

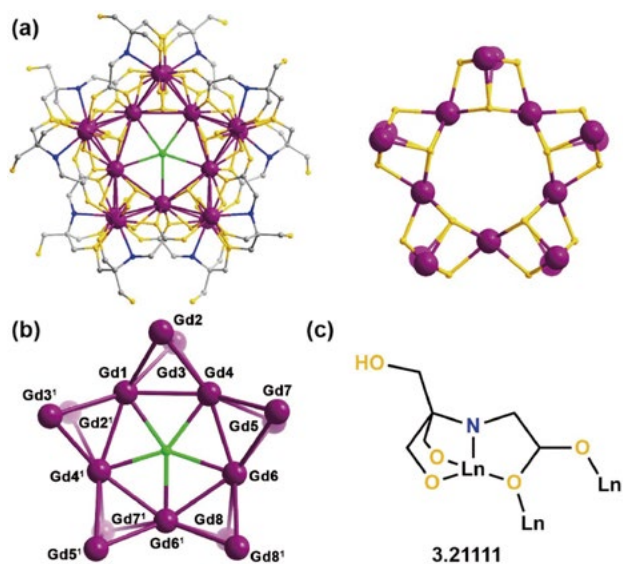
Kto wynalazł (nano)koło?

Chociaż trudno jest określić dokładnie czas, w którym wynaleziono koło, uważa się, iż stało się to w Mezopotamii mniej więcej w połowie IV tysiąclecia p.n.e. i niemal równocześnie wynalazek ten dotarł do Europy. Jest też prawdopodobne, że najstarszy wizerunek pojazdu kołowego został odkryty w trakcie wykopaliisk archeologicznych w Polsce, w postaci rysunku na ceramicznej tzw. wazie z Bronocic. Dla chemika interesujące jest także to, że dla oszacowania wieku owej wazy (3635–3370 r. p.n.e.) użyto metody datowania opartej na pomiarze radioaktywności β^- izotopu węgla C-14 (metoda Libby'ego).

Kiedy jednak i gdzie wynaleziono „nanokoło” i czym ono jest [2]? Jeśli opierać się na danych z oryginalnej publikacji z marca 2023 roku w czasopiśmie „*Polyoxometalates*” [3], wyniki badań były gotowe do okazania światu naukowemu w listopadzie 2022 roku, miejscem wynalezienia nanokoła były Chiny, a jego autorami byli badacze z *Frontier Institute of Science and Technology* na Uniwersytecie Szanghajskim.

Najwyższy czas na wyjaśnienie, czym jest „nanokoło”. Pod tym pojęciem chińscy naukowcy rozumieją rodzinę układów wieloatomowych, czyli 15-członowych klastrów będących z chemicznego punktu widzenia poliokso(alkokso)lantanowcami (Ln_{15}), z udziałem takich pierwiastków jak europ, gadolin i terb na III stopniu utlenienia, połączonych z częściami ligandu – tricyny (*N*-[1,3-dihydroksy-2-(hydroksymetylo)propano-2-yl]glicyny). Fascynująca jest struktura takiego nanokoła, ujawniona przez badania dyfrakcji promieni rentgenowskich, pokazana na Rys. 1. Ujawnia ona strukturę kolistego rozłożenia Ln wokół centralnego anionu Cl pełniącego rolę mostka.

Otrzymanie takich niezwyklej połączonych okazało się stosunkowo proste i zachodziło na drodze hydrolizy jonów lantanowców w obecności ligandu. Nanokoła wykazują znaczące różnice właściwości w zależno-



Rys. 1. (a) Kulkowy model nanokoła po usunięciu atomów wodoru (dla przejrzystości rysunku), (b) ułożenie centrów metalicznych w rdzeniu Gd_{15} , (c) sposób koordynowania ligandu tricyny przez lantanowiec Ln. Kod kolorów: Gd – purpurowy, Cl – zielony, O – żółty, N – niebieski, C – szary. Przedruk z [3] na podstawie Creative Commons Attribution 4.0 International License.

ści od jonu lantanowca. Związki europu wykazywały czerwoną, a związki terbu – zieloną fluorescencję. Z kolei właściwości związku gadolinu sugerują jego potencjalne zastosowanie w chłodzeniu magnetycznym. A to dopiero początek badań nad tymi fascynującymi klastrami...

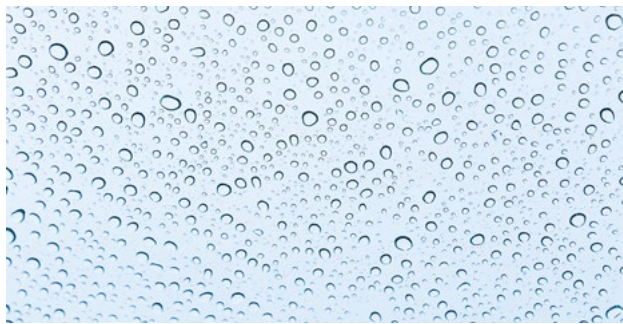
[1] https://pl.wikipedia.org/wiki/Ko%C5%82o_%28technika%29

[2] <https://www.chip.pl/2023/05/nanokola-nowe-materialy>

[3] Sun P-F, Zhang X-N, Fan C-H, et al. Tricine-supported polyoxo(alkoxo)lanthanide cluster $\{\text{Ln}_{15}\}$ (Ln = Eu, Gd, Tb) with magnetic refrigerant and fluorescent properties (scioopen.com). *Polyoxometalates*, 2023, 2(2): 9140026. <https://doi.org/10.26599/POM.2023.9140026>

Kolejna nowa metoda otrzymywania amoniaku

Niewielka reaktywność cząsteczkowego azotu nie tylko musiała utrudnić jego przemianę w aminokwasy w okresie prebiotycznym. Stanowiła poważną przeszkodę także dla przemiany N_2 w amoniak na skalę przemysłową jeszcze na początku XX wieku, gdy królowała wybitnie nieekonomiczna, wymagająca wysokich temperatur łuku elektrycznego metoda Franka i Caro, wymagająca syntezy cyjanamidu wapnia, hydrolizowanego następnie do amoniaku. Dopiero opracowanie odpowiedniego katalizatora i optymalizacja warunków syntezy amoniaku z pierwiastków przez F. Habera i C. Boscha otworzyła drogę do jego produkcji, bardziej ekonomicznej niż metoda Franka i Caro, ale także wymagającej pewnego nakładu energii ze względu na nadal podwyższoną temperaturę, a także całkowite ciśnienie. Trzeba też wspomnieć o towarzyszącej temu procesowi istotnej emisji CO_2 , na co zwraca się dziś ogromną uwagę. Wyróżniona (oddzielnymi) Nagrodami Nobla dla obu jej autorów, synteza amoniaku stanowi podstawowy element



wykształcenia chemicznego i jeden z filarów przemysłu chemicznego. Katalityczne utlenianie amoniaku do NO, a następnie NO do NO_2 i reakcja tego ostatniego związku z wodą to podstawa produkcji kwasu azotowego, a więc azotanów – jako nawozów sztucznych i składników klasycznych materiałów wybuchowych.

O alternatywnej metodzie syntezy amoniaku, opracowanej w australijskim *Monash University*, pisaliśmy w numerze 6/2022 naszego czasopisma. Z kolei, w poszukiwaniu jeszcze bardziej ekonomicznej i ekologicznej metody wytwarzania amoniaku badacze z Uniwersytetu Stanforda (USA) opracowali ostatnio sposób wymagający – jako substratów – powietrza i wody w fazie rozpylonej. Zastosowano przy tym katalizator syntezy amoniaku, co do istoty chemicznej podobny to opracowanego przez Habera i Boscha (Fe_3O_4), ale tym razem naniesiony na pokrytą Nafionem siatkę grafitową. Na tę strukturę wprowadzany były reagenty w postaci mieszaniny powietrza i mikrokropelek wody. Metodą spektrometrii mas wykryto następnie w tych mikrokropelkach obecność amoniaku. Badania wykazały, że powstawał on w czasie zaledwie 0,3 ms, z szybkością konwersji ok. $33 \text{ nmol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ w **temperaturze pokojowej**. Powstawał on zatem w układzie trójfazowym: ciecz, gaz, ciało stałe, bez konieczności wzbudzenia reagentów przez ogrzewanie, napromieniowywanie czy wysokie napięcie. Autorzy uważają, że ich pomysł jest oryginalny i po zoptymalizowaniu warunków prowadzenia procesu może stanowić przełom w zakresie projektowania także innych, przyjaznych dla środowiska, przemian chemicznych.

[1] <https://www.chip.pl/2023/04/amoniak-energetyczna-rewolucja-nowy-sposob-produkcji>

[2] X. Song, C. Basheer, cbasu.sa.R. N. Zare PNAS, 120 (16) e2301206120 <https://doi.org/10.1073/pnas.2301206120>

Kolejna hipoteza o pochodzeniu życia

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

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



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

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

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

Nanocząstki w żywności – pożyteczne czy szkodliwe?



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

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

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

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

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

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