariotów *Gambierdiscus toxicus* i uchodzi za najsilniejszy środek antygrzybiczy.

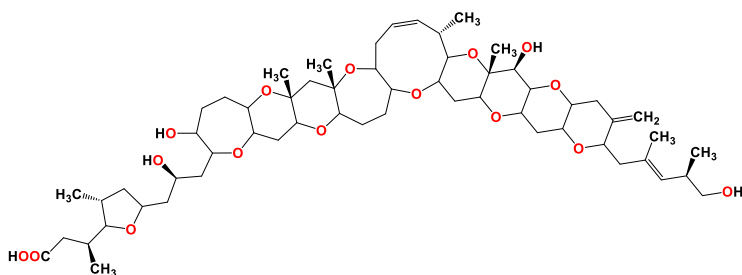
Przyglądając się strukturze kwasu gambierowego A, trudno jest nie zachwycić się biosyntetycznymi możliwościami przyrody, bo otrzymanie takiego związku czy też podobnych mu strukturalnie substancji w warunkach laboratoryjnych napotkałoby wiele trudności, ze względu na konieczność zastosowania skomplikowanej aparatury czy

zapewnienia szczególnych warunków reakcji, takich jak odpowiednio dobrane katalizatory, właściwa temperatura czy odpowiedni rozpuszczalnik, dla zapewnienia maksymalnie wysokiej wydajności produktu. Cyklozwiązki, czyli związki organiczne zawierające w swojej strukturze co najmniej jeden układ cykliczny, są jednak dość szeroko rozpowszechnione w przyrodzie, a zatem natura świetnie sobie radzi z ich syntetyzowaniem w organizmach roślinnych i zwierzęcych.

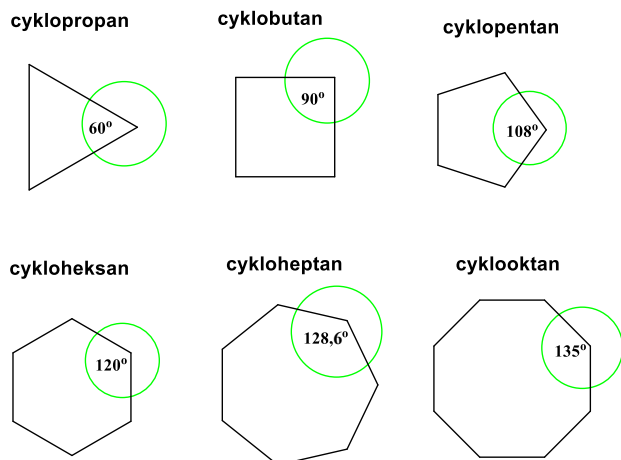
Dlaczego cyklozwiązki są tak szczególne? Zwłaszcza – cyklopropan, cyklobutan oraz ich różnorodne pochodne, czy bardziej rozbudowane struktury oparte na ich szkieletcie.

Cyklopropan i cyklobutan – budowa i ich pochodne

Chemiczy pod koniec XIX wieku wiedzieli już, że istnieją związki o budowie cyklicznej, zawierającej 5 czy 6 atomów węgla w pierścieniu. Nie wiadomo jednak, czy istnieją układy o mniejszej i większej liczbie atomów węgla i jakie są granice ich rozbudowy. Próby syntetycznego otrzymania układu cyklopropanu czy cyklobutanu nie zakończyły się wtedy powodzeniem. W 1885 roku Adolf von Bayer zaproponował pewną teorię, która miała tłumaczyć te trudności. Uważał, że skoro wiązania z atomem węgla w tego typu związkach mają ułożenie tetraedyczne, co oznacza kąty między wiązaniami około 109° , to cykliczne układy pięcio- i sześcioczłonowe mają optymalną budowę, natomiast układy o mniejszej liczbie atomów węgla będą miały zbyt 'naprężone' pierścienie, aby mogły istnieć.



Rysunek 1. Budowa cząsteczki kwasu gambierowego A.



Rysunek 2. Kąty wewnętrzne w cząsteczkach poszczególnych cykloalkanów C_3 - C_8 przy założeniu płaskiego ułożenia atomów węgla w przestrzeni.

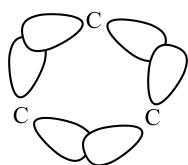
Wzór sumaryczny cykloalkanu to C_nH_{2n} . Jeśli więc walencyjnym orbitalom atomów węgla przypisze się hybrydyzację sp^3 i orbitale zhybrydowane powinny być ułożone względem siebie na sposób tetraedyczny, to takie ułożenie w płaskich cząsteczkach cyklopropanu i cyklobutanu nie jest możliwe. Dla cyclopentanu kąt jest bliski tetraedycznemu, a dla kolejnych cykloalkanów, gdyby teoretycznie założyć płaską strukturę ich cząsteczek, kąt ten byłby nawet większy niż 109° , a więc także nieoptymalny, np. w cycloheptanie C wynosiłby ok. 128° , natomiast w cyclooktanie - aż 135° (Rys. 2).

W każdej z powyższych struktur powstałyby więc „kątowne naprężenia” w przestrzennym układzie wiązań, które mogłyby zostać zmniejszone przez odchylenia od ich płaskiego ułożenia. Jednak w cząsteczce cyklopropanu nie jest to możliwe i układ wiązań C-C ma kształt płaskiego trójkąta, co zostało potwierdzone za pomocą niskotemperaturowych badań rentgenograficznych (Rys. 3).

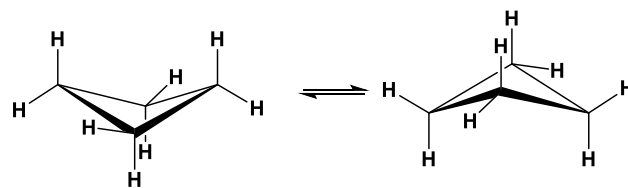
Pierścień węglowy cząsteczki cyklobutanu nie jest już idealnie płaski, możliwe są ponadto szybkie, wzajemne przemiany jego konformerów, co prowadzi do uśrednionej budowy, w której kąty między wiązaniami C-C są jednak nadal odległe od tetraedycznych i wynoszą 88° (Rys. 4).

Mimo kąta bliskiego tetraedycznemu struktura cyklicznego fragmentu cząsteczki cyclopentanu nie jest jednak płaska, ze względu na konieczność zminimalizowania odpychania między elektronami wiązań. Ilustruje to Rys. 5.

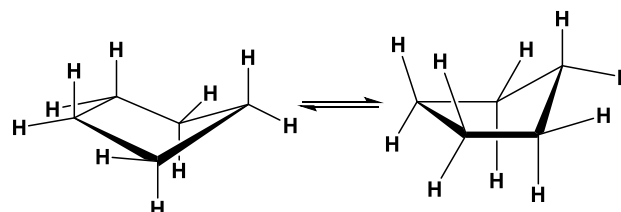
W pierścieniach cycloheksanu i cykloalkanów o większej liczbie atomów węgla poszczególne grupy metylenowe CH_2 mogą układać się w przestrzeni tak, aby zachowywać kąty wiązań $109,5^\circ$, charakterystyczne dla atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 i jednocześnie tak, by atomy wo-



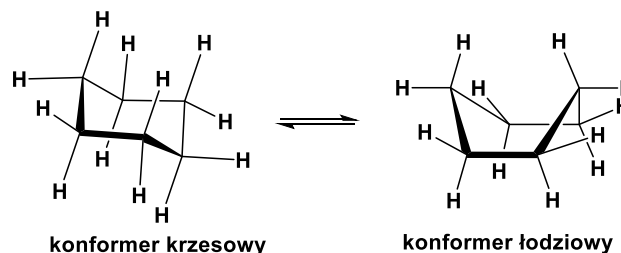
Rysunek 3. Ułożenie zhybrydowanych (sp^3) orbitali walencyjnych atomów węgla wiązań w cyklopropanie. Niepokazane na rysunku pozostałe zhybrydowane orbitale tworzą wiązania C-H w cząsteczce $(CH_2)_3$.



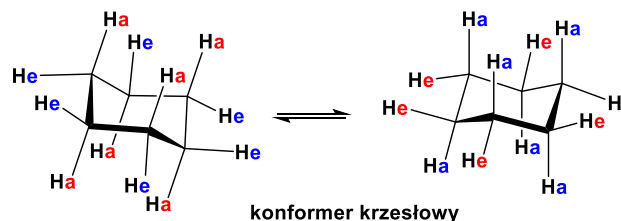
Rysunek 4. Konformacje cząsteczki cyklobutanu.



Rysunek 5. Konformacje cząsteczki cyclopentanu



Rysunek 6. Dwa główne konformery cycloheksanu.



Rysunek 7. Przedstawienie atomów wodoru w pozycjach: aksjalnej i ekwatorialnej w cząsteczce cycloheksanu

doru pozostały maksymalnie od siebie oddalone. W szczególności cycloheksan może występować w dwóch głównych wzajemnie przekształcających się konformacjach: „łodziowej” i „krzesłowej” (Rys. 6), choć występują też konformacje pośrednie (forma skręcona).

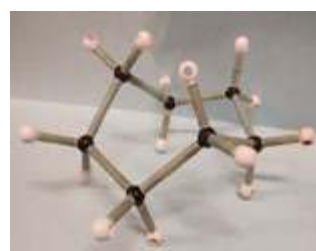
W konformacji krzesłowej cycloheksanu jego 12 pozacyklicznych wiązań dzieli się na dwie klasy: sześć, leżących równolegle do głównej osi symetrii, określanych jest jako „aksjalne” (a), natomiast pozostałych sześć, rozciągających się promieniowo na zewnątrz pod kątem $\pm 109,5^\circ$ do osi, określanych jest jako „ekwatorialne” (e) (Rys. 7).

Cycloheksany o konformacji krzesłowej są ruchliwe konformacyjnie, w wyniku czego następuje zamiana położeń aksjalnych w położenia ekwatorialne.

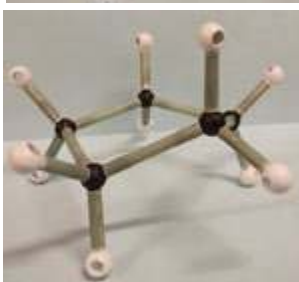
Dla lepszego uwidocznienia struktur cząsteczek cykloalkanów, na Rys. 8 pokazane są ich przestrzenne modele, a Rys. 9 zestawia odpowiadające im obrazy wygenerowane w programie MolInspiration.



Cyklobutan



Cykloheptan

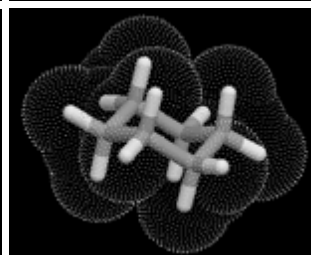
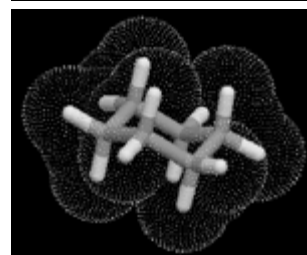
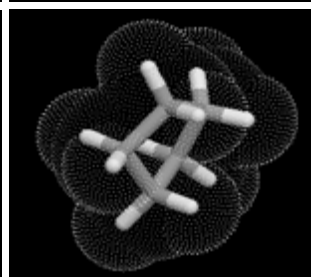
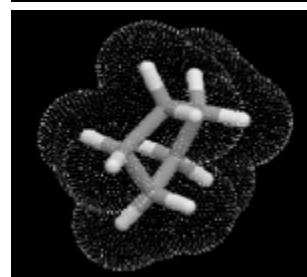
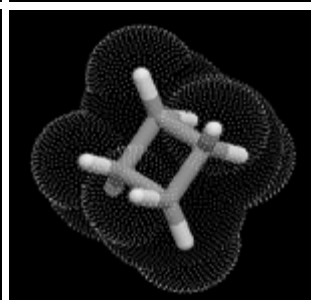
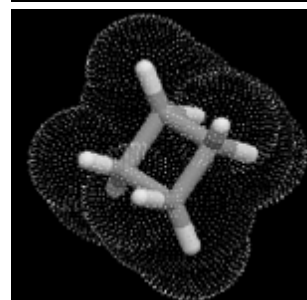
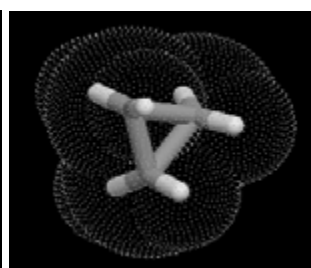
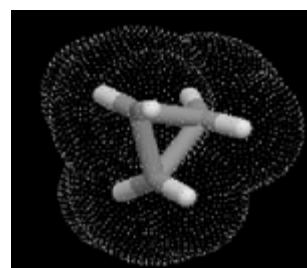


Cyklopentan



Cykloheksan

Rysunek 8. Modele przestrzenne poszczególnych cząsteczek cykloalkanów.



Rysunek 9. Budowy przestrzenne cząsteczek cykloalkanów: cyklopropanu, cyklobutanu, cyklopentanu i cykloheksanu, wygenerowane w programie MolInspiration.

Właściwości fizyczne cykloalkanów

Podobne jak w przypadku alkanów, także w przypadku cykloalkanów właściwości fizyczne, takie jak stan skupienia zmieniają się od gazowego do ciekłego, a potem stalego ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce (Tabela 1). Temperatury wrzenia cykloalkanów też wzrastają wraz ze wzrostem ilości atomów węgla w cząsteczkach, czyli masy atomowej.

Cykloalkan	Stan skupienia	Cechy fizyczne	d [g/cm ³]	Temp. wrzenia [°C]	Temp. topnienia [°C]
Cyklopropan	gaz	bezbardwy o słodkim zapachu	0,67 (ciecz)	-32,9	-128
Cyklobutan	gaz	bezbardwy	0,72	12,5	-91
Cyklopentan	ciecz	bezbardwa zapach benzynowy	0,75	49,2	-93
Cykloheksan	ciecz	bezbardwa zapach benzynowy	0,78	81	6,5
Cykloheptan	ciecz	bezbardwa oleista	0,81	118,4	-12
Cyklooktan	ciecz	bezbardwa	0,83	149	15

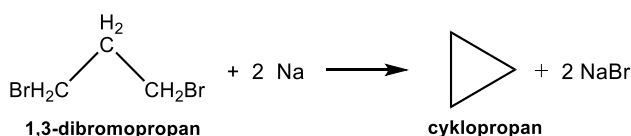
Cyklopropan może być magazynowany jako ciecz pod ciśnieniem 4-6 atm. Cyklobutan pod odpowiednim ciśnieniem i w temperaturze 55°F (12,8°C) jest cieczą, niemieszającą się z wodą, a dobrze rozpuszczalną w acetonie, eterze i etanolu. Cyklopentan, podobnie jak cyklopropan i cyklobutan, jest dobrze rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych.

Otrzymywanie i reaktywność cykloalkanów

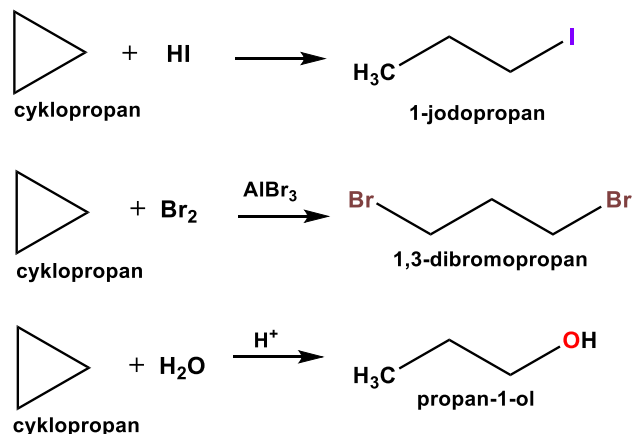
Cyklopropan udało się zsyntetyzować w reakcji 1,3-dibromopropanu z metalicznym sodem, co pokazano na poniższym Schemacie 1.

Reakcje cykloalkanów z odpowiednimi odczynnikami powodują otwarcie cyklicznego układu. Cykloalkany reagują z HI, tworząc odpowiednie łańcuchowe jodopochodne, oraz z Br₂/AlBr₃ dając terminalne dibromopochodne, także z wodą w środowisku kwasowym, tworząc alkohole, co zostało zaprezentowane na przykładzie cyklopropanu (Schemat 2).

Możliwe są także inne sposoby syntezy cykloalkanów, jak również schematy ich reakcji z różnymi odczynnikami, prowadzącymi do otrzymania różnorodnych pochodnych tych związków. W układach biologicznych rolę odgrywają



Schemat 1. Reakcja otrzymywania cyklopropanu.



Schemat 2. Reakcje cyklopropanu.

specyficzne enzymy i tak np. do biosyntetyzowania cyklopropanu zaangażowane są cyklopropanazy.

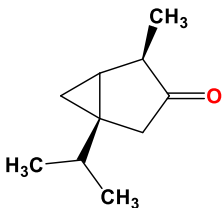
Zastosowania cykloalkanów

Choć cyklopropan jest małą cząsteczką o szczególnej budowie, powodującej pewną jego niestabilność, można byłoby oczekiwać, że z tego powodu nie może on mieć praktycznych zastosowań, ale nie bardziej mylnego. Cyklopropan jest wykorzystywany w wielu dziedzinach, jak choćby w medycynie, syntezach chemicznych, chemii farmaceutycznej i biologicznej. Zastosowanie medyczne wynika z silnego działania anestetycznego (znieczulającego) – cyklopropan podawany w mieszaninie oddechowej w stężeniach 50% wywołuje anestezję już po zaledwie kilku oddechach, czyli w ciągu około 1 minuty. Cyklopropan wykazuje także działanie analgetyczne (przeciwbólowe) oraz zwiótczające mięśnie.

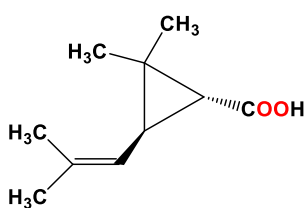
Cyklopentan stosowany jest jako środek chłodniczy, zarówno w lodówkach domowych, jak i komercyjnych, poza tym także w rurach preizolowanych i do produkcji pojemników izolowanych. Poza tym jest używany jako rozpuszczalnik przy produkcji żywic polimerowych i klejów, a także jako porofofor w otrzymywaniu pianek poliuretanowych.



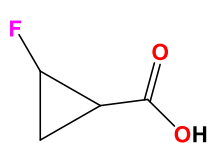
Foto - Dreamstime



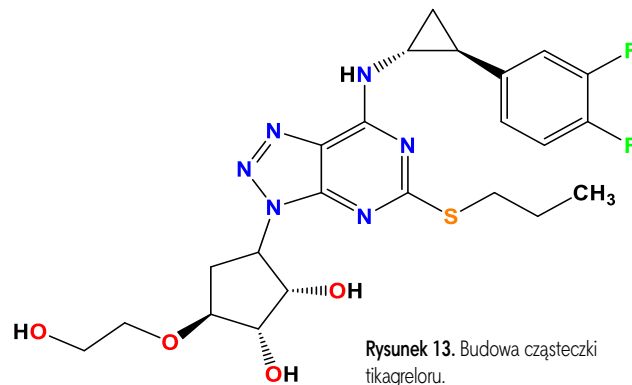
Rysunek 10. Budowa cząsteczki tujonu.



Rysunek 11. Budowa cząsteczki kwasu chryzantemowego



Rysunek 12. Budowa cząsteczki kwasu 2-fluorocyklopropanokarboksylowego



Rysunek 13. Budowa cząsteczki tikagreloru.

Cykloheksan używany jest do produkcji nylonu, także jako rozpuszczalnik oraz zmywacz do farb i do wytwarzania innych chemikaliów. Ponadto wykazano, że cykloheksan wykazuje działanie beta-oksydacyjne, antynocycetywne (hamowanie bólów neuropatycznych) i antybiotyczne. Cykloheptan jest stosowany jako substrat do otrzymywania innych związków. Należy jednak pamiętać, że inhalacje cykloheptanem o wysokich stężeniach mogą wywoływać działanie narkotyczne.

Występowanie układów cyklicznych w przyrodzie

Czyste cykloalkany jako pojedyncze cząsteczki, czyli cyklopropan, cyklobutan, cyklopentan czy pozostałe cyklozwiązki, w przyrodzie praktycznie nie występują, choć czysty cykloheksan zlokalizowano w owocach pigwicy właściwej i roślinie kocance piaskowej.

Układ cyklopropanu jest jednak szeroko rozpowszechnioną jednostką strukturalną w przyrodzie. W naturze istnieją setki bądź nawet tysiące związków zawierających w swojej budowie jeden, dwa, trzy czy nawet więcej połączonych ze sobą bądź izolowanych struktur cykloalkanów, tak jak związek zaprezentowany na wstępie. Poniżej zostały zaprezentowane przykładowe związki pochodzenia naturalnego zawierające w swojej budowie różne układy cykliczne.

Tujany to grupa związków organicznych, z których między innymi **tujon** (Rys. 10) jest związkiem terpenowym występującym między innymi w piołunie (*Artemisia absinthium* L.), bylicy pospolitej (*Artemisia vulgaris* L.), wrotyczu pospolitym (*Tanacetum vulgare* L.), szalwii lekarskiej (*Salvia officinalis* L.), żywotniku zachodnim (*Thuja occidentalis* L.), a w konsekwencji także w napoju alkoholowym z domieszką wyciągu z piołunu – absyncie oraz w piołunówce. W cząsteczce tujonu obecny jest układ cyklopropanu i jednocześnie cyklopentanu.

Kolejnym przykładem związku z układem cyklopropanu jest kwas chryzantemowy (Rys. 11), który wykazuje właściwości owadobójcze, a naturalnie występuje przede wszystkim w nasionach *Tanaceum cinerariifolium* (wrotycza starcolistnego).

Innym związkiem zawierającym w swojej cząsteczce układ cyklopropanu jest kwas 2-fluorocyklopropanokarboksylowy (Rys. 12).

Tikagrelor (Rys. 13) jest silnym lekiem przeciwapagacyjnym, stosowanym w profilaktyce udaru mózgu, zawału serca i innych zdarzeń u osób z ostrym zespołem wieńcowym, natomiast niektóre jego pochodne wykazują silne działanie przeciwnowotworowe.

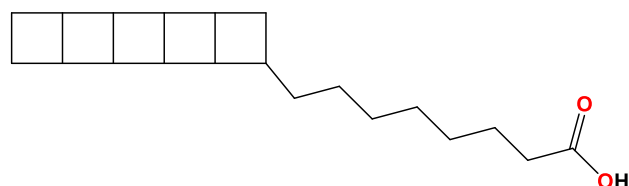
Związkiem zawierającym w swoich cząsteczkach układ cyklobutanu jest na przykład kwas pentacykloanammoksoowy (Rys. 14). Jest to niezwykle, naturalnie występujący kwas tłuszczowy wyizolowany z *Candidatus Brocadia anammoksydans* – jedyne mikroorganizmu zdolnego do anaerobowego utleniania amoniaku (anammox = skrót od „anaerobic ammonium oxidation”).

Znany lek przeciwnowotworowy, karboplatyna (Rys. 15) również zawiera układ cyklobutanu. Działanie tego leku polega na utworzeniu krzyżowych wiązań między sąsiadującymi nićmi DNA oraz w obrębie tej samej nici (interkalacja). Tworzenie tych poprzecznych wiązań uniemożliwia replikację DNA i podział komórki.

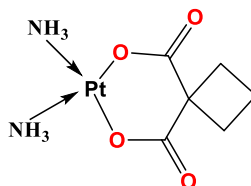
Ciekawym związkiem zawierającym w swojej cząsteczce czteroatomowy układ cykliczny jest **penicylina** – antybiotyk pochodzenia naturalnego.

Natomiast cyklicznym związkiem syntetycznym jest kuban o wzorze sumarycznym C_8H_8 , odznaczający się bardzo regularną strukturą (Rys. 17).

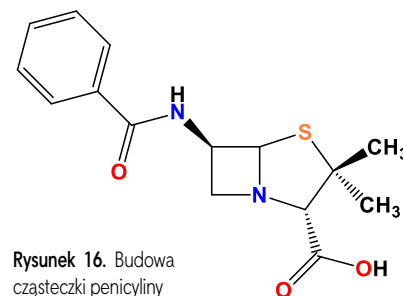
Do związków o ciekawej budowie należy adamantan – tricykliczny węglowodór tricyklo[3.3.1.1^{3,7}]dekan o wzorze sumarycznym $C_{10}H_{16}$ (Rys. 18), który naturalnie



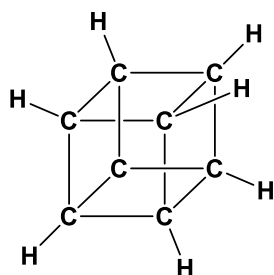
Rysunek 14. Budowa cząsteczki kwasu pentacykloanammoksoowego



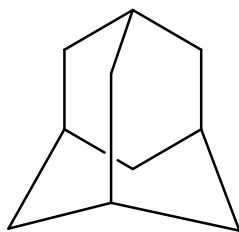
Rysunek 15. Budowa cząsteczki karboplatyny.



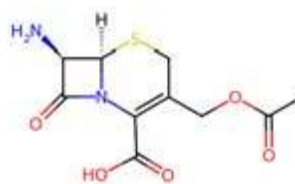
Rysunek 16. Budowa cząsteczki penicyliny



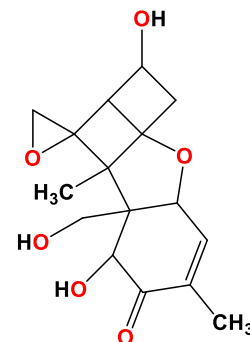
Rysunek 17. Budowa cząsteczki kubanu.



Rysunek 18. Budowa cząsteczki adamantanu.



Rysunek 19. Budowa cząsteczki kwasu 7-aminocefalosporanowego.

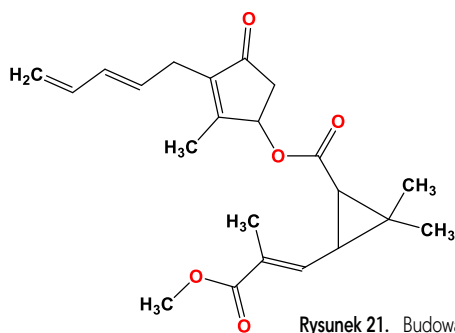


Rysunek 20. Budowa cząsteczki deoksynivalenolu.

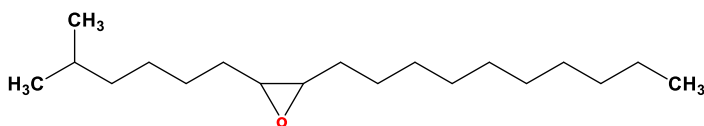
występuje w ropach naftowych. Strukturalnie jest to układ trzech równocennych pierścieni cykloheksanu o konformacji krzesłkowej. Związek ten odznacza się ciekawymi właściwościami chemicznymi i farmakologicznymi. Pierwszą jego pochodną o działaniu farmakologicznym był chlorowodorek 1-aminoadamantanu (znany pod nazwą Virosol), który hamuje przenikanie wirusa do komórki gospodarza, blokując we wczesnej fazie jego namnażanie.

Kolejny związek cykliczny, kwas 7-aminocefalosporanowy zawiera w cząsteczce heteroatomy: tlenu, siarki i azotu. Jest on związkiem wyjściowym do syntezy cefalosporyn, czyli półsyntetycznych antybiotyków β -laktamowych.

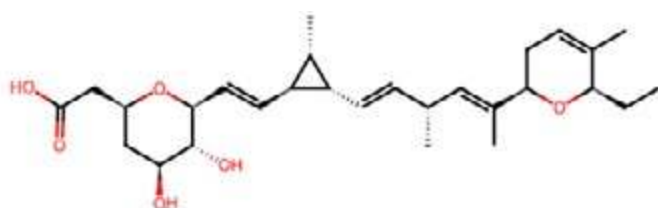
Kolejnym związkiem o ciekawej budowie jest deoksynivalenol (DON) (Rys. 20), będący mykotoksyną, wtórnym metabolitem grzybów z rodzaju *Fusarium*. W cząsteczce tego związku występuje 5 połączonych ze sobą układów cyklicznych.



Rysunek 21. Budowa cząsteczki pyretryny II.



Rysunek 22. Budowa cząsteczki disphallinu.



Rysunek 23. Budowa cząsteczki ambrutycyny.

Pyretryna (Rys. 21), naturalnie występuje w koszyczkach kwiatów złocenia dalmatyńskiego *Pyrethrum cinerariaefolium* - rośliny rosnącej głównie w Azji oraz Australii. Jest naturalnym insektycydem, jednak dość nietrwałym, wobec czego na jej bazie została opracowana znacznie trwalsza syntetyczna pochodna o nazwie permetryna – zaliczana do insektycydów 3. generacji.

Disphallin będący feromonem płciowym owada kwiatka bawełnianego posiada poniższą strukturę (Rys. 22).

Ambrutycyna (Rys. 23), wyizolowana z mykobakterii *Sorangium cellulosum* i jest naturalnym poliketydem, odznaczającym się działaniem przeciwgrzybiczym. Polega ona na zakłócaniu układu osmoregulacyjnego poprzez aktywację grzybiczego szlaku glicerolu o wysokiej osmolarności, co powoduje gromadzenie się wewnątrzkomórkowej gliceryny, a to z kolei powoduje napływ wody i obrzęk komórki i w konsekwencji ostatecznie prowadzi do wycieku komórkowego i śmierci komórki.

Podsumowanie

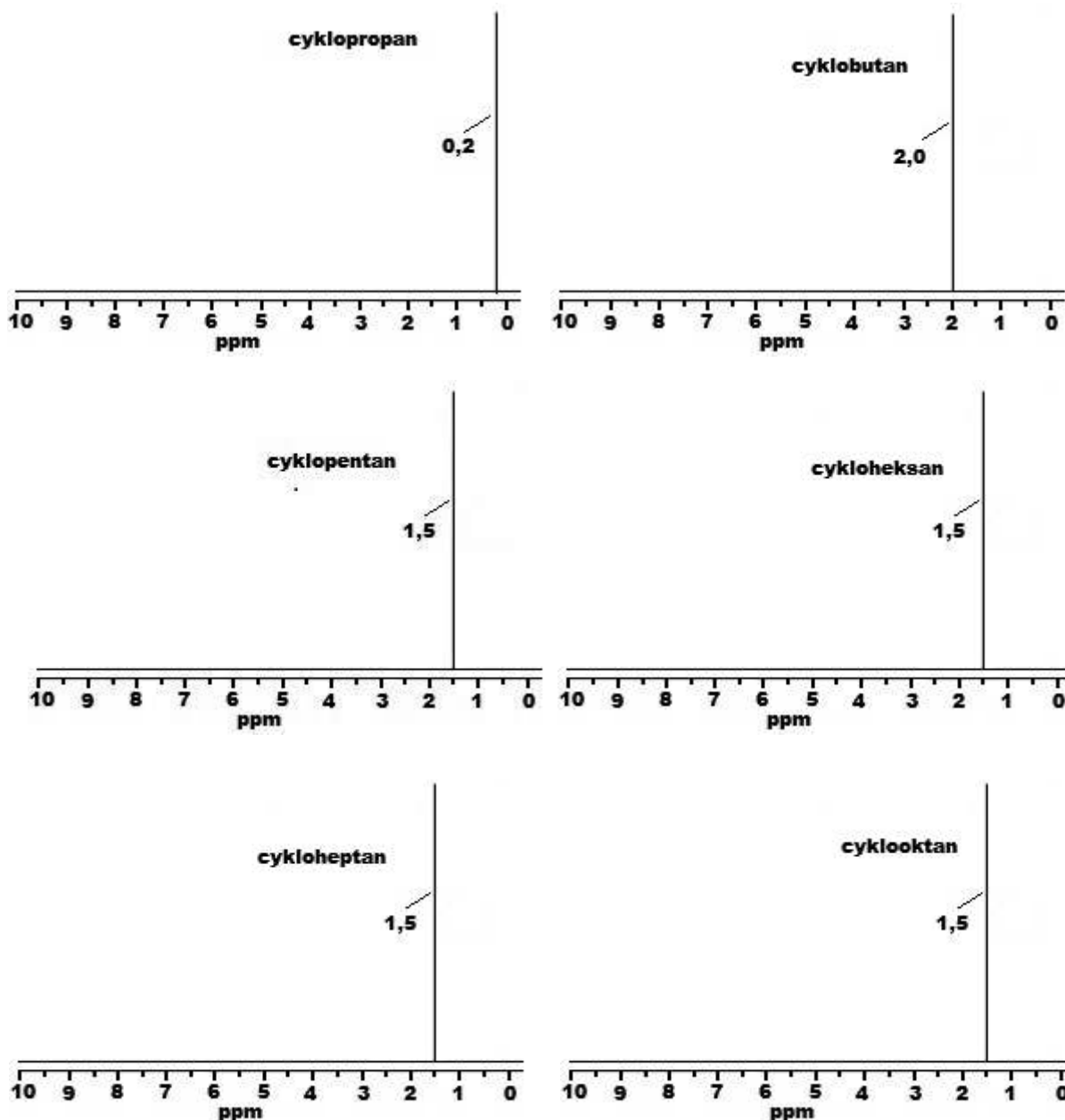
Cyklozwiązki stanowią olbrzymią grupę związków organicznych. W różnorodnych cyklozwiązkach występujących w przyrodzie występuje przynajmniej jeden układ cykliczny, a jeśli jest ich więcej, są one połączone często w bardzo zaskakujący sposób. Poza ciekawą budową pełnią określone funkcje w układach biologicznych w organizmach różnych roślin i zwierząt, a także drobnoustrojów. Jak pokazują przykłady przedstawione w niniejszym opracowaniu, stanowią one także dla nas bardzo cenne źródło substancji o wszechstronnym działaniu, pomagających nam w różnych dziedzinach życia.

Zadania.

Zadanie 1.

Przyjrzyj się widmom ^1H NMR cykloalkanów – od cyclopropanu do cyclooktanu. Zastanów się, dlaczego we wszystkich widmach obecny jest jedynie jeden sygnał pochodzący od protonów obecnych w cząsteczkach poszczególnych cykloalkanów, choć w każdym kolejnym cykloalkanie jest więcej atomów wodoru? Odpowiedz, jak na położenie pasma wpływa ilość atomów wodoru, które są obecne w poszczególnych cząsteczkach cykloalkanów?

Widma przedstawione w zadaniu są opracowaniem własnym na podstawie widm zamieszczonych w bazie SDBS.



Odpowiedź:

W widmie widoczny jest jedynie jeden sygnał pochodzący od wszystkich protonów obecnych w cząsteczce danego cykloalkanu, ponieważ wszystkie grupy metylenowe $-\text{CH}_2-$ posiadają równocenne protony.

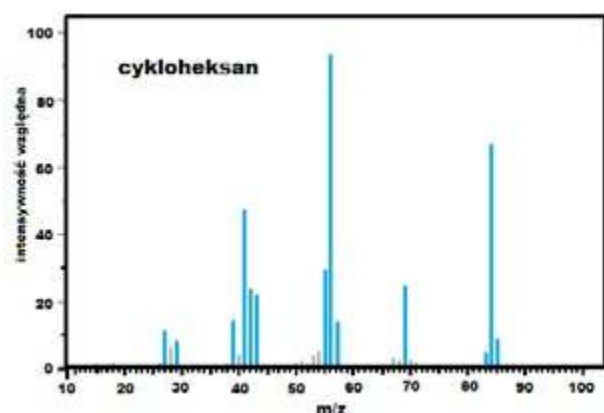
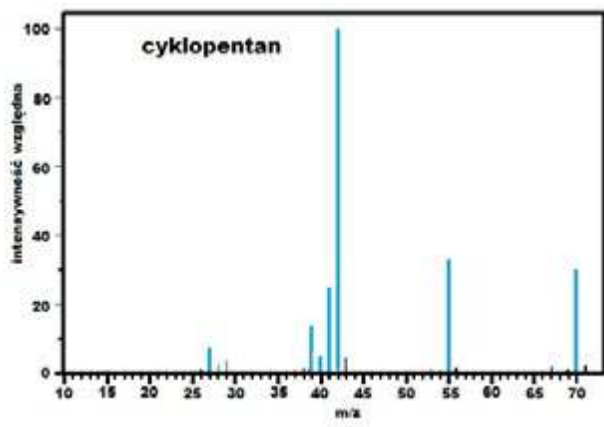
Pasmo pochodzące od protonów w przypadku cyklopropanu zlokalizowane jest przy 0,2 ppm, natomiast pasma kolejnych cykloalkanów znajdują się przy: 2 ppm dla cyklobutanu, 1,5 ppm dla cyklopentanu, 1,5 ppm dla cykloheksanu, 1,5 ppm dla cykloheptanu i 1,5 ppm dla cyklooktanu, czyli im więcej jest atomów węgla, tym bardziej pasmo pochodzące od protonów przesuwają się w kierunku wyższych wartości ppm.

Zadanie 2.

Najogólniej mówiąc, widmo masowe informuje o masie cząsteczki badanego związku organicznego A. Pik o najwyższej intensywności nazywany jest pikiem głównym (podstawowym), a jego intensywność określana jest jako 100%. Pik największy co do wartości liczbowej m/z odpowiada masie cząsteczkowej związku, określany jest jako pik macierzysty lub pik jonu molekularnego, oznaczany jako M^+ i odpowiada strukturze kationorodnika A^+ . W widmach MS cykloalkanów oraz alkanów można zaobserwować drogi fragmentacji poprzez odrywanie grup CH_3 o $m/z = 15$ i oraz CH_2 $m/z = 14$ od wyjściowej cząsteczki. W przedstawionych poniżej widmach przeanalizuj

schematy fragmentacji poszczególnych cząsteczek i zapisz parametry pików jonu molekularnego, pików głównego oraz te wartości dla pików pochodzących od jonów fragmentacyjnych – dla cyklopentanu i cykloheksanu.

Widma przedstawione w zadaniu są opracowaniem własnym na podstawie widm zamieszczonych w bazie SDBS.



Odpowiedź:

Dla widma cyklopentanu: pik jonu molekularnego $M^+ = 70$, pik jonu głównego (100%) $m/z = 42$ (70-14-14), w wyniku oderwania od cząsteczki fragmentów o masie 14 ($-CH_2$) lub 15 ($-CH_3$), powstają kolejne piky jonów fragmentacyjnych: $m/z = 55$ (70-15), $m/z = 41$ (70-15-14), $m/z = 42$ (70-14-14),

Dla widma cykloheksanu: pik jonu molekularnego $M^+ = 84$, pik jonu głównego (100%) $m/z = 56$ (84-14-14), w wyniku oderwania od cząsteczki fragmentów o masie 14 ($-CH_2$) lub 15 ($-CH_3$), powstają kolejne piky jonów fragmentacyjnych: $m/z = 69$ (84-15), $m/z = 55$ (84-15-14), $m/z = 42$ (84-14-14-14), $m/z = 41$ (84-15-14-14).

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

Literatura

- [1] Suze Ma, Dhanaraju Mandalapu, Shu Wang, Qi Zhang Biosynthesis of cyclopropane in natural products. *Nat. Prod. Rep.*, 2022, 39, 926-945.
- [2] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6351#section=Computed-Properties>
- [3] R. J. Ouellette, J.D. Rawn, *Organic Chemistry. Alkanes and Cycloalkanes: Structures and Reactions.* (Second Edition), 2018
- [4] J. Mc Murry, *Chemia organiczna.* tom 1, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000.
- [5] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cyclobutane>
- [6] Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne: *Farmakopea Polska X.* Warszawa: Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych, 2014, 4276. ISBN 978-83-63724-47-4.
- [7] Dirk W. Lachenmeier, Wormwood (*Artemisia absinthium L.*) — A curious plant with both neurotoxic and neuroprotective properties?, *J. Ethnopharmac.*, 2010, 1, 31, 1, 224–227, DOI: 10.1016/j.jep.2010.05.062.
- [8] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cycloheptane>
- [9] S. Liu, X. Shi, X. Tian, X. Zhang, Z. Sun, L. Miao, Effect of CYP3A4 and CYP3A5 Polymorphisms on Pharmacokinetics and Pharmacodynamics of Ticagrelor in Healthy Chinese Subjects. *Frontiers in pharmacology* 2017, 8, 176, DOI: 10.3389/fphar.2017.00176.
- [10] Stephan G Walch, Determination of the biologically active flavour substances thujone and camphor in foods and medicines containing sage (*Salvia officinalis L.*), *Chemistry Central Journal*, 2011, 5, 44, DOI: 10.1186/1752-153X-5-44.
- [11] D. Skwarski, Adamantan, niektóre jego pochodne oraz ich ważniejsze właściwości. *Wiadomości Chemiczne*, 1991, 45, 717-725.
- [12] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Pyrethrin>
- [13] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amburicin>

Algi zabiły słonie

W 2020 r. w Botswanie z nieznanym wówczas powodów śmierć poniosło 350 słoni. Ciała słoni po raz pierwszy zauważono w północno-wschodniej części delty Okavango między majem a czerwcem, jednak szybko wykluczono, że przyczyną było kłusownictwo.

Jedną z podejrzewanych przyczyn były toksyny produkowane przez glony rosnące w wodopojach, jednak nie było niezbitych dowodów, gdyż zdarzyło się to podczas pandemii COVID-19, gdy obowiązywały ograniczenia w przemieszczaniu się, co uniemożliwiło pobranie próbek i przeprowadzenie dokładnych badań. Dodatkowe wątpliwości pojawiły się, gdy w sąsiednim Zimbabwie w tym samym czasie padło 25 słoni w wyniku posocznicy.

Nowe badanie przeprowadzone przez King's College London dostarczyło kolejnych dowodów na to, że śmierć słoni w Botswanie w 2020 r. była jednak wynikiem picia wody z wodopojów, w których populacje toksycznych alg gwałtownie wzrosły z powodu zmiany klimatu.

Zespół naukowców, łącząc dane satelitarne i analizę przestrzenną, zbadał związek między około 3000 wodopojami a lokalizacją martwych słoni. W 20 z nich, w pobliżu rozkładających się tusz słoni stwierdzono zwiększone zakwity glonów. Szacuje się, że po napiciu się wody słonie przeszły średnio 16,5 km od toksycznych wodopojów i padły w ciągu około 88 godzin. Wnioski z tej analizy opublikowano w czasopiśmie *Science of The Total Environment*.





56th IChO International
Chemistry Olympiad
Saudi Arabia 2024

56. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna (ICHO) w Rijadzie (21 – 30.07.2024 r.)

ZADANIA TEORETYCZNE

Marek Orlik
Aleksandra Misicka-Kęsik
Piotr Guńka
Piotr Kwiatkowski

Ogólne zasady prowadzenia zawodów

1. Egzamin składa się z **9 zadań** zawartych w dwóch broszurach, przetłumaczonych na język polski. Osobna książeczka z odpowiedziami (arkusz odpowiedzi) zawiera ponumerowane pola odpowiadające pytaniom. Zawarte w niej symbole i wzory mają postać niezależną od języka.
2. Możesz rozpocząć pracę natychmiast po wydaniu polecenia **START**. Następnie będziesz mieć **5 godzin** na rozwiązanie zadań.
3. Wszystkie wyniki muszą być wpisane długopisem w odpowiednich polach odpowiedzi w **arkuszu odpowiedzi**. Jeśli musisz pisać poza wyznaczonym polem, napisz o tym **notatkę** w tym polu. Odpowiedzi należy podać na tej samej stronie.
4. Oddawana jest tylko książeczka z odpowiedziami. **Nie należy rozdzielać** stron zszytej książeczki z odpowiedziami.
5. Nie należy pisać na tylnej stronie arkusza odpowiedzi! Osoby oceniające będą widzieć tylko zadrukowane

strony tego arkusza. Jako brudnopisu używaj odwrotnej strony kartek arkusza odpowiedzi. **Nie** rysuj niczego na kodach QR ani w ich pobliżu.

6. Kiedy jest to konieczne, pokaż schemat obliczeń w odpowiednich polach. Maksymalna liczba punktów zostanie przyznana za poprawne odpowiedzi tylko wtedy, gdy zostaną one poparte przebiegiem Twoich obliczeń.

6. W przypadku pytań wielokrotnego wyboru, **jeśli chcesz zmienić odpowiedź**, wypełnij całkowicie pole wyboru, a następnie utwórz **nowe pole obok niego**.

7. Należy używać wyłącznie dostarczonego długopisu i kalkulatora.

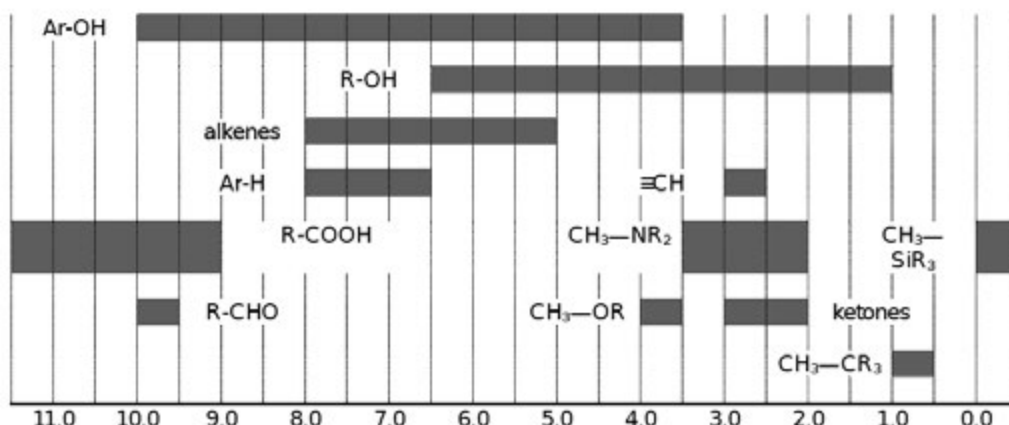
8. Oficjalna angielska wersja tego egzaminu jest dostępna na żądanie wyłącznie w celu wyjaśnienia wątpliwości.

9. Jeśli potrzebujesz przerwy na toaletę, szukasz pomocy lub chcesz przejrzeć oficjalną wersję angielską, podnieś rękę.

10. Przed wydaniem polecenia **STOP** osoby nadzorujące egzamin wydadzą ostrzeżenie z **30-minutowym** wyprzedzeniem. **Należy** natychmiast przerwać pracę po wydaniu polecenia **STOP**. Niezaprzymanie pisania może doprowadzić do unieważnienia całego egzaminu.

11. Po otrzymaniu polecenia od osoby nadzorującej należy włożyć z powrotem do koperty **tylko arkusze odpowiedzi**. Książeczkę z pytaniami można zachować. **Nie należy** zaklejać koperty.

Stała Avogadra	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$	Stała gazowa	$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Iloczyn jonowy wody w temperaturze 298,15 K	$K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$	Zero skali Celsjusza	$0^\circ \text{C} = 273,15 \text{ K}$
Stała Faradaya	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	Stała Plancka	$h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
Prędkość światła	$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Standardowe ciśnienie	$p^0 = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
Równanie stanu gazu doskonałego	$pV = nRT$	Prawo Beera-Lamberta	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
Entalpia	$H = U + pV$	Energia Gibbsa (entalpia swobodna)	$G = H - TS$
$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{\text{ogn}}^0$		Równanie Hendersona-Hasselbalcha	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Równanie Arrheniusa	$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$	Całkowa postać równania kinetycznego dla rzędu zerowego	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Powierzchnia kuli	$A = 4\pi R^2$	Całkowa postać równania kinetycznego dla rzędu pierwszego	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Objętość kuli	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}$ dla $ r < 1$	

Przesunięcia chemiczne ^1H NMR (w ppm/TMS)

Zadanie 1. Amoniak

Proces Habera-Boscha, polegający na produkcji amoniaku z azotu i wodoru jest jednym z najważniejszych procesów przemysłowych w historii i szacuje się, że pozwala on na utrzymanie około połowy dzisiejszej populacji. Proces ten przebiega zazwyczaj w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem, odpowiednio 400°C i 100 bar. Równowaga między substratami i produktem w reaktorze ustala się z udziałem katalizatorów opartych na Fe. Poniżej zestawiono standardowe dane termochemiczne faz gazowych N_2 , H_2 i NH_3 . Przyjmijmy, że entalpia i entropia reakcji są niezależne od temperatury.

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	0	0	-45,9
$S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	191,6	130,7	192,8

1.1. Wyznacz molowy stopień konwersji (w procentach) azotu do amoniaku w warunkach odpowiadających jego wytwarzaniu ze stechiometrycznej mieszaniny azotu i wodoru. Pokaż przebieg swoich obliczeń, aby uzyskać odpowiadającą temu liczbę punktów. *Jeśli nie możesz otrzymać tego wyniku, użyj wartości 66% w kolejnych obliczeniach.*

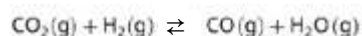
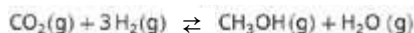
Jednym z substratów w procesie Habera-Boscha jest wodór, wytwarzany głównie w procesie reformingu parowego metanu. Ten dwuetapowy proces rozpoczyna się od reakcji CH_4 z wodą, w wyniku której powstają H_2 i CO . W kolejnym etapie CO reaguje z wodą, tworząc CO_2 i dodatkową ilość wodoru.

1.2. Napisz sumaryczne równanie całkowitej reakcji połączonych etapów procesu. **Podaj** masę CO_2 wytworzoną w reakcji na 1,0 kg H_2 (m_{CO_2}).

W rzeczywistości, w reformingu parowym na każdy 1,0 kg wodoru produkowane jest 7,0 kg dwutlenku węgla. Wytworzony amoniak jest klasyfikowany na podstawie sposo-

bu postępowania z CO_2 . Dla „szarego” amoniaku, CO_2 jest uwalniany do atmosfery; dla „niebieskiego” amoniaku, jest on wychwytywany i magazynowany. „Zielony” amoniak natomiast jest wytwarzany z wodoru produkowanego bez emisji dwutlenku węgla.

1.3. Oblicz masę dwutlenku węgla ($m_{\text{CO}_2, \text{blue}}$), który należy wychwycić, aby wyprodukować 40000 kg „niebieskiego” amoniaku. Załóżmy, że dwutlenek węgla pochodzi tylko z rzeczywistego procesu reformingu parowego. Załóżmy ponadto, że amoniak jest produkowany w stanie równowagi ze stechiometrycznej mieszaniny azotu i wodoru.



Obiecująca wydaje się perspektywa przekształcania tańszego odnawialnego wodoru za pomocą wychwyconego CO_2 do metanolu. Jednak w tej procedurze zachodzi konkurencyjna reakcja, w wyniku której powstaje CO :

Do reaktora, utrzymywanego w temperaturze 250°C i pod ciśnieniem 50 bar, wprowadzana jest mieszanina zawierająca $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ w stosunku molowym 1:4. Stwierdzono, że stopień konwersji CO_2 wynosi 30%, a stopień konwersji H_2 wynosi 18,5%, gdy te dwie reakcje znajdują się w równowadze. Żadne inne procesy nie muszą być brane pod uwagę.

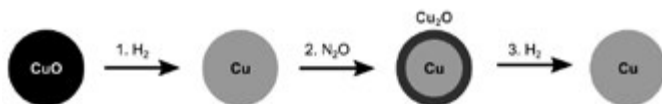
1.4. Oblicz wartości termodynamicznych stałych równowagi (dla 250°C) obu reakcji.

Heterogeniczne katalizatory zawierające miedź są powszechnie stosowane w procesie uwodornienia CO_2 . Dwa specyficzne katalizatory zawierające Cu (A i B) okazały się obiecujące w procesie konwersji CO_2 do metanolu. Katalizatory te różnią się nie tylko szybkością katalityczną, ale także powierzchnią, zawartością Cu i stopniem dyspersji Cu (stosunkiem powierzchni Cu do całkowitej zawartości

Cu w katalizatorze). Stopień dyspersji Cu jest istotny, ponieważ tylko powierzchniowa forma Cu jest aktywna w procesie uwodornienia CO_2 . Przy takim założeniu, 1 mol aktywnych miejsc odpowiada 1 molowi powierzchniowych form Cu. Wydajność tych aktywnych miejsc jest zilustrowana ich częstotliwością (liczbą) obrotu (*TOF*, czyli liczbą moli produktu utworzonych na liczbę moli miejsc aktywnych miejsca w danym czasie).

Poniższa tabela przedstawia wydajność (podaną jako masa wyprodukowanego metanolu w przeliczeniu na całkowitą masę katalizatora w danym czasie) oraz powierzchnie właściwe obu katalizatorów. Zmierzono również zawartość Cu i stopień dyspersji katalizatorów, które zostały przedstawione w następujący sposób:

1. Na początku cała ilość miedzi w katalizatorach (wcześniej utleniona) jest obecna jako Cu(II); zostaje ona całkowicie zredukowana do Cu(0) za pomocą wodoru. Poza tlenkami miedzi z wodorem nie przereagowały żadne inne formy chemiczne obecne w katalizatorach.
2. Do zredukowanych próbek wprowadzono N_2O w temperaturze pokojowej. W tej temperaturze, N_2O utlenia jedynie aktywne miejsca na powierzchni do Cu(I).
3. W aktywnych miejscach powierzchniowych Cu(I) zostały ponownie zredukowane do Cu(0) za pomocą wodoru.



	Wydajność katalizatora ($\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Powierzchnia właściwa ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$)	H_2 zużyte w etapie 1 ($\text{mmol} \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$)	H_2 zużyte w etapie 3 ($\text{mmol} \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$)
Katalizator A	0,80	100	5,0	0,30
Katalizator B	0,90	120	4,0	0,70

1.5. Wyznacz szybkość produkcji metanolu w przeliczeniu na całkowitą masę Cu (w $\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$) dla katalizatorów A i B.

1.6. Wyznacz wartość *TOF* (w h^{-1}) dla katalizatorów A i B. Jeśli nie możesz otrzymać tych wyników, w kolejnych obliczeniach użyj wartości $\text{TOF}_{\text{katalizator A}} = 100 \text{ h}^{-1}$ i $\text{TOF}_{\text{katalizator B}} = 1 \text{ h}^{-1}$.

1.7. Wskaż prawidłowe stwierdzenie:

- a. Katalizator A ma bardziej wydajne miejsca aktywne.
- b. Katalizator B ma bardziej wydajne miejsca aktywne.
- c. Oba katalizatory mają aktywne miejsca o tej samej wydajności.

Zadanie 2. Elektroniczny nos

Rezystancyjne czujniki gazu, zwłaszcza te wykorzystujące półprzewodnikowe tlenki metali (SMOX), stają się coraz bardziej popularne. Mogą one wykrywać niewielkie ilości

zanieczyszczeń, są małe i stabilne oraz łatwe w produkcji i użyciu. Cechy te sprawiają, że czujniki SMOX wyróżniają się spośród wielu rodzajów czujników gazu, które działają na różnych zasadach fizycznych i chemicznych.

Mieszany tlenek X, który ma strukturę krystaliczną normalnego spinelu, $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, jest przykładem jednego z takich materiałów typu SMOX. X można otrzymać poprzez rozkład krystalicznego uwodnionego szczawianu $\text{ZC}_2\text{O}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ metalu Z na powietrzu. Po podgrzaniu do 140°C krystaliczny hydrat traci 19,7% swojej masy. Dalsze ogrzewanie na powietrzu w temperaturze 500°C prowadzi do powstania 2,407 g X o czarnej barwie oraz $3,8 \text{ dm}^3$ dwutlenku węgla pod ciśnieniem 101325 Pa.

2.1. Określ wzór X i wartość k w $\text{ZC}_2\text{O}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$

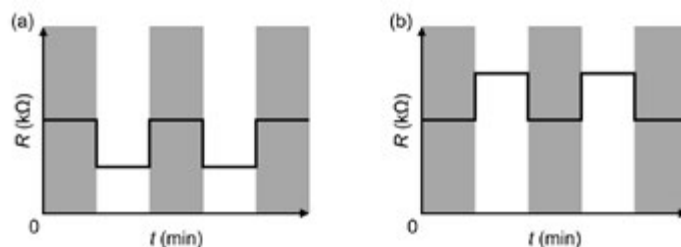
W strukturach spinelowych atomy tlenu tworzą sieć regularną ściennie centrowaną (FCC). W normalnych spinelach kationy A^{2+} zajmują część miejsc tetraedrycznych, a kationy B^{3+} zajmują część miejsc oktaedrycznych.

2.2. Oblicz, jaki procent miejsc tetraedrycznych jest zajętych w przypadku normalnego spinelu $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$.

Oprócz normalnych spineli, ogólny wzór $\text{MM}'_2\text{O}_4$ opisuje również odwrotne i mieszane struktury spinelowe. Tutaj M są tetraedrycznie skoordynowanymi, a M' oktaedrycznie skoordynowanymi kationami, ale w przeciwieństwie do zwykłych spineli, występowanie poszczególnych kationów nie jest ograniczone do pojedynczej pozycji w sieci. Cechą charakterystyczną odwróconych struktur spinelowych jest to, że konfiguracja elektronowa kationów M' w sieci to d^0 , d^5 lub d^{10} .

2.3. Zaznacz w karcie odpowiedzi dwa z podanych wzorów, które odpowiadają strukturze odwróconego spinelu: Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , Mn_3O_4 , FeCr_2O_4 .

Półprzewodniki to materiały, których orbitale zawierają niewielki nadmiar lub niedobór elektronów, co prowadzi odpowiednio do ujemnych lub dodatnich ładunków (dziur). Ładunki te mogą przemieszczać się przez półprzewodnik i umożliwiać mu przewodzenie prądu elektrycznego. Reakcje chemiczne mogą zwiększać lub zmniejszać ładunek na półprzewodniku, zmieniając jego przewodnictwo. X jest przykładem półprzewodnika, w którym elektryczność



Rysunek 1. Wykres rezystancji w funkcji czasu dla dwóch możliwych typów sygnału, (a) i (b). Szare słupki = powietrze, białe słupki = powietrze + gaz analityczny.

jest przenoszona przez ładunki dodatnie (dziury). W przypadku rezystancyjnego czujnika gazu opartego na **X**, rezystancja R jest mierzona w czasie t , podczas przepuszczania gazu nad czujnikiem. Umożliwia to zachodzenie reakcji redoks między gazem a powierzchnią półprzewodnika, co zmienia rezystancję czujnika w zależności od właściwości donorowych/akceptorowych gazu. **Rysunek 1** przedstawia dwa różne typy uzyskanego w ten sposób sygnału.

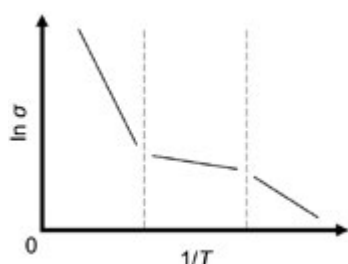
2.4. Dopasuj typ sygnału (a lub b) uzyskanego z czujnika opartego na **X** do gazów analitycznych (H_2S , O_3 , NO_2 , NH_3) podczas ich wykrywania w niskich stężeniach.

Zależność przewodności właściwej (σ) **X** od temperatury opisuje prawo Arrheniusa:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a / RT)$$

gdzie E_a jest energią aktywacji przewodnictwa. Można wyróżnić trzy rodzaje przewodnictwa w różnych zakresach temperatur: jonizacyjne (I): 444–570 K, domieszkowe (II): 585–765 K i samoistne (III): 800–905 K.

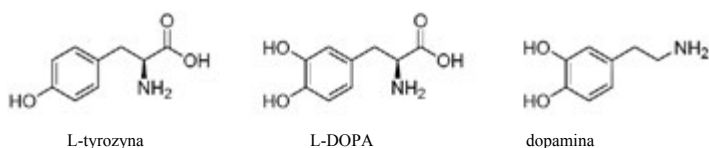
Poniższy szkic ilustruje zależność przewodności od temperatury dla trzech zakresów temperatur:



2.5. Na podstawie powyższego szkicu **uszereguj** energie aktywacji związane z różnymi typami przewodnictwa, $E_a(I)$, $E_a(II)$, $E_a(III)$, w kierunku od największej do najmniejszej wartości.

Zadanie 3. Tyrozynaza

Enzym 3-monooksygenaza tyrozyny odgrywa ważną rolę biologiczną, ponieważ katalizuje początkowy i kontrolujący szybkość etap biosyntezy neuroprzekaźnika dopaminy. W tym pierwszym etapie L-DOPA jest wytwarzana z aminokwasu L-tyrozyny (Tyr) w obecności rozpuszczonego tlenu, kwasu tetrahydrofaliowego i jonów żelaza(II). W kolejnym etapie inny enzym przekształca L-DOPA w dopaminę.



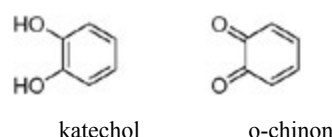
Aktywność enzymu 3-monooksygenazy tyrozyny jest dobrze opisana przez najprostszy model działania enzymu, równanie Michaelisa-Menten. Opisuje ono szybkość

tworzenia (r) L-DOPY jako funkcję stężenia enzymu (E) i substratu Tyr (S) w następujący sposób:

$$r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}$$

W tym zadaniu, w razie potrzeby można wykorzystać następujące wartości: liczba obrotów enzymu ($k = 250 \text{ min}^{-1}$) i stała Michaelisa ($K_M = 0,49 \text{ mmol dm}^{-3}$).

Katechol (1,2-dihydroksybenzen) nieodwracalnie inaktywuje enzym 3-monooksygenazę tyrozyny poprzez przekształcenie go w formę nieaktywną. Kiedy starannie oczyszczona próbka katecholu jest mieszana z enzymem w nieobecności rozpuszczonego tlenu, nie są widoczne żadne zmiany. Zatem reakcja katecholu z rozpuszczonym tlenem, w wyniku której powstaje *o*-chinon, musi być istotna.



Proces ten można badać w nieobecności enzymu. Testowy eksperyment w reaktorze bez kontaktu z otaczającym powietrzem, dla 37°C i pH 7,5 doprowadził do wyznaczenia następujących danych kinetycznych:

czas (min)	stężenie katecholu (mmol dm^{-3})	stężenie tlenu (mmol dm^{-3})	stężenie <i>o</i> -chinonu ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)
0	2,00	0,200	0
20,0	1,97	0,170	30
40,0	1,94	0,140	60
60,0	1,91	0,111	89
80,0	1,88	0,083	117
100,0	1,85	0,054	146

3.1. Zidentyfikuj jedyny produkt uboczny (który nie jest jedną z cząsteczek przedstawionych w powyższej tabeli) i **napisz** uzgodnione równanie tego procesu ze wzorami cząsteczkowymi wynikającymi z danych kinetycznych.

3.2. Oblicz początkową szybkość (r_0) tworzenia *o*-chinonu w tym doświadczeniu, podając odpowiednią jednostkę.

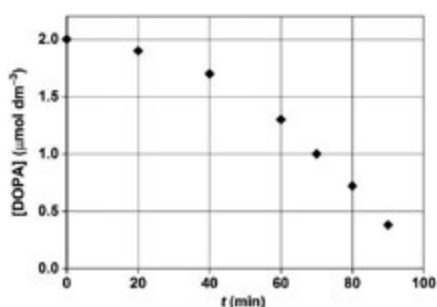
Równanie kinetyczne tego procesu zostało wyznaczone poprzez zmianę początkowych stężeń substratów. Zmiana stężenia tlenu nie miała wpływu na początkową szybkość procesu. Zastosowanie różnych stężeń katecholu pozwoliło na wyznaczenie następujących początkowych szybkości tworzenia *o*-chinonu:

stężenie katecholu (mmol dm^{-3})	początkowa szybkość tworzenia <i>o</i> -chinonu ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)
1,0	0,75
4,0	3,0
6,0	4,5
8,0	6,0
10,0	7,5

3.3. Wyznacz równanie kinetyczne reakcji między katecholem i tlenem, prowadzącej do wytworzenia *o*-chinonu. **Oblicz** stałą szybkości tego procesu (k_{katechol}), podając jej jednostkę.

W osobnych eksperymentach potwierdzono, że ani *o*-chinon, ani produkt uboczny nie inaktywuje enzymu samodzielnie, nawet w połączeniu. Jednak eksperyment, w którym enzym reaguje z katecholem w obecności rozpuszczonego tlenu, wykazał jego inaktywację. Eksperyment przeprowadzono w otwartym naczyniu, dzięki czemu każda porcja tlenu zużytego w tym procesie mogła być na bieżąco uzupełniana z powietrza.

Początkowe stężenie enzymu wynosiło $4,2 \text{ nmol dm}^{-3}$, początkowe stężenie katecholu wynosiło $2,00 \text{ mmol dm}^{-3}$ w temperaturze 37°C i dla pH 7. Próbkę pobierano regularnie z mieszaniny reakcyjnej enzym-katechol, a aktywność enzymu oznaczano przez dodanie L-tyrozyny, kwasu tetrahydrofaliowego i jonów żelaza(II). Podczas pomiarów aktywności enzymu stężenie dodanej L-tyrozyny wynosiło $10,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, a stężenie L-DOPA w każdej oznaczanej próbce testowej mierzono po 2,0 minutach. Uzyskano następujące wyniki:



czas reakcji inaktywacji t (min)	stężenie L-DOPY po 2,0 minutach od rozpoczęcia testu [DOPA] ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)
0	2,0
20,0	1,9
40,0	1,7
60,0	1,3
70,0	1,00
80,00	0,72
90,00	0,38

3.4. Wyprowadź wzór, który pozwala obliczyć aktualne stężenie aktywnego enzymu ($[E]$) na podstawie danych z tych eksperymentów, w którym występuje $k (= 250 \text{ min}^{-1})$, $K_M (= 0,49 \text{ mmol dm}^{-3})$ i/lub stężenia odczynników.

Zmiana stężenia aktywnego enzymu w funkcji czasu jest dobrze opisana przez równanie paraboli ($[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}} t^2$), gdzie k_{obs} jest obserwowaną stałą szybkości (tj. taką, którą można później zapisać jako kombinację stałych szybkości reakcji elementarnych i początkowych stężeń), a $[E]_0$ jest początkowym stężeniem enzymu.

3.5. Podaj wartość k_{obs} w odpowiedniej jednostce.

3.6. Wyznacz pierwszy czas połówkowy reakcji inaktywacji enzymu. **Wyprowadź** wzór opisujący pierwszy czas połówkowy jako funkcję początkowego stężenia enzymu i k_{obs} .

Pierwsze czasy połówkowe dla inaktywacji enzymu określono stosując inne początkowe stężenia katecholu. Również w tych przypadkach zależności stężenia aktywnego enzymu od czasu okazały się bardzo dobrze opisane przez równania paraboli.

stężenie katecholu (mmol dm^{-3})	pierwszy czas połówkowy (min)
1,0	140
4,0	35
6,0	23
8,0	17,5
10,0	14

3.7. Wyprowadź równanie kinetyczne procesu inaktywacji enzymu zgodne ze wszystkimi obserwacjami eksperymentalnymi.

3.8. Jakie substancje są substratami etapu limitującego szybkość w procesie inaktywacji enzymu? Wybierz JEDYNĄ poprawną opcję w arkuszu odpowiedzi.

- A) katechol + $\text{O}_2 \rightarrow \dots$
- B) katechol + *o*-chinon $\rightarrow \dots$
- C) *o*-chinon + $\text{O}_2 \rightarrow \dots$
- D) enzym + 2 katechol $\rightarrow \dots$
- E) enzym + $\text{O}_2 \rightarrow \dots$
- F) 2 katechol + $\text{O}_2 \rightarrow \dots$
- G) enzym + katechol $\rightarrow \dots$
- H) enzym + produkt uboczny $\rightarrow \dots$

Zadanie 4. Potas

Pierwiastkowy potas był pierwszym metalem zsyntetyzowanym za pomocą elektrolizy (1807). Humphry Davy użył ogniw galwanicznych i elektrod zanurzonych w stopionym KOH.

4.1. Podaj zbilansowane równania procesów zachodzących na katodzie (1) i anodzie (2).

Mało znany jest fakt, że zaledwie rok po Davy'm francuscy chemicy wyprodukowali potas na drodze redukcji chemicznej. Jedną z metod wykorzystywała mieszaninę węgla potasu i drobno sproszkowanego węgla. Mieszanina ta została podgrzana do bardzo wysokiej temperatury w lufie pistoletu. Tlenek węgla i pary potasu opuszczały wylot lufy, gdzie metal mógł ulegać kondensacji do postaci stałej.

4.2. Zapisz zbilansowane równanie reakcji prowadzącej tylko do tych dwóch produktów.

Chemiczna produkcja potasu charakteryzowała się niską wydajnością. W zależności od okoliczności, w lufie pistoletu pozostawała znaczna ilość czerwonej pasty. Z tej pozostałości, w roku 1825 Gmelin wyizolował, na drodze rekrytalizacji z wody, interesujący związek (**X**). Dokładna struktura produktu ubocznego **X** została określona ponad półtora wieku później.

X jest uwodnioną solą (2 mole wody : 1 mol soli) tworzącą złotożółte kryształy. Jego anion ma wyjątkowo symetryczną (wykazaną przez widma oscylacyjne) i stabilną płaską strukturę cykliczną.

Dwuprotonowy kwas (**Y**), który może powstać z soli **X** ma zaskakująco (przynajmniej dla pobieżnego obserwatora) niskie wartości pK_a : 0,8 i 2,2.

4.3. Podaj wartość pH, dla której 95% całego rozpuszczonego kwasu **Y** znajduje się w obojętnej formie kwasowej.

4.4. Oblicz pH 0,01 mol dm^{-3} roztworu soli **X** w czystej wodzie.

Kluczowym krokiem w identyfikacji struktury **X** było potraktowanie bezwodnej soli jodkiem metylu. Sól reagowała z dwoma równoważnikami jodku metylu. Otrzymany nieco lotny związek miał masę molową 170,12 g/mol (zmierzoną w spektrometrze masowym).

W mieszaninie zidentyfikowano również szereg analogicznych soli, w mniejszych ilościach. Odpowiednie sole potasu po potraktowaniu dwoma równoważnikami MeI wytworzyły pochodne o masach molowych: 142,11 g/mol, 114,10 g/mol, 198,13 g/mol.

4.5. Podaj wzór empiryczny związku Gmelina **X**.

4.6. Narysuj strukturę wolnego kwasu **Y**.

Niezwykłą stabilność szeregu anionów w solach analogicznych do **X** można przypisać delokalizacji elektronów.

4.7. Narysuj jedną strukturę rezonansową o znaczącym wkładzie do anionu w każdej z czterech soli.

Zadanie 5. Nieznane związki

Sól **A** zawierającą pewien metal można otrzymać w prostej reakcji wymiany, gdy zimne, nasycone wodne roztwory dwóch wyraźnie zabarwionych związków, **B** i **C**, zostaną zmieszane w stosunku stechiometrycznym. 10,00 g **B** w roztworze zmieszano z roztworem zawierającym 12,86 g **C** i natychmiast schłodzone do 2°C, w wyniku czego powstało 4,90 g stałego **A**. Wydajność otrzymywania **A** wynosi 32,6%. W celu określenia składu **A** najpierw wykonuje się oznaczenie jodometryczne. Znaną masę **A** dodaje się do kolby stożkowej, zakwasza kwasem siarkowym(VI), a następnie dodaje KI w nadmiarze i wtedy tworzy się osad. Po kilku minutach dodaje się roztwór cytrynianu sodu, aż roz-

twór staje się wolny od osadu. Jony cytrynianowe tworzą trwały kompleks z jonem metalu obecnym w mieszaninie, całkowicie odwracając reakcję prowadzącą do powstania osadu. Powstałą mieszaninę miareczkuje się roztworem tiosiarczanu sodu (miareczkowanie I, reakcja 1). Do niebieskiego miareczkowanego roztworu dodawana jest kolejna porcja kwasu siarkowego(VI) (znacznie większa niż początkowa ilość) w celu sprotonowania cytrynianu. Ponownie tworzy się poprzedni stały osad [reakcja 2]. Mieszaninę miareczkuje się tym samym roztworem tiosiarczanu (miareczkowanie II, reakcja 1).

Średnie objętości dla 100,0 mg **A**, otrzymane dla roztworu tiosiarczanu o stężeniu $5,000 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} wynoszą 54,12 cm^3 w miareczkowaniu I i 5,41 cm^3 w miareczkowaniu II.

Podczas ogrzewania wodnego roztworu **A** można zaobserwować powstawanie niebieskiego osadu **D** [reakcja 3]. Związek **E** może być wykrystalizowany z cieczy nad **D**. Niska temperatura podczas syntezy **A** jest ważna, aby uniknąć zanieczyszczenia przez **E**.

5.1. Napisz zbilansowane równania reakcji [1] i [2].

Szczegółowo zbadano rozkład termiczny **A**. Gdy czysty **A** jest powoli ogrzewany, eksploduje już przy około 75°C. Gdy związek jest rozproszony w tlenku glinu i mieszanina jest ogrzewana, wówczas matryca pochłania nadmiar ciepła i można uniknąć eksplozji. Można zaobserwować dwa etapy rozkładu. W pierwszym etapie (65°C), oprócz spadku masy o 14,1%, powstaje dwuskładnikowa stała pozostałość [reakcja 4]. Składniki tej pozostałości można łatwo rozdzielić, ponieważ **F** jest dobrze rozpuszczalny w wodzie, podczas gdy **G** w ogóle się nie rozpuszcza. Stosunek masowy **F**:**G** wynosi 1,00 : 2,97. Pod wpływem dalszego ogrzewania **F** rozkłada się bez stałej pozostałości [reakcja 5]. Oznacza to, że czysty **G** jest końcowym stałym produktem rozkładu **A**. **G** zawiera dwa inne pierwiastki oprócz 27,0% mas. tlenu. Jeden z dwóch składników mieszaniny gazowej powstającej w pierwszym etapie rozkładu można łatwo oznaczyć ilościowo, jeśli zostanie zaabsorbowany w roztworze kwasu.

Wskazówki:

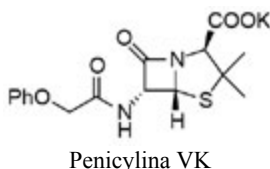
- Związek **A** rozkłada się bez uwalniania tlenu.
- Związek **A** zawiera dwa różne metale.
- Oba związki **A** i **B** zawierają jon kompleksowy.
- **C** jest związkiem dobrze znanym każdemu studentowi chemii.
- Związek **F** nie zawiera żadnego metalu.

5.2. Podaj wzory chemiczne A-G. Nie musisz pokazywać swoich obliczeń, ale jeśli Twoje związki będą nieprawidłowe, będziesz mógł uzyskać część punktów za poprawne obliczenia.

5.3. Napisz zbilansowane równania reakcji [3]-[5].

Zadanie 6. Penicylina

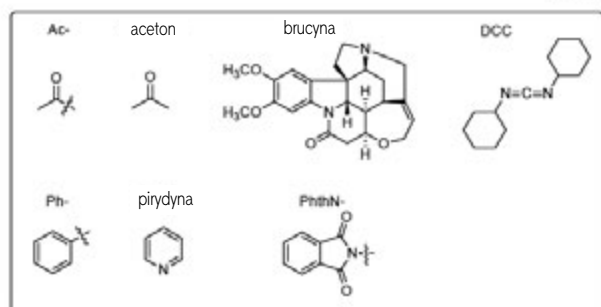
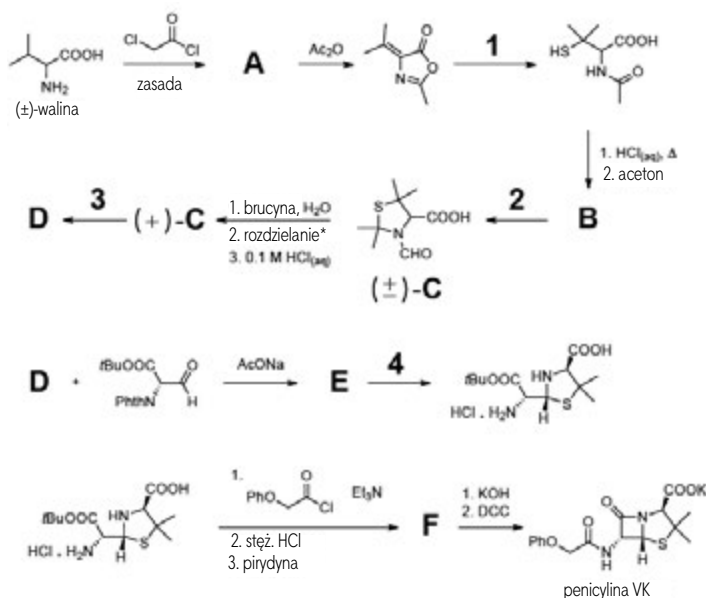
Penicylina to grupa antybiotyków, które od czasu ich odkrycia odgrywają kluczową rolę w medycynie.



6.1. W arkuszu odpowiedzi **zaznacz** stereogeniczne centra węglowe w strukturze penicyliny VK i obok centrów **napisz** ich odpowiednie stereodeskryptory *R/S*.

6.2. Podaj całkowitą liczbę możliwych stereoizomerów penicyliny VK.

Jedna z wielu syntetycznych metod otrzymywania penicyliny VK rozpoczyna się od aminokwasu waliny, jak pokazano na poniższym schemacie.



* w etapie tworzenia (+)-C słowo "rozdzielanie" oznacza fizyczne rozdzielanie.

Wskazówki:

- Wśród innych sygnałów, widmo ^1H NMR związku **A** zawiera dwa sygnały, przy czym integracja każdego z nich prowadzi do wartości 3H. Oba te sygnały są dubletami.

- Związki **A** i **D** są związkami o otwartym łańcuchu, podczas gdy każdy ze związków **B** i **E** zawiera pięcioczłonowy pierścień (oprócz pozostałych pierścieni w grupie PhthN).
- Do rozdzielania chiralnego używana jest brucyna.

6.3. W arkuszu odpowiedzi **wyberz** odpowiedni odczynnik dla ponumerowanych etapów (1-4).

- 2 M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$
- SO_3 , H_2SO_4
- $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$
- HCO_2H , Ac_2O
- i) N_2H_4 ii) $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, AcOH
- i) H_2S , Na , CH_3OH ii) H_2O

6.4. Narysuj struktury **A**, **B**, (+)-**C**, **D**, **E** i **F** w arkuszu odpowiedzi. **Zaznacz** stereochemię przy użyciu oznaczeń klinowo-kreskowych (▶) tam, gdzie to potrzebne.

6.5. W arkuszu odpowiedzi **wyberz** rolę acetonu w etapie prowadzącym do **B**.

- rozpuszczalnik
- katalizator
- elektrofil
- nukleofil

6.6. W arkuszu odpowiedzi **zaznacz** rolę DCC w etapie prowadzącym od **F** do penicyliny VK.

- odczynnik utleniający
- katalizator
- odczynnik sprzęgający
- inicjator rodnikowy

Zadanie 7. SABIC

Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) została założona w połowie lat 70-tych w ramach planu dywersyfikacji gospodarki Arabii Saudyjskiej. Dziś SABIC jest globalnym gigantem chemicznym, wytwarzającym 69 milionów ton produktów rocznie.

Część A

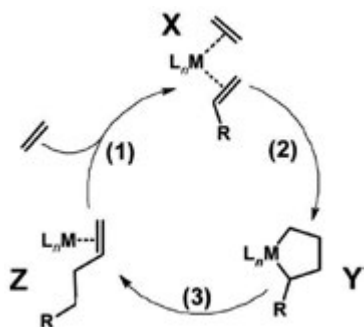
Własna unikatowa technologia oligomeryzacji etenu (oligomery to polimery zbudowane z kilku jednostek monomeru) firmy SABIC pozwala wytwarzać liniowe alfa-olefiny (1-alkeny), które są wykorzystywane w wielu zastosowaniach przemysłowych.

Liniowe alfa-olefiny są wytwarzane na drodze katalizacyjnej oligomeryzacji etenu, w wyniku czego powstaje szereg łańcuchów o różnej długości. Różne katalizatory mogą prowadzić do uzyskania produktów o różnych wzajemnych proporcjach.

W rozkładzie geometrycznym lub rozkładzie Schulza-Flory'ego każda frakcja oligomeru jest powiązana z poprzednią frakcją równaniem $T_{n+1} = \alpha T_n$, gdzie T_n oznacza molową ilość oligomeru z n jednostkami etenu, natomiast

α jest stałą zwaną prawdopodobieństwem propagacji łańcucha. Eten, monomer nie jest elementem tej serii ($\alpha \geq 2$).

Jeden z procesów katalitycznej oligomeryzacji można opisać za pomocą stosunkowo prostego mechanizmu:



Chociaż mechanizm ten nie jest klasyczną reakcją łańcuchową, ze względu na to, że produkt końcowy nie jest wytwarzany w obrębie cyklu, z tradycyjnego kinetycznego punktu widzenia można ten proces potraktować jako reakcję łańcuchową. Wszystkie trzy pokazane procesy (1-3) są etapami propagacji łańcucha. R wydłuża się w każdym cyklu. Wszystkie trzy reakcje są pierwszego rzędu względem nośników łańcucha. Dla etenu należy użyć nieznanego rzędu ρ , który zostanie wyznaczony później.

7.1 Napisz równania kinetyczne dla reakcji 1-3 używając k_1 , k_2 i k_3 jako odpowiednich stałych szybkości, które są niezależne od długości łańcucha węglowego.

Etap terminacji łańcucha, w którym powstają oligomery, jest reakcją pierwszego rzędu konkurującą z reakcją 1.

7.2. Napisz i) równanie chemiczne oraz ii) równanie kinetyczne procesu terminacji. Użyj k_t jako odpowiedniej stałej szybkości.

7.3. Wyznacz wartość ρ , która zapewnia, że mieszanina produktów – olefin wykazuje wymagany stosunek produktów, zgodny z rozkładem Schulza-Flory'ego, gdy reakcja przebiega w układzie zamkniętym. **Wyprowadź** wzór dla tego przypadku, który podaje α jako funkcję stałych szybkości.

Alkilowe pochodne glinu są stosowane jako kokatalizatory w procesie oligomeryzacji etenu. Stwierdzono, że katalizują one również alkilowanie Friedela-Craftsa rozpuszczalników aromatycznych stosowanych w oligomeryzacji. Podczas typowej reakcji oligomeryzacji etenu w toluenie jako rozpuszczalniku, ze złożonej mieszaniny reakcyjnej został wyizolowany alkilowany związek aromatyczny **Q**. Alkilowany związek aromatyczny **Q** ma wzór cząsteczkowy $C_{11}H_{16}$, a jego widmo ^1H NMR zawiera następujące piki.

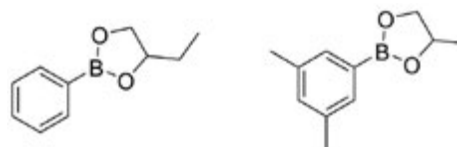
^1H NMR **Q**: δ 0,9 (t, 3H); 1,35 (m, 2H); 1,59 (m, 2H); 2,34 (s, 3H); 2,60 (t, 2H); 7,18 (d, 2H); 7,22 (d, 2H).

7.4. Narysuj strukturę **Q**.

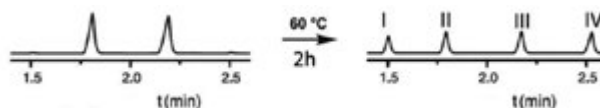
Część B

Witrymery to adaptacyjne polimery z "odwracalnymi" wiązaniami kowalencyjnymi, umożliwiające zmianę kształtu i samoregenerację w określonych warunkach. Ten podpunkt zadania przedstawia zasady chemii witrymerów, ważnego przedmiotu badań polimerów w firmie SABIC.

Niedawno wyjaśniona szybka i odwracalna reakcja z udziałem dioksaborolanów może służyć jako chemiczna podstawa dla takiej adaptowalnej sieci polimerowej. Dwa poniższe dioksaborolany zostały przygotowane odpowiednio w wyniku reakcji kwasu fenylboronowego z 1,2-butanodiolem i kwasu 3,5-dimetylofenylboronowego z 1,2-propanodiolem.



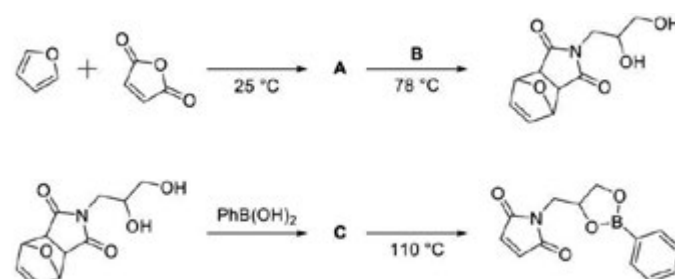
Uczestniczą one w modelowej reakcji metatezy (wymiany). Dwa starannie oczyszczone związki zmieszano bez rozpuszczalnika i mieszaninę utrzymywano w temperaturze $60^\circ C$ przez dwie godziny. Co ciekawe, chromatogramy gazowe mieszaniny na początku i na końcu okresu inkubacji wykazały tylko poniżej pokazane piki, z równomolowymi ilościami składników. Piki w tym układzie rozdzielają się w sposób, który koreluje z masą molową: związki o **niższej** masie pojawiają się **wcześniej** w trakcie elucji.



W mieszaninie nie wykryto katalizatora, wody, diolu ani kwasu.

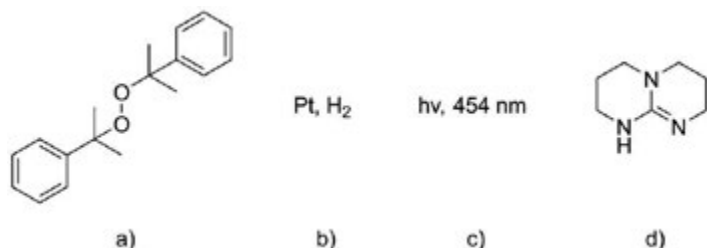
7.5. Narysuj struktury związków odpowiadających pikom I-IV na chromatogramie.

Przyłączanie jednostek funkcjonalnych do łańcucha polimerowego jest znane jako dekorowanie ("grafting"), a te jednostki funkcjonalne są określane jako środki dekorujące. W tym przypadku jednostki dioksaborolanowe są łączone z łańcuchami polimerowymi za pomocą grup maleimidowych w procesie rodnikowym, w którym jedna grupa maleimidowa łączy się z łańcuchem polimerowym przy losowo wybranym atomie węgla. Poniższy schemat przedstawia ścieżkę syntezy dekorującego odczynnika maleimidu dioksaborolanu, stosowanego w witrymerach.



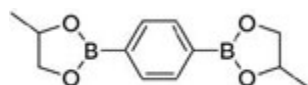
7.6. Narysuj struktury A-C.

7.7. Zaznacz w arkuszu odpowiedzi, który/-e odczynnik/-i i/lub warunek/-ki jest/są odpowiednie do łączenia jednostek maleimidu dioksaborolanu z **polietylenem**.



Witrymer został przygotowany w następujący sposób:

- Polietylen jest dekorowany maleimidem dioksaborolanu. Załóż brak reakcji ubocznych między związkami maleimidu dioksaborolanu.
- Odczynniki są usuwane z makrocząsteczek.
- Aby umożliwić sieciowanie, dodaje się bis-dioksaborolanu funkcjonalizowanego propanodiolem.



- Mieszanina jest ostrożnie podgrzewana, aby zaszła reakcja metatezy (wymiany).

Aby określić stopień udekorowania i usieciowania witrymeru, zastosowano spektroskopię w podczerwieni (IR), w temperaturze pokojowej, w której reakcja metatezy jest niezwykle powolna. Załóżmy, że witrymer jest homogeniczny.

- Wszystkie małe cząsteczki są usuwane z polimeru.
- Mierzone jest widmo IR cienkiego filmu polimerowego.
- Widmo IR zawiera piki absorpcyjne, które odpowiadają określonym grupom funkcyjnym.
- Prawo Beera-Lamberta może być wykorzystane do ilościowego określenia stężenia tych grup funkcyjnych.

Załączona tabela danych podaje długości fal, odpowiadające im molowe (związane z określonymi grupami funkcyjnymi) współczynniki absorpcji dla odpowiednich charakterystycznych pików wraz z absorbancjami próbki witrymeru.

liczba falowa drgań ze wskazaną grupą funkcyjną	molowy współczynnik absorpcji, ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)	absorbancja próbki dla tej liczby falowej, A
Pasmo grupy imidowej przy 1710 cm^{-1}	2,67	0,451
Pasmo monopodstawionego pierścienia benzenowego przy 1600 cm^{-1}	0,28	0,022
Pasmo dipodstawionego pierścienia benzenowego przy 1520 cm^{-1}	0,68	0,042
Grupy CH_2 polietylenu, pasmo przy 1470 cm^{-1}	0,021	0,904

7.8. Na podstawie wyników pomiarów **oblicz** gęstość dekorowania (X_g) polietylenu. Jest to stosunek liczby grup dekorujących do liczby jednostek etylenu.

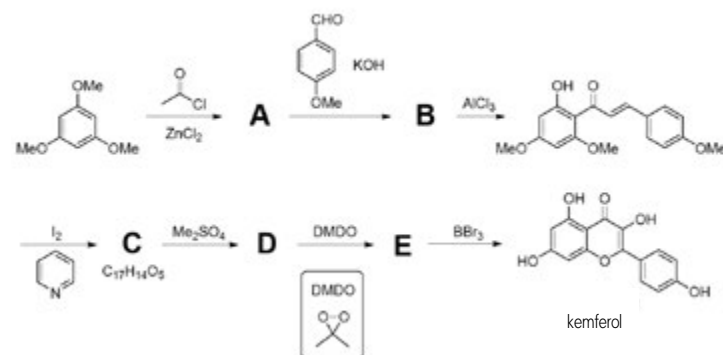
7.9. **Oblicz** procent grup dekorujących, które nie są częścią struktury sieciowania (ρ_{nc}).

Zadanie 8. Krokosz barwierski

W kulturze saudyjskiej napój z krokosza barwierskiego jest tradycyjnym lekarstwem stosowanym ze względu na jego uspokajające działanie.



Jednym ze składników o korzystnym wpływie na zdrowie jest kemferol. Poniższy schemat przedstawia jego totalną syntezę.



Wskazówki:

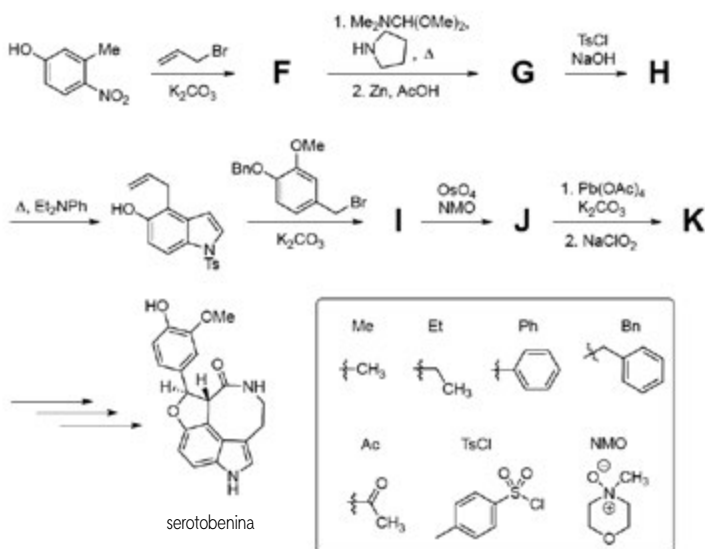
- C zawiera układ trzech pierścieni. Ponadto ma taką samą liczbę grup hydroksylowych jak związek go poprzedzający.
- Etap od C do D jest konieczny, aby uniknąć niepożądanych reakcji z DMSO.
- DMSO jest środkiem hydroksylującym.

8.1. Narysuj struktury związków A-E.

Unikatowy pentacykliczny alkaloid indolowy, serotobena występująca w krokoszu barwierskim, ma właściwości przeciwdrobnoustrojowe. Jej totalną syntezę przedstawiono na schemacie na str. 29.

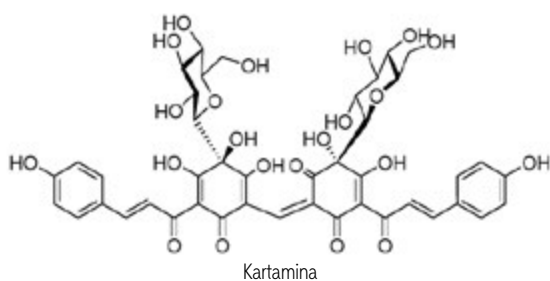
Wskazówki:

- G jest związkiem bicyklicznym, w którym jeden z pierścieni jest układem heterocyklicznym.
- H izomeryzuje podczas ogrzewania w obecności zasady aminowej.
- K jest produktem oksydacyjnego rozszczepienia nowo utworzonej grupy funkcyjnej w J. K wykazuje sygnał ^1H NMR przy 12 ppm.

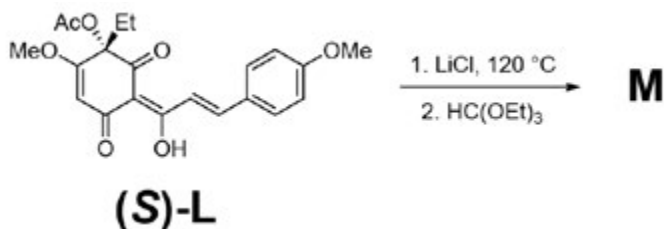


8.2. Narysuj struktury związków F-K.

Kartamina nadaje krokoszowi barwę czerwoną.



Totalna synteza kartaminy została przetestowana na modelowym substracie **L**. Należy zauważyć, że **M** przypomina strukturę rdzenia kartaminy.



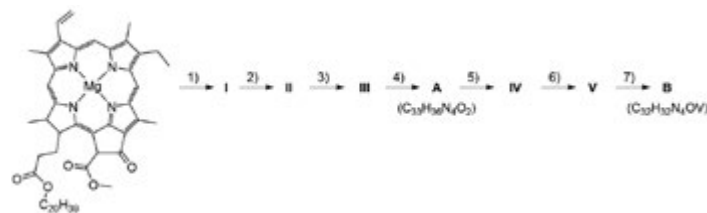
8.3. Narysuj strukturę związku **M** z uwzględnieniem jego stereochemii (wskazówka: w widmach ^1H NMR w metanolu- d_4 **L** wykazuje 11, natomiast **M** - 10 wyraźnych sygnałów protonowych).

Zadanie 9. Kompleksy porfiryne

Część A. Metale w ropie naftowej

Ropa naftowa z Arabii Saudyjskiej, składająca się głównie z węglowodorów, zawiera pierwiastki takie jak wanad w kompleksach porfiryne, co wskazuje na jej biologiczne pochodzenie.

Kompleks wanadu **B** prawdopodobnie powstaje w ropie naftowej z chlorofilu zgodnie z następującym schematem:



Etap	Nazwa
1)	Demetalizacja
2)	Hydroliza
3)	Dekarbometoksylacja
4)	Redukcja
5)	Aromatyzacja
6)	Dekarboksylacja
7)	Chelatowanie metalu

9.1. Przypisz wzory cząsteczkowe **a-e** do związków pośrednich I-V.

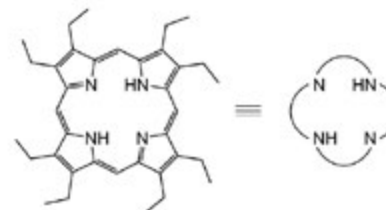
a	b	c	d	e
$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4$	$\text{C}_{55}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_5$	$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$	$\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$	$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_5$

9.2. Narysuj strukturę związku pośredniego **A** i kompleksu wanadu **B**, korzystając z wcześniej narysowanej struktury porfiryny.

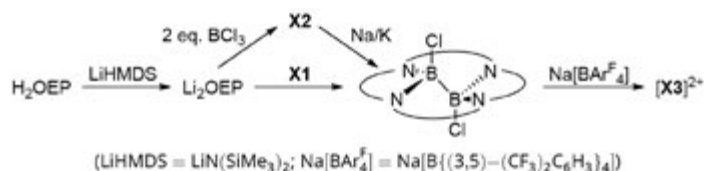
9.3. Wskaż stopień utlenienia wanadu w **B**.

Część B. Kompleksy porfiryne nie-metali

Wiadomo, że porfiryny tworzą kompleksy chelatowe nie tylko z metalami, ale także z niektórymi niemetalami, na przykład z borem i fosforem. Oktaetyloporfiryna (H_2OEP) jest często używana do modelowania naturalnych porfiryn i badania kompleksów porfiryne. Ma ona następującą strukturę i może być przedstawiona jako:

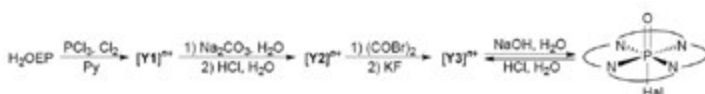


W celu wytworzenia dikationowego płaskiego kompleksu porfiryny z borem $[\text{X3}]^{2+}$, jako prekursora można użyć BCl_3 lub innego związku dwuskładnikowego **X1**:



9.4. Narysuj struktury **X1**, kompleksu pośredniego **X2** i produktu **[X3]²⁺**

Fosfor tworzy kationowe kompleksy porfiryne [Y1]ⁿ⁺, [Y2]ⁿ⁺ i [Y3]ⁿ⁺. Kompleks [Y3]ⁿ⁺ ma o jedną płaszczyznę symetrii mniej niż [Y1]ⁿ⁺ i [Y2]ⁿ⁺ (przy rozważaniu symetrii należy zignorować podstawniki etylowe w ligandzie OEP). Pirydyna (Py) jest tu używana jako podstawowy rozpuszczalnik, „Hal” oznacza jeden z halogenów: F, Cl lub Br:



9.5. Wskaż: a) ładunek „n+” kompleksów porfiryne z fosforem; b) liczbę płaszczyzn symetrii $N(\sigma)$ kompleksu [Y1]ⁿ⁺.

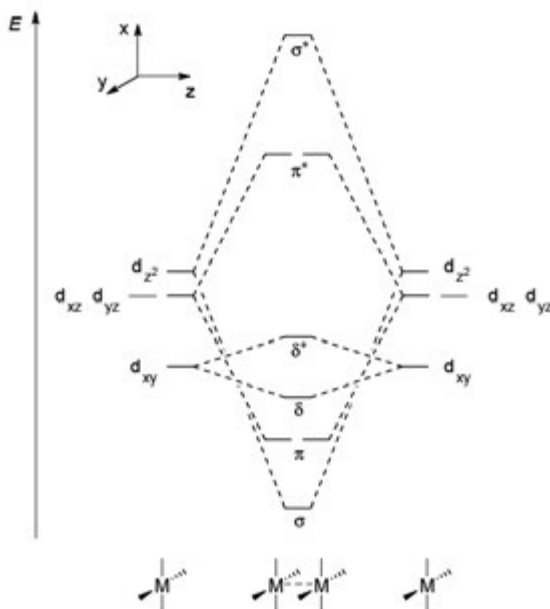
9.6. Narysuj struktury [Y1]ⁿ⁺, [Y2]ⁿ⁺ i [Y3]ⁿ⁺.

Część C. Porfiryne układy sandwichowe

Kompleksy porfiryne typu sandwichowego powstają, gdy kilka pierścieni porfiryne jest odpowiednio ustawionych względem siebie. Przykładami są $\text{Zr}(\text{OEP})_2$, $\text{Eu}_2(\text{OEP})_3$, $\text{Bi}_2(\text{OEP})_2\text{Cl}_2$, z których każdy ma co najmniej 3 płaszczyzny symetrii. Należy zauważyć, że rozmiar wnętrza w ligandzie OEP wynosi około 4,0 Å, a średnie odległości metal-N w tych kompleksach wynoszą odpowiednio 2,4, 2,5, 2,3 Å.

9.7. Zaproponuj struktury $\text{Zr}(\text{OEP})_2$, $\text{Eu}_2(\text{OEP})_3$ i $\text{Bi}_2(\text{OEP})_2\text{Cl}_2$. Możesz użyć uproszczonej reprezentacji ligandu OEP.

Innym typem porfiryneowego kompleksu typu sandwichowego są dimery metal-porfiryna z pojedynczym lub wielokrotnym wiązaniem metal-metal. Na przykład, $[\text{Ru}(\text{OEP})]_2$ ma podwójne wiązanie Ru–Ru (biorąc pod uwagę tylko elektrony d). Poniżej znajduje się diagram orbitali molekularnych dla dimeru typu $[\text{M}(\text{porfiryne})]_2$ w konformacji naprzeciwległej (oddziaływanie między $d_{x^2-y^2}$ nie jest brane pod uwagę, ponieważ orbitale te mają wysoką energię):



9.8. Narysuj orbitale wiążące σ ($d_{z^2} + d_{z^2}$), π ($d_{xz} + d_{xz}$), π ($d_{yz} + d_{yz}$) i δ ($d_{xy} + d_{xy}$), zgodnie z podanym układem współrzędnych.

9.9. Oblicz rząd wiązania metal-metal w następujących kompleksach o konformacji naprzeciwległej:



Konformacja naprzeciwległa jest ogólnie preferowana dla dimerów metal-porfiryna z 7, 8 i 9 elektronami d. W innych przypadkach kompleksy te są bardziej stabilne w konformacji naprzemianległej, w której pierścienie porfiryne są obrócone względem siebie o 45°.

9.10. Wybierz jak zmienia się wielkość rozszczepienia (tj. energia między orbitalami antywiązącymi i wiążącymi) dla każdego typu oddziaływania orbitali podczas przemiany konformacji naprzeciwległej w naprzemianległą:

- wzrasta;
- pozostaje niezmienną;
- maleje (nie do zera);
- maleje do zera.

Prof. dr hab. Marek Orlik
Prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik
Komitet Główny Olimpiady Chemicznej
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Dr hab. inż. Piotr Guńka, prof. ucz.
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Dr hab. Piotr Kwiatkowski
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Nagroda Nobla z chemii 2024 r.
- Chemiczne kameleony
- Reakcje redoks w chemii organicznej



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

71. Krajowa Olimpiada Chemiczna
Etap I

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1**Związki aromatyczne i ich właściwości**

W ocenie aromatyczności związków organicznych pomocne może być kryterium Hückla, którego stosowalność ma jednak pewne ograniczenia.

Polecenia:

- a. Wypełnij tabelę znajdującą się w arkuszu odpowiedzi, opartą na kryterium Hückla. Na tej podstawie określ, czy podane poniżej związki powinny być aromatyczne.

indol	cykloheptatrien	heptalen	fenantren
borazol	dwuanion cyklooktate- nylowy	[10]annulen	koronen

- b. Ściśle rzecz ujmując, oparta na regule Hückla tabela sprawdzania aromatyczności powinna być stosowana jedynie do związków mających w cząsteczce tylko jeden pierścień i z tego powodu często zawodzi dla związków wielopierścieniowych. Podaj przykład związku aromatycznego z podpunktu a., który nie spełnia wszystkich tabelarycznych kryteriów aromatyczności, a jest aromatyczny. Zaproponuj również, który z poddanych powyższej analizie związków może być antyaromatyczny.
- c. Jednak nawet dla związków jednopierścieniowych, na podstawie tabeli sprawdzania aromatyczności/reguły Hückla nie zawsze można prawidłowo przewidzieć aromatyczność lub jej brak, jeśli cząsteczka nie może przyjąć wymaganej przez te kryteria płaskiej geometrii. Wyjaśnij przyczyny, dla których cząsteczka [10]annulenu nie spełnia tego strukturalnego warunku i dlaczego związek ten nie jest aromatyczny.

- d. Narysuj jedną strukturę rezonansową dla przedstawionej struktury borazolu.
- e. Zapisz reakcję redoks syntezy borazolu z diboranu (B_2H_6) i amoniaku.
- f. Sole kwasu benzoowego, często używane jako konserwanty żywności, są zwykle dobrze rozpuszczalne w wodzie. Jednym z wyjątków jest benzoetan srebra, którego iloczyn rozpuszczalności K_{s0} jest równy $2,5 \cdot 10^{-13}$. Wiedząc, że pK_a kwasu benzoowego jest równe 4,2, oblicz ile razy rozpuszczalność benzoetanu srebra w roztworze o pH = 4,0 jest większa / mniejsza niż rozpuszczalność tej soli w czystej wodzie (pH = 7,0). Odpowiedź uzasadnij odpowiednimi obliczeniami. W obliczeniach pomin autodysocjację wody.
- g. Szeroko stosowany konserwant spożywczy, benzoetan sodu jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie, a jego rozpuszczalność to 62,87 g na 100 ml wody. Oblicz, ile razy rozpuszczalność benzoetanu sodu w wodzie jest większa od rozpuszczalności benzoetanu srebra w wodzie (obliczonej w poleceniu f.). Gęstość nasyconego roztworu benzoetanu sodu przyjmij jako $1,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

ZADANIE 2**Wyznaczanie składu mieszaniny**

Mieszaninę **M1** o masie 4,224 g zawierającą wodoroszczawian potasu oraz chlorek potasu rozpuszczono w wodzie, roztwór zakwaszono kwasem siarkowym(VI) i dodawano $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztwór KMnO_4 , aż do uzyskania trwałego fioletowego zabarwienia roztworu. Wydzielające się produkty gazowe – odpowiednio: **A** oraz **B** zebrano w zamkniętym naczyniu. Ich objętość w temperaturze $22,0^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem 1010 hPa wyniosła $1214,9 \text{ cm}^3$.

Zebrane gazy (**A** oraz **B**) przepuszczono przez płuczkę zawierającą 150 cm^3 roztworu KI o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Roztwór poreakcyjny o barwie brunatnej przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o objętości 250 cm^3 i uzupełniono wodą destylowaną do kreski. Z otrzymanego roztworu pobrano $25,0 \text{ cm}^3$ i zmiareczkowano go roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ o stężeniu $0,105 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, zużywając $22,9 \text{ cm}^3$ tego roztworu.

Zarówno produkt **A**, jak i **B** rozpuszczają się w pewnym stopniu w wodzie, a w ich roztworach ustalają się równowagi, w wyniku których oba roztwory uzyskują odczyn kwasowy. Długość wiązań w cząsteczce **A** wynosi 116 pm, natomiast w cząsteczce **B** 192 pm.

Polecenia:

- Podaj w formie cząsteczkowej zbilansowane równania reakcji wodoroszczawianu potasu oraz chlorku potasu z KMnO_4 w środowisku kwasu siarkowego(VI). Wskaż utleniacz i reduktor w każdej z reakcji.
- Oblicz ile moli produktów gazowych (A i B) powstało w wyniku reakcji roztworu mieszaniny M1 z nadmanganianem potasu.
- Narysuj molekularną budowę elektronową cząsteczek A oraz B. Zaznacz wszystkie elektrony walencyjne we wzorach elektronowych.
- Narysuj (lub krótko omów) budowę przestrzenną cząsteczki związku A.
- Wyjaśnij przyczynę różnic w długości wiązań w produktach A oraz B (podaj dwie główne przyczyny tych różnic).
- Napisz w formie jonowej równania reakcji równowagowych ustalających się w roztworze wodnym związku A oraz B.
- Napisz w formie cząsteczkowej zbilansowane równanie reakcji zachodzącej pomiędzy mieszaniną gazową (zawierającą A i B) a roztworem KI.
- Napisz w formie jonowej zbilansowane równanie reakcji zachodzącej podczas miareczkowania roztworem tiosiarczanu sodu.
- Oblicz skład mieszaniny M1 wyrażony w %_{mas.}.

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

H – 1,008; C – 12,01; O – 16,00; Cl – 35,45; K – 39,10; I – 126,90.

$R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Uwaga: w obliczeniach pomiń rozpuszczalność gazów A i B w wodzie.

ZADANIE 3

Pierwiastki odkryte na podstawie prawa Moseley'a

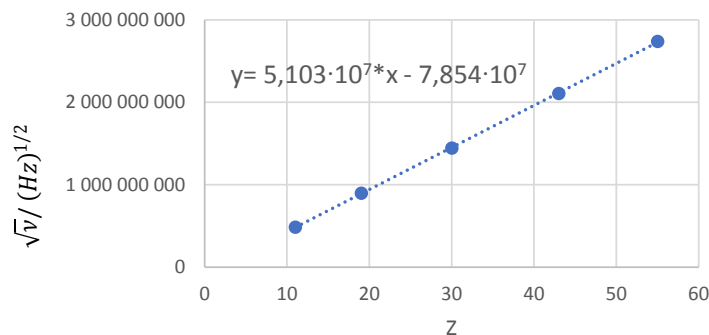
W latach 1913–1914 Henry Moseley opublikował artykuły, w których wykazał, że energia emitowanego promieniowania X podczas przejść elektronów z powłoki L na powłokę K w atomach danego pierwiastka jest ściśle określona i zmienia się systematycznie wraz ze zmianą jego liczby atomowej Z.

Moseley ustalił, że dla pierwiastków znanych w jego czasach, zależność pierwiastka kwadratowego z częstotliwości tego promieniowania X, $\sqrt{\nu}$ od liczby atomowej pierwiastka, Z, ma charakter prostoliniowy.

Prawo to dla wybranych pierwiastków obrazuje wykres 1, przy czym przedstawione na nim równanie jest podane dla pierwiastków o Z od 11 do 55.

Na wykresie Moseley'a pojawiały się luki dla kilku pierwiastków jeszcze nieodkrytych.

Prawo to umożliwiło w kolejnych latach ich zidentyfikowanie i uzupełnienie układu okresowego na podstawie analizy promieniowania X nowych próbek.



Wykres 1: Zależność pierwiastka kwadratowego z częstotliwości ($\sqrt{\nu} / (\text{Hz})^{1/2}$) promieniowania X emitowanego podczas przejść elektronów między powłokami L i K wybranych pierwiastków od wartości ich liczb atomowych (Z).

Polecenia:

- Atomy pewnego pierwiastka, podczas przejść elektronów między powłokami L i K emitują promieniowanie X o częstotliwości $4,48 \cdot 10^{18} \text{ Hz}$. Zidentyfikuj ten pierwiastek – podaj jego liczbę atomową. Pierwiastek ten był jednym z tych, które zostały przewidziane prawem Moseley'a.
- Oblicz długości fal (λ) emitowanego promieniowania X podczas przejść elektronów między powłokami L i K dla pierwiastków: ${}_{20}\text{Ca}$; ${}_{40}\text{Zr}$; ${}_{49}\text{In}$ i uszereguj je od największej do najmniejszej wartości λ .

Promieniotwórcze izotopy kolejnego pierwiastka, który został odkryty z wykorzystaniem prawa Moseley'a, znalazły zastosowanie w medycynie nuklearnej. Jeden z jego izotopów może powstawać w reakcji opisywanej równaniem 2.



Napromieniowanie w cyklotronie stabilnego izotopu wolframu-186 wiązką protonów, p, prowadzi do otrzymywania bezpośrednio X oraz X''. Izotop X ulega przemianom beta minus do izotopu X'. Załóżmy, że napromieniowaniu poddano 20 mg wolframu-186. Po zakończeniu tego etapu powstał m. in. promieniotwórczy izotop ${}_Z^AX$, który wykazywał początkową aktywność równą 520 MBq. Proces opisywany równaniem 1 jest 18 razy bardziej wydajny niż ten opisywany równaniem 3. Przyjmij, że początkowa ilość X' (tuż po napromieniowaniu W-186) jest zanedbywalnie mała, a w rozważanym układzie zachodzą procesy opisywane tylko równaniami 1, 2 oraz 3.

Polecenia:

- Zidentyfikuj izotopy ${}_Z^AX$; ${}_Z^{A'}X'$; ${}_Z^{A''}X''$.
- Oblicz jaka jest proporcja molowa izotopów X:(X'+X'') po upływie 210 dni od napromieniowania tarczy wolframowej wiedząc, że $T_{1/2}(X)$ jest równe 75,1 dnia, a izotop X', X'' jest stabilny. Wynik podaj odnosząc obliczenia do sumy liczby moli X'+X''.

Kolejnym z pierwiastków odkrytych z wykorzystaniem m. in. prawa Moseley'a był hafn ($_{72}\text{Hf}$). Skrócona konfiguracja elektronowa atomów hafnu w stanie podstawowym przedstawia się następująco: $_{72}\text{Hf}$: $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^26s^2$.

Polecenie:

- e. Każdy elektron w atomie jest opisywany zestawem liczb kwantowych. Jedną z nich jest magnetyczna liczba kwantowa (m_l). Jaka jest wartość sumy magnetycznych liczb kwantowych (m_l) pochodzących od wszystkich elektronów w jonie hafnu(II) Hf^{2+} w stanie podstawowym? Odpowiedź uzasadnij.

Proporcja zawartości izotopów lutetu i hafnu w skałach może być wykorzystana do określania ich wieku. 4,56 mld lat temu proporcja masowa ^{176}Lu do ^{176}Hf w pewnej skale równała się 0,2797. Obecnie ta proporcja wynosi 0,2511.

Polecenie:

- f. Oblicz okres półtrwania ^{176}Lu wiedząc, że izotop ten jest promieniotwórczy i rozpada się do stabilnego ^{176}Hf .

W obliczeniach przyjmij podane przybliżone wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

W186 – 186; Lu176 – 176; Hf176 – 176.

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}; \quad v (\text{Hz} = \text{s}^{-1}) = \frac{c (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})}{\lambda (\text{m})};$$

$$A = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot N; \quad A = A_0 e^{-\left(\frac{\ln 2}{T_{1/2}}\right) \cdot t};$$

$$1 \text{ Bq} = \text{rozpad} \cdot \text{s}^{-1}; \quad N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

ZADANIE 4

Zagadki z chemii organicznej

- I. Węglowodór **A** jest składnikiem paliw, a jego masa molowa wynosi $114 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. W wyniku rodnikowego chlorowania (Cl_2 i światło) z **A** powstaje mieszanina czterech regioizomerów zawierających jeden atom chloru. Tylko dwa z wymienionych produktów monochlorowania (**A1** i **A2**) są chiralne i nie stwierdzono powstawania diastereoizomerów. Związek **A2** jest halogenkiem pierwszorzędowym (tj. typu RCH_2Cl).
- II. Węglowodór **B**, o masie molowej $106 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, jest stosowany między innymi jako rozpuszczalnik. Nie reaguje on z wodą bromową. W wyniku rodnikowego chlorowania **B** powstaje tylko jeden produkt **B1** o masie molowej $140,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Jeśli zastosujemy chlorowanie wobec kwasu Lewisa (np. AlCl_3) również tworzy się tylko jeden produkt **B2** o masie molowej $140,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- III. Związek **C** o wzorze sumarycznym $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ jest wykorzystywany jako monomer w procesach polimeryzacji. Jednym z produktów jego hydrolizy jest związek **C1** o wzorze sumarycznym $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, zawierający trzeciorzędowy atom węgla (tj. połączony z trzema

innymi atomami węgla). Drugi produkt tej hydrolizy **C2** w wyniku redukcji przy użyciu odpowiednich reagentów można przekształcić w **C1**.

- IV. Związek **D** o wzorze sumarycznym $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ zawiera dwie grupy funkcyjne w maksymalnym oddaleniu od siebie. Wśród jego ważnych pochodnych są między innymi środki znieczulające oraz jedna z witamin. Związek **D** można otrzymać z **D1** o tym samym wzorze sumarycznym w wyniku utleniania KMnO_4 do **D2**, a następnie redukcji np. przy użyciu $\text{Fe}/\text{HCl}_{(\text{aq})}$. **D1** jest produktem pośrednim w syntezie popularnego materiału wybuchowego.
- V. Chiralny związek **E** zawiera tyle samo atomów tlenu co węgla oraz dwa razy więcej atomów wodoru: $(\text{CH}_2\text{O})_x$. Jego redukcja (np. NaBH_4) prowadzi do achiralnego związku **E1**. W wyniku reakcji **E1** z dużym nadmiarem bezwodnika octowego $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}]$ powstaje związek **E2** o masie molowej $290 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Polecenia:

- a. Narysuj wzory strukturalne związków **A-E** oraz **A1, A2, B1, B2, C1, C2, D1, D2, E1, E2**. W przypadku **E** i **E1** należy uwzględnić względną stereochemię. Wystarczy podać jeden enancjomer związku **E**.

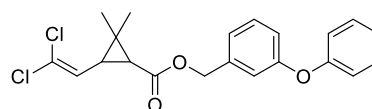
W obliczeniach przyjmij podane przybliżone wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

C – 12; H – 1; O – 16; N – 14,0; Cl – 35,5.

ZADANIE 5

Chemiczna krzyżówka

Związek **A** (Rys. 1) stosowany jest powszechnie do ochrony roślin uprawnych przed szkodnikami.

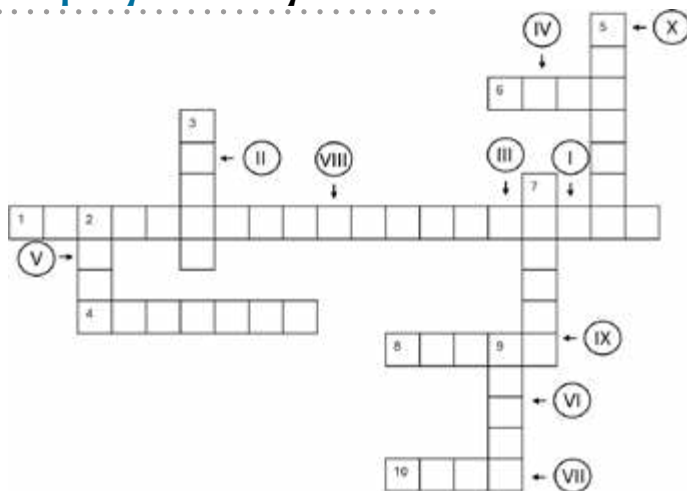


Rys.1. Wzór strukturalny związku **A**.

Związek ten ma złożoną strukturę i posiada liczne grupy funkcyjne wykazujące różnorodną reaktywność, co bliżej przeanalizujesz rozwiązując niniejsze zadanie. Nazwę związku **A** poznasz rozwiązując krzyżówkę pokazaną na Rys. 2.

Polecenia:

- a. Rozwiąż krzyżówkę, kierując się poniższymi podpowiedziami:
- Nazwa systematyczna związku (pomiń lokanty), który powstałby ze związku **A** w wyniku podstawienia atomami wodoru dwóch największych podstawników w jedynym pierścieniu niearomatycznym.
 - Względna relacja podstawników w pierścieniu aromatycznym związku **A**.
 - Nazwa podstawnika znajdującego się w pierścieniu alifatycznym przy atomie węgla, który nie jest centrum stereogenicznym.



Rys. 2. Krzyżówka.

4. Związek **B**, powstający jako jeden z produktów hydrolizy związku **A**, jest przedstawicielem pewnej klasy związków. Podaj nazwę przedstawiciela tej klasy związków.
 5. Typ reakcji związku **A** z gazowym wodorem w obecności katalizatora.
 6. Nazwa przedstawiciela klasy związków zawierających grupę funkcyjną powstającą w wyniku następującej sekwencji reakcji:
 - i. utlenianie związku **B** za pomocą KMnO_4 ;
 - ii. następuje reakcja powstałego produktu z alkoholem etylowym w obecności kwasu;
 - iii. następuje reakcja powstałego w pkt. ii. produktu z amoniakiem (podaj nazwę przedstawiciela tej klasy związków).
 7. Zwyczajowa nazwa produktu rozkładu związku **A** przebiegającego w fazie gazowej w wyniku reakcji z ozonem. (Podaj nazwę zwyczajową produktu o najmniejszej masie cząsteczkowej).
 8. Nazwa przedstawiciela klasy związków zawierających grupę funkcyjną, odpowiadającą za reaktywność związku **A** z ozonem.
 9. Nazwa przedstawiciela klasy związków zawierających grupę funkcyjną odpowiadającą za reaktywność związku **A** w reakcji hydrolizy.
 10. Nazwa przedstawiciela klasy związków zawierających grupę funkcyjną łączącą pierścienie aromatyczne związku **A**.
- b.** Podaj nazwę zwyczajową związku **A** odczytując ją z pól wskazanych strzałkami i oznaczonych rzymskimi numerami **I–X** zgodnie z taką kolejnością.
- c.** Napisz schemat reakcji hydrolizy związku **A** (za pomocą wzorów szkieletowych lub podobnych).
- d.** Napisz schemat reakcji ozonolizy związku **A**.
- e.** Napisz schemat reakcji związku **A** z wodorem w obecności katalizatora metalicznego.
- f.** Napisz schemat reakcji utleniania związku **B** i jego następnych reakcji opisanych w p. **a.6**.
- g.** Podaj ile stereoisomerów ma związek **A**.

Autorzy zadań: zadanie 1 – Bartosz Trzaskowski, zadanie 2 – Andrzej Ostrowski,
zadanie 3 – Maciej Chotkowski, zadanie 4 – dr hab. Piotr Kwiatkowski,
zadanie 5 – dr hab. Joanna Kowalska

Kazimierz Funk – polski biochemik, odkrywca pierwszej witaminy

140 lat temu, 23 lutego 1884 r. urodził się w Warszawie Kazimierz Funk, światowej sławy naukowiec, twórca nauki o witaminach. Cztery razy miał szansę dostać Nagrodę Nobla, ale nigdy jej nie otrzymał.

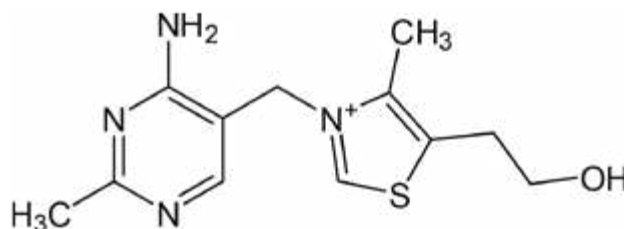
Rafał Simon
Marta Wąsik

Kazimierz Funk był polskim biochemikiem, odkrywcą pierwszej witaminy (B_1) i zarazem twórcą terminu „witamina”, żyjącym w latach 1884-1967. Zajmował się także leczeniem awitaminozy (niedoboru witamin).

Kazimierz Funk pochodził z żydowskiej rodziny, był synem cenionego warszawskiego dermatologa i wenerologa, Jakuba Funka. W roku 1900 ukończył warszawskie gimnazjum i jako szesnastoletni chłopak wyjechał na studia do Szwajcarii, gdzie studiował biologię w Genewie i chemię w Bernie.

W 1904 r. ukończył studia i rozpoczął pracę we Francji, w paryskim Instytucie Pasteura. W tym samym roku, w wieku 20 lat uzyskał tytuł doktora. Później pracował w Katedrze Chemii Organicznej Uniwersytetu w Berlinie. Kilka lat później przeniósł się do Wiesbaden, gdzie został zatrudniony jako biochemik w Szpitalu Miejskim.

Jako młody naukowiec pracował nad etiologią chorób nowotworowych, a dokładniej – badał wpływ sposobu odżywiania na występowanie tych chorób. Już wtedy uważał, iż do życia oprócz: białek, cukrów, tłuszczów i soli mineralnych potrzebne jest coś więcej. Po konflikcie z przełożonym przeprowadził się do Londynu, gdzie zatrudniono go w Instytucie Medycyny Zapobiegawczej im. Josepha Listera. Tam w 1910 r. poznał Wiliama L. Braddona, specjalistę chorób tropikalnych i lekarza wojskowego, który badał chorobę



Witamina B_1 – tiamina. Lic. Domena publiczna, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3467648>



Kazimierz Funk. Lic. Wikimedia Commons.

beri-beri. To śmiertelne zagrożenie neurodegeneracyjne powszechnie występowało w XIX w. wśród żołnierzy, marynarzy i więźniów. Choroba dotykała ludzi żyjących głównie w tropikach, gdzie głównym pożywieniem był ryż.

Funk stwierdził, że za beri-beri odpowiada brak prostego aminokwasu. Wyizolował tę substancję z ryżu i nazwał ją: „witaminą” (*vita* – życie; *amine* – związek z grupą aminową) i w roku 1911 opublikował swoje badania. Funk upowszechnił tę nową nazwę w 1912 roku w publikacji w czasopiśmie: *The Journal of State Medicine* i przedstawił ją jako witaminę B₁ albo tiaminę, przekonując zarazem, iż ma ona „wydatny wpływ na życie”.

Teoria Funka, podważająca jednocześnie prace m.in. Roberta Kocha i Ludwika Pasteura (którzy przypisywali istnienie chorób toksynom i mikrohom), wywołała burzę w środowisku naukowym. W 1914 roku w Wiesbaden ukazała się książka autora podpisanego jako Casimir Funk – „Die Vitamine”, która zdobyła wielką popularność wśród lekarzy i została przetłumaczona na wiele języków.

Podczas I wojny światowej Kazimierz Funk przyjął posadę w laboratorium w Nowym Jorku (USA). Potem pracował także dla innych jednostek badawczych i firm farmaceutycznych, był też wykładowcą na Columbia University, gdzie zajmował się syntezą adrenaliny. W roku 1920 biochemik dostał amerykańskie obywatelstwo.

Żoną Kazimierza Funka była Belgijka, z którą miał dwoje dzieci. W roku 1923 Kazimierz Funk wrócił z rodziną do Polski, gdzie w Warszawie, w Państwowym Instytucie Higieny został kierownikiem Zakładu Biochemii. Prowadził tam trwające 12 lat badania nad produkcją i izolowaniem insuliny. Ponadto w Paryżu Kazimierz Funk wybudował własne laboratorium: Casa Biochemica.

Po wybuchu II wojny światowej Funkowie wyjechali do USA. W roku 1963 Funk przeszedł na emeryturę. Zmarł 19 listopada 1976 roku w Albany. Cztery razy miał szansę na Nagrodę Nobla – w latach 1914 i 1925 w dziedzinie fizjologii i medycyny za badania nad witaminami oraz – w latach 1926 i 1946 w dziedzinie chemii. Jego nazwisko padło podczas noblowskiej ceremonii, kiedy Ch. Eijkman i F. Hopkins odbierali nagrodę za odkrycie witaminy A. Kazimierz Funk do końca podkreślał swoje polskie pochodzenie.

Mgr Rafał Simon

Nauczyciel biologii. Chemii i przyrody

Zespół Szkół S.R. K.A. K Chorzów, SP 11 Gliwice. „Niebieski Zakątek” Chorzów

Dr Marta Wąsik

Uniwersytet Opolski, Instytut Nauk Medycznych

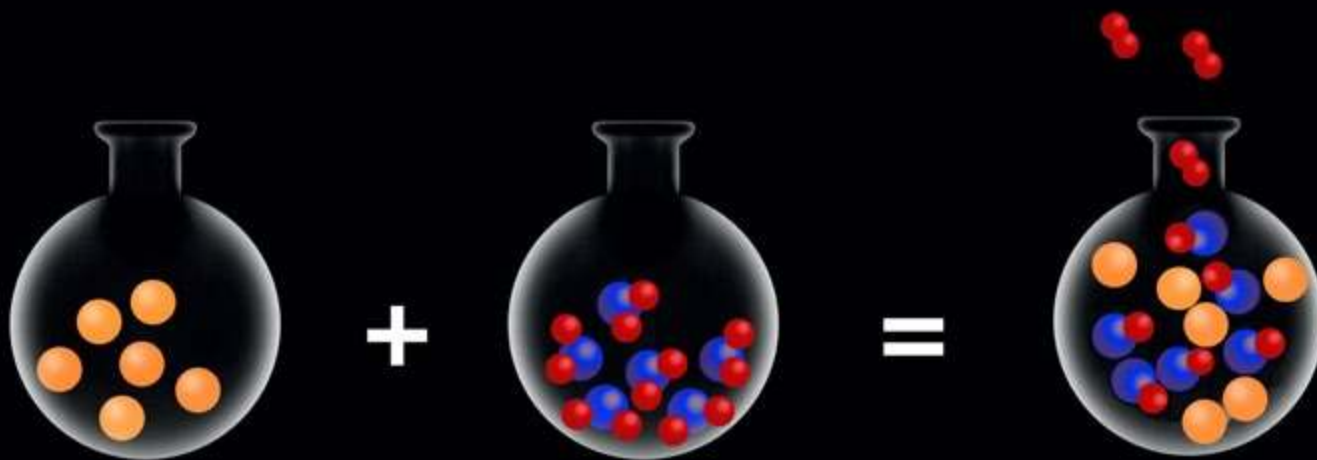
Zakład Biochemii Klinicznej i Diagnostyki Laboratoryjnej

Źródła:

- [1] Podręcznik do biologii dla szkoły podstawowej, kl. 7 (Warszawa, 1993)
- [2] https://pl.wikipedia.org/wiki/Kazimierz_Funk
- [3] <https://naukawpolsce.pl/aktualnosci/news%2C100785%2C140-lat-temu-urodzil-sie-odkrywca-witamin-kazimierz-funk.html>



Lic. Wikimedia Commons



Reakcje redoks – inne spojrzenie.

Cz. 2 (artykuł dyskusyjny)

Mariusz Łukaszewski
Leonard Nowakowski

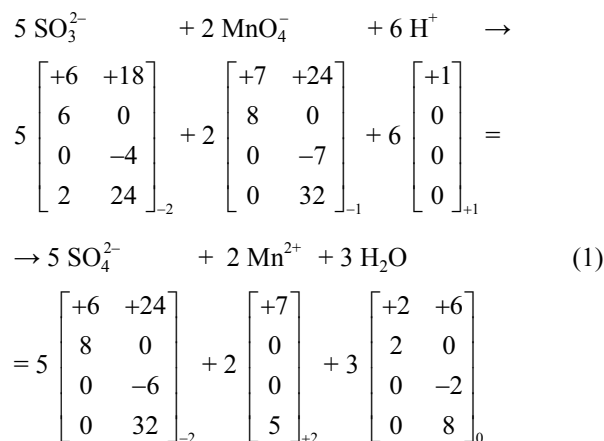
Wniedawno opublikowanych artykułach [1, 2] omówiony został dydaktyczny potencjał idei profesora Andrzeja Wincentego Górskiego, zawartych w jego systemie klasyfikacji morfologicznej drobin prostych i ich złożonych pochodnych oraz jednolitej klasyfikacji kwasów, zasad, utleniaczy i reduktorów wraz z przykładami ich zastosowań na potrzeby szkolnej edukacji chemicznej [3-6]. W niniejszym opracowaniu kontynuujemy tę tematykę w odniesieniu do wybranych reakcji redoks z udziałem siarki i manganu.

Siarka należy niewątpliwie do podstawowych pierwiastków, na których opiera się szkolna edukacja chemiczna. Wiele czasu na lekcjach i miejsca w podręcznikach poświęca się zwłaszcza budowie jej tlenków, ważniejszych kwasów i soli oraz reakcjom tych związków (w tym reakcjom redoks), jakkolwiek należy mieć świadomość, iż zagadnienia te odzwierciedlają tylko część bogactwa chemii tego niemetalu.

Również mangan jest pierwiastkiem o ciekawych właściwościach chemicznych, z którym uczniowie zapoznają się przede wszystkim w kontekście jego występowania w związkach na kilku stopniach utlenienia i wynikających stąd możliwości procesów utleniania i redukcji. Mangan jest także znany jako jeden z głównych składników materiałów elektrodowych wykorzystywanych w chemicznych źródłach prądu [7]. Tak więc aspekty elektrochemiczne z pewnością dominują przy okazji omawiania tego metalu i stanowią dobry punkt wyjścia do mniej szablonowego spojrzenia na reakcje redoks z jego udziałem.

Przykład 1: reakcja między anionami MnO_4^- i SO_3^{2-}

Tlenowe związki manganu na wysokim stopniu utlenienia są silnymi utleniaczami. Pod wpływem anionów manganianowych(VII) w środowisku kwasowym aniony siarczanowe(IV) ulegają utlenieniu do anionów siarczanowych(VI). Jednocześnie wspomniane aniony MnO_4^- ulegają redukcji do kationów Mn^{2+} , a znanym już ze szkolnej dydaktyki symptomem przebiegu tej reakcji jest zmiana barwy roztworu z fioletowej na białoróżową. Zapis jonowy zbilansowanego równania reakcji należy z pewnością do chemicznej klasyki; poniżej prezentujemy także notację macierzową, opartą na uprzednio omówionej koncepcji prof. Górskiego:

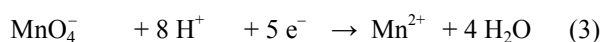


Według najprostszego z tradycyjnych ujęć procesów redoks mangan obniża stopień utlenienia z VII do II, zaś siarka zwiększa stopień utlenienia z IV do VI, natomiast pozostałe pierwiastki, tj. wodór i tlen zachowują stałe stop-

nie utlenienia, odpowiednio I i –II. Jak wiemy, pełniejsze podejście powinno uwzględnić fakt, że role utleniacza i reduktora pełnią nie tyle wybrane, pojedyncze pierwiastki: mangan i siarka, ile konkretne zespoły drobin, obejmujące łącznie wszystkie reagenty, co można zobrazować stosując zapis w postaci równań półokowych:



$$\begin{bmatrix} +6 & +18 \\ 6 & 0 \\ 0 & -4 \\ 2 & 24 \end{bmatrix}_{-2} + \begin{bmatrix} +2 & +6 \\ 2 & 0 \\ 0 & -2 \\ 0 & 8 \end{bmatrix}_0 = \begin{bmatrix} +6 & +24 \\ 8 & 0 \\ 0 & -6 \\ 0 & 32 \end{bmatrix}_{-2} + 2 \begin{bmatrix} +1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}_{+1} + 2 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}_{-1}$$



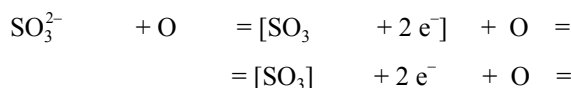
$$\begin{bmatrix} +7 & +24 \\ 8 & 0 \\ 0 & -7 \\ 0 & 32 \end{bmatrix}_{-1} + 8 \begin{bmatrix} +1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}_{+1} + 5 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}_{-1} = \begin{bmatrix} +7 \\ 0 \\ 0 \\ 5 \end{bmatrix}_{+2} + 4 \begin{bmatrix} +2 & +6 \\ 2 & 0 \\ 0 & -2 \\ 0 & 8 \end{bmatrix}_0$$

Ponieważ w ramach ujęcia prof. Górskiego [3-6] drobinę traktuje się jako zespół określonych grup rdzeni atomowych i elektronów walencyjnych, to anion siarczanowy(IV) jest układem pojedynczego rdzenia atomowego siarki [S+6] połączonego z 3 rdzeniami atomowymi tlenu [O+6], zaś sumaryczna liczba elektronów walencyjnych w tym układzie wynosi 26. Ze zbioru tych elektronów, zgodnie z konwencją stosowaną przez prof. Górskiego, po 8 elektronów walencyjnych możemy przypisać do otoczenia każdego z 3 rdzeni tlenu [O+6], a pozostałe 2 elektrony walencyjne do otoczenia rdzenia siarki. Daje nam to ostatecznie obraz anionu SO_3^{2-} jako układu centralnego rdzenia siarki wraz z jego 2 elektronami oraz 3 ligandami tlenkowymi O(-2). Jako drobiną złożoną z pierwiastków wyłącznie grup głównych anion siarczanowy(IV) może być także opisywany z wykorzystaniem metody VSEPR [1, 8, 9]. Przewiduje ona wartość liczby przestrzennej $L_p = 4$ oraz obecność 1 wolnej pary elektronowej siarki, co znajduje potwierdzenie w strukturze piramidy trygonalnej anionu SO_3^{2-} . Wszystkie wiązania siarka-tlen są w niej równocenne i spolaryzowane w kierunku bardziej elektroujemnych rdzeni tlenu.

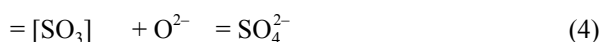
W jonie SO_4^{2-} możemy wyróżnić 1 rdzeń atomowy siarki [S+6], 4 rdzenie atomowe tlenu [O+6] i 32 elektrony walencyjne. W myśl konwencji prof. Górskiego [3-6] ten zbiór cząstek można potraktować jako centralny rdzeń siarki pozbawiony w swoim otoczeniu elektronów walencyjnych i oddziałujący z 4 ligandami tlenkowymi O(-2), z których każdy formalnie oznacza układ rdzenia tlenu [O+6] w otoczeniu 8 elektronów. Z kolei wiadomo także z doświadczeń, iż przy przekształceniu drobin SO_3^{2-} w drobinę SO_4^{2-} zmianie ulega struktura przestrzenna z piramidy trygonalnej na tetraedr. Jest to zgodne z wynikami metody VSEPR, wskazującej na liczbę przestrzenną $L_p = 4$ i brak wolnych par elektronowych siarki [1].

Tak więc anion siarczanowy(VI) jako zbiór 4 rdzeni tlenu i 32 elektronów różni się od anionu siarczanowego(IV) obecnością dodatkowego 1 rdzenia tlenu o ładunku +6 oraz 6 elektronów, co formalnie odpowiada 1 atomowi tlenu

więcej. W ujęciu prof. Górskiego akt przyłączenia atomu tlenu do centrum koordynacji jest równoważny przyjęciu przez tlen 2 elektronów i przyłączenia do centrum koordynacji nowo utworzonego anionu tlenkowego. Zatem schemat tej przemiany (gdzie grupę atomów $[\text{SO}_3]$ wyodrębniono w celu jej wyeksponowania w aspekcie bilansowym) może być zapisany jako:

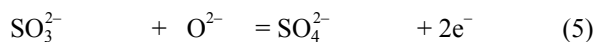


$$\begin{bmatrix} +6 & +18 \\ 6 & 0 \\ 0 & -4 \\ 2 & 24 \end{bmatrix}_{-2} + \begin{bmatrix} +6 \\ 0 \\ 0 \\ 6 \end{bmatrix}_0 = \begin{bmatrix} +6 & +18 \\ 6 & 0 \\ 0 & -6 \\ 0 & 24 \end{bmatrix}_0 + 2 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}_{-1} + \begin{bmatrix} +6 \\ 0 \\ 0 \\ 6 \end{bmatrix}_0 =$$



$$\begin{bmatrix} +6 & +18 \\ 6 & 0 \\ 0 & -6 \\ 0 & 24 \end{bmatrix}_0 + \begin{bmatrix} +6 \\ 0 \\ 0 \\ 8 \end{bmatrix}_{-2} = \begin{bmatrix} +6 & +24 \\ 8 & 0 \\ 0 & -6 \\ 0 & 32 \end{bmatrix}_{-2}$$

Zauważmy, iż z uwagi na różnicę elektroujemności, rdzeń siarki formalnie traci swoje 2 elektrony walencyjne na rzecz czwartego rdzenia tlenu. Zgodnie z ujęciem prof. Górskiego [3-6] drobiną SO_3^{2-} reprezentuje tu reduktor sprzężony z kwasem, gdyż rola akceptora atomu tlenu jest równoważna roli donora pary elektronowej i akceptora anionu tlenkowego:



$$\begin{bmatrix} +6 & +18 \\ 6 & 0 \\ 0 & -4 \\ 2 & 24 \end{bmatrix}_{-2} + \begin{bmatrix} +6 \\ 0 \\ 0 \\ 8 \end{bmatrix}_{-2} = \begin{bmatrix} +6 & +24 \\ 8 & 0 \\ 0 & -6 \\ 0 & 32 \end{bmatrix}_{-2} + 2 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}_{-1}$$

Zatem reakcja przeniesienia atomu tlenu jest procesem redoks sprzężonym z procesem kwas-zasada: tlen atomowy jako utleniacz jest akceptorem pary elektronów i ulega w ten sposób redukcji, stając się ligandem tlenkowym, czyli reagentem zasadowym - donorem pary elektronowej dla rdzenia siarki. Z punktu widzenia przekształceń rdzenia siarki jest ona reduktorem – donorem pary elektronów dla atomu tlenu, ulega przez to utlenieniu i zachowuje się jak kwas, będąc akceptorem pary elektronów należącej do anionu tlenkowego. Zapis w postaci równania (4) ukazuje utlenianie siarki w jonie SO_3^{2-} do siarki w SO_4^{2-} poprzez przyłączenie atomu tlenu, podczas gdy zapis w postaci równania (5) obrazuje utlenianie jako wypadkowy efekt pomniejszenia o 2 elektrony sumarycznej liczby elektronów w otoczeniu 1 rdzenia siarki i 4 rdzeni tlenu łącznie. Przy okazji przekształceń w równaniu (4) widzimy jednocześnie, że przemiana prowadząca bezpośrednio od cząsteczki tlenku siarki(VI) do anionu siarczanowego(VI) jest reakcją typu kwas-zasada, a nie reakcją redoks (brak zmian



Siarka. Foto – Dreamstime

wartości liczb ev rdzenia siarki i każdego z rdzeni tlenu w SO_3 , SO_4^{2-} i O^{2-} .

Jak wykazał prof. Górski [3-6], sprzężenie procesów redoks i kwas-zasada, polegające na tak skorelowanym przeniesieniu ligandów i elektronów, że suma liczb $ev + ez$ dla danego rdzenia pozostaje zachowana (por. równ. 5 ze stałą wartością sumy w wierszach nr 2-4 macierzy w kolumnie dla siarki), jest charakterystyczne dla pierwiastków grup głównych układu okresowego. Zgodnie z obserwacją poczynioną przez Kazimierza Fajansa [10], wolna para elektronowa (lub luka 2-elektronowa) oraz dysponujący parą elektronową pojedynczy ligand anionowy (lub jego brak) są równocennymi elementami strukturalnymi, których przyłączenie lub eliminacja są od siebie zależne. Efekt reakcji w postaci wprowadzenia atomu tlenu do drobin lub jego usunięcia zachodzi na poziomie podpowłok s i p powłoki elektronowej następującej bezpośrednio za rdzeniem, jako wprowadzenie ligandu tlenkowego w miejsce pary elektronowej lub vice versa – jako wzajemnie powiązane dodanie pary elektronowej wraz z odejściem ligandu tlenkowego.

W koncepcji prof. Górskiego zmiana liczby ev dla siarki z wartości 2 do 0, czyli utrata 2 elektronów walencyjnych, wynika z przyjęcia konwencji, że elektrony układu siarka-tlen przynależą do bardziej elektroujemnych rdzeni tlenu, czyli w efekcie do ligandów $O(-2)$. Nie jest to sprzeczne z faktem braku wypadkowej zmiany ładunku w procesie przeniesienia atomu tlenu (równ. 4), gdyż w tak zapisanym bilansie formalna wymiana 2 elektronów ma miejsce wewnątrz układu (SO_3^{2-} , O) z zachowaniem początkowego ładunku całego zbioru tych cząstek. Ponieważ jednak wolne jony O^{2-} nie są trwale w warunkach prowadzenia opisywanej reakcji, to w wodnym roztworze kwaśnym równanie (5) przechodzi w znany zapis równania reakcji

poławkowej (2). Występująca wśród substratów cząsteczka H_2O reprezentuje tu realny układ, w którym 2 protony przypadają na 1 ligand tlenkowy, formalnie zużywany w procesie utleniania 1 anionu SO_3^{2-} (równ. 2).

Niniejsze ujęcie nie kłóci się także z opisem wiązania koordynacyjnego siarka-tlen, wykorzystującego niewiązącą parę elektronową wokół rdzenia siarki w anionie SO_3^{2-} . W rezultacie zachodzącej reakcji istotny jest tu zanik tejże wolnej pary elektronowej i osiągnięcie przez rdzeń siarki w anionie SO_4^{2-} maksymalnej koordynacji. Zmiana struktury drobin z piramidy trygonalnej na tetraedr jest właśnie jednym z przejawów pojawienia się efektu wiążącego siarka-tlen, który może być opisany za pomocą zlokalizowanej pary wiążącej. Jest to spójne ze zmianami elektronowej wartościowości siarki oraz tradycyjnych rozważań odnośnie wiązań siarka-tlen, jako że do trzech wiązań z tlenem w jonie SO_3^{2-} (dwa kowalencyjne-spolaryzowane i jedno koordynacyjne) wykorzystane są 4 elektrony walencyjne atomu siarki, zaś do czterech wiązań w jonie SO_4^{2-} (dwa kowalencyjne spolaryzowane i dwa koordynacyjne) – łącznie 6 elektronów walencyjnych atomu siarki.

Przyjrzyjmy się z kolei przekształceniom obejmującym drobinę zawierającą mangan, czyli biorącym udział w reakcji zapisanej równaniem (3). Na jon manganianowy(VII) – mający podobnie jak jon siarczanowy(VI) budowę tetraedryczną – składa się zbiór cząstek, który obejmuje: centralny rdzeń manganu o ładunku elektrycznym +7, tj. $[Mn+7]$, otoczony 4 rdzeniami tlenu wraz z 32 elektronami. Ze względu na większą elektroujemność tlenu elektrony mogą być umownie przypisane do rdzeni tlenu, w maksymalnej liczbie 8 elektronów przypadających na 1 rdzeń tlenu. W rozszerzonej notacji macierzowej opartej na podejściu prof. Górskiego, wzorowi sumarycznemu MnO_4^- odpowiada zapis:

Mn 4 O

$$\begin{bmatrix} +7 & +24 \\ 8 & 0 \\ 0 & -7 \\ 0 & 32 \end{bmatrix}_{-1}$$

Rdzeń manganu jest zatem otoczony formalnie 4 ligandami tlenkowymi O(-2) i w swoim bezpośrednim otoczeniu elektronowym nie ma elektronów walencyjnych, co wyraża liczba $ev = 0$. W takim ujęciu wypadkowy ładunek wokół rdzenia manganu jest równy ładunkowi dodatniemu samego rdzenia i tak właśnie należy rozumieć spotykane symbole typu „Mn^{+VII}” lub „Mn⁺⁷” (szczególnie niefortunny zapis!), których jednak nie wolno utożsamiać z wolnym jodem o takim ładunku. Układ zawierający rdzeń [Mn+7] występuje także w czystym manganie, ale wówczas na każdy rdzeń o ładunku +7 przypada w jego otoczeniu 7 elektronów walencyjnych, toteż wypadkowy ładunek układu rdzeń-elektrony: {[Mn+7], 7e⁻} wynosi zero. Z kolei jon Mn²⁺ można już traktować jako realne (wykrywalne doświadczalnie) indywiduum chemiczne. Dla manganu atomowego, jak również kationu manganu(II) teoria prof. Górskiego dostarcza spójnego obrazu tego układu, które reprezentują macierze:

$$\begin{array}{cc} \text{Mn} & \text{Mn}^{2+} \\ \begin{bmatrix} +7 \\ 0 \\ 0 \\ 7 \end{bmatrix}_{0} & \begin{bmatrix} +7 \\ 0 \\ 0 \\ 5 \end{bmatrix}_{+2} \end{array}$$

W tym ujęciu kation manganu(II) interpretujemy jako układ rdzenia [Mn+7] oraz 5 elektronów walencyjnych w jego otoczeniu, tj. układ o wypadkowym ładunku +2. Należy podkreślić, iż o tym, czy dany zespół cząstek istnieje jako odrębne indywiduum, czy też jest jedynie formalnie wyróżnionym elementem strukturalnym większego zbioru rdzeni i elektronów rozstrzygają dane empiryczne. Gdyby dodatkowo wziąć pod uwagę, iż w równaniu reakcji przebiegającej w roztworze wodnym symbol protonu wskazuje de facto na kation hydroniowy H₃O⁺, zaś kation Mn²⁺ występuje w takim środowisku w postaci heksaakwakompleksu [11], to równanie (3) należałoby przekształcić do następującego zapisu:



Podkreślimy także, iż jakkolwiek podział elektronów walencyjnych pomiędzy rdzenie składające się na drobinę jest umowny, to nie może być zupełnie dowolny ani sprzeczny z eksperymentem. Na przykład, nie stwierdza się paramagnetycznych właściwości stanu podstawowego układu MnO₄⁻, zatem dane doświadczalne pozwalają wykluczyć z rozważań taki podział elektronów, w którym co najmniej jeden z nich pozostałby niesparowany. Obsadzenie orbitali przez pary elektronów pochodzące od ligandów tlenkowych jest postulowane także teoretycznie w ramach metody orbitali molekularnych [12]. Zapis zastosowany w ujęciu prof. Górskiego jest spójny w powyższych wynikach.

Świadomość umowności wszelkich konwencji grupowania określonych liczb elektronów wokół rdzeni atomowych jest bardzo istotna. Wspominane ligandy tlenkowe O(-2) w budowie takich drobin, jak jony SO₃²⁻, SO₄²⁻ lub MnO₄⁻



Mangan. Foto – Dreamstime

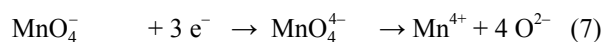
należy traktować jako formalnie wyodrębniane fragmenty w postaci podzbioru cząstek złożonego z rdzenia tlenu [O+6] wraz z oktetem elektronowym. W sensie bilansowym ten zespół cząstek jest równoważny anionowi tlenkowemu O^{2-} (np. w równ. 4, 5, 7, 11, 12), lecz tylko w konkretnych przypadkach może być z nim utożsamiany w sensie chemicznym. Warunek ten spełniony jest np. dla tlenków jonowych w układach bezwodnych, tj. w stanie stałym lub po ich stopieniu.

Zwróćmy uwagę, że duża różnica pomiędzy wartościami elektroujemności manganu i tlenu, wynosząca ok. 1,9 w skali Paulinga (a zatem przekraczająca wartość 1,7), mogłaby sugerować, że wiązania Mn-O w myśl przyjętych założeń winny być zaliczone do wiązań jonowych. O ile jest tak faktycznie dla tlenku manganu(II), który tworzy jonową sieć krystaliczną złożoną z kationów Mn^{2+} i anionów O^{2-} , to w przypadku drobin MnO_4^- jest inaczej – oddziaływania Mn-O są wiązaniami kowalencyjnymi spolaryzowanymi, w których udział wiązań jonowych wynosi ok. 40-46 % [11, 13].

Przesunięcie chmury elektronowej w kierunku rdzeni atomowych tlenu jest tu efektywnie mniejsze, niż gdyby miało miejsce powstanie jonów. Można to wytłumaczyć wpływem zbyt dużego ładunku dodatniego, jaki wytworzyłby się w sąsiedztwie pojedynczego rdzenia manganu w przypadku przekształcenia aż 4 atomów tlenu w 4 czyste jony tlenkowe O^{2-} . Tak znaczna separacja ładunków przeciwnych znaków, o ile by nastąpiła, byłaby niestrawna i wywołałaby częściowe przyciągnięcie nadmiarowej gęstości elektronowej z powrotem ku rdzeniowi metalu, co w rezultacie istotnie zmniejsza udział wiązania jonowego w oddziaływaniu manganu-tlen w jonie MnO_4^- [13].

Ze względu na warunki prowadzenia reakcji, jak też na złożoną budowę drobin MnO_4^- oraz przynależność manganu do bloku d układu okresowego, rzeczywisty przebieg przekształcenia anionu manganianowego(VII) w kation manganu(II) jest zapewne procesem wieloetapowym [6]. Pierwiastki d-elektronowe mogą obsadzać elektronami

orbitale podpowłoki d w zewnętrznej powłoce elektronowej rdzenia do pewnego stopnia niezależnie od możliwości wiązania ligandów anionowych, co może następować zwykle z wykorzystaniem orbitali podpowłok s i p kolejnej powłoki elektronowej [3-6, 14, 15]. Suma liczb $e_v + e_z$ rdzenia nie musi być wtedy zachowana, co daje możliwość bardziej różnorodnych przemian. W celu ich zilustrowania, prof. Górski w swojej monografii [6] podaje uproszczony schemat kilku hipotetycznych rodzajów przekształceń, prowadzących od jonów MnO_4^- do jonów Mn^{2+} :



$$\begin{bmatrix} +7 & +24 \\ 8 & 0 \\ 0 & -7 \\ 0 & 32 \end{bmatrix}_{-1} + 3 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}_{-1} = \begin{bmatrix} +7 & +24 \\ 8 & 0 \\ 0 & -4 \\ 3 & 32 \end{bmatrix}_{-4} = \begin{bmatrix} +7 \\ 0 \\ 0 \\ 3 \end{bmatrix}_{+4} + 4 \begin{bmatrix} +6 \\ 0 \\ 0 \\ 8 \end{bmatrix}_{-2}$$

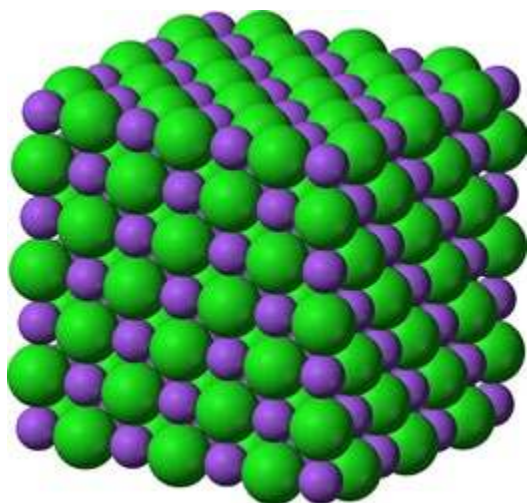


$$\begin{bmatrix} +7 \\ 0 \\ 0 \\ 3 \end{bmatrix}_{+4} + 2 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}_{-1} = \begin{bmatrix} +7 \\ 0 \\ 0 \\ 5 \end{bmatrix}_{+2}$$



Mimo iż postulowane etapy reakcji zawsze wymagają ostatecznej weryfikacji doświadczalnej, ich rozważenie jest pouczające z punktu widzenia określenia warunków sprzyjających dla przeprowadzenia całej przemiany. Tak więc przejście od drobin MnO_4^- do drobin MnO_4^{4-} polega wyłącznie na przyjęciu 3 dodatkowych elektronów i nie prowadzi do zmian w otoczeniu ligandowym rdzenia manganu. Jednak dalsze zwiększanie liczby cząstek o ładunku ujemnym, jakimi są elektrony, w układzie rdzenia manganu wciąż otoczonego 4 ligandami anionowymi O(-2) jest mało prawdopodobne. Uprzednie usunięcie tych ligandów wymaga z kolei obecności ich akceptora, jakim są rdzenie wodoru (protony), pochodzące od kationów H_3O^+ w wodnym roztworze mocnego kwasu. W tych warunkach przekształcenie układu cząstek: $\{([Mn+7], 3e^-), 4O(-2)\}$, czyli MnO_4^{4-} oraz $8[H+1]$ w układ: $\{([Mn+7], 3e^-)\}$ (indywiduum Mn^{4+}) oraz w 4 cząsteczki wody jest procesem kwasowo-zasadowym. Z kolei Mn^{4+} łatwo przyłącza jeszcze 2 elektrony, ulegając redukcji do trwałego w środowisku kwaśnym kationu Mn^{2+} .

Łącząc całą powyższą sekwencję przemian otrzymuje się wypadkowo równ. (3), czyli równanie redukcji jonu MnO_4^- do jonu Mn^{2+} (lub równ. (6) po uwzględnieniu hydratacji kationów). Efekt netto wynoszący 5 elektronów po lewej stronie równań (3) i (6) jest to liczba elektronów, o jaką jest uboższy cały układ substratów, zawierający 1 rdzeń manganu, 4 rdzenie tlenu i 8 rdzenie wodoru (czyli 1 anion MnO_4^- i 8 protonów) w porównaniu do zespołu takich samych rdzeni po stronie produktów (czyli w postaci 1 kationu manganu(II) i 4 cząsteczek wody). Nie można jednak ulegać pokusie błędnego wnioskowania,



Jonowa sieć krystaliczna na przykładzie schematu struktury NaCl w stanie stałym. Źródło: autor Benjah-bmm27, domena publiczna, <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sodium-chloride-3D-ionic.png>

jakoby konsekwencją przemiany anionu MnO_4^- w kation Mn^{2+} było dosłownie przesunięcie ku rdzeniowi manganu gęstości ładunku odpowiadającej 5 ujemnym ładunkom elementarnym.

Warto wspomnieć, iż podobne rozumowanie pozwala określić także warunki sprzyjające przemianie odwrotnej, tj. kationu Mn^{2+} w anion MnO_4^- [15]. Utrata 5 elektronów walencyjnych wymaga szeregu etapów, przy czym po ewentualnym możliwym zmniejszeniu liczby elektronów o 2 w procesie utlenienia, obdarzony znacznym ładunkiem dodatnim układ w postaci Mn^{4+} , aby był wystarczająco trwały, potrzebuje obecności donora ligandów anionowych. Dopiero po wprowadzeniu do otoczenia rdzenia manganu łącznie 4 ligandów tlenkowych - z utworzeniem MnO_2 i następnie MnO_4^{2-} , pozbawienie tegoż układu 3 kolejnych elektronów doprowadzi do otrzymania anionu MnO_4^- . Z doświadczenia wiadomo, że w tym przypadku odpowiednim reagentem o cechach utleniacza i donora ligandów tlenkowych jest PbO_2 :



Powróćmy do równania (3) i spróbujmy dokonać bilansu całej reakcji (równ. 1) nieco inaczej, a mianowicie wykorzystując wcześniejsze spostrzeżenie, że bilans procesu przyłączenia atomu tlenu do SO_3^{2-} formalnie nie obejmuje wolnych elektronów, a więc nie wymaga konieczności uwzględnienia ich bezpośredniej wymiany z rdzeniem manganu. W takim ujęciu bilansowym jon MnO_4^- jest dla jonu SO_3^{2-} źródłem atomów tlenu. Jednak wiemy również, że dodatkowymi substratami reakcji sumarycznej są protony, będące akceptorami jonów tlenkowych i vice versa – jony tlenkowe są akceptorami protonów. Tak więc w sensie bilansowym zbiór cząstek składających się na pojedynczy jon MnO_4^- może potencjalnie odpowiadać zbiorowi takich samych cząstek, ale pogrupowanych w podzbiory składające się na inne drobiny: jony Mn^{2+} , jony tlenkowe oraz atomy tlenu. Wstępny bilans dla układu rdzenia manganu i tlenu, uwzględniający powyższe możliwości, przedstawia się następująco:

$$a \text{MnO}_4^- = b \text{Mn}^{2+} + c \text{O} + d \text{O}^{2-} \quad (11)$$

$$a \begin{bmatrix} +7 & +24 \\ 8 & 0 \\ 0 & -7 \\ 0 & 32 \end{bmatrix}_{-1} = b \begin{bmatrix} +7 \\ 0 \\ 0 \\ 5 \end{bmatrix}_{+2} + c \begin{bmatrix} +6 \\ 0 \\ 0 \\ 6 \end{bmatrix}_0 + d \begin{bmatrix} +6 \\ 0 \\ 0 \\ 8 \end{bmatrix}_{-2}$$

Rozwiążmy ten problem posługując się metodą algebraiczną. Z powyższego zapisu wynika bilans liczby elektronów: $32a = 5b + 6c + 8d$ oraz bilanse materiałowe dla rdzenia manganu: $a = b$ i tlenu: $4a = c + d$. Stąd po przekształceniach:

$$\begin{aligned} a &= (1/4) \cdot (c + d) \\ 32 \cdot (1/4) \cdot (c + d) &= 5a + 6c + 8d \\ 8c + 8d &= 5a + 6c + 8d \\ 2c &= 5a, \text{ więc } c = 5/2 a \\ d &= 4a - c = 4a - 5/2 a = 3/2 a \end{aligned}$$

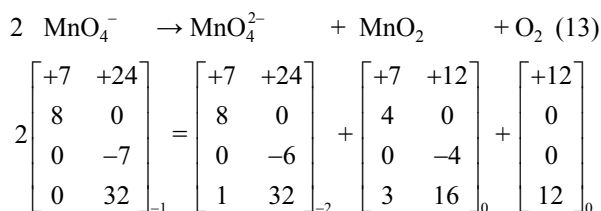
Zatem dla $a = 2$: $b = 2$, $c = 5$ i $d = 3$, co pozwala zapisać poprawny ilościowo bilans masy i ładunku:

$$2 \text{MnO}_4^- = 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{O} + 3 \text{O}^{2-} \quad (12)$$

$$2 \begin{bmatrix} +7 & +24 \\ 8 & 0 \\ 0 & -7 \\ 0 & 32 \end{bmatrix}_{-1} = 2 \begin{bmatrix} +7 \\ 0 \\ 0 \\ 5 \end{bmatrix}_{+2} + 5 \begin{bmatrix} +6 \\ 0 \\ 0 \\ 6 \end{bmatrix}_0 + 3 \begin{bmatrix} +6 \\ 0 \\ 0 \\ 8 \end{bmatrix}_{-2}$$

Co ciekawe, w tym schemacie nie pojawiają się explicite przyłączane lub oddawane wolne elektrony. Widzimy zaś, że w sensie bilansowym 2 jony MnO_4^- zawierają tyle samo cząstek, co zbiór 2 jonów Mn^{2+} oraz 5 atomów tlenu i 3 jonów tlenkowych. Potrzeba zatem 5 jonów SO_3^{2-} jako akceptorów tych 5 atomów tlenu oraz 6 protonów jako akceptorów 3 jonów O^{2-} . Stąd wynikają ostateczne współczynniki podanego na wstępie równania sumarycznego (1).

Przyjrzyjmy się reakcji termicznego rozkładu manganianów(VII):



Proces ten w kontekście rozumienia i interpretacji reakcji utleniania i redukcji jest interesująco omawiany w materiale online [16]. Rozważmy reakcję termicznego rozkładu jonu manganianowego(VII) opierając się na podejściu prof. Górskiego. Jeśli porównamy oba aniony jako zbiory rdzeni atomowych i elektronów walencyjnych, to natychmiast widzimy, iż układ cząstek w postaci anionu MnO_4^{2-} różni się tylko 1 elektronem więcej od anionu MnO_4^- . Jednocześnie zbiór cząstek składający się na drobiny MnO_2 i O_2 obejmuje o 1 elektron mniej niż MnO_4^- . Stąd już, bez konieczności układania ewentualnych równań półokowych, wynika poprawny bilans całej reakcji: zbiór rdzeni atomowych i elektronów walencyjnych w postaci 2 drobin MnO_4^- jako substratów (tj. 2 rdzenie $[\text{Mn}+7]$, 8 rdzenie $[\text{O}+6]$ i łącznie 64 elektrony) jest równoważny materiałowo i ładunkowo zbiorowi tych cząstek wśród produktów w postaci pojedynczych drobin MnO_4^{2-} , MnO_2 i O_2 .

Przykład 2: reakcja między anionami MnO_4^- i $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Spójrzmy na inną przemianę z udziałem związków siarki i manganu, w której w środowisku kwasowym anion tiosiarczanowy(VI) ulega przekształceniu do anionu siarczanowego(VI) wskutek reakcji z anionem manganianowym(VII), przekształcającym się do kationu manganu(II). Zanim dokonamy analizy równania tej reakcji, omówimy bardziej szczegółowo sam anion tiosiarczanowy(VI).

W oryginalnej notacji prof. Górskiego drobina ta zapisywana jest wraz z wartościami średnimi liczb $\bar{\epsilon}_z$ i $\bar{\epsilon}_v$,

charakteryzujących otoczenie chemiczne obu rdzeni siarki, tj. $\bar{e}z = 3$ oraz $\bar{e}v = 4$: ${}^3_4S_2O_3^{2-}$. Macierzowa notacja rozszerzona pozwala także zapisać charakterystykę osobno dla każdego z rdzeni siarki. Na potrzeby dalszych rozważań i dla większej przejrzystości potraktujmy ten jon jako strukturę $[S - SO_3]^{2-}$. Zauważmy, iż wiązanie siarka-siarka jest wiązaniem homoatomowym, a ponieważ przy ustalaniu liczb E_v , jak też stopni utlenienia, wiązania homoatomowe dzieli się homolitycznie, to 2 elektrony wiązania S-S zostają jednakowo rozdzielone między oba rdzenie siarki. Prowadzi to dla tych rdzeni do liczb $e_v = 7$ oraz $e_v = 1$, z których wartość średnia wynosi 4. Pozostałe 24 elektrony drobiny należą do otoczenia 3 rdzeni tlenu, czyli 3 ligandów tlenkowych $O(-2)$. Liczby e_z wyznaczamy patrząc z punktu widzenia danego rdzenia na inne fragmenty drobiny jako ligandy: rdzeń centralny siarki „widzi” 3 ligandy tlenkowe $O(-2)$ oraz rdzeń siarki z 7 elektronami walencyjnymi, czyli odpowiednik ligandu $S(-1)$, co daje liczbę $e_z = 7$, zaś skrajny rdzeń siarki „widzi” pozostały fragment molekuly jako $[SO_3]^-$, stąd $e_z = 1$. Rdzenie tlenu „widzą” zaś resztę drobiny jako układ $\{2[S+6], 8e-\}$, czyli formalnie $[S_2]^{4+}$, zatem $E_z = -4$. Omówione cechy struktury ilustruje rozszerzona notacja macierzowa, podana zarówno w zapisie łącznym dla obu rdzeni siarki, jak i osobno dla każdego z rdzeni:

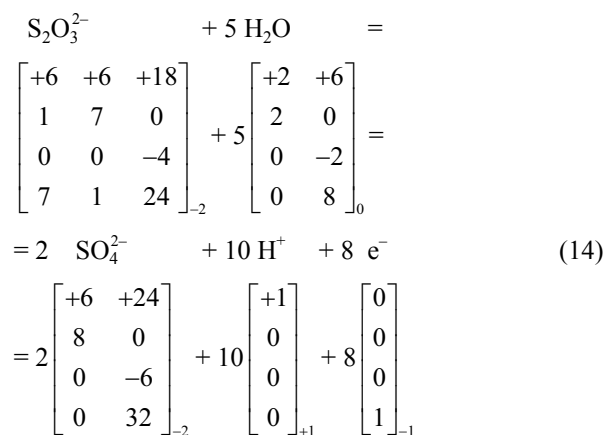
$$\begin{array}{c} [2S \quad 3O]^{2-} \\ \begin{bmatrix} +12 & +18 \\ 6 & 0 \\ 0 & -4 \\ 8 & 24 \end{bmatrix}_{-2} \end{array} \quad \begin{array}{c} [S - S \quad 3O]^{2-} \\ \begin{bmatrix} +6 & +6 & +18 \\ 1 & 7 & 0 \\ 0 & 0 & -4 \\ 7 & 1 & 24 \end{bmatrix}_{-2} \end{array}$$

Zauważmy przy tej okazji, że element strukturalny anionu $S_2O_3^{2-}$ w postaci układu dwóch połączonych rdzeni siarki występuje także w anionie disiarczkowym: S_2^{2-} [17]. Dla jonu disiarczkowego jako układu $[S - S]^{2-}$ liczba $E_v = 14$, przy czym oba rdzenie siarki są równocenne, a każdy z nich jest otoczony 3 wolnymi parami elektronowymi. Pojedynczemu rdzeniowi siarki przypisujemy połowę z 14 elektronów walencyjnych całej drobiny, stąd $e_v = 7$. W przeciwieństwie do układu równocennych rdzeni siarki w jonie disiarczkowym, w jonie $S_2O_3^{2-}$ jeden z rdzeni jest otoczony 3 ligandami tlenkowymi, tak więc 3 wiążącym parom elektronowym towarzyszy obecność 3 rdzeni tlenu $[O+6]$ wraz z pozostałymi elektronami, przypisanymi do wolnych par ligandów tlenkowych, co zaburza symetrię całego układu.

Dla porównania, charakterystykę jonu disiarczkowego za pomocą rozszerzonej notacji macierzowej przedstawiono poniżej także w dwóch wariantach, tj. w zapisie łącznym dla obu rdzeni siarki (jako wspólny układ z 14 elektronami walencyjnymi, bez zewnętrznych ligandów, stąd liczby E_z i E_z są równe zeru) oraz w rozbięciu na każdy z rdzeni (wtedy 14 elektronów walencyjnych jest rozdzielonych po połowie na każdy rdzeń, ale oba rdzenie „widzą się” w swoim otoczeniu ligandowym jako identyczne jednoujemne układy $\{[S+6], 7e-\}$, stąd dla pojedynczych rdzeni obie liczby $e_z = 1$):

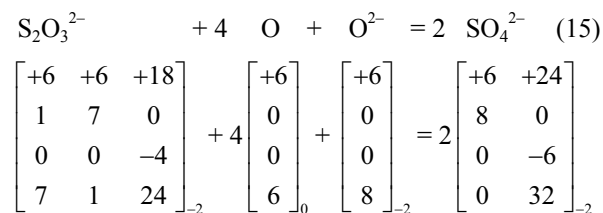
$$\begin{array}{c} [S_2]^{2-} \\ \begin{bmatrix} +12 \\ 0 \\ 0 \\ 14 \end{bmatrix}_{-2} \end{array} \quad \begin{array}{c} [S - S]^{2-} \\ \begin{bmatrix} +6 & +6 \\ 1 & 1 \\ 0 & 0 \\ 7 & 7 \end{bmatrix}_{-2} \end{array}$$

Z punktu widzenia koncepcji prof. Górskiego reakcję utlenienia jonu tiosiarcznanowego(VI) do siarcznanowego(VI) zapisujemy następująco:



Widzimy, iż rdzenie tlenu mają w swoim otoczeniu po 8 elektronów walencyjnych, wodór występuje formalnie pod postacią protonów. Układ 2 rdzeni siarki w jonie $S_2O_3^{2-}$ ma łącznie 8 elektronów walencyjnych. W reakcji podziałowi ulega wiązanie homoatomowe S-S, zaś oba rozdzielone rdzenie siarki w 2 jonach SO_4^{2-} są w otoczeniu ligandów tlenkowych, z których każdy ma nadal po 8 elektronów walencyjnych. Stąd układ po reakcji staje się uboższy o 8 elektronów, formalnie przypadających początkowo na układ rdzeni $\{2[S+6], 8e-\}$.

Gdyby rozpatrywać reakcję z uwzględnieniem bilansu rdzeni siarki i tlenu, to dla przekształcenia 1 jonu $S_2O_3^{2-}$ w 2 jony SO_4^{2-} potrzeba formalnie 4 atomów tlenu i 1 anionu tlenkowego:



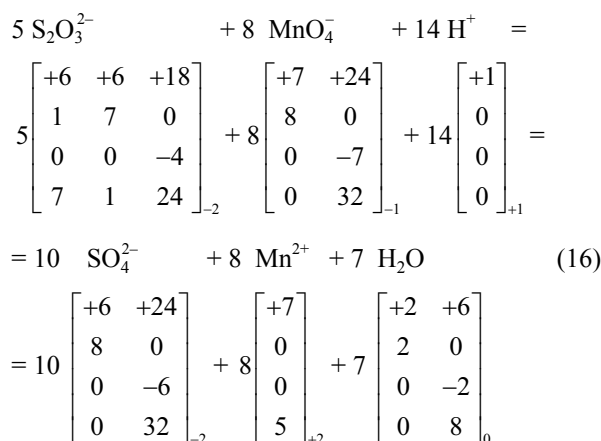
Zwróćmy uwagę, że w takim ujęciu w zapisie nie pojawiają się już wolne elektrony. Obecne po lewej stronie równania (15) 4 indywiduala O oraz 1 O^{2-} składają się ze zbioru 5 rdzeni tlenu $[O+6]$ i łącznie 32 elektronów, co stanowi różnicę materiałowo-ładunkową między 2 jonami SO_4^{2-} i 1 jonem $S_2O_3^{2-}$.

Jeśli uwzględnimy omówiony wcześniej bilans rdzeni manganu i tlenu (równ. 12), to z porównania liczb atomów tlenu biorących udział w obu powyższych przekształceniach jednoznacznie wynikają współczynniki



Foto – Dreamstime

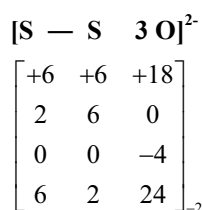
stechiometryczne reakcji sumarycznej. Proporcja jest bowiem następująca: na 1 jon $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ potrzeba 4 atomów tlenu, aby wraz 1 ligandem tlenkowym doprowadziły do utworzenia 2 jonów SO_4^{2-} , a zarazem 2 jony MnO_4^- zapewniają bilans dla 5 atomów tlenu i 3 ligandów tlenkowych. Stąd na 5 jonów $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, potrzebujących 20 atomów tlenu do utworzenia 10 jonów SO_4^{2-} , powinno przypadać 8 jonów MnO_4^- , równoważnych bilansowo tym 20 atomom tlenu. Zarazem wypadkowo z 7 jonów tlenkowych, po przyłączeniu 14 protonów, utworzy się 7 cząsteczek wody:



Obliczając stopnie utlenienia siarki w jonie $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ z różnicy ładunku rdzenia i liczb e_v otrzymujemy dla poszczególnych rdzeni siarki wartości –I oraz V, zaś w przeliczeniu na każdy rdzeń tlenu otrzymujemy wartość –II. Rdzenie tlenu są tutaj równocenne, zaś po uśrednieniu wartości dla nierównocennych rdzeni siarki ich średni stopień utlenienia wynosi II, tj. tyle samo, ile wychodzi z uśrednienia wartości –II i VI, często przypisywanych atomom siarki w jonie $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Stopień utlenienia koordynowanego atomu siarki równy –II bywa wprawdzie argumentowany analogią strukturalną z anionem siarczanowym(VI), ale ta wartość liczbową jest sprzeczna z samą konwencją wyznaczania stopni utlenienia (wiązanie homoatomowe należy

dzielić homolitycznie). Podkreślimy, że fakt wykorzystania w jonie $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ przez centralny rdzeń siarki 6 elektronów walencyjnych na potrzeby wiązań chemicznych nie musi automatycznie oznaczać stopnia utlenienia VI. Byłoby tak w przypadku wiązań z pierwiastkami bardziej elektroujemnymi, co jest spełnione w jonie SO_4^{2-} . Natomiast w jonie $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ występowanie wiązania homoatomowego siarka-siarka wpływa na sposób obliczania stopnia utlenienia.

Sprawdźmy, jak wyglądałby zapis macierzowy reakcji, gdyśmy uznali, iż koordynowany atom siarki w jonie $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ma zerowy stopień utlenienia, zaś atom centralny jest na stopniu IV. Rdzeniom tym należałoby wówczas przyporządkować odpowiednio liczby $e_v = 6$ oraz $e_v = 2$:



Wyznaczając liczby e_v musimy konsekwentnie do założenia uznać, iż obojętny elektrycznie atom siarki, jako skrajny rdzeń $[\text{S}+6]$ wraz ze swoimi 6 elektronami walencyjnymi, „widzi” resztę drobinę w postaci układu równoważnego drobinie SO_3^{2-} . Stąd też dla tego rdzenia liczba $e_z = 2$, zaś dla rdzenia centralnego $e_z = 6$, gdyż ligandami dla niego są 3 ligandy $\text{O}(-2)$ i 1 obojętny atom S. Ale rdzeń $[\text{S}+6]$ w czystej siarce nie ma w swoim otoczeniu chemicznym innych rdzeni poza identycznymi rdzeniami siarki, więc jego liczba e_z wynosi zero z powodu braku oddziaływań chemicznych z obcymi rdzeniami. Wobec tego rdzeń $[\text{S}+6]$ w jonie $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, dla którego liczba $e_v = 6$, ale jednocześnie liczba $e_z = 2$, nie jest chemicznie tożsamy z atomem siarki pierwiastkowej. Różna od zera którakolwiek z liczb e_z wskazuje, że istnieje tu chemiczne oddziaływanie inne niż siarka-siarka w wolnej siarce, nawet gdy w obu przypadkach liczba $e_v = 6$. Uwidacznia



Foto – Dreamstime

się tu szerszy sens liczby ev wprowadzonej przez prof. Górskiego, która oprócz liczby ev także wskazuje na oddziaływania chemiczne z rdzeniami innych pierwiastków jako ligandami. Zerowy stopień utlenienia koordynowanego atomu siarki byłby zgodny z konwencją w przypadku wiązania podwójnego siarka-siarka, tymczasem w jonie $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ma ono cechy wiązania pojedynczego [18].

Podsumowanie

Preferowane w szkołach metody bilansowania równań redoks akcentują aspekt przenoszenia w nich elektronów. Nie zawsze jednak uczniowie uświadamiają sobie, że poszczególne drobin-y uczestniczące w procesach redoks niekoniecznie wymieniają się wyłącznie wolnymi elektronami. Zapis bilansu materiałowo-ładunkowego, w którym pojawiają się elektrony jako formalne reagenty, jak np. równania połówkowe utleniania/redukcji, wskazuje na różnicę w liczbie elektronów pomiędzy konkretnymi zespołami drobin-y. Tego typu zapis należy interpretować właśnie w odniesieniu do rozważanego zbioru cząstek, a nie izolowanych, pojedynczych atomów. Jak trafnie konkludują dydaktycy chemii, zmiana stopni utlenienia wybranych atomów jest pewnym umownym sposobem opisu i przez to pośrednim przejawem transferu ładunków elektrycznych między zespołami realnych indywiduów, reagujących ze sobą w określonym środowisku.

Opracowana przez profesora Andrzeja Wincentego Górskiego klasyfikacja morfologiczna drobin prostych i ich złożonych pochodnych oraz jednolita klasyfikacja kwasów,

zasad, utleniaczy i reduktorów nie odwołuje się wprost do pojęcia stopnia utlenienia atomów, natomiast konsekwentnie operuje obrazem drobin-y i ich przemian z punktu widzenia otoczenia chemicznego poszczególnych rdzeni atomowych. Przekształcenia te mogą obejmować otoczenie elektronowe, a więc zmianę liczby elektronów walencyjnych oraz otoczenie ligandowe, czyli zmiany liczby lub też rodzaju rdzeni atomowych połączonych chemicznie z danym rdzeniem.

Porównanie struktur substratów i produktów reakcji redoks dowodzi, że bardzo często wypadkowe przeniesienie ładunku następuje wraz z masą, a wiele procesów utleniania-redukcji z udziałem złożonych drobin-y nosi także cechy reakcji kwas-zasada. Warto zwracać w dydaktyce chemii uwagę na wspomniane tu podobieństwo tych reakcji redoks, które przebiegają z przenoszeniem grup rdzeni i elektronów, do reakcji kwasowo-zasadowych. W procesach redoks utleniaczem jest akceptor elektronów, co w szczególnym przypadku możliwości przyjęcia pary elektronowej koresponduje z potencjalnymi właściwościami kwasu wg teorii Lewisa, reduktorem jest donor elektronów – a jednocześnie w teorii Lewisa donor pary elektronowej jest zasadą. W ramach klasyfikacji opracowanej przez prof. Andrzeja Górskiego w sposób naturalny przejawia się komplementarność obu typów reakcji.

Przykładowo, powstawanie anionu manganianowego(VI) z anionu manganianowego(VII) wskutek pobrania 1 elektronu jest czystym procesem redukcji, ale już utworzenie z niego kationu manganu(II) obejmuje zmianę liczby elektronów wraz z przekształceniem otoczenia ligandowego rdzenia manganu. Wiążące pary elektronowe podukładu 4 ligandów $\text{O}(-2)$ w układzie MnO_4^- uczestniczą z kolei

w tworzeniu cząsteczek wody dzięki transferowi protonów między reagentami w środowisku kwaśnym, a zatem przejawiają się tu właściwości zasadowe ulegających przeniesieniu ligandów tlenkowych.

W procesach efektywnego przyłączenia atomów, wraz z rdzeniami atomowymi przegrupowaniu ulegają również zespoły elektronów. Stąd też przeniesienie atomu tlenu oznacza nie tylko utratę/przyłączenie rdzenia [O+6], ale także 6 elektronów walencyjnych z otoczenia tego rdzenia, np. w przemianie prowadzącej od anionu SO_3^{2-} do anionu SO_4^{2-} . Jeśli przeniesienie samych ligandów, takich jak O(-2) lub OH^- (a zatem układów zawierających rdzeń [O+6] wraz z 8 elektronami walencyjnymi) pozostaje bez wpływu na otoczenie elektronowe pozostałych rdzeni, to nie mamy do czynienia z reakcją redoks, lecz kwas-zasada. Przykładem procesu tego typu jest rozkład anionu SO_3^{2-} w środowisku kwaśnym do SO_2 i H_2O , gdzie wypadkowe przekształcenie chemiczne obejmuje przeniesienie 2 protonów i 1 cząstki odpowiadającej ligandowi O(-2).

W ujęciu prof. Górskiego stopień utlenienia pierwiastka pełni rolę pomocniczą i otrzymuje interpretację ładunku wypadkowego rdzenia atomowego i pewnej liczby elektronów walencyjnych, przypisywanych do otoczenia danego rdzenia zgodnie z tendencją wynikającą z elektroujemności. Ten umowny podział ładunku dokonywany jest wewnątrz zbioru cząstek składających się na daną drobinę, rozumianą jako trwały zespół rdzeni i elektronów. Stopień utlenienia zwykle nie reprezentuje ładunku realnych jonów, nie ma więc potrzeby odwoływać się do fikcyjnych jonów „ S^{4+} ” lub „ S^{6+} ”, natomiast można mówić o rdzeniach atomowych siarki o ładunku +6 w różnym otoczeniu elektronowym i ligandowym, co składa się na aniony SO_3^{2-} lub SO_4^{2-} .

Wspomagająca edukacyjna rola stopnia utlenienia polega m.in. na możliwości wskazywania określonych elementów struktury drobin w postaci zbiorów cząstek, które przynajmniej w sensie bilansowym pozostają zachowane podczas przemian chemicznych. Np. ligandy tlenkowe w budowie anionów MnO_4^- , MnO_4^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ wprawdzie nie reprezentują dosłownie anionów tlenkowych, takich jak drobin O^{2-} , obecne w sieci krystalicznej tlenków jonowych, ale odzwierciedlają możliwość wyodrębnienia w tych zbiorach rdzeni i elektronów stałego podzbioru, złożonego z 1 rdzenia tlenu i 8 elektronów walencyjnych. W tradycyjnym ujęciu mówimy w tym przypadku o atomach tlenu na –II stopniu utlenienia.

W reakcjach nie-redoks możemy tak pogrupować rdzenie i elektrony w strukturach reagentów, że traktując konsekwentnie atomy chemicznie równocenne oraz nierównocenne otrzymujemy wyłącznie takie rodzaje zbiorów rdzeni i elektronów, które są zachowywane podczas przemiany substratów w produkty, np. {[S+6],2e-}, [H+1], {[O+6],8e-}. Znajduje to wyraz w stałych wartościach stopni utlenienia wszystkich pierwiastków występujących we wzorach reagentów (np. IV dla siarki w SO_2 i SO_3^{2-} , I dla wodoru w H_2O , –II dla tlenu w SO_2 , SO_3^{2-} i H_2O).

Oczywiście ładunki cząstkowe praktycznie wszystkich atomów ulegają zmianie w reakcjach chemicznych, ale

wartości te nie są kryterium wyróżniania reakcji redoks. Jednak zbioru rdzeni oraz elektronów drobin biorących udział w procesach redoks nie można pogrupować w rozłączne podzbiory, które byłyby identyczne w substratach i produktach. Np. w reakcji rozkładu anionu MnO_4^- substraty obejmują dwa rodzaje zespołów cząstek: [Mn+7] oraz {[O+6],8e-}, zaś produkty zawierają następujące podzbiory: {[Mn+7],1e-}, {[Mn+7],3e-}, {[O+6],8e-} oraz {2[O+6],12e-}. Fakt ten przejawia się w zmianie wartości stopni utlenienia niektórych pierwiastków (tj. spadku od VII do VI i IV dla manganu oraz wzrostu od –II do 0 dla części atomów tlenu, przy zachowaniu wartości –II dla pozostałych atomów tlenu).

Podejście oparte bezpośrednio na pojęciu rdzenia atomowego posiada także tę zaletę, iż ma punkty styczne z obrazem molekuly znanym już uczniom z metody VSEPR, stosowanej dla związków pierwiastków bloku s i p. Jak wiemy, reguły VSEPR pozwalają przeprowadzić umowny, lecz konsekwentny podział drobin na zbiory rdzeni atomowych i elektronów, z pogrupowaniem ich zazwyczaj do postaci mniej elektroujemnego centrum koordynacji oraz bardziej elektroujemnych ligandów. Taki sposób postępowania pozwala na przejrzyste „księgowanie” ładunków w układzie, w tym elektronów, przy ewentualnym zachowaniu pojęcia stopnia utlenienia jako narzędzia pomocniczego.

Dr Mariusz Łukaszewski
Mgr Leonard Nowakowski

Literatura

- [1] Mariusz Łukaszewski, *Klasyfikacja morfologiczna profesora Andrzeja Wincentego Górskiego jako źródło inspiracji dydaktycznych na lekcje chemii*, Chemia w Szkole, 2024, nr 3, 18-29.
- [2] Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski, *Reakcje redoks - inne spojrzenie. Cz. I (artykuł dyskusyjny)*, Chemia w Szkole, 2024, nr 4, 28-35.
- [3] A. Górski, *Współczesne systemy klasyfikacji związków chemicznych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1971. Dostępne online: <https://bcpw.bg.pw.edu.pl/dlibra/publication/4462/edition/4372>
- [4] A. Górski, *Klasyfikacja pierwiastków i związków chemicznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1986.
- [5] A. Górski, *Morphological classification of chemical structural units*, Polish. J. Chem. 75 (2001) 159-207.
- [6] A. Górski, *Klasyfikacja pierwiastków chemicznych i związków nieorganicznych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2003. Dostępne online: <https://bcpw.bg.pw.edu.pl/dlibra/publication/4387/edition/4333>
- [7] Andrzej Czerwiński, *Akumulatory, baterie, ogniwa*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 2005.
- [8] Pazdro K. M., *Chemia dla licealistów. Budowa materii w oczach chemika*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 1996.
- [9] Pazdro K. M., Rola-Noworyta A., *Chemia. Repetytorium dla przyszłych maturzystów i studentów*, Oficyna Edukacyjna Krzysztof Pazdro, Warszawa, 2014.
- [10] Józef Hurwic, *Teoria kwantów Kazimierza Fajansa*, Wiadomości Chemiczne, 1998, 52 (5-6), 361-365.
- [11] Adam Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997.
- [12] Nuno M.S. Almeida, Russell G. McKinlay, Martin J. Paterson, Excited electronic states of MnO_2 : Challenges for wavefunction and density functional response theories, Chemical Physics 446 (2015) 86-91.
- [13] Andrzej Czerwiński, Anna Czerwińska, Małgorzata Jelińska-Kazimierzczuk, Krzysztof Kuśmierczyk, *Chemia I*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 2002.
- [14] Z. Gontarz, A. Górski, *Jednopierwiastkowe struktury chemiczne*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1998. Dostępne online: <https://bcpw.bg.pw.edu.pl/dlibra/publication/94/edition/168>
- [15] Z. Gontarz, *Związki tlenowe pierwiastków bloku sp*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2009.
- [16] Damian Mickiewicz, *Redukcja bez utleniania? Redoksy i edukacja*, dostępne online: <https://biomist.pl/chemia/artykuly/redukcja-bez-utleniania-redoksy-i-edukacja/11952>
- [17] A. Vairavamurthy, B. Manowitz, G.W. Luther, Y. Jeon, Oxidation state of sulfur in thiosulfate and implications for anaerobic energy metabolism, Geochimica et Cosmochimica Acta, 57 (7), 1993, 1619-1623.
- [18] Wilhelm Klein, Crystal structure of sodium thiosulfate dihydrate and comparison to the pentahydrate, Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications, 79, Part 1, 2023, 44-49.

Dziwny peptyd i dziwny aldehyd

Damian Mickiewicz

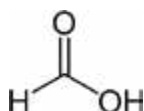
Reakcja biuretowa, próba Trommera czy Tollensa to reakcje, które zna każdy chemik w Polsce. W Polsce, bo poza Centralną Europą raczej mało kto wie o próbie Trommera, która straciła znaczenie w XIX wieku. Ale pozostałe dwie próby znają wszyscy chemicy.

O próbie Trommera uczymy się, że ulegają jej aldehydy. To prawda – jest to reakcja, która pozwala odróżnić na przykład keton od aldehydu. Podobnie rzecz ma się w przypadku próby Tollensa.

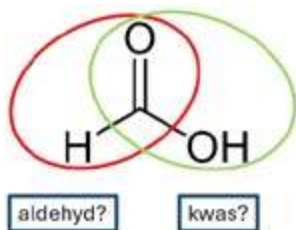
Próba biuretowa natomiast pozwala np. wykryć lub potwierdzić obecność białka w białku jaja kurzego albo odróżnić peptyd od np. ketonu. Nazwa tej reakcji pochodzi od biuretu – wizualnie ulega on podobnej reakcji jak peptydy.

Wróćmy jednak do prób Trommera i Tollensa – ulegają im aldehydy. Ulega im jednak także kwas askorbinowy i wiele innych substancji organicznych, a także niektóre substancje nieorganiczne.

Jedną z substancji, które ulegają próbie Tollensa jest kwas mrówkowy. Często, choć błędnie, sądzi się, że ulega on także próbie Trommera. Ściślej, próbie Tollensa ulegają mrówczany, a nie sam kwas mrówkowy – w silnie zasadowym środowisku odczynnika Tollensa kwas ulega bowiem zobojętnieniu. Właściwie jednak, dlaczego mrówczany redukują odczynnik Tollensa? Spójrzmy na wzór strukturalny kwasu mrówkowego:



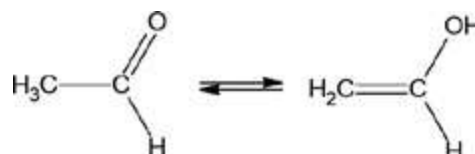
Gdyby zapytać o to ucznia profilu biologiczno-chemicznego, jego nauczyciela chemii czy chemika, to chętnie odpowiedzą, że to dlatego, iż kwas ten, jako jedyny wśród karboksylowych, ma w cząsteczce ugrupowanie aldehydowe i dlatego zachowuje się jak aldehyd.



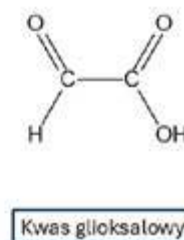
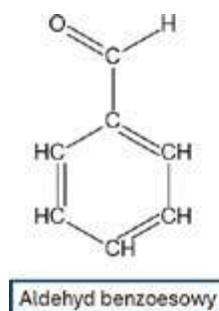
Zastanówmy się jednak najpierw nad tym, czy próbie Tollensa lub Trommera ulegają wszystkie aldehydy? Otóż nie... A ponadto, niepodobnie do aldehydów, kwas mrówkowy ulega próbie Tollensa, ale Trommera już nie.

Reakcjom tym ulegają te aldehydy, które:

- 1) dobrze rozpuszczają się w wodzie,
- 2) mogą utworzyć formę enolową, tak jak np. aldehyd octowy:

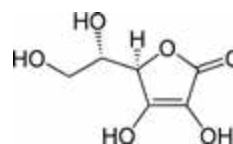


Dlatego reakcjom tym ulega np. etanal, ale już nie aldehyd benzoowy albo nawet kwas glioksalowy, ponieważ nie mogą utworzyć formy enolowej.



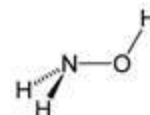
Zwróćmy jednak uwagę, że zarówno aldehyd mrówkowy, jak i kwas mrówkowy – nie spełniają drugiego warunku, mimo że ulegają próbie Tollensa, a aldehyd mrówkowy – także próbie Trommera. Dlaczego tak jest?

Idąc dalej, to próbie Trommera i Tollensa ulegają sole kwasu askorbinowego (witaminy C). Spójrzmy na jego uproszczony wzór strukturalny:



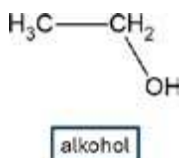
Czy dostrzegamy w nim ugrupowanie aldehydowe $-CH=O$? Nie... A jednak obserwujemy powstanie ceglastego osadu... Ponadto do znanych reduktorów nieorganicznych należy hydroksyloamina:

Czy widzimy tutaj ugrupowanie $-CH=O$? Też nie...

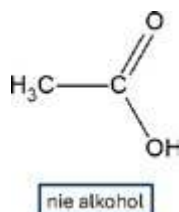


Ustalmy zatem raz na zawsze, że próba Trommera i próba Tollensa nie są reakcjami typowymi dla aldehydów. To są reakcje, które pozwalają odróżnić aldehyd od ketonu (i to też nie zawsze), a nie próby, których pozytywny wynik zawsze świadczy o obecności aldehydu.

Alkohole to związki, w których grupa OH związana jest z atomem węgla: C-OH. Ale czy to wystarczająca definicja? A może ma jeszcze znaczenie to, z czym ten atom węgla jest związany? Jeśli jest związany z atomami wodoru lub grupami alkilowymi/aryłowymi – to jest to alkohol:

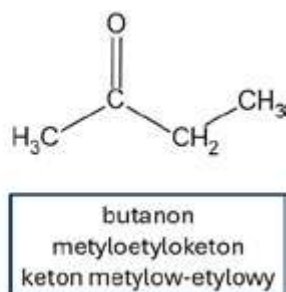
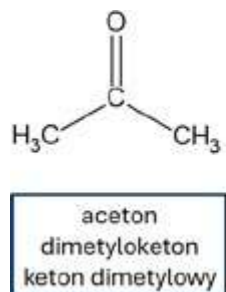


Ale jeśli ten atom węgla związany jest z drugim atomem tlenu, to związek przestaje być alkoholem, pomimo że nadal mamy tam w cząsteczkach grupę OH związaną z atomem węgla:

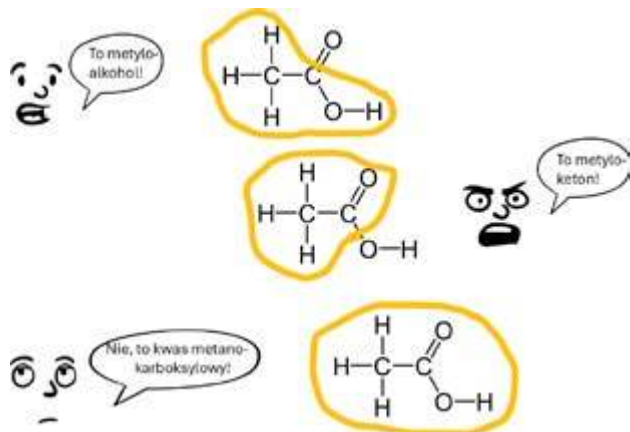


Obecność atomu tlenu zamiast atomów wodoru lub innych atomów węgla związanych z grupą C-OH na tyle zmienia właściwości, że o ile związek o wzorze $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ zaliczamy do alkoholi, o tyle związek o wzorze $\text{CH}_3\text{CO-OH}$ to kwas karboksylowy. A no właśnie! Trzeba popatrzeć na odpowiednio duży fragment cząsteczki, żeby dojść do poprawnych wniosków. Dlatego $\text{CH}_3\text{-CO-OH}$ to kwas etanowy, a nie „jakiś” 1-oksaeetanol.

Reakcja jodoformowa to reakcja, której ulegają metyloketony, np. aceton (dimetyloketon), butanon (metyloetyloketon) itp.



Wiele osób ma tu zagwozdkę: czy ulega jej kwas octowy? Przecież związek ten ma ugrupowanie $\text{CH}_3\text{CO-}$. Ale dlaczego mamy się ograniczać do metyloketonów? Reakcji jodoformowej ulegają też metyloalkohole $\text{CH}_3\text{-C-OH}$. Może więc jest to metyloalkohol?



Tak, cząsteczka kwasu octowego ma ugrupowanie $\text{CH}_3\text{-CO-}$. **Ale ważne jest, z czym dalej się to ugrupowanie łączy.** Metyloketony to związki o wzorze $\text{CH}_3\text{CO-R}$. Czym jest R? Atomem wodoru, grupą alkilową lub aryłową, **ale nie atomem tlenu.** Dlatego $\text{CH}_3\text{-CO-OH}$ nie jest ketonem hydroksylo-metylowym, tylko kwasem octowym. I nie jest też metyloalkoholem.

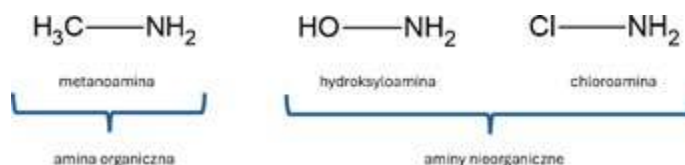
No dobrze, ale co począć z ugrupowaniem aldehydowym w cząsteczce kwasu mrówkowego, widocznym przecież we wzorze? Skoro tak, to czy kwas ten (lub jego sole) ulegają reakcjom typowym dla aldehydów? Przecież reakcje aldehydów na próbie Trommera i Tollensa się nie kończą. Kondensacja aldolowa, reakcja Cannizzaro, tworzenie zasad Schiffa, acetalizacja... Czy związek ten ulega którejkolwiek z tych reakcji? Nie... A z aminami tworzy sole lub w odpowiednich warunkach: amidy kwasowe, zamiast zasad Schiffa.

Dlaczego więc ugrupowanie aldehydowe w cząsteczce HCOOH zachowuje się jak aldehydowe w próbie Tollensa, ale w innych reakcjach, którym chętnie ulegają aldehydy, już nie? Czy argument, że kwas ten zachowuje się zarówno jak kwas karboksylowy lub jak aldehyd jest słuszny?

Zobaczmy, jak wygląda definicja aldehydów na stronie IUPAC: „Compounds RC(=O)H , in which a carbonyl group is bonded to one hydrogen atom and to one R group.”

– gdzie przez R rozumiemy atom H, grupę alkilową lub aryłową. Grupa -OH nie może być naszym R. Wynika z tego, że HCOOH w ogóle nie można rozpatrywać jako aldehydu, a chemiczne właściwości są tego potwierdzeniem. Cóż z tego, że ulega próbie Trommera? To nie jest reakcja zarezerwowana dla aldehydów.

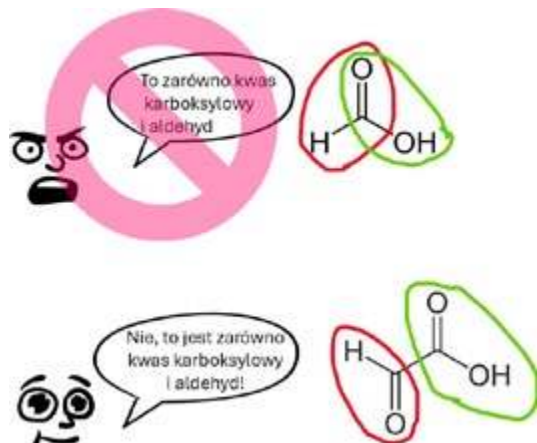
Popatrzmy zresztą na pewną analogię do amin:



Czy HCOOH można rozpatrywać jako HOCHO , czyli hydroksyaldehyd, analogicznie do hydroksyloaminy? Aldehyd nieorganiczny? Nieorganiczny, bo grupa CHO nie ma organicznego podstawnika R, tylko grupę OH. Zauważmy, że jeśli w cząsteczce CH_3COOH zamienimy grupę $\text{CH}_3\text{-}$ na -OH , to z cząsteczki kwasu octowego utworzymy cząsteczkę kwasu węglowego. Z cząsteczki związku organicznego utworzymy cząsteczkę związku nieorganicznego...

Ale czy ktokolwiek HCOOH nazywa hydroksyaldehydem? Na szczęście nie. Uświadommy to sobie raz na zawsze: kwas mrówkowy nie jest związkiem dwufunkcyjnym! Ma tylko grupę karboksylową! Nie ma ugrupowania aldehydowego – nie można go rozpatrywać jako kwasu i aldehydu równocześnie, bo kluczowa jest grupa -OH ,

która nam grupę $-CHO$ zamienia na $-COOH$ jako właściwą (i jedyną) grupę funkcyjną. Najprostszym związkiem, który jest i kwasem karboksylowym, i aldehydem równocześnie jest kwas glioksalowy (poniżej).



Czy to, że taki benzaldehyd nie ulega próbom Trommera i Tollensa oznacza, że związek ten nie jest aldehydem, tylko dlatego im nie ulega? To nie te próby o tym decydują. Czy to, że kwas askorbinowy (ściślej: askorbiniany) ulega obu próbom czyni z witaminy C aldehyd?

2xNIE

Zajmijmy się teraz reakcją biuretową. Mało kto ma świadomość, że reakcję tę odkrył polski fizjolog Gustaw Piotrowski (1833 – 1884), pochodzący z Tarnowa. Druga nazwa tej reakcji, a mało rozpowszechniona **nawet wśród polskich chemików**, to reakcja Piotrowskiego lub odczyn Piotrowskiego. Może jest jakaś tablica pamiątkowa w Tarnowie? Nic mi o tym nie wiadomo, ale skoro każdy chemik i biolog na tym świecie zna reakcję biuretową, to może się takowa przyda? Może jego rodzinny dom jeszcze stoi?

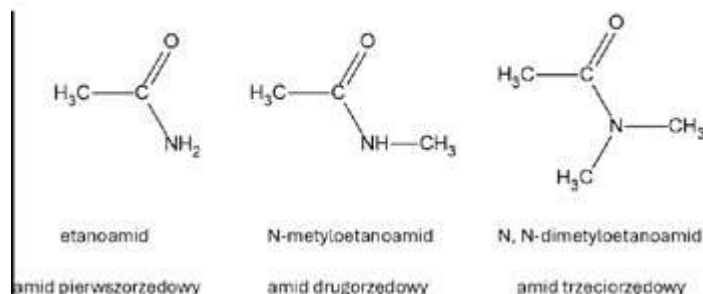
W reakcji biuretovej biorą udział te peptydy, w cząsteczkach których znajdują się co najmniej 2 wiązania peptydowe. Podobnej reakcji jak peptydy ze zalkalizowaną zawiesiną $Cu(OH)_2$ ulega biuret.



Pozytywny wynik próby (foto: Wikipedia)

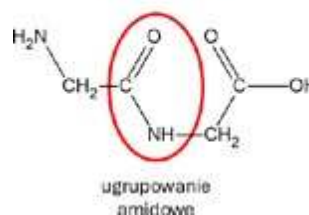
Czym są peptydy? Są to produkty kondensacji aminokwasów karboksylowych – nie tylko tych białkowych. Od strony chemicznej peptydy są drugorzędowymi amidami.

Amidy kwasu octowego wg rzędowości



Ugrupowanie peptydowe jest więc drugorzędowym ugrupowaniem amidowym, jak widzimy na przykładzie glicyloglicyny:

Gly-Gly



A czymże wobec tego jest biuret? Jego nazwa nawiązuje do tego, że można go otrzymać w wyniku kondensacji mocznika – *biurea* tłumaczone wprost oznacza dwumocznik. Mocznik jest diamidem kwasu węglowego, a biuret?

Teraz wróćmy do faktu, że biuret ulega reakcji (nomen omen) biuretovej - w końcu od niego wzięła się nazwa tej reakcji. Gdyby zapytać ucznia klasy biologiczno-chemicznej: „Dlaczego biuret ulega reakcji biuretovej?” To usłyszymy odpowiedź, że w cząsteczce jest wiązanie peptydowe. Mówią zresztą o tym same wymagania egzaminacyjne, i to zarówno w formule 2023:

XVIII. Związki organiczne zawierające azot. Zdający:

- 1) opisuje budowę amin, wskazuje wzory amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych;
- 2) porównuje budowę amoniaku i amin; rysuje wzory elektronowe cząsteczek amoniaku i aminy (np. metyloaminy);
- 3) wskazuje podobieństwa i różnice w budowie amin alifatycznych (np. metyloaminy) i amin aromatycznych (np. feniloaminy (aniliny));
- 4) porównuje i wyjaśnia przyczynę zasadowych właściwości amoniaku i amin; pisze odpowiednie równania reakcji;
- 5) pisze równania reakcji otrzymywania amin alifatycznych (np. w procesie alkilowania amoniaku) i amin aromatycznych (np. otrzymywanie aniliny w wyniku reakcji redukcji nitrobenzenu);
- 6) opisuje właściwości chemiczne amin na podstawie reakcji: z wodą, z kwasami nieorganicznymi (np. z kwasem solnym) i z kwasami karboksylowymi; pisze odpowiednie równania reakcji;
- 7) pisze równanie reakcji feniloaminy (aniliny) z wodą bromową;
- 8) pisze równania reakcji hydrolizy amidów (np. acetamidu) w środowisku kwasowym i zasadowym;
- 9) pisze równanie reakcji kondensacji dwóch cząsteczek mocznika; wykazuje, że produktem kondensacji mocznika jest związek zawierający w cząsteczce wiązanie amidowe (peptydowe);
- 10) pisze wzór ogólny α -aminokwasów w postaci $RCH(NH_2)COOH$; wyjaśnia, co oznacza, że aminokwasy białkowe są α -aminokwasami i należą do szeregu konfiguracyjnego L;

jak i te w formule 2015:

- 8) wykazuje, pisząc odpowiednie równanie reakcji, że produktem kondensacji mocznika jest związek zawierający w cząsteczce wiązanie peptydowe;

A potem widzimy takie zadania:

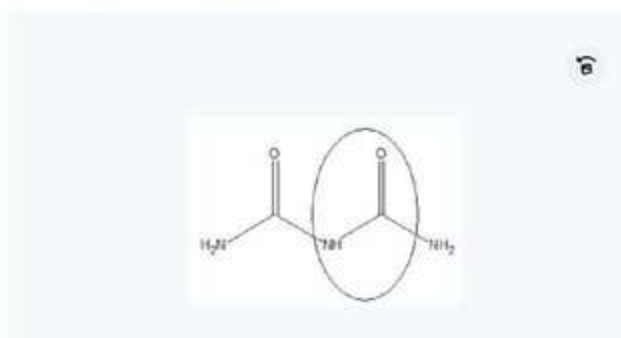
11. Wyjaśnij, jak powstaje związek chemiczny o nazwie biuret. Narysuj wzór strukturalny jego cząsteczki i otocz kółkiem wiązanie peptydowe. Skorzystaj z różnych źródeł informacji.

Wzór strukturalny:

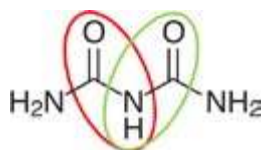
ZOBACZ ODPOWIEDZ

I takie odpowiedzi do nich:

Wiązanie peptydowe to inaczej wiązanie amidowe $-CONH-$ występujące między aminokwasami i białkami.



No dobrze, ale reakcji biuretowej ulegają te peptydy, które zawierają w swoich cząsteczkach przynajmniej dwa wiązania peptydowe. Zatem niektórzy próbują je znaleźć...



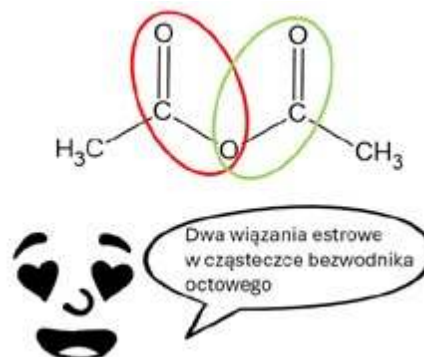
Czy to są 2 wiązania peptydowe?

Również pewne zadanie 36. z maja 2017 sugeruje obecność wiązań peptydowych (bo mamy tam liczbę mnogą).

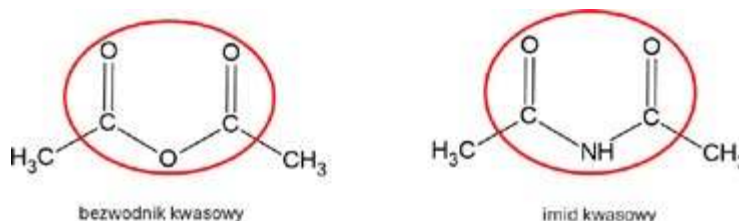
Przykłady poprawnej odpowiedzi

	Nazwa zidentyfikowanej substancji	Uzasadnienie wyboru
Pierwsza próba	tyrozyna	Jako jedyna posiada pierścień aromatyczny lub w reakcji ze stężonym roztworem kwasu azotowego(V) tworzy żółte nitropochodne lub pozytywny wynik próby ksantoproteinowej.
Druga próba	biuret	Jako jedyny ma wiązania peptydowe lub utworzył z $Cu(OH)_2$ różowy (fioletowy) roztwór lub roztwór związku kompleksowego lub pozytywny wynik próby biuretowej.

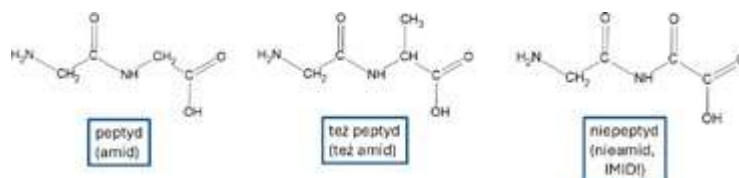
Skoro tak, to ja sobie znajdę wiązania estrowe tutaj. I kto mi co zrobi?



Ale przecież to nie jest ester, tylko bezwodnik octowy! Jakim zatem cudem ma tam być obecne wiązanie estrowe?! No właśnie! One są tak samo estrowe, jak to zaznaczone w cząsteczce biuretu jest wiązaniem peptydowym! Wracamy do początku: aby poprawnie określić ugrupowanie funkcyjne trzeba popatrzeć na odpowiednie szerokie połączenie atomów.



Tak więc dopiero patrząc odpowiednio widzimy, że to nie są dwa ugrupowania estrowe. Ani nawet jedno estrowe. Jest to tylko ugrupowanie bezwodnikowe. Analogicznie, w cząsteczce biuretu mamy ugrupowanie imidowe. Zamiana atomów wodoru na atom tlenu czyni bardzo dużą różnicę...



Teraz proszę mi powiedzieć, co się dzieje, gdy do zalkalizowanej zawiesiny $Cu(OH)_2$ wprowadzimy np. glukozę? Zaobserwujemy powstawanie szafirowego roztworu. Jednak wręcz identyczną reakcję zaobserwujemy, gdy zamiast glukozy użyjemy np. glicyny, a nawet amoniaku, o organicznych aminach nie wspominając. Pewnie znalazłoby się jeszcze więcej innych związków. Czy wobec tego będziemy udowadniać, że glicyna jest diolem? Chyba nie... Bo miałyby to taki sam sens, jak udowadnianie, że witamina C jest aldehydem.

A gdyby ktoś reakcje tworzenia szafirowych roztworów kompleksów $Cu(OH)_2$ nazwał reakcją glicynową?

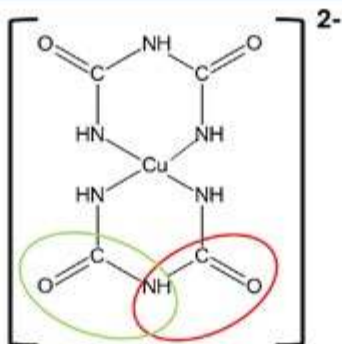
Będziemy w ten sposób udowadniać, że glukoza ma jakieś ugrupowanie aminokwasowe? Owszem, jakieś tam ma... Częsteczki obu związków mają grupę OH... Jeśli odpowiednio na nie popatrzeć ☺...

A co z reakcją Piotrowskiego? Ktoś kiedyś (może sam Piotrowski?) nazwał ją reakcją biuretową. Czy nie lepiej jednak byłoby ją nazywać reakcją Piotrowskiego? Tak jak próba Trommera to nie próba glukozy, choć została opracowana do wykrywania glukozy w... moczu.

Zapamiętajmy sobie! Redukcję związków Cu(II) do ceglastego Cu₂O powodują nie tylko aldehydy! Szafirowe kompleksy ze zalkalizowaną zawiesiną Cu(OH)₂ tworzą nie tylko związki z ugrupowaniem 1,2-diolowym. A różowofioletowe czy czerwone kompleksy ze zalkalizowaną zawiesiną Cu(OH)₂ tworzą nie tylko peptydy.

Jeśli w reakcji Piotrowskiego użyjemy jakiegoś białka, to znajdzie reakcja z wiązaniami (ugrupowaniami) peptydowymi. Ale pikanterii sprawie dodaje fakt, że w reakcji biuretu ze zalkalizowaną zawiesiną Cu(OH)₂ w stosunku molowym 2:1 powstaje czerwony związek kompleksowy, którego anion widzimy poniżej¹.

Struktura kompleksowego anionu utworzonego w reakcji biuretu z kationem miedzi w zasadowym środowisku. Elipsami oznaczono „wiązania peptydowe”.



Czy widzimy, że w tworzeniu tego kompleksu **nie bierze** udziału to rzekome wiązanie peptydowe? **To skrajnie grupy NH₂ reagują z kationami miedzi!** Poza tym, skoro są tam dwa „wiązania peptydowe”, to ten jeden atom azotu, wspólny dla obu ugrupowań, musiałby tworzyć podwójne wiązanie koordynacyjne do jednego kationu miedzi(II) – a to nawet trudno sobie wyobrazić. To jak to w końcu jest? Ma dwa wiązania peptydowe, ale nie biorą one udziału w tworzeniu kompleksu?

Może i są na tym świecie rzeczy, o których się fizjologom nie śniło, ale nie w tym przypadku...

Pamiętajmy! Nie tworzymy z biuretu peptydu na siłę. Ulega on reakcji ze zalkalizowaną zawiesiną Cu(OH)₂ i co z tego wynika? Niech ulega. Ktoś to nazwał reakcją biuretową? Owszem, tak ją po prostu nazwał.

Niech cały świat się dowie, że polski fizjolog z Tarnowa w 1857 roku odkrył reakcję, o której do dziś uczą się dzieci na całym świecie! Niech to będą rzeczy, o których się będzie fizjologom śniło! Inni się chwalą swoimi osiągnięciami: Trommer, Tollens, Fehling, Kolbe... A niechaj narodowie wżdy postronni znają, iż Polacy nie gęsi, iż swoich fizjologów mają!



Zmieńmy tę nazwę choćby z tego powodu, żeby nie szerzyć herezji, że biuret to peptyd, bo w praktyce tak się dzieje. Ale jak to: ma ugrupowanie peptydowe, ale nie jest peptydem? To tak jakby powiedzieć, że cząsteczka octanu etylu ma ugrupowanie estrowe, ale to nie czyni jej estrem. Choć się tak jakoś utarło, –CONH– nie jest właściwie wiązaniem peptydowym, tylko ugrupowaniem peptydowym, bo przecież to jest grupa funkcyjna, a nie wiązanie. **Termin wiązanie jest zarezerwowany dla pary elektronowej.** Tak samo –COO– to nie wiązanie estrowe, tylko grupa estrowa. Gdyby to było wiązanie, to jaką grupę funkcyjną miałyby mieć estry? Według IUPAC termin wiązanie peptydowe oznacza wiązanie C-N w grupie –CONH–, a wiązanie estrowe to wiązanie C-O w grupie –COO–.

Dr inż. Damian Mickiewicz

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN

¹ Przy stosunku molowym 1:1 otrzymuje się kompleksy o barwie fioletowej („*Infrared Spectra and the Structure of Copper Biuret Complexes*”, K. Aida, Y. Musya, S. Kinumaki; Inorganic Chemistry, 1963, wol. 2, nr 6, str. 1268-69).

Wydanie specjalne wersja elektroniczna

Plik PDF

20 zł

(w tym 8% VAT)



- ☛ **Magnez, miedź, cynk**
– rola w organizmach żywych
- ☛ **Żelazo** i jego kuzyni
- ☛ **Lantanowce i aktynowce**
– pokrewne pierwiastki?
- ☛ **Lit** – najlżejszy metal
- ☛ **Cyna i ołów** – znaczenie
i 15 doświadczeń

PRENUMERATA 2025

**Przedłuż
lub
zamów!**



PRENUMERATA

Roczna

lub

Półroczna

WERSJA

Drukowana

lub

Cyfrowa – pliki PDF

Szczegóły i formularz zamówienia: www.aspress.com.pl/prenumerata/

eprasa.pl e3b4424f5a