

# Synteza i chemiluminescencja lofiny

## - zimne światło, muzyka i migdały

Co wspólnego może mieć rosyjski kompozytor muzyki klasycznej, polski chemik, smakowite migdały oraz poszukiwana przez nas lofina?

Marek Ples

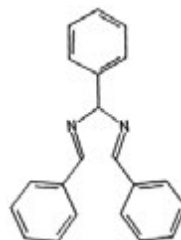
Wiele substancji wykazuje zdolność do chemiluminescencji, jednak ich praktyczne wykorzystanie jest często problematyczne. Lucyferyna z lucyferazą są drogie i trudnodostępne, proces produkcji singletowej odmiany tlenu może być niebezpieczny z racji używania w nim silnie trujących i żrących substancji, biały fosfor sam w sobie jest wręcz odstręczająco toksyczny. Interesujący układ pirogalol-formaldehid jest stosunkowo tanim i bezpiecznym przykładem chemiluminescencji, ale efekt nie zawsze jest zadowalający.

Pochodne szczawianów także są stosunkowo drogie i rzadko dostępne, a ich samodzielna produkcja w domowych warunkach może nastręczać trudności mniej zaawansowanym chemikom. Synteza luminolu jest możliwa w lepiej wyposażonym laboratorium szkolnym lub uczelnianym, ale niewątpliwie wymaga nieco zachodu. Dlatego w tym artykule zajmę się lofiną,  $C_{21}H_{16}N_2$ , którą w niezbyt skomplikowany sposób można zsyntetyzować w domowych warunkach, wykorzystując tanie i łatwo dostępne substancje. Dodatkowo ma to tę zaletę, że własnoręczne otrzymanie substancji dostarcza oczywiście wielkiej satysfakcji, szczególnie jeśli umożliwia ona tak efektowne doświadczenia.

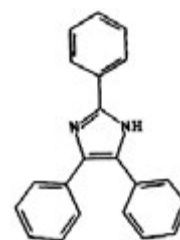
### Zaskakujące związki

Powyższy nagłówek to nie są jedynie puste słowa – rzeczywiście chodzi tu o interesujące powiązania między – zdawałoby się – zupełnie odrębnymi sprawami. Co wspólnego może mieć rosyjski kompozytor muzyki klasycznej, polski chemik, smakowite migdały oraz poszukiwana przez nas lofina? Postaram się to wyjaśnić w dalszej części artykułu.

Aleksander Borodin był żyjącym w XIX wieku znakomitym rosyjskim chemikiem. Odniósł wiele wspaniałych osiągnięć na polu chemii organicznej. Rosjanin miał jednak także inną pasję, którą zajmował się obok pracy naukowej – był kompozytorem. Wraz z Bałakiriewem, Cui, Musorgskim i Rimskim-Korsakowem tworzył Potężną Gromadkę – grupę sławnych kompozytorów nawiązujących do tradycyjnej rosyjskiej muzyki ludowej. Komponował symfonie, poematy symfoniczne, fantazje i kwartety smyczkowe. Największe uznanie zdobyła opera „Książ



Rys. 1. Wzór strukturalny hydrobenzamidu



Rys. 2. Wzór strukturalny lofiny

Igor”, z piękną partią „tańców połowieckich”. Co ciekawe, Borodin zawsze ubolewał, że był bardziej znany jako kompozytor (co uważał jedynie za uboczne, mniej ważne zajęcie) niż naukowiec. My oddajmy mu jednak honor, doceniając go także jako chemika.

Borodin jako pierwszy otrzymał hydrobenzamid (trybenzyliidenodiiminę  $C_{21}H_{18}N_2$ ), o interesującym wzorze strukturalnym (Rys. 1).

Hydrobenzamid został wytworzony w wyniku kondensacji aldehydu benzoowego i amoniaku. Aldehyd benzoowy jest z kolei substancją, która nadaje migdałom ich charakterystyczny zapach.

Tutaj na scenę wkracza kolejny chemik, tym razem nasz rodak. Mowa tu o Bronisławie Radziszewskim. Jest on autorem kilkuset prac naukowych z zakresu chemii, który opracował wiele metod otrzymywania związków pierścieniowych. Zajmował się również związkami heterocyklicznymi, czyli takimi, które w pierścieniu zawierają obok węgla także atomy innych pierwiastków. Radziszewski opisał metody syntezy imidazoli, między innymi właśnie lofiny, która formalnie jest 2,4,5-trifenylimidazolem (Rys. 2).

Skoro zaczerpnęliśmy nieco wiedzy na interesujący nas temat, to możemy z czystym sumieniem pójść śladem obu uczonych. Synteza lofiny, a następnie pokaz jej świecenia z pewnością zapewnią ciekawe przeżycia – nie tylko natury poznawczej, ale także estetycznej.

### Otrzymywanie

Synteza jest dwuetapowa: najpierw wytworzymy pewną ilość hydrobenzamidu, który następnie przeprowadzimy w lofinę.

W pierwszym etapie będziemy potrzebować tylko dwóch odczynników. Są to:

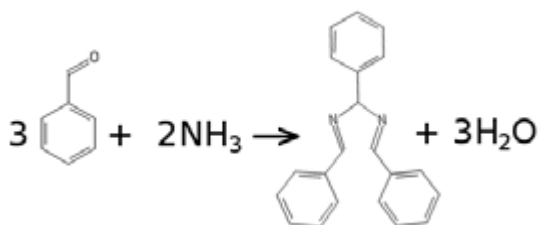
- aldehyd benzoowy  $C_6H_5CHO$ ,
- woda amoniakalna  $NH_3$  25%.

Warto wziąć pod uwagę, że podczas syntezy i doświadczeń występują pewne niebezpieczeństwa. Woda amoniakalna jest żrąca, a ulatniający się z niej amoniak jest drażniący dla oczu, skóry i dróg oddechowych. Amoniak w większych stężeniach jest silnie trujący. Pary aldehydu benzoowego są szkodliwe przy wysokiej koncentracji. Alkohol etylowy jest łatwopalny. Lofina w większych ilościach jest trująca, może wykazywać także działanie drażniące. Trzeba stosować środki ochrony osobistej! W czasie produkcji lofiny może dochodzić do uwalniania toksycznych i drażniących par – reakcję należy więc prowadzić pod wyciągiem lub na świeżym powietrzu! Cyklizacja hydrobenzamidów wymaga wysokich temperatur (około 200°C), może też dochodzić do rozprysku wrzącej cieczy.

Aldehyd benzoowy jest przejrzystą cieczą, o silnym zapachu migdałów. Należałoby jednak powiedzieć odwrotnie, ponieważ migdały zawdzięczają swój charakterystyczny zapach właśnie tej substancji! Stąd można wysnuć wniosek, że do doświadczenia można użyć aldehydu benzoowego otrzymanego z nasion śliwy migdał, *Prunus dulcis*, nazywanej też migdałowcem. Ja jednak wykorzystałem czysty aldehyd, otrzymany syntetycznie.

Aldehyd benzoowy łatwo się utlenia, dlatego należy go chronić przed dostępem powietrza. Wraz z postępem tego procesu ciecz staje się najpierw żółtawa, a potem brunatna. Do naszego doświadczenia jest potrzebny świeży aldehyd, bezbarwny lub co najwyżej z delikatnym żółtym zabarwieniem.

Przygotowanie reakcji jest proste. Do kolby wlewamy około 12 cm<sup>3</sup> aldehydu benzoowego oraz około 40 cm<sup>3</sup>



Rys. 3. Reakcja syntezy hydrobenzamidów



Fot. 1. Otrzymany hydrobenzamid.

wody amoniakalnej o stężeniu 25%. Zawartość mieszamy i odstawiamy na okres 24 do 48 godzin. W tym czasie dochodzi do reakcji o schemacie przedstawionym na Rys. 3.

Po upływie wskazanego czasu zauważamy, że doszło do wytrącenia białego lub kremowego osadu. Jest to właśnie potrzebny nam hydrobenzamid. Osad należy odsączyć, a potem kilkakrotnie przemyć wodą. Ostatnie przemywanie należy wykonać przy użyciu niewielkiej ilości alkoholu etylowego. Hydrobenzamid trzeba dokładnie wysuszyć, ale musi się to odbywać w niezbyt wysokiej temperaturze (maksymalnie 50°C). W innym wypadku mogłoby dojść do hydrolizy związku. Gotowy, suchy hydrobenzamid ma postać białej substancji krystalicznej (Fot. 1).

Po otrzymaniu hydrobenzamidów jesteśmy więc już na półmetku drogi do uzyskania lofiny.

Bronisław Radziszewski opracował dwie metody otrzymywania lofiny: pierwsza została zarzucona po odkryciu drugiej, o dużo większej wydajności. Mimo niewielkiej wydajności, zdecydowałem się przeprowadzić pierwszą, historyczną reakcję syntezy lofiny. Jej wielką zaletą jest brak konieczności użycia drogich odczynników i dużych ilości rozpuszczalników.

Historyczna metoda polega na cyklizacji hydrobenzamidów z użyciem tlenu atmosferycznego. Radziszewski po prostu mieszał ciekły, gorący hydrobenzamid przy dostępie powietrza.

Korzystając z przykładu uczonego wprowadźmy wytworzony, suchy hydrobenzamid do zlewki (Fot. 2).

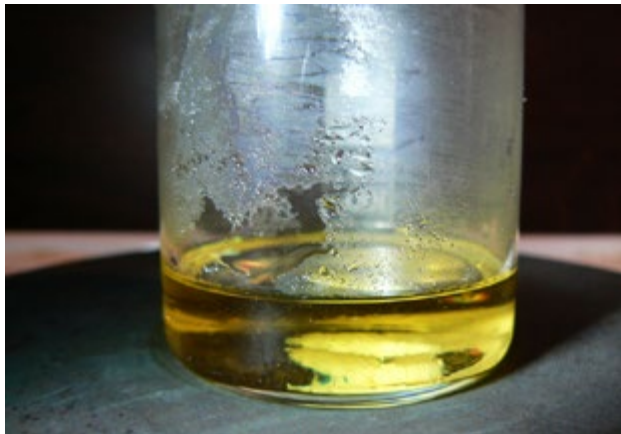
Substancję w naczyniu musimy następnie ogrzać na płycie grzejnej. Po pewnym czasie substancja stopi się; będzie wtedy miała postać słomkowożółtej cieczy (Fot. 3).

Podgrzewając ciecz dalej, w pewnym momencie zauważymy zmianę jej barwy na ciemniejszą (Fot. 4).

Zgodnie z metodą Radziszewskiego powinniśmy teraz energicznie mieszać ciecz bagietką. Wprowadziłem tutaj jednak pewną prostą, ale ważną innowację, która nieco zwiększa efektywność metody. Zamiast mieszać ciecz zastosowałem napowietrzanie. Do gorącego hydrobenzamidów wprowadziłem szklaną pipetę pasteurowską, przez którą dostarczałem sprężone powietrze.



Fot. 2. Hydrobenzamid w zlewce.



Fot. 3. Stopiony hydrobenzamid.



Fot. 5. Surowa lofina.



Fot. 4. Zmiana barwy ciekłego hydrobenzamid.



Fot. 6. Lofina oczyszczona przez krystalizację.

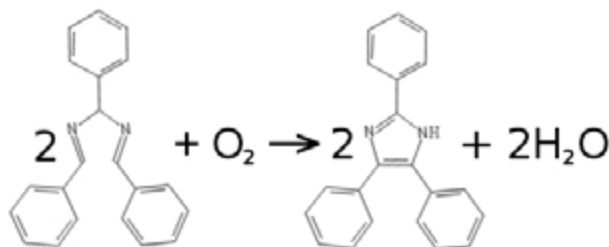
Strumień powietrza dostarcza do roztworu większą ilość tlenu, a także efektywnie miesza ciecz. W czasie prowadzenia reakcji uwalnia się spora ilość drażniących par. Napowietrzanie należy prowadzić przez kilka minut, czas trzeba dobrać eksperymentalnie. Otrzymaną substancję pozostawiamy do ochłodzenia i zestalenia.

Z chemicznego punktu widzenia dochodzi tutaj do cyklizacji hydrobenzamid (Rys. 4).

Pod wpływem tlenu z powietrza dochodzi do wytworzenia pierścienia imidazolowego zawierającego dwa atomy azotu N. W ten właśnie prosty sposób otrzymaliśmy 2,4,5-trifenyloimidazol, czyli lofinę.

Po ochłodzeniu otrzymujemy szklisty, brązowy stop (Fot. 5).

Jest to surowa lofina, zawierająca dużą ilość zanieczyszczeń. Do doświadczeń z chemiluminescencją można użyć nawet zanieczyszczonej lofiny, ale można też ją w prosty sposób oczyścić.



Rys. 4. Cyklizacja hydrobenzamid do lofiny.

Otrzymany stop należy rozpuścić w jak najmniejszej ilości gorącego etanolu  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  lub izopropanolu  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ . Po ochłodzeniu z roztworu krystalizuje lofina, którą należy przemyć alkoholem, tym razem już zimnym. Tak oczyszczona lofina prezentuje się już o wiele lepiej – jako drobne śnieżnobiałe kryształki (Fot. 6).

Udało się: własnoręcznie otrzymaliśmy lofinę! Teraz możemy przystąpić do testowania jej zdolności do chemiluminescencji.

## Final!

By zmusić lofinę do świecenia potrzebujemy, oprócz niej, substancji z następującej listy:

- wodorotlenek sodu NaOH,
- nadtlenek wodoru  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (perhydrol) lub 3% (apteczna woda utleniona),
- chloran(I) sodu NaClO lub heksacyjanożelazian(III) potasu  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,
- woda destylowana.

Reakcję można przeprowadzić w dwóch wariantach: może być ona wyzwalana przez chloran(I) sodu lub heksacyjanożelazian(III). Użycie soli kompleksowej jest wygodniejsze z racji stałego stanu skupienia, jednak osiągnięty efekt jest nieco słabszy niż przy wykorzystaniu NaClO. Na szczęście chloran(I) sodu jest łatwy do zdobycia i nie trzeba go wcale kupować w specjalistycznym sklepie chemicznym. Związek ten jest składnikiem wielu wybielaczy,



Fot. 7. Chemiluminescencja lofiny.

szczególnie tych najtańszych. Są one często po prostu roztworami chloranu(I) sodu NaClO, zwykle z dodatkiem wodorotlenku sodu NaOH. Do doświadczenia można użyć bezpośrednio takiego wybielacza, inne jego składniki nie powinny stanowić problemu. Poniżej przedstawię przepis reakcji z wykorzystaniem NaClO.

Musimy przygotować roztwory:

- A – 0,2 g lofiny w 10 cm<sup>3</sup> etanolu,
- B – 3 cm<sup>3</sup> nadtlenuku wodoru 3% lub kilka kropli 30% uzupełnić etanolem do objętości 25 cm<sup>3</sup>,
- C – 1 g NaOH w niewielkiej ilości wody destylowanej, uzupełnić etanolem do objętości 20 cm<sup>3</sup>,
- D – 5 cm<sup>3</sup> chloranu(I) sodu NaClO około 4% (wybielacz) uzupełnić wodą do objętości 20cm<sup>3</sup>.

Roztwory są trwałe, można je dosyć długo przechowywać.

By przeprowadzić reakcję, najpierw należy zmieszać roztwory A, B i C. Następnie przy zgaszonym świetle wlewamy do mieszaniny wolnym strumieniem roztwór D.

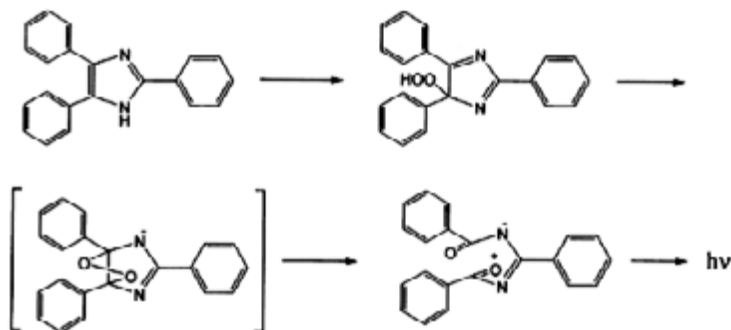
Podczas dodawania ostatniego roztworu ciecz rozblyskuje pięknym zielonkawo-żółtym światłem! Jest to doskonale widoczne także na zdjęciach o wydłużonym czasie ekspozycji (Fot. 7).

Jasność powstającego światła silnie zależy od temperatury. Po podgrzaniu reakcja zachodzi energiczniej, więc światło będzie jaśniejsze, ale świecenie będzie trwało krócej.

W przypadku użycia heksacyjanożelazianu(III) potasu postępujemy analogicznie. Jediną różnicą jest to, że zamiast dolewania roztworu D wrzucamy do mieszaniny A, B i C kilka kryształków tej substancji i mieszamy.

## Wyjaśnienie

Lofina jest jedną z pierwszych całkowicie syntetycznych substancji chemicznych wykazujących efekt chemiluminescencji. Nic więc dziwnego, że zjawisko jej świecenia zostało dosyć dokładnie zbadane i poznane. Dzięki temu mogą przedstawić proponowany mechanizm tego procesu.



Rys. 5. Schemat reakcji chemiluminescencji lofiny.

Lofina jako 2,4,5-trifenylimidazol należy do grupy związków chemicznych nazywanych imidazolami. Emisja światła następuje podczas utleniania. Reakcja przebiega prawdopodobnie według uproszczonego schematu pokazanego na Rys. 5.

W środowisku alkalicznym, w obecności jonów podchlorynowych ClO<sup>-</sup> lub cyjanożelazianowych(III) [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> lofina jest utleniana przez nadtlenek wodoru. Jeden z atomów azotu jest luźno związany z atomem wodoru o właściwościach kwasowych. Z kolei drugi atom azotu ma właściwości zasadowe, więc lofina jako całość jest związkiem amfoterycznym. Podczas utleniania dochodzi do powstania mostka nadtlenowego; utworzony cykliczny nadtlenek jest bardzo nietrwały. Występuje on w stanie wzbudzonym, czyli o wyższej energii niż stan podstawowy. Szybko dochodzi do jego rozpadu – zgodnie z zasadą zachowania nadwyżka energii zostaje oddana do środowiska, tutaj pod postacią światła o długości fali λ = 525 nm. Światło takie ma barwę zielonkawo-żółtą.

Mechanizm prezentowanej reakcji jest podobny do procesów zachodzących podczas utleniania luminolu, kiedy także dochodzi do chemiluminescencji.

Chemiluminescencja lofiny nie jest jedynie ciekawostką; ma zastosowanie w analityce chemicznej do bardzo czułego wykrywania obecności wielu metali, między innymi kobaltu.

Mgr Marek Ples

www.weirdscience.eu, marek.ples@o2.pl

Katedra Biomechatroniki, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska

Wszystkie fotografie zostały wykonane przez autora.

## Literatura:

- [1] Brzozowski S. M., Ramotowska F., *Polski Słownik Biograficzny*, tom XXX, Wydawnictwo PAN, Wrocław-Warszawa-Kraków-Gdańsk, 1987
- [2] Chodkowski A. (red.), *Encyklopedia muzyki*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1995, str. 115
- [3] Cottman E. W., *Cold light brought into the classroom*, Journal of Chemical Education, 14(5), 1937, str. 236.
- [4] Radziszewski B. R., *Untersuchungen über Hydrobenzamid, Amarin und Lophin*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 10 (1), 1877, str. 70–75.
- [5] White E. H., Harding M. J. C., *The Chemiluminescence of Lophine and Its Derivatives*, Journal of the American Chemical Society, 86 (24), 1964, str. 5686–5687
- [6] Ples M., *Widmowy blask. Chemiluminescencja katalizowana kompleksem miedzi*, Chemia w Szkole, 2 (2016), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 13-17

## W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Analiza chemiczna próbek naturalnych – liza komórkowa
- Zadania z 52. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej – cz. II