

Chemiluminescencja
z kuchni

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 2
marzec/kwiecień 2025
375 (LXVI) indeks 354562
CENA 50,00 ZŁ
(w tym 8% VAT)

Bizuteria oczami chemika

Historia i tajniki
jubilerstwa

Reakcje redoks
w chemii
organicznej

Zadania teoretyczne i laboratoryjne

71. Krajowa Olimpiada
Chemiczna. Etap II

Chemiczne tajemnice owocu granatu

Kwas elagowy i jego rola
w zapobieganiu
schorzeniom układu krążenia
i nowotworom

Nagroda Nobla w dziedzinie chemii w 2024 roku

Niezwykłe kształty życia

eprasa.pl 2aee39775b



Rocznik 2024 z rabatem 50%!

Oferta ważna do wyczerpania nakładu



Szczegóły i formularz zamówienia na www.aspress.com.pl/roczniki/

eprasa.pl 2ae639775b



Szanowni Państwo!

C o roku staramy się przybliżyć Państwu istotę wyróżnionych Nagrodą Nobla osiągnięć naukowych poprzez specjalne opracowanie, do przygotowania którego zapraszamy wybitnych, specjalizujących się w danej dziedzinie naukowców. Pisaliśmy już o tym, że w 2024 roku Nagrodę Nobla z chemii otrzymało trzech uczonych: David Baker, Demis Hassabis i John Jumper, których dokonania dotyczyły przewidywania struktury białek oraz projektowania nowych protein o pożądanych funkcjach. Do przygotowania stosownego artykułu zaprosiliśmy zatem znakomitego specjalistę w dziedzinie modelowania białek, profesora Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Pana dr. hab. Dominika Grona, który doświadczenie zawodowe zdobywał m. in. w ramach stażu podoktorskiego w zespole jednego z noblistów – prof. Davida Bakera. Współautorką opracowania jest Pani Marta Wieczorkowska z Wydziału Biologii Uniwersytetu Warszawskiego, zainteresowana modelowaniem struktur przestrzennych na potrzeby badań neurobiologicznych, związana także z Instytutem Biologii Doświadczalnej im. M. Nenckiego i Instytutem Matki i Dziecka. Mam nadzieję, że lektura tego artykułu przybliży Państwu istotę tej fascynującej i niezwykle ważnej dziedziny, jaką jest modelowanie struktur białkowych.

W dziale „Nauka i technika” zapraszam następnie do odkrywania chemicznych tajemnic owoców granatu w obszernym opracowaniu Pani dr Joanny Kurek, dowodzącym, iż zestawienie godnych uwagi związków chemicznych zawartych w tych owocach znacznie przekracza najlepiej zapewne znany kwas elagowy. Z kolei chemiczne spojrzenie na materię nieożywioną, tym razem pod postacią biżuterii, wzbogacone interesującym zarysem historii jej powstania i dziejowej ewolucji, proponuje Pani dr inż. Anna-Maria Tryba.

W dziale „Metodyka i praktyka szkolna” zamieszczamy czwartą część dyskusyjnego artykułu pióra Panów: dr. Mariusza Łukaszeńskiego i mgr. Leonarda Nowakowskiego, stanowiącego kontynuację ważnego i wciąż aktualnego zagadnienia reakcji redoks w chemii organicznej – w oryginalnym ujęciu, skłaniającym do przemyśleń i innego spojrzenia na formalizm stopni utlenienia i ich zmian w tego typu procesach. Z kolei Czytelnikom oczekującym przepisu na efektywny eksperyment chemiczny rekomenduję kolejne opracowanie pasjonata chemiluminescencji – Pana mgr. Marka Plesa, który tym razem wybrał... groch jako główny substrat kolejnej widowiskowej reakcji.

W numerze tym publikujemy również kompletny zestaw zadań teoretycznych i laboratoryjnych z II etapu 71. Olimpiady Chemicznej, wśród których można, jak sądzę, znaleźć inspirację do zajęć ze szczególnie utalentowanymi uczniami, rozważającymi udział w konkursach chemicznych różnej rangi.

Życzę Państwu przyjemnej lektury!

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Ksenon a choroba Alzheimer'a • Potrójne wiązanie bor-węgiel
- Aminokwasy z kosmosu • Superdiament

6 Niezwykłe kształty życia. O Nagrodzie Nobla z chemii przyznanej w 2024 roku • Marta Wieczorkowska, Dominik Gront

Białka to jedne z podstawowych cząstek budujących organizmy żywe – nie znamy ani jednego gatunku (żyjącego obecnie, ale też w przeszłości), który by ich nie zawierał.

10 Chemiczne tajemnice owoców granatu • Joanna Kurek

Z chemicznego punktu widzenia granaty są owocami bogatymi w różnorodne związki polifenolowe oraz inne związki organiczne o właściwościach przeciwutleniających, przeciwzapalnych, przeciwrakowych i mocznopędnych.



18 Symbol władzy i bogactwa, czyli o biżuterii oczami chemika

- Anna-Maria Tryba
- Historia produkcji biżuterii nierozdzielnie połączona jest z historią ludzkości.

21 Nowy materiał dla wojska • Nauka w Polsce – PAP

38 ACADEMIA – popularnonaukowy portal PAN • opracowanie redakcyjne

Olimpiady i konkursy

22 71. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Etap II. Zadania teoretyczne • Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

35 71. Krajowa Olimpiada Chemiczna. Etap II. Zadanie laboratoryjne • Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

Metodyka i praktyka szkolna

39 Chemiluminescencja z kuchni. Reakcja dla każdego • Marek Ples

Chemia skrywa wiele fascynujących tajemnic, a niektóre z nich możemy odkryć nawet w naszej kuchni.

42 Reakcje redoks – inne spojrzenie. Cz. 4. Reakcje redoks w chemii organicznej (artykuł dyskusyjny)

- Mariusz Łukaszeński, Leonard Nowakowski
- W poprzedniej części artykułu omówione zostały wybrane reakcje redoks z udziałem związków organicznych, takie jak przekształcenie nitrobenzenu w anilinę oraz chlorowanie benzenu na drodze substitucji elektrofilowej. Niniejszy materiał obejmuje kolejne przykłady procesów redoks w chemii organicznej.



Ksenon a choroba Alzheimera

Czytelników ewentualnie przestraszonych tytułem, mogącym sugerować, że ksenon sprzyja chorobie Alzheimera, spieszę uspokoić – być może jest wręcz odwrotnie. Ten gaz szlachetny, odkryty w 1898 roku przez Williama Ramsaya i Morrisa Traversa, okazał się całkiem reaktywny chemicznie - jego związki z fluorem i/lub tlenem znane są od 1962 r., gdy w laboratorium Bartletta otrzymano najpierw związek o wzorze XePtF_6 , a potem przyszedł czas na połączenia takie, jak: XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeOF_4 , XeO_2F_2 , XeO_3 , czy XeO_4 .

Nie mniej ciekawe i ważne są znane od dawna zastosowania ksenonu w medycynie – inhalacje z tego gazu wykazują działanie anestetyczne (czyli znieczulające, choć to kosztowny zabieg) oraz prewencyjne i terapeutyczne w przypadku udarów niedokrwiennych, poprzez ochronę komórek nerwowych w mózgu i rdzeniu kręgowym przed obumieraniem. Okazuje się, że neuroprotektoryjne działanie ksenonu może być bardziej wielokierunkowe niż dotychczas sądzono. W pracy opublikowanej 15 stycznia br. w [1] opisano badania, w których zaobserwowano możliwy pozytywny wpływ ksenonu na hamowanie choroby Alzheimera, co prawda na razie u myszy, ale planowane są rychłe badania z udziałem ludzi.

Jak wiadomo, przyczyny otępiennej choroby Alzheimera nie są w pełni wyjaśnione, obecnie uważa się jednak, że istnieje związek między degeneracją neuronów w mózgu a poziomem beta-amyloidu i białka tau. Substancje te gromadzą się w mózgu na długo przed wystąpieniem objawów choroby Alzheimera, wywołując zakłócenia komunikacji między neuronami, prowadzące do degeneracji mózgu, kończącej się ostatecznie śmiercią. Istota opisanego w pracy [1] osiągnięcia polegała na wykazaniu, iż wdychanie ksenonu przez gryzonie z mysim modelem choroby Alzheimera łagodziło stan zapalny układu nerwowego i minimalizowało zanik neuronów w mózgu.

Pamiętajmy, że uzyskanie leku o neuroprotektoryjnym działaniu jest bardzo trudne, ze względu na konieczność pokonania przez niego tzw. bariery krew-mózg. Jest to fizyczna i biochemiczna (enzymatyczna) przeszkoda między naczyniami krwionośnymi a tkanką nerwową, zabezpieczająca układ nerwowy przed szkodliwymi czynnikami, przy jednoczesnym umożliwieniu selektywnego transportu niezbędnych substan-



cji z krwi do płynu mózgowo-rdzeniowego. Okazuje się, że ksenon jest w stanie tę barierę pokonać.

Dodatkowym aspektem pozytywnego oddziaływania ksenonu jest poprawa odpowiedzi nieneuronalnych komórek odpornościowych mózgu, czyli tzw. mikrogleju, który powinien stanowić pierwszą linię obrony przeciwko chorobie Alzheimera. Co więcej, badania mają służyć sprawdzeniu ewentualnego pozytywnego wpływu ksenonu również na inne schorzenia o neurodegeneracyjnym podłożu, takie jak stwardnienie rozsiane czy stwardnienie zanikowe boczne. Jeśli przypomnimy sobie, że ksenon znalazł także zastosowanie do produkcji lamp błyskowych, stroboskopów, laserów, lamp oświetleniowych i bakterioobójczych, dojdziemy zapewne do wniosku, że to bardzo szlachetny, także w przenośnym znaczeniu tego słowa, pierwiastek...

[1] Brandao W, et al. "Inhaled Xenon modulates microglia and ameliorates disease in mouse models of amyloidosis and tauopathy." *Science Translational Medicine*, DOI: 10.1126/scitranslmed.adk3690

[2] <https://www.onet.pl/informacje/dziennik-naukowy/ksenon-moze-pomoc-w-lczeniu-choroby-alzheimera/x4k58g8,30bc1058>

[3] <https://www.massgeneralbrigham.org/en/about/newsroom/press-releases/study-on-xenon-gas-protecting-against-alzheimers-disease-leads-to-clinical-trial>

Potrójne wiązanie bor-węgiel

Mimo odkrywania kolejnych nowych pierwiastków, które jak dotąd wypełniły 7. okres układu pierwiastków, właściwości pierwiastków 2. okresu wciąż stanowią przedmiot intensywnych badań. W szczególności,



mimo że istnieją elektroobojętne cząsteczki zbudowane z atomów boru, węgla, azotu i tlenu, połączonych wiązaniami wielokrotnymi (np. $\text{B}\equiv\text{B}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{B}$) dotychczas nie był znany związek boru i węgla z wiązaniem trójkrotnym. Dopiero 4 marca br. w czasopiśmie *Nature Synthesis* [1] ukazała się praca grupy naukowców z Würzburga (Niemcy), w której opisano syntezę oraz wyizolowanie związku o strukturze $\text{B}\equiv\text{C}$, wypełniającego w ten sposób lukę w rodzinie elektroobojętnych związków pierwiastków bloku *p* z wiązaniem potrójnym. Tworzenie takiego wiązania zostało potwierdzone eksperymentalnie, jak również na drodze obliczeniowej. Ponadto z udziałem związku $\text{B}\equiv\text{C}$ przeprowadzono szereg reakcji, w tym prowadzących do powstania związku kompleksowego z Cu(I) jako jonem centralnym. Cząsteczki BC tworzą w temperaturze pokojowej pomarańczowe ciało stałe, interesujące także od strony jego struktury krystalicznej, zbadanej metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Wydaje się przy tym, że synteza tego związku wydarzyła się przypadkowo w trakcie innych badań, zwiększając w ten sposób liczbę nieplanowanych sukcesów naukowych.

[1] <https://www.nature.com/articles/s44160-025-00763-1>

[2] <https://www.chip.pl/2025/03/potrójne-wiazanie-bor-wegiel-chemia-czasteczka>

Aminokwasy z kosmosu

Zapewne żaden „przybysz” z kosmosu nie emocjonuje nas tak, jak kolejna próbka związków organicznych, stanowiących podstawowy budulec naszego życia – aminokwasów. Pytanie o początki Układu Słonecznego nieuchronnie wtedy splata się z pytaniem o początki życia i możliwość jego istnienia w odległych zakątkach wszechświata. We wrześniu 2023 roku agencja NASA, w ramach programu OSIRIS-REx, sprowadziła na Ziemię próbki pyłu i skał z asteroidy Bennu, z zamiarem jej zbadania pod kątem pozostałości z wczesnego okresu istnienia wszechświata.

Bennu to stosunkowo mała asteroida, która powstała ok. 4,6 mld lat temu i zbliża się do Ziemi, na odległość ok. 299 tys. km, raz na sześć lat. Obecnie, pod koniec stycznia 2025 roku, agencja ujawniła zaskakujące wyniki pierwszej kompleksowej analizy pobranych próbek, w których stwierdzono istnienie aminokwasów oraz śladów wody, która mogłaby być pozostałością po „bulionie pierwotnym”, w którym - podobnie jak na Ziemi – mogło dojść do kondensacji materii organicznej w wyżej zorganizowane struktury. Dokładniej, wykrytych zostało 14 z 20 kluczowych aminokwasów budujących białka na Ziemi oraz wszystkie 5 zasad nukleinowych, na których opiera się życie na naszej planecie poprzez magazynowanie i przekazywanie informacji genetycznej do bardziej złożonych molekuł: DNA i RNA. To, iż wiek odkrytych w asteroidzie molekuł może sięgać początków wszechświata, sugeruje, jak to się często dziś określa, iż „trzeba będzie na nowo napisać podręczniki astronomii”. Co więcej, w próbkach materiału z Bennu stwierdzono wyjątkowo dużą zawartość samego amoniaku, podobnie jak aldehydu mrówkowego, z których mogły powstać owe aminokwasy. Inna grupa badaczy [3] zajęła się związkami nieorganicznymi, wykrywając m. in. halit i sylwit wśród całkowitej ilości 11 minerałów, powstałych zapewne z odparowania ich wodnych roztworów. Kluczowe badania zostały opisane w renomowanych czasopismach *Nature Astronomy* [2] i *Nature* [3].

Nie sposób w tym miejscu nie odwołać się do jednej z najbardziej fascynujących zagadek – „czystości chiralnej” – występowania wyłącznie



L-aminokwasów i D-cukrów w naszej, ziemskiej materii organicznej. Niestety, próbki pobrane z Bennu nie pomogą w rozwikłaniu tej tajemnicy – znalezione w niej aminokwasy były mieszaninami racemicznymi. Jeśli więc powstało z nich w końcu żywa materia, musiało dojść do eliminacji jednego z enancjomerów według mechanizmu, którego wciąż poszukujemy...

[1] <https://www.nasa.gov/news-release/nasas-asteroid-bennu-sample-reveals-mix-of-lifes-ingredients/>

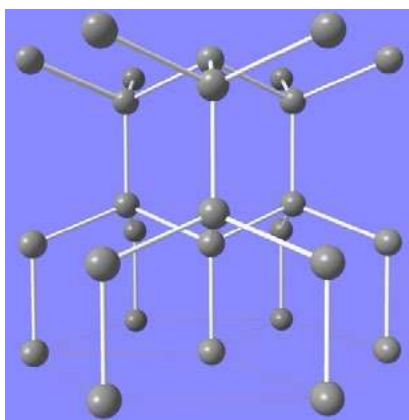
[2] <https://www.nature.com/articles/s41550-024-02472-9>

[3] <https://www.nature.com/articles/s41586-024-08495-6>

[4] <https://www.komputerswiat.pl/aktualnosci/nauka-i-technika/niezwykle-odkrycie-nasana-asteroidzie-bennu-naukowcy-ujawniaja/5mfzhs0>

Superdiament

Wszyscy znamy powiedzenie „twardy jak diament”. Ale jak je odnieść do znacznie twardszego superdiamentu? Twardość kryształu diamentu jest oczywiście ściśle powiązana z jego strukturą przestrzenną i siłą wiązań C-C. Klasyczny diament zawiera atomy węgla połączone w ten sposób, że każdy z nich powiązany jest z czterema sąsiadami w przestrzennym otoczeniu tetraedrycznym. Od dawna jednak wiedzia-



Rys. Struktura krystaliczna lonsdaleitu (HD). <https://en.wikipedia.org/wiki/Lonsdaleite> Lic. Wikimedia Commons [1].

no, że znacznie większą twardość zapewniają kryształy o heksagonalnej symetrii ułożenia atomów, którą wykazuje lonsdaleit, zwany także „heksagonalnym diamentem” (HD), odkryty najpierw w 1967 r. w meteorycie na terenie Diabelskiego Kanionu w Arizonie, a później (w 2021 r.) zsyntetyzowany w laboratorium *Lawrence Livermore National Laboratory* i poddany analizie strukturalnej.

Praktycznym problemem było jednak dotychczas uzyskiwanie jedynie niewielkich ilości takiego materiału o niskiej czystości. Ostatnio [2, 3] opisano kolejną syntezę niemal czystego HD z wysokosprężonego grafitu, ogrzewanego ponadto w sposób wywołujący określone różnice (gradienty) temperatury. Co do zasady, synteza z diamentu z grafitu w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury jest znana od dawna, ale otrzymanie HD wymaga specjalnych warunków, w których tym razem powstał zaledwie milimetrowej wielkości blok zawierający warstwę ultrasmukłych nanokryształów HD. Materiał ten, zatem o charakterze nanokompozytu, jest stabilny aż do temperatury 1100°C i cechuje się twardością odporną na ciśnienie aż 155 GPa (w porównaniu z maksymalnymi wartościami 700°C i 100 GPa dla naturalnego diamentu). Takie cechy superdiamentu oczywiście predestynują go do licznych zastosowań przemysłowych, takich jak technologia obróbki w metalurgii, produkcja narzędzi skrawających i wiertniczych, konstrukcja urządzeń mikroelektronicznych i optycznych.

[1] <https://en.wikipedia.org/wiki/Lonsdaleite>

[2] <https://geekweek.interia.pl/nauka/news-stworzyli-superdiament-jest-duzo-twardszy-od-naturalnego,nld,20948864>

[3] <https://doi.org/10.1016/j.jscib.2025.03.003>



Niezwykłe kształty życia

O Nagrodzie Nobla z Chemii przyznanej w 2024 roku

Marta Wieczorkowska, Dominik Gront

Na progu świata białek

Białka to jedne z podstawowych cząsteczek budujących organizmy żywe – nie znamy ani jednego gatunku (żyjącego obecnie, ale też w przeszłości), który by ich nie zawierał. Na pierwszy rzut oka mogłoby się wydawać, że ich budowa nie jest skomplikowana – w końcu składają się z tylko dwudziestu różnych aminokwasów połączonych w krótsze lub dłuższe ciągi. Nic bardziej mylnego – o funkcji białka decyduje przede wszystkim jego struktura przestrzenna, a dwadzieścia rodzajów „klocków” w rozmaitych kształtach i rozmiarach, które mogą występować w różnej kolejności, daje ogromną ilość możliwych konfiguracji. Warto pamiętać, że białko nigdy nie jest prostym ciągiem aminokwasów – rozmaite oddziaływania wewnątrz niego, a także między jego atomami a cząsteczkami rozpuszczalnika, sprawiają, że omawiana przez nas grupa cząsteczek przybiera niezwykle złożone kształty.

Dzięki takiemu bogactwu struktur przestrzennych białka mogą pełnić bardzo różnorodne funkcje, na przykład odbierać sygnały (jak receptor na powierzchni komórki odpornościowej, który rozpoznaje patogen), przeprowadzać rozmaite reakcje enzymatyczne (co robią chociażby enzymy biorące udział w utlenianiu glukozy w procesie oddychania komórkowego) czy uczestniczyć w transporcie ważnych cząsteczek (jak hemoglobina). Jedne z nich rozpuszczają się w wodzie (białka globularne), inne natomiast są umieszczone w błonie komórkowej (receptory GPCR) lub tworzą nierozpuszczalny „stelaż” między komórkami (kolagen). Długość ich cząsteczki także może być bardzo różna – wiele ludzkich białek ma niewiele ponad sto aminokwasów, natomiast najdłuższe z nich – dystrofina – zawiera ich ponad trzy tysiące. Pod koniec lat 50 XX w., a więc kilka lat po ustaleniu struktury DNA, profesor John Kendrew (laureat Nagrody Nobla z 1962 r.) opublikował pierwszą strukturę białka – mioglobiny. Następne dekady

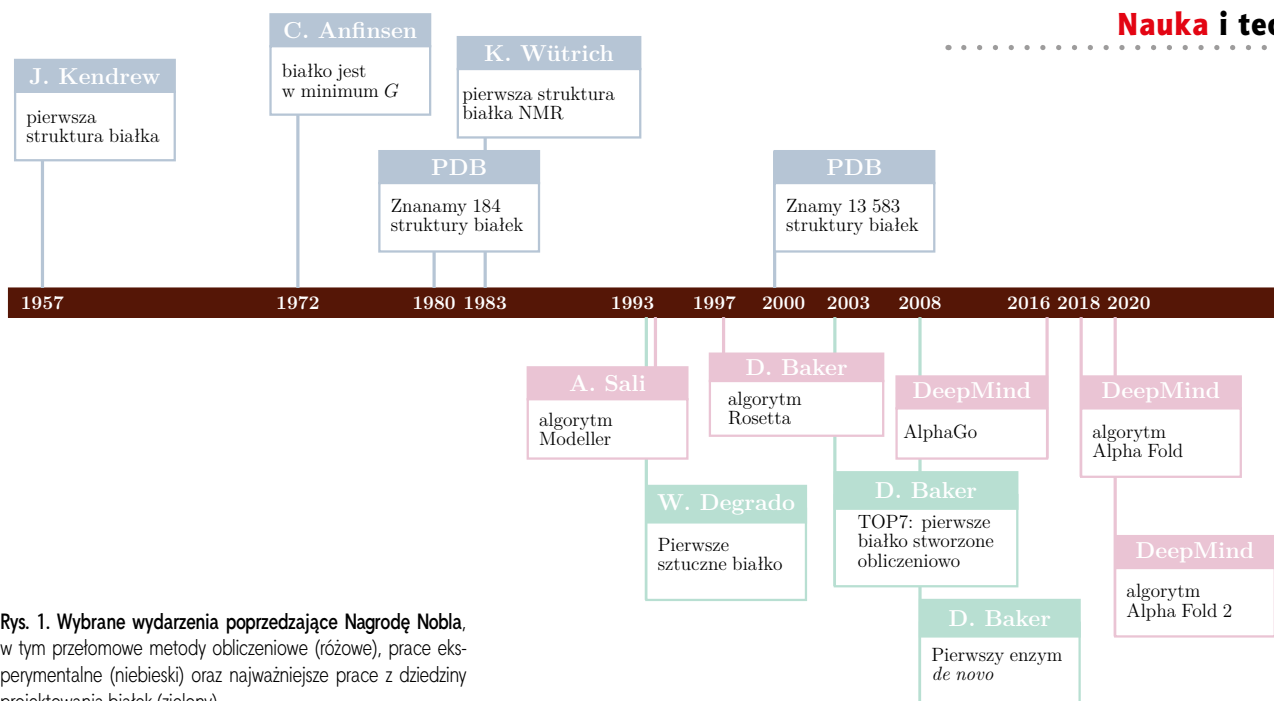
przyniosły kolejne struktury, jednak koszt tego rodzaju przedsięwzięć był w tamtych czasach niezwykle wysoki.

Jednocześnie w 1961 r. profesor Christian Anfinsen opublikował wyniki swoich badań nad rybonukleazą. Skłoniły go one do sformułowania hipotezy, zgodnie z którą kształt białka zależy jedynie od jego struktury pierwszorzędowej, a więc sekwencji aminokwasów, które się na nią składają. Anfinsen postulował również, że białka zawsze dążą do przybrania kształtu, dla którego energia swobodna układu osiąga najniższą wartość. Hipoteza ta przyczyniła się do przyznania jej autorowi Nagrody Nobla w 1972 r., a jednocześnie pozwoliła na patrzenie w przyszłość z nadzieją, że struktury białek będzie można uzyskiwać metodami obliczeniowymi.

Przez następne dekady opracowywano kolejne generacje algorytmów służących temu celowi, a ich rozwój oraz wzrost mocy obliczeniowej komputerów pozwalały na coraz dokładniejsze modelowanie kształtu omawianej grupy cząsteczek. Jednakże, pomimo postępów, żadna z tych metod nie była w stanie zapewnić wystarczającej precyzji, by zastąpić techniki eksperymentalne. Równocześnie, dzięki intensywnym badaniom, liczba poznanych struktur systematycznie rosła, aż osiągnęła obecne około 200 tysięcy. Wartość ta może się wydawać imponująca, jednak prezentuje się bardzo skromnie, jeśli uświadomimy sobie, że zgromadzono już ponad 400 milionów sekwencji aminokwasowych białek. Ta ogromna dysproporcja doskonale pokazuje, jak wielkim wyzwaniem pozostaje przewidzenie kształtów cząsteczek z omawianej grupy na podstawie kolejności budujących je aminokwasów.

Człowiek na ścieżce innowacji

Po latach gromadzenia danych na temat kształtów białek, które można spotkać w przyrodzie, badacze postanowili pójść o krok dalej i zaprojektować swoją własną cząsteczkę. W 2003 r. grupa profesora Davida Bakera zaproponowała unikalną sekwencję 93 aminokwasów i przewidziała dla niej, przy pomocy metod obliczenio-



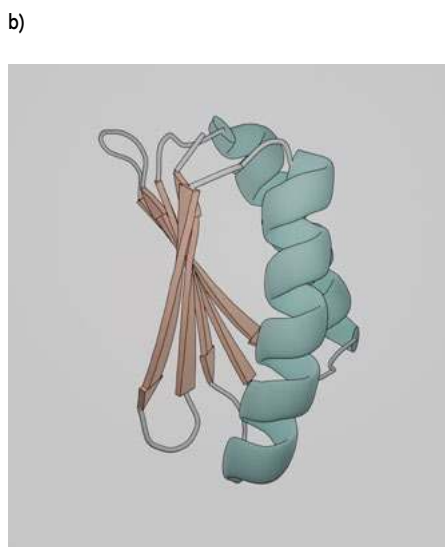
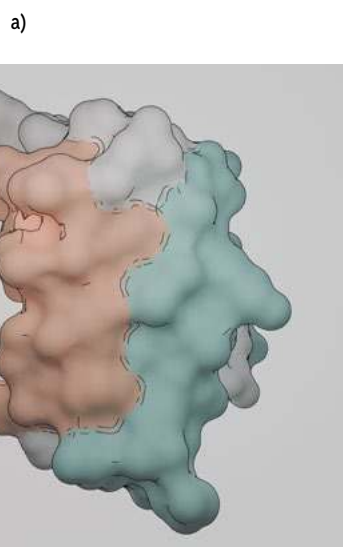
Rys. 1. Wybrane wydarzenia poprzedzające Nagrodę Nobla, w tym przełomowe metody obliczeniowe (różowe), prace eksperymentalne (niebieski) oraz najważniejsze prace z dziedziny projektowania białek (zielony).

wych, strukturę niepodobną do żadnego ze znanych wtedy białek występujących w naturze. Ku zaskoczeniu świata nauki okazało się, że gdy zespół postanowił przetestować trafność stworzonego modelu w warunkach laboratoryjnych, otrzymał produkt o dokładnie takim kształcie jak zakładany. Częsteczka ta składała się z siedmiu elementów strukturalnych: dwóch alfa-helis oraz pięciu beta-kartek i nazwano ją TOP7 (Rys. 2).

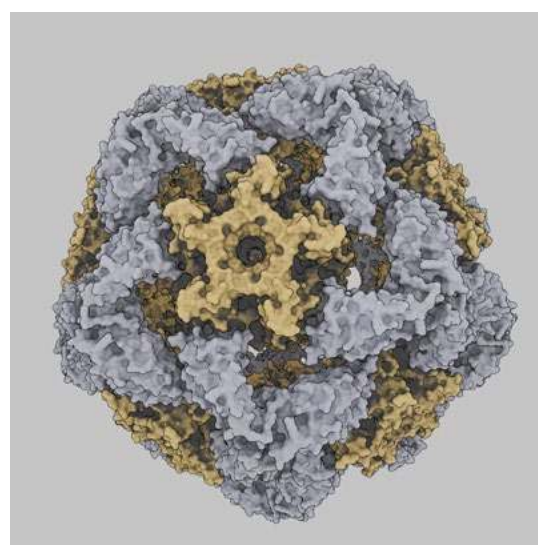
David Baker nie był pierwszym naukowcem, który zaprojektował sztuczne białko, jednak jako pierwszy zaproponował uniwersalne metody, które umożliwiają systematyczne tworzenie tego rodzaju biomakromolekuł. Zapooczątkowane przez jego grupę oprogramowanie Rosetta do dziś pozostaje złotym standardem w badaniach bioinformatycznych. Możliwość stworzenia białka od podstaw pozwoliła na generowanie nowych cząsteczek na potrzeby medycyny i biotechnologii, a jednocześnie pokazała, że

zaczynamy rozumieć zasady rządzące powstawaniem ich struktury i funkcji. Od tego czasu metody obliczeniowe pozwalały na projektowanie coraz bardziej złożonych konstrukcji, takich jak sztuczne kapsydy (Rys. 3) umożliwiające transportowanie określonych związków chemicznych do konkretnego miejsca w organizmie czy syntetyczne enzymy katalizujące reakcje chemiczne.

Proces projektowania białek metodami obliczeniowymi składa się z kilku kluczowych etapów. Pierwszym z nich jest wybór lub zaprojektowanie odpowiedniego rusztowania – szkieletu przestrzennego, który nada cząsteczce pożądane właściwości strukturalne i funkcjonalne. Następnie optymalizuje się sekwencję aminokwasową w taki sposób, aby zapewnić stabilność oraz poprawne zwinięcie białka do zamierzonego kształtu. W praktyce oznacza to sprawdzanie, które aminokwasy mają właściwości najbliższe kryteriom ustalonym dla poszczególnych pozycji w sekwencji.



Rys. 2. TOP7 – pierwsze sztuczne białko zaprojektowane w grupie prof. Bakera, pokazane jako powierzchnia dostępna dla roztworu (a) oraz w reprezentacji cartoon, pokazującej alfa helisy i beta kartki (b).



Rys. 3. Sztuczny kapsyd – struktura czwartorzędowa zbudowana ze 120 łańcuchów polipeptydowych o dwóch różnych sekwencjach, po 60 każdego rodzaju. Łańcuchy, oznaczone niebieskim i żółtym kolorem, zbudowane są odpowiednio ze 155 i 128 reszt aminokwasowych. Masa molowa całej tej makrocząsteczki to około 1.89 MDa

Kolejnym etapem jest weryfikacja obliczeniowa, czyli przewidywanie trójwymiarowej struktury dla przewidzianego ciągu aminokwasów, co pozwala ocenić zgodność uzyskanej konformacji z zamierzonym modelem. Ostateczny test przeprowadza się jednak w laboratorium – zaprojektowane białko syntetyzuje się z wykorzystaniem mikroorganizmów, najczęściej bakterii, a następnie analizuje się jego strukturę i aktywność eksperymentalnie. Dzięki tym metodom naukowcy coraz śmielej badają możliwości tworzenia białek o właściwościach wykraczających poza znane nam „zdobycze” procesu ewolucji.

DeepMind wkracza do gry

W 2009 r. Demis Hassabis, wówczas trzydziestoletni doktorant na *University College London*, obronił dyplom z kognitywistyki. Zainspirowany wiedzą o ludzkim mózgu, postanowił rozwijać metody sztucznej inteligencji. Niedługo po otrzymaniu tytułu doktora założył spółkę DeepMind, przejętą w 2014 r. przez Google, której celem było tworzenie algorytmów konkurujących z człowiekiem w grach umysłowych. Ambicje Hassabisa sięgały bardzo wysoko – nie ograniczał się bynajmniej do warcabów czy pasjansa. W 2015 r. napisał program AlphaGo – cyfrowego przeciwnika, z którym mogli się zmierzyć arcymistrzowie Go (gry uważanej przez ekspertów za trudniejszą niż szachy). Warto zaznaczyć, że w tamtym momencie sztuczna inteligencja była już w stanie pokonać człowieka również w rozgrywkach wideo, na przykład w popularnej wśród młodzieży strzelance *Quake III* czy strategii czasu rzeczywistego *StarCraft*. Można by rzec, że pod koniec lat dwudziestych XXI w. Hassabisowi skończyły się gry, w które jego programy mogłyby wygrywać – zainteresował się wtedy problemem odgadywania struktur białek na podstawie ich sekwencji. Zespołowi, któremu postawiono ten cel, przewodził John Jumper.

Gra w białka

Gra, w której wystartował DeepMind, nazywa się CASP (*Critical Assessment of Protein Structure Prediction Methods*).



Profesor David Baker z członkami Rosetta Commons w trakcie uroczystości wręczenia Nagrody Nobla. Licencja <https://www.nobelprize.org/press-images-for-media/>

thods). Jej celem jest wyłonienie algorytmów i programów komputerowych, które tworzą najbardziej wiarygodne modele kształtu białek. Uczestnicy otrzymują sekwencję aminokwasową, a jako rozwiązanie muszą nadesłać strukturę przestrzenną w postaci współrzędnych tworzących ją atomów. Wynik zadania zostaje następnie zweryfikowany przez jury z wykorzystaniem pomiarów krystalograficznych, które wykonuje się w laboratorium na rzeczywistych białkach. Zawody te odbywają od 1994 r., a kolejne edycje są ogłaszane we wszystkich latach parzystych. W każdym konkursie bierze udział około dwustu grup z całego świata, które sprawdzają w ten sposób swoje algorytmy i metody obliczeniowe.

Początkowe edycje często wygrywał zespół profesora Bakera wykorzystujący oprogramowanie Rosetta. Z kolei 2006 rok okazał się wyjątkowo udany dla polskich naukowców: aż trzy z grup, które uplasowały się w pierwszej piątce, pochodziły z naszego kraju. Przez wiele kolejnych lat nie obserwowano wyraźnego postępu w skuteczności algorytmów modelujących strukturę przestrzenną białek. Sytuacja zaczęła się stopniowo zmieniać dopiero od 2016 r., kiedy to coraz większą przewagę uzyskiwały metody oparte na analizie skorelowanych mutacji. Wykorzystując one dane dotyczące wpływu procesu ewolucji biologicznej na sekwencję aminokwasową.

Prawdziwy przełom nastąpił jednak dopiero w 2020 r. – konkurs CASP wygrała (ze sporą przewagą) właśnie DeepMind pod przewodnictwem Johna Jumpera, startująca z metodą AlfaFold. Drugie miejsce w tej edycji zajęła grupa Bakera wykorzystująca algorytm trRosetta. Oba zespoły zastosowały sztuczne sieci neuronowe do przetwarzania informacji ewolucyjnej, zawartej w sekwencjach białek. Wyniki konkursu z 2022 r. okazały się bardzo podobne, mimo że wspomniane grupy zaprezentowały nowe metody – DeepMind wystartował z programem AlphaFold2, natomiast profesor Baker wykorzystał RosettaFold. Oba zespoły otrzymały bardzo wysokie noty, jednak DeepMind znowu uzyskał lepsze rezultaty.

Wyniki te odbiły się szerokim echem w środowisku naukowym i to z kilku powodów. Biolodzy molekularni otrzymali wreszcie narzędzie, które umożliwia uzyskanie wiarygodnego modelu przestrzennej struktury białka bez konieczności wykonywania bardzo kosztownych i czasochłonnych eksperymentów, takich jak krystalografia rentgenowska czy niskotemperaturowa mikroskopia elektronowa. Dzięki projektowi DeepMind naukowcy uzyskali dostęp do modelowych struktur niemal wszystkich znanych białek, co stanowi ogromny przełom w biologii i bioinformatyce. Co więcej, okazało się, że sztuczna sieć neuronowa może nauczyć się reguł rządzących mikroświatem. Oprogramowanie AlphaFold2 jest bowiem całkowicie odmienne od wszelkich narzędzi stosowanych do tej pory.

W odróżnieniu od uprzednio stosowanych metod symulacji komputerowych czy minimalizacji energii swobodnej, sieć neuronowa AlphaFold2 nauczyła się rozpoznawać kształty – umie ustawić atomy w przestrzeni zgodnie z ich położeniem w innych białkach, które już zostały zbadane eksperymentalnie. Nie można jednak zapominać, że gdyby



© Nobel Prize Outreach. Photo: Clément Morin



© Nobel Prize Outreach. Photo: Clément Morin



© Nobel Prize Outreach. Photo: Clément Morin

Laureaci Nagrody Nobla z dziedziny chemii w 2024 roku, od lewej: David Baker, Demis Hassabis, John Jumper

nie ostatnie sześćdziesiąt lat, przez które naukowcy pracowicie wyznaczali sekwencje i struktury białek, wytrenowanie metod sztucznej inteligencji nie byłoby możliwe. Za przykładem AlphaFold2 podążyły inne grupy badawcze, trenując modele RosettaFold, RosettaFold2 oraz OpenFold. Niezmiernie ważny jest też fakt, że metody sztucznej inteligencji zrewolucjonizowały również proces projektowania białek.

Białka XXI wieku

Grupa profesora Bakera od dawna wiodła prym na międzynarodowym polu projektowania białek. Zapoczątkowane przez niego oprogramowanie Rosetta jest aktualnie rozwijane przez konsorcjum RosettaCommons, na które składa się kilkadziesiąt laboratoriów z całego świata. Najnowsze wersje tego oprogramowania opierają się już na metodach sztucznej inteligencji. Sieci neuronowe tworzą szkielet biomolekuły, a następnie dobierają do niego najlepszą sekwencję aminokwasową. W kolejnym etapie, za pomocą metody AlphaFold2, budowana jest struktura przestrzenna białka odpowiadająca zaproponowanej sekwencji, która zostaje następnie porównana z założonym szkieletem. Narzędzia te są znacznie wydajniejsze niż podejście oparte na metodach klasycznej chemii obliczeniowej. Dziesięć lat temu zaprojektowanie globularnego białka o długości około 150 aminokwasów było przedsięwzięciem, które wymagało wielotygodniowych obliczeń prowadzonych równolegle na dziesiątkach komputerów, natomiast obecnie można osiągnąć ten cel w zaledwie kilka dni.

Ostatnim etapem tworzenia modelu białka jest oczywiście jego eksperymentalna weryfikacja, bowiem nawet przy obecnych możliwościach technologicznych wiele z zaprojektowanych sekwencji nie umożliwia otrzymania struktury o oczekiwanych właściwościach. Hoduje się w tym celu specjalnie przygotowane bakterie lub drożdże, które pobierają plazmidy zawierające gen kodujący naszą docelową cząsteczkę, a następnie oczyszcza się wytworzony produkt i bada jego cechy w laboratorium. Tu także widać przewagę metod sztucznej inteligencji nad klasycznym modelowaniem białek: w przypadku tych pierwszych rzadziej zdarza się, że białko wytworzone przez żywe komórki nie przyjęło przewidywanego kształtu.

Postęp, jaki dokonał się w ciągu ostatniej dekady, przybliżył nas do tworzenia zupełnie nowych białek o niespotykanych dotychczas funkcjach. Sztuczne białka XXI wieku

to wysoce specyficzne i selektywnie działające leki nowej generacji, enzymy o udoskonalonych właściwościach katalitycznych, szczepionki, materiały funkcjonalne czy nawet molekularne maszyny. Grupy zrzeszone w RosettaCommons opracowały już sześć produktów medycznych, które aktualnie znajdują się w pierwszej lub drugiej fazie badań klinicznych.

Doskonałym przykładem jest FluMos-v1 – czterowalentna szczepionka przeciw grypie. Każda jej cząsteczka jest ogromną biomakromolekułą, składającą się z aż stu dwudziestu łańcuchów polipeptydowych dwóch rodzajów, które tworzą sztuczny kapsyd o symetrii dwudziestościanu foremego. Do białek budujących wierzchołki bryły doczepiono (przy pomocy wiązań kowalencyjnych) cztery rodzaje hemaglutyniny – białka wirusowego, które wywołuje odpowiedź ludzkiego układu odpornościowego. Wszystkie cztery typy zostały już wcześniej przebadane przez inne zespoły, jednak połączenie ich w jedną cząsteczkę FluMos-v1 umożliwia nabycie odporności na cztery różne szczepy wirusa grypy przy pojedynczym szczepieniu. Metody uczenia maszynowego z pewnością ułatwią także projektowanie spersonalizowanych terapii przeciwnowotworowych, ponieważ tego rodzaju leczenie często opiera się na podawaniu białek modulujących działanie układu odpornościowego.

Biologia strukturalna białek, symbolicznie zapoczątkowana przez lorda Johna Kendrew w 1958 r., przyniosła w ciągu kilku dekad wiele Nagród Nobla. Teraz jednak, niemalże na naszych oczach, przeszła diametralną transformację. Obecnie możemy obliczyć strukturę praktycznie dowolnego białka bez konieczności wykonywania kosztownych i długotrwałych eksperymentów, które nie zawsze się udają. Co więcej, uczymy się projektować własne cząsteczki o pożądanym przez nas właściwościach. Z nauki, która opisywała rzeczywistość, powstała rosnąca w siłę dziedzina umożliwiająca zaprojektowanie i zbudowanie molekularnych maszyn. Jaka będzie przyszłość modelowania struktur białek? Postęp technologiczny zachodzi tak szybko, że nawet najlepsi naukowcy mieliby problem z udzieleniem odpowiedzi na to pytanie, jednak jednego możemy być pewni: biologia strukturalna z pewnością jeszcze nas zaskoczy.

Dr hab. Dominik Gront, prof. ucz.
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
Marta Wieczorkowska
Wydział Biologii Uniwersytetu Warszawskiego



Foto – Dreamstime

Chemiczne tajemnice owoców granatu

Joanna Kurek

Granaty są od wielu lat popularnymi u nas egzotycznymi owocami. Choć wydostanie z łupiny osnówek, czyli jadalnych części owoców o postaci drobnych kuleczek, bywa dość kłopotliwe, to wynagradzają nam to one swoim niepowtarzalnym smakiem oraz zjawiskowym kolorem. Jednak nie tylko owoce granatu, ale także jego skórka i (również jadalne) pestki mają cenne właściwości odżywcze. Zgodnie z nurtem zielonej chemii, a także gospodarki o zamkniętym obiegu zmierzającej w kierunku zrównoważonego rozwoju, zakładającej jak największe wykorzystanie wszelkich bioodpadów, istotne jest efektywne wykorzystanie wszystkich elementów owoców granatu w celu maksymalnego wykorzystania zawartych w nich składników odżywczych.

Z chemicznego punktu widzenia granaty są owocami bogatymi w różnorodne związki polifenolowe oraz inne związki organiczne o właściwościach przeciwutleniających, przeciwzapalnych, przeciwbaczących i moczopędnych. Ostatnie badania poszerzyły potencjał terapeutyczny tych owoców o właściwości antyangiogenne, które są kluczowe dla hamowania wzrostu nowotworów oraz innych stanów patologicznych związanych z nieprawidłowym tworzeniem się naczyń krwionośnych.

Angiogeneza, w trakcie której z wcześniej już istniejących naczyń krwionośnych tworzą się nowe, odgrywa kluczową rolę podczas rozwoju embrionalnego, w procesie naprawy tkanek, w tym – w gojeniu się ran. Może jednak dochodzić do rozregulowania tego procesu i wtedy nastę-

puje albo niewystarczająca, albo nadmierna angiogeneza, w wyniku czego może nastąpić rozwój chorób takich jak: miażdżyca, zapalenie stawów, łuszczyca, endometrioza, otyłość, a także nowotworów.

Rozwój nowotworu jest ściśle powiązany z angiogenezą jako zasadniczym czynnikiem, który umożliwia jego przetrwanie i dalszą ekspansję. Zarówno normalne, jak i zdrowe tkanki, jak i guzy nowotworowe wymagają stałego dopływu tlenu i innych składników odżywczych, aby dochodziło do proliferacji (namnażania się) komórek. W przypadku guza nowotworowego proces angiogenezy, poprzez kształtowanie rozległej sieci naczyń wokół niego, zapewni mu niezbędne składniki do szybkiego wzrostu.



Fot. 1. Kwiaty i owoce granatu właściwego (*Punica granatum*). Autor: H. Zell (licencja Wikimedia Commons)



Fot. 2. Owoce granatu z ukazanymi w przekroju jadalnymi osnówkami.

Co więcej, sieć rozwijających się naczyń krwionośnych stanowi potencjalną drogę przerzutów, przez którą komórki nowotworowe mogą rozprzestrzenić się do innych części ciała. To właśnie na kluczowe szlaki angiogenezy i funkcje komórek śródbłonna mają wpływ polifenolowe związki zawarte w owocach granatu, w tym kwas elagowy, punikalaginy i antocyjany, kwas punicynowy oraz bioaktywne polisacharydy o działaniu przeciwzapalnym. Należy jednak podkreślić, że działanie tych związków jest najsilniejsze, gdy występują w postaci fitokompleksów, a nie w formie izolowanej.

Gdzie rosną granaty?

Owoce granatu rosną na krzakach lub niewielkich drzewach o wysokości 3-6 m (Fot. 1). Rośliny te uprawiane są od wieków na Bliskim Wschodzie. Najstarsze doniesienia na temat owoców granatu, w formie zapisów na glinianych tabliczkach z pismem klinowym, datowane są na drugą połowę 3 tysiąclecia p.n.e. w Mezopotamii. W ciągu wielu lat uprawa tych roślin rozprzestrzeniła się do Egiptu, rozwinęła wzdłuż szlaku jedwabnego, a także w Korei i Japonii.

Różne zastosowania owoców granatu

Owoce granatów po obraniu nadają się do bezpośredniego spożycia w surowej formie (Fot. 2), same lub też jako dodatek do sałatek czy innych dań. Popularne są też soki wytworzone z samych granatów lub też takie, w których stanowią tylko jeden ze składników (Fot. 3). Znany jest też syrop z tych owoców – grenadyna, używany do zabarwiania różnych napojów, w tym – drinków. Kapsułki z wyciągiem z owoców granatu są preparatem farmaceutycznym. Ponadto, ze względu na to, że ekstrakty z granatów są silnymi preparatami barwiącymi, znajdują one zastosowanie w garbarstwie.




Chemia owoców granatu

Choć najczęściej spożywa się owoce granatu lub wyciśnięty sok, to jednak każda część tego owocu jest zasobna w różnorodne związki organiczne o działaniu biologicznym: alkaloidy, antocyjany, elagotanniny, flawonole, różne kwasy organiczne, w tym – hydroksykwasy, kwasy tłuszczowe, cukry (mono, di- i polisacharydy), izoflawonoidy, lignany, białka, sterole i steroidy, tokoferole, triterpenoidy oraz składniki mineralne. W Tabeli 1. zestawiono składniki



Fot. 3. Napoje zawierające sok z granatów.

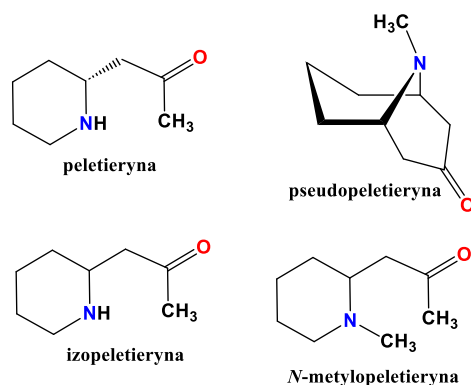
Tabela 1. Główne składniki poszczególnych części i soku z owoców granatu.

Część owocu	Składniki
<p>Skórka</p> 	<p>Alkaloidy: peletieryna, izopeletieryna, metylopeletieryna i pseudopeletieryna; Antocyjany: cyjanidyna, delfinidyna, pelargonidyna – w postaci glukozydów Mono- i disacharydy: glukoza, fruktoza, sacharoza i maltoza Polisacharydy: skrobia, celuloza, pektyny, hemicelulozy Hydroksykwasy: elagowy, kawowy, galusowy, chlorogenowy, Garbniki: – elagotanina, punikalina, punikalaginy, korilagina, kazuarynina, pedunkulagina, tellimagrandyna, granatyna A i B Flawonole: katechyna, epikatechyna, epigalokatechyna-3-galaktozyd, kwercetyna, rutyna, luteolina, naringinina</p>
<p>Pestki owoców</p> 	<p>Lipidy, kwasy tłuszczowe: puniczny (70%), linolowy, oleinowy, palmitynowy i stearynowy. Sterole i steroidy: stigmasterol, β-sitosterol, cholesterol, 17-α-estradiol, estron, testosteron, estrodiol i kamesterol, γ-tokoferol. Hydroksykwasy: elagowy oraz kwasy di- i trimetyloelagowe. Izoflawonoidy: genisteina i daidzeina, Triterpeny: kwas ursanowy, kwas oleanolowy, Fitoestrogeny: lignany</p>
<p>Sok z owoców</p> 	<p>Aminokwasy: prolina, walina, metionina, kwas glutaminowy, kwas asparaginowy. Nadające charakterystyczną barwę antocyjany: cyjanidyna, delfinidyna, pelargonidyna w formie glukozydowej; Elagotaniiny: punikalina, punikalagina, korilagina, kazuarynina. Kwasy organiczne: cytrynowy, malonowy, szczawiowy, askorbinowy, bursztynowy, fumarowy, elagowy, galusowy, chinowy, kawowy, chlorogenowy; Flawonole: katechyna, epikatechyna, epigalokatechyna-3-galaktozyd, kwercetyna, rutyna; Mono- i disacharydy: glukoza, fruktoza i sacharoza; Biogenne aminy: tryptamina, serotonina, melatonina. Składniki mineralne: potas, fosfor, wapń, sód, magnez, selen, żelazo, mangan, cynk, miedź.</p>

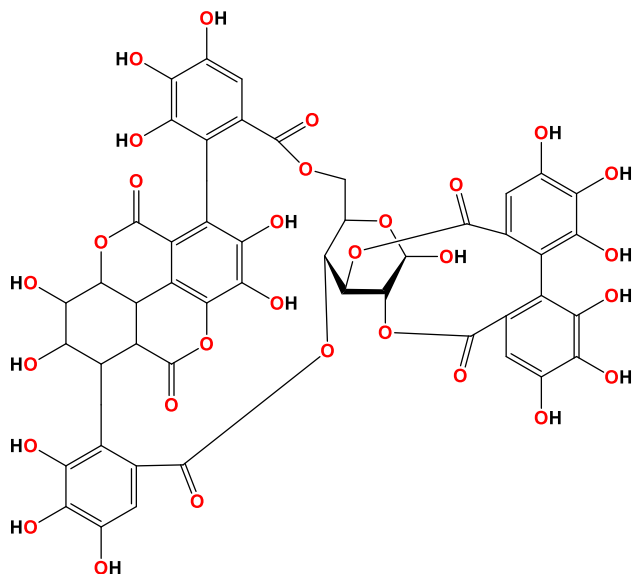
zawarte w różnych częściach owoców granatu, a wzory strukturalne wybranych związków pokazane są niżej.

Rys. 1 przedstawia struktury czterech alkaloidów, wykazujących działanie przeciwrakowe, pozwalające przy odpowiednim zastosowaniu skórek na oczyszczanie dolnego odcinka układu pokarmowego z pasożytów: **peletieryny** ($C_8H_{15}NO$), **izopeletieryny** ($C_8H_{15}NO$), **pseudopeletieryny** ($C_9H_{15}NO$) oraz **N-metylopeletieryny** o sumarycznym wzorze $C_9H_{18}NO$.

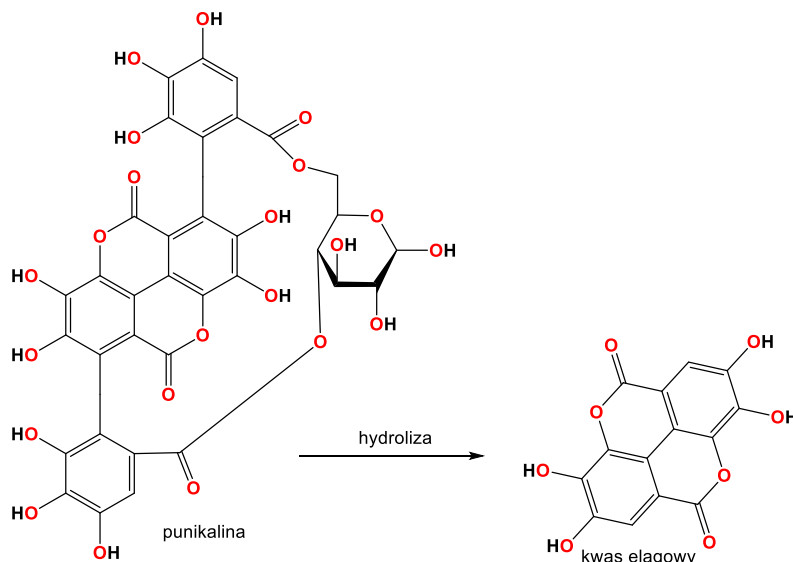
Rys. 2 pokazuje strukturę cząsteczki **punikalaginy**, należącej do grupy związków określanych jako elagotaniiny, które w układzie pokarmowym ulegają stopniowym przekształceniom do prostszych związków organicznych, jednak nadal odznaczających się korzystnymi właściwościami



Rys. 1. Wzory alkaloidów występujących w owocach granatów.



Rys. 2. Budowa cząsteczki punikalaginy



Rys. 3. Hydroliza punikaliny do kwasu elagowego.

biologicznymi. W szczególności punikalagina wykazuje szerokie spektrum właściwości bioaktywnych, w tym działanie przeciwzapalne, przeciwutleniające, antyproliferacyjne/proapoptotyczne. W żołądku punikalagina ulega przekształceniu do jednej z **elagotanin** – punikaliny (Rys. 3).

W wyniku hydrolizy elagotanin powstają cząsteczki glukozy, **kwasu elagowego** (Rys. 3) – jednego z najważniejszych składników granatu – oraz kwasu galusowego. W 180 ml soku z owoców granatu znajduje się 318 mg podlegających hydrolizie elagotanin oraz 25 mg kwasu elagowego. Eliminacja kwasu elagowego z organizmu zachodzi w czasie około 4 godzin, przy czym najwyższe stężenie osiągnięte jest około godziny po spożyciu soku. Kwas elagowy, wykazujący właściwości antyoksydacyjne silniejsze niż witamina E, jest głównym związkiem o charakterze polifenolowym występującym w owocach granatów, zarówno w postaci wolnej jak i związanej. Częściej występuje związany estrowo z glukozą, tworząc garbniki hydrolizujące (wspomniane wyżej elagotaniny). Wykazano ponadto, że odznacza się także właściwościami przeciwnowotworowymi, antymutagennymi oraz wykazuje aktywność przeciwzapalną.

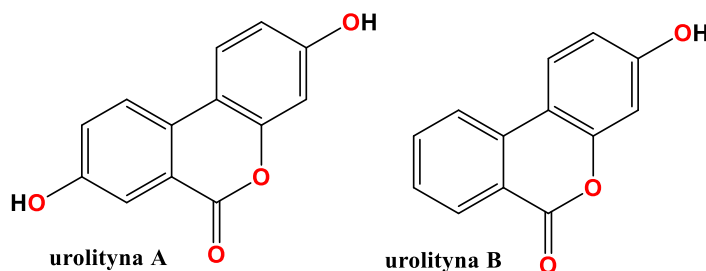
Właściwości przeciwnowotworowe kwasu elagowego wynikają z budowy jego cząsteczki, w tym z obecności kilku grup hydroksylowych, dzięki czemu dochodzi do likwidacji wolnych rodników oraz inaktywacji związków o charakterze nowotworowym. Ponadto kwas elagowy hamuje prokancerogenne drogi przekazania sygnału i blokuje enzymy prokancerogenne, a także, z udziałem grup OH, wiąże jony metali o działaniu prokancerogenym.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że kwas elagowy aktywuje enzymy II fazy detoksykacji, wspomagając syntezę enzymów odtruwających, które są odpowiedzialne za szybkie wydalanie substancji rakotwórczych i zmniejszają częstotliwość pojawiania się mutacji

(działanie antymutagenne). Stwierdzono także, że podawanie kwasu elagowego znacząco redukuje poziom peroksydacji lipidów. Kwas elagowy może zapobiegać miażdżycy lub hamować miażdżycę naczyń poprzez tłumienie stresu oksydacyjnego i apoptozy. Poza tym wykazano, że kwas elagowy może przeciwdziałać wiązaniu do kwasów nukleinowych czynników nowotworowych, przez co zapobiega strukturalnej degradacji DNA pod wpływem czynników mutagennych.

W przeprowadzonych testach wobec normalnych ludzkich komórek (np. śródbłonna z żyły pępowinowej, płuc, okrężnicy, piersi) i komórek nowotworowych (np. wątroby, trzustki, prostaty, okrężnicy i przelyku) kwas elagowy hamował proliferację komórek przy zastosowaniu relatywnie niskich stężeń tego związku.

Ostatecznie kwas elagowy, pod wpływem procesu fermentacji w jelicie cienkim, ulega przekształceniu do związków prostszych, jakimi są urolityna A i B (Rys. 4), które są eliminowane z organizmu zarówno z moczem, jak i z kałem. Wykazano, że urolityna A wzmacnia szlaki angiogenne w mięśniach szkieletowych poprzez zwiększenie poziomów ATP i NAD^+ – obu niezbędnych dla energii



Rys. 4. Końcowe produkty przemiany kwasu elagowego

Tabela 2. Zawartość kwasu elagowego w różnych surowcach naturalnych

Surowiec	Zawartość mg/kg
truskawki	630
maliny	1500
jeżyny	1500
orzechy włoskie	590
orzesznik jadalny	330
żurawina	120
białe winogrona odmiany <i>Muscadine</i> (skórka)	879-1620
ciemne winogrona odmiany <i>Muscadine</i> (skórka)	592-1900
białe winogrona odmiany <i>Muscadine</i> (sok)	105-162
ciemne winogrona odmiany <i>Muscadine</i> (sok)	187-322

komórkowej i metabolizmu, a jednocześnie wpływa hamująco na szlaki nieprawidłowe.

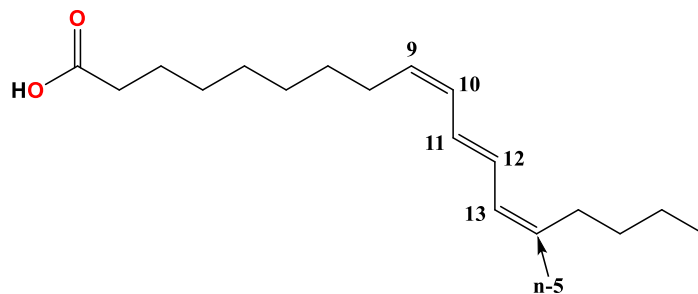
Ze względu na istotne znaczenie kwasu elagowego warto podać także inne jego źródła. Występuje on przede wszystkim w owocach jagodowych, głównie truskawkach, malinach, żurawinie, winogronach, a także orzechach włoskich (Tabela 2). Różne części tych owoców zawierają odmienne ilości kwasu elagowego. Kwas elagowy występuje przede wszystkim w pestkach i skórce owoców. Wraz ze stopniem dojrzałości owoców zawartość kwasu maleje. Przykładowo, pulpa owoców malin zawiera około 12,2%, natomiast pestki malin – około 87,5% kwasu elagowego. Najwyższy poziom kwasu elagowego odnotowano w owocach liofilizowanych. Najkorzystniej jest jednak spożywać owoce w stanie surowym, gdyż przetwarzanie owoców obniża zawartość kwasu elagowego w końcowym produkcie spożywczym. Podobnie jest w przypadku owoców mrożonych – przechowywanie truskawek i malin w temperaturze -20°C (chłodniczej) powoduje zmniejszenie zawartości kwasu elagowego o 30–40%.

Do innych składników kwasowych zawartych w granatach należą: **kwas punicynowy**, **kawowy**, **galusowy**, **chinowy** i **chlorogenowy**.

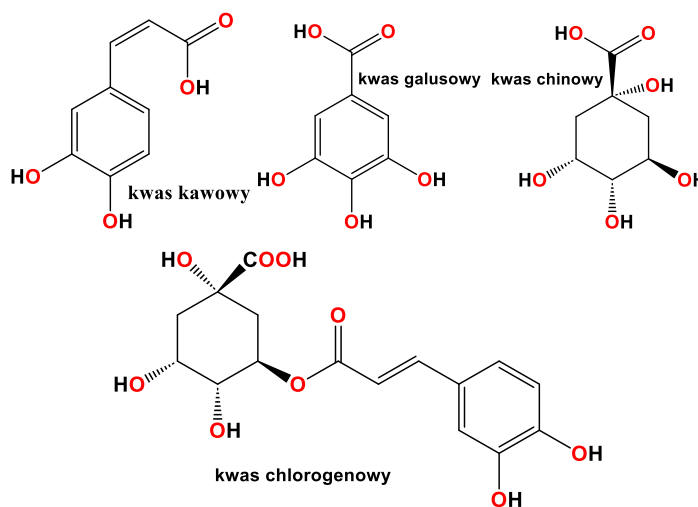
Cząsteczka kwasu **punicynowego** (Rys. 5), głównego składnika oleju z pestek granatów, składa się z 18 atomów węgla z trzema podwójnymi wiązaniami zlokalizowanymi w pozycjach 9, 11 i 13. Kwas punicynowy wykazuje znaczące właściwości proapoptotyczne, antyproliferacyjne, antyangiogenne i przeciwzapalne. Znaczące jest również jego działanie neuroprotektoryjne (działa osłonowo na wrażliwe struktury nerwowe). W badaniach ogólnie wykazano, że wielonienasycone kwasy tłuszczowe (PUFA, Poly Unsaturated Fatty Acids), skutecznie regulują funkcję komórek śródbłonna (zwłaszcza n-3).

Kwas kawowy (Rys. 6) $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ wykazuje działanie przeciwzapalne oraz przeciwutleniające, pełniąc w organizmie funkcję ochronną dla frakcji LDL cholesterolu. Znalazł też praktyczne zastosowanie w kosmetyce jako preparat zapobiegający degradacji włókien kolagenowych w skórze twarzy oraz jako substancja stosowana w walce z przebarwieniami na skórze.

Kwas galusowy (Rys. 6) o sumarycznym wzorze $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$, wykazuje właściwości antyoksydacyjne, odkaża-



Rys. 5. Budowa cząsteczki kwasu punicynowego

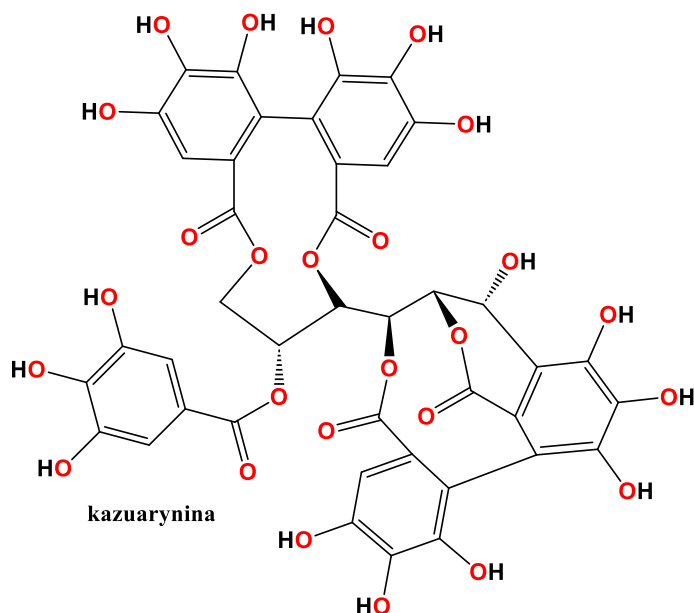


Rys. 6. Hydroksykwasy obecne w owocach granatu: kwas kawowy, galusowy, chinowy, chlorogenowy.

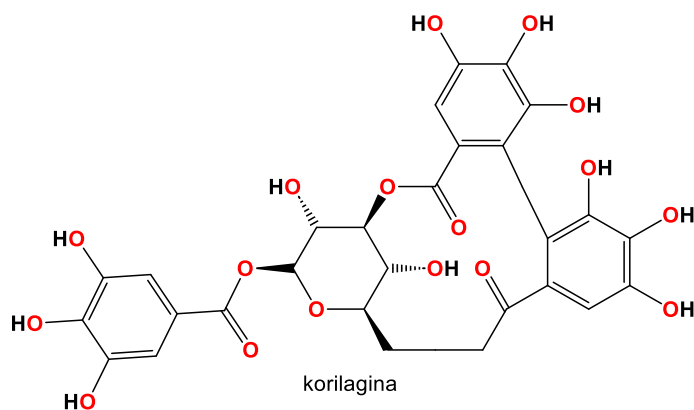
jące, przeciwzapalne, ściągające oraz przeciwgrzybicze. Zastosowany poza owocami granatu, hamuje utlenianie i jęczenie tłuszczów i olejów, co sprawia, że znalazł zastosowanie w przemyśle spożywczym jako dodatek do żywności występujący w formie zestyfikowanej pod symbolami: E310: galusan propylu, E311: galusan oktylu i E312: galusan dodecyłu. Poza tym kwas galusowy wykorzystywany jest w rolnictwie, gdyż hamuje kiełkowanie ziemniaków podczas ich przechowywania. Znalazł też zastosowanie w preparatach łączonych do stosowania zewnętrznego w leczeniu grzybic skóry.

Kwas chinowy (Rys. 6) o wzorze sumarycznym $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$, w przeciwieństwie do kwasu galusowego nie zawiera w cząsteczce układu aromatycznego, ale ma o jedną grupę hydroksylową więcej. Jego zawartość w ziarnach kawy wpływa na odczuwanie jej kwasowego posmaku.

Kwas chlorogenowy (Rys. 6) o wzorze sumarycznym $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$, jest estrem kwasu kawowego i (-)chinowego. Odznacza się silnymi właściwościami przeciwutleniającymi, poza tym wykazuje właściwości przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe oraz przeciwgrzybicze i jest dostępny w postaci tabletkowanej jako suplement diety. Poza tym kwas chlorogenowy wykorzystywany jest w preparatach kosmetycznych jako składnik poprawiający napięcie skóry i zmniejszający stany zapalne.



Rys. 7. Budowa cząsteczki kazuaryniny.



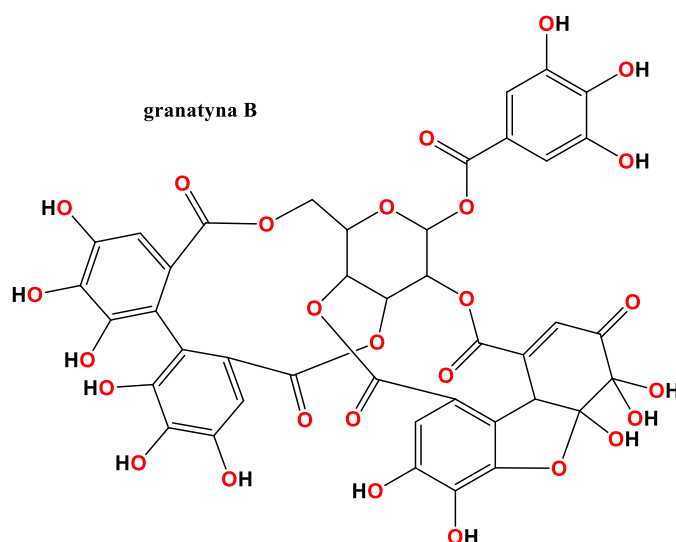
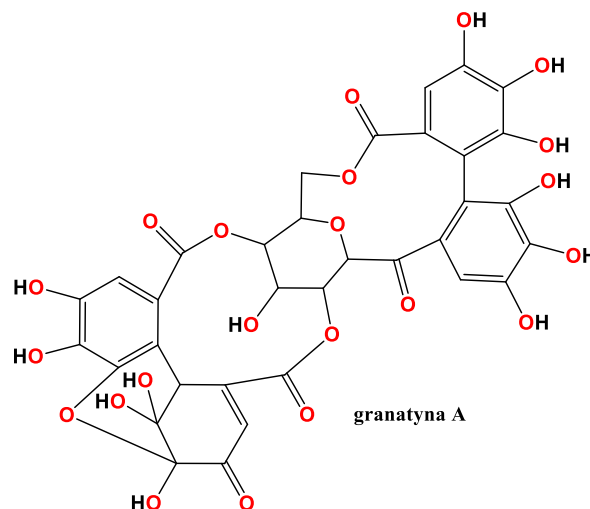
Rys. 8. Budowa cząsteczki korilaginy.

Powracając do garbników – elagotanin, należy podać struktury należących do tej grupy związków i wymienionych także w Tabeli 1 – **kazuaryniny** (Rys. 7) i **korilaginy** (Rys. 8).

W szczególności **korilagina** ma zastosowanie w preparatach kosmetycznych – określana jako ‘cząsteczka młodości’ ze względu na jej korzystne działanie na włókna kolagenowe, wspomaga zachowanie równowagi pomiędzy syntezą nowych włókien kolagenowych a degradacją starych, co w efekcie zapewnia prawidłową regenerację skóry.

Garbnikami są także **granatyny A i B** o wzorach sumarycznych, odpowiednio, $C_{34}H_{24}O_{22}$ i $C_{41}H_{28}O_{27}$ i bardzo ciekawej budowie cząsteczek (Rys. 9).

Flawonoidy, stanowiące obszerną grupę związków o charakterze polifenoli, są metabolitami wtórnymi w wielu roślinach, a w szczególności w owocach i warzywach. Jako podklasy wyróżnia się między innymi antocyjany i izoflawonoidy. Z uwagi na budowę swoich cząsteczek oddziałują w ustroju człowieka z różnymi receptorami, dzięki którym wywołują określone korzystne efekty prozdrowot-



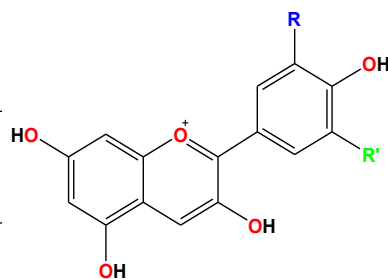
Rys. 9. Budowa cząsteczek granatyny A i B.

ne. Wykazują właściwości przeciwutleniające, przeciwzapalne, neuroprotektoryjne, kardioprotektoryjne, przeciwwirusowe i przeciwbakteryjne.

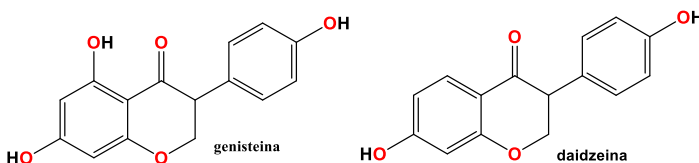
Warto zauważyć, że flawonoidy są badane pod kątem ich potencjału w zapobieganiu nowotworom poprzez działanie na komórki śródbłonna i modulowanie angiogenezy. W owocach granatu znajdują się m. in. kemferol, kercecytyna, cyjanidyna, delfinidyna, pelargonidyna (Rys. 10), wykazujące znaczące właściwości przeciwnowotworowe, polegające m. in. na bezpośrednim usuwaniu ROS (reaktywnych form tlenu), stymulacji enzymów detoksykacyjnych fazy II i redukcji oksydacyjnych uszkodzeń DNA.

Do grupy flawonoidów (izoflawonów) należy także **genisteina** (Rys. 11), wykazująca właściwości przeciwutleniające oraz przeciwmiażdżycowe, poprzez obniżenie poziomu frakcji cholesterolu LDL oraz przeciwdziałanie powstawaniu utlenionych form lipidów, wpływających niekorzystnie na naczynia krwionośne. Z kolei należąca do tej samej grupy związków **daidzeina** (Rys. 11) także wykazuje działanie antyoksydacyjne oraz może zapobiegać i leczyć choroby sercowo-naczyniowe, łagodzić objawy

Antocyjany	R	R'
cyjanidyna	OH	H
delfinidyna	OH	OH
pelargonidyna	H	H



Rys. 10. Budowa cząsteczek cyjanidyny, delfinidyny, pelargonidyny.



Rys. 11. Izoflawonoidy znajdujące się w soku z owoców granatu.

menopauzy i osteoporozy oraz obniżyć ryzyko zależnych od hormonów chorób nowotworowych.

Podsumowanie

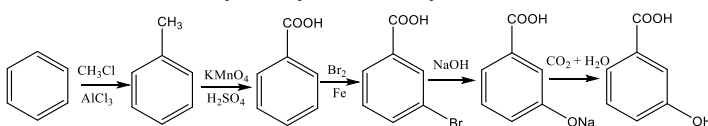
Zawarte w powyższym opracowaniu informacje na temat działania biologicznego związków, zwłaszcza o charakterze polifenoli, zawartych w owocach granatów, jednoznacznie świadczą o tym, że owoce te są warte uwagi i na pewno korzystnie jest włączyć je do naszej diety, także poprzez spożywanie soków i innych przetworów. Jednym z głównych i najważniejszych składników zawartych w owocach granatu jest kwas elagowy, który spełnia ważną rolę jako składnik naszej diety, mający znaczenie dla zapobiegania różnym schorzeniom, w tym – chorobom układu krążenia i nowotworowym, których podłoże w znacznej ilości przypadków jest dietozależne.

Zadanie

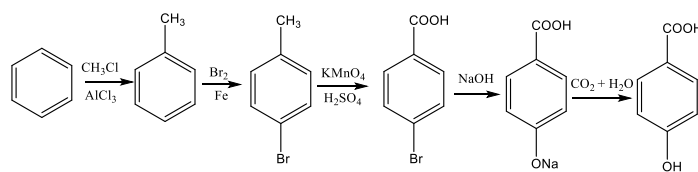
Kwas galusowy jest kwasem hydroksybenzoesowym z trzema grupami -OH w cząsteczce. Zaproponuj schemat syntezy strukturalnie prostszej pochodnej – kwasu 3-hydroksybenzoesowego i kwasu 4-hydroksybenzoesowego, rozpoczynającej się od benzenu.

Odpowiedź:

Kwas 3-hydroksybenzoesowy: 1. Benzen



Kwas 4-hydroksybenzoesowy: 1. benzen



Eksperyment

Antocyjany są związkami dość szeroko rozpowszechnionymi w przyrodzie. Znajdują w owocach, płatkach kwiatów, a także w liściach. Zaliczane są do tak zwanych metabolitów wtórnych, które pełnią określone funkcje w organizmach roślin. Są wrażliwe na zmiany odczynu (mogą pełnić rolę wskaźników pH), co zaobserwować można poprzez zmianę barwy ich roztworów, a schematycznie zależności te przedstawiono poniżej.

Poza tym reagują zmianą barwy także w obecności jonów metali dwu- i trójwartościowych, co wynika z zachodzącej reakcji tworzenia barwnych kompleksów z udziałem atomów tlenu w cząsteczkach stanowiących donory par elektronowych w wiązaniach koordynacyjnych. Obserwowana zmiana barwy pod wpływem dodatku jonów A^{2+} i A^{3+} uzależniona jest od mieszaniny antocyjanów znajdujących się w danym surowcu roślinnym.

Odczynniki

- woda destylowana
- kwas solny
- wodorotlenek sodu
- chlorek sodu
- chlorek żelaza(III)
- chlorek glinu
- siarczan(VI) miedzi(II)

Sprzęt

- zlewki o poj. 50 ml
- probówki lub fiolki (jak na zdjęciach)
- statyw do probówek

Wykonanie:

Przygotować rozcieńczone roztwory substancji i czysty sok z granatu, pokazane na **Fot. 4: A-F**.



Fot 4. Sok z owoców granatu i wodne roztwory odczynników zastosowanych do eksperymentu.

Przygotować 6 fiolek (lub probówek umieszczonych w stojaku). Nalać do każdej z nich około 3 ml czystego soku z owoców granatu (Fot. 5).



Fot. 5. Sok z granatu przed dodaniem wodnych roztworów poszczególnych odczynników.

Dodać do każdej fiolki porcję 3 ml odpowiadającego jej roztworu A-F.



Fot. 6. Barwy soku z granatu po dodaniu wodnych roztworów poszczególnych odczynników.

Obserwacje:

- A. Pod wpływem dodatku roztworu NaOH następuje zmiana zabarwienia na kolor zielono-brązowy
- B. Pod wpływem dodania roztworu HCl następuje wzmocnienie czerwonej barwy roztworu
- C. Pod wpływem dodania roztworu NaCl (sól mocnego kwasu i mocnej zasady o odczynie obojętnym) następuje rozjaśnienie barwy roztworu
- D. W wyniku dodania roztworu siarczanu(VI) miedzi(II) (sól mocnego kwasu i słabej zasady, odczyn kwasowy oraz kationy miedzi(II)) roztwór stał się ciemnopomarańczowy
- E. Pod wpływem dodatku roztworu chlorku żelaza(III) (sól mocnego kwasu i słabej zasady oraz kationy Fe^{3+}) nastąpiła zmiana barwy na ciemnozieloną

F. W wyniku dodania roztworu chlorku glinu (sól mocnego kwasu i słabej zasady oraz kationy Al^{3+}) nastąpiła zmiana barwy na ciemnopomarańczową

Wnioski:

Sok owoców granatu działa jak wskaźnik pH, gdyż w odpowiedzi na zmianę odczynu roztworów A i B zachodzi zmiana barwy, co związane jest ze zmianą struktury elektronowej w cząsteczkach antocyjanów – składników soku.

Po dodaniu roztworu C o odczynie obojętnym poza rozjaśnieniem barwy, będącej wyłącznym efektem rozcieńczenia soku, nie obserwuje się żadnych innych zmian.

Dodatek roztworów D, E i F, mimo że mają one odczyn kwasowy, nie wywołuje zmiany barwy analogicznej jak w przypadku B, obserwowane są natomiast odmienne barwy, będące efektem kompleksowania przez cząsteczki antocyjanów poszczególnych jonów metali A^{2+} i A^{3+} .

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

Foto – autorka

Literatura:

- [1] R. Tornese, A. Montefusco, R. Placi, T. Semeraro, M. Durante, M. De Caroli, G. Calabrese, A. E. Caprifico, M. S. Lenucci, Plants, Antiangiogenic Potential of Pomegranate Extracts. 2024, 13, 23, 3350; <https://doi.org/10.3390/plants13233350>
- [2] M.R. Williner, M.E. Pirovani, D.R. Goemes. Ellagic acid content in strawberry of different cultivars and ripening stages. J. Sci. Food Agric., 2003, 83, 842-8455.
- [3] Y.Y. Soong, P.J. Barlow. Quantification of gallic acid and ellagic acid from longan seed and mango kernel and their effects on antioxidant activity. Food Chem., 2006, 97, 524-530.
- [4] S. Quiddeau, K.S. Feldman. Ellagotannin chemistry: The first synthesis of dehydrohexahydroxydiphenolate (DHHDP) esters from oxidative coupling of unetherified methyl gallate. J. Org. Chem. 1997, 62, 8809-8813.
- [5] J.H. Lee, J.V. Johnson, S.T. Talcott. Identification of ellagic acid conjugates and other polyphenolics in muscadine grapes by HPLC-ESI-MS. J. Agric. Food Chem. 2005, 53, 6003-6010.
- [6] N.P. Seeram, R. Lee, D. Heber. Bioavailability of ellagic acid in human plasma after consumption of ellagotannins from pomegranate (*Punica granatum* L.) juice. Clin. Chim. Acta 2004, 348, 63-68.
- [7] D. Vatted, K. Shetty, Biological function of ellagic acid: a review. J. Food Biochem. 2005; 29, 234-66.
- [8] E. Pastrana-Bonilla, C.C. Akoh, S. Sellappan, Phenolic content and antioxidant capacity of muscadine grapes. J. Agric. Food Chem. 2003, 51, 5497-5503.
- [9] S.U. Mertens-Talcott, S.S. Percival, Ellagic acid and quercetin interact synergistically with resveratrol in the induction of apoptosis and cause transient cell cycle arrest in human leukemia cells. Canc. Lett. 2005, 218, 141-151.
- [10] D. Jorge Lecznica żywność Pamplona Roger, Warszawa 2014
- [11] Keisuke Toda, Mai Ueyama, Shomu Tanaka, Izumi Tsukayama, Takuto Mega, Yuka Konoike, Asako Tamenobu, Februadi Bastian, Iria Akai, Hideyuki Ito, Yuki Kawakami, Yoshitaka Takahashi, Toshiko Suzuki-Yamamoto, Ellagitanins from *Punica granatum* leaves suppress microsomal prostaglandin E synthase-1 expression and induce lung cancer cells to undergo apoptosis. Bioscience Biotechnology and Biochemistry 2019, 84, 1, 1-7.





Symbol władzy i bogactwa, czyli o biżuterii oczami chemika

Dla jednych to dodatek do garderoby, zwykłe błyskotki, dla innych ich posiadanie to pasja, a czasem wręcz obsesja. Mowa o biżuterii, od wieków uważanej za symbol bogactwa i władzy, miała ona bowiem wartość nie tylko materialną, ale także sentymentalną i duchową. O historii, rozwoju i tajnikach jubilerstwa opowiem w dzisiejszym artykule.

Anna-Maria Tryba

Tak naprawdę historia produkcji biżuterii nierozdzielnie połączona jest z historią ludzkości. Różnego typu znaleziska sugerują, że nasi prehistoryczni przodkowie, prowadzący koczowniczy tryb życia, wykonywali prostą biżuterię z kości zwierząt, muszli i skóry. Najstarsze znaleziska, którymi dysponujemy, liczą sobie ponad sto tysięcy lat – są to niewielkie muszelki ślimaka z wykonanymi w nich otworami.

W celu uzyskania barwnej biżuterii używano naturalnych barwników, takich jak np. czerwona ochra. Ten nieskomplikowany sposób pozwalał na wytwarzanie prostych ozdób, które wówczas były domeną mężczyzn, prawdopodobnie dlatego, że ówczesna biżuteria pełniła funkcję użytkową — chroniła przed urokami, złą energią, a ponadto miała informować o statusie noszącej ją osoby. W starożytnym Egipcie i Grecji pojawiło się w tej roli złoto i srebro oraz różne kamienie szlachetne i półszlachetne. W tym czasie złotnictwo obejmowało głównie wytwarzanie luksusowych przedmiotów codziennego użytku (świeczniki, srebrne zastawy, wazony, figurki), różnego typu ozdób (naszyjniki, brosze, klamry, pierścienie), oraz przedmiotów służących kultowi religijnemu (np. złote lub

srebrne kielichy), do których z czasem dołączano kamienie szlachetne.

Kolejnym godnym wyróżnienia etapem rozwoju biżuterii jest okres średniowiecza, szczególnie czas w dziejach ludzkości, bardzo skoncentrowany na religii. Trend ten nie ominął biżuterii, która również stała się nacechowana religijnie. Najczęściej wytwarzane były wszelkiego rodzaju krzyże. W owym czasie nie tylko kościoły, czy ołtarze obfitowały w złoto, ale również biskupi nosili różną złotą biżuterię, zawierającą kamienie szlachetne, takie jak diamenty, czy szafiry, popularne wśród wyższego duchowieństwa ze względu na ich niebieskawą barwę symbolizującą niebo. Pewien wpływ na intensywny wówczas rozwój złotnictwa miało także to, iż władcy bardzo mocno inwestowali w złoto. Początek XX wieku to także okres zdecydowanego kultu diamentów i kamieni szlachetnych, ale także platyny, którą względnie łatwo można było kształtować. Dzięki temu biżuteria stała się zdecydowanie bardziej delikatna i subtelna. Współczesna biżuteria produkowana jest z różnych materiałów. Do jej wyrobu wykorzystywane są przede wszystkim metale i ich stopy. Dzięki temu udaje się uzyskać tworzywo o pożądanych właściwościach i kolorze. Jakie metale i ich stopy wykorzystywane są najczęściej?

Złoto: w czystej postaci jest metalem o barwie jaskrawożółtej, stosunkowo miękkim i dlatego łatwym w obróbcie

mechanicznej. Złoto występuje w przyrodzie w stanie rodzimym, a także w połączeniach z tellurem. Świetnie przewodzi elektryczność nie koroduje pod wpływem działania warunków atmosferycznych. Jednak, aby by uzyskać pożądaną twardość, wytrzymałość i kolor, złoto stapia się z innymi metalami. Dodatek metali nieszlachetnych nazywany jest „ligurą” lub „ligaturą”. W Polsce ustawodawstwo probiercze jako dodatek do złota dopuszcza kilka metali, takich jak srebro, miedź, cynk, nikiel, pallad. Najczęściej spotkać możemy stopy z dodatkiem srebra i miedzi. W zależności od stosunku dodatku do złota zyskuje ono różne barwy – od jasnozielonej, przez białą, żółtą, aż do czerwonej. Stopy te mają w konsekwencji różne próby, a także różne właściwości mechaniczne. Bardzo popularne „białe złoto” również jest stopem i możemy je podzielić na dwa rodzaje: białe złoto palladowe (nazywane również szlachetnym), w którym to pallad jest dodatkiem odbarwiającym oraz białe złoto niklowe, w którym rolę składnika odbarwiającego pełni nikiel.

Srebro – metal szlachetny, który w czystym powietrzu zmienia się nieznacznie, ale pod wpływem związków siarki szybko brunatnieje lub czernieje (powstaje wtedy siarczek srebra). Łatwo rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie azotowym i stężonym kwasie siarkowym. Jednak, podobnie jak w przypadku złota, czyste **srebro** także nie jest optymalnym materiałem jubilerskim, gdyż jest zbyt miękkie, co obniża trwałość sporządzonego z niego biżuterii. W celu zwiększenia jego twardości srebro stapia się z innymi metalami, najczęściej z miedzią. Od XIV wieku najpopularniejszym stopem jest srebro o próbie 925 – czyli srebro wysokiej próby, które zawiera 92,5% czystego srebra i 7,5% miedzi.

Platyna – również jest zbyt metalem miękkim, aby biżuteria zrobiona z tego metalu była trwała. Jednak już niewielki dodatek innego metalu poprawia jej twardość i wytrzymałość. Najczęściej występuje ona w stopach ze złotem, irydem, palladem, srebrem i miedzią. Dzięki dodatkowi palladu platyna staje się jaśniejsza, bardziej wytrzymała i twardsza. Również iryd dodaje jej twardości, natomiast srebro i miedź poprawiają właściwości mechaniczne platyny i obniżają koszty jej wyrobów. W tworzeniu biżuterii z platyny najczęściej wykorzystuje się stop składający się z 80% platyny, 15% palladu i 5% złota.

Miedź – metal o charakterystycznej, łososiowo-czerwonej barwie i umiarkowanej twardości i wytrzymałości mechanicznej, jest zarazem bardzo kowalna – można z niej wyciągać cienkie druty oraz wykuwać cienkie blaszki. Nie nadaje się jednak na odlewy, ze względu na ich porowatość, powstającą w procesie stygnięcia ciekłego metalu. Często za to wykorzystywany jest w jubilerstwie **mosiądz** – stop miedzi i cynku, który, podobnie jak **brąz** (stop miedzi i cyny) jest łatwo topliwy. W zależności od proporcji wykorzystanych metali mosiądz może przybierać różne barwy – od żółtej po czerwonawą. Dodatkiem w tych stopach może być ołów: mosiądz odlewniczy zawiera 55-70% miedzi, 30-45% cynku i do 3 % ołowiu. Jeśli zawartość cynku przekracza 18%, to taki mosiądz nosi nazwę tom-

baku, służącego do wyrobu taniej biżuterii (tzw. „złoto amerykańskie”).

Stal nierdzewna, nazywana również szlachetną, zachowuje się podobnie jak metale szlachetne, jednak jest twardsza i łatwiejsza do polerowania. Najczęściej występuje ona w postaci stopu żelaza, węgla i chromu z różnymi dodatkami. To właśnie chrom powoduje, że jest ona odporna na korozję – na jej powierzchni powstaje cienka ochronna warstwa tlenków chromu. Nie magnetyzuje się i nie utwardza przez oziębienie. Tylko kucie lub walcowanie nieznacznie taką stal utwardza. Zwiększenie miękkości można uzyskać przez żarzenie i oziębienie w wodzie lub spirytusie. Praca ze stalą nierdzewną wymaga użycia palnika tlenowo-wodorowego.

Rodzaje obróbki metali szlachetnych i ich stopów

Czyste metale czyste i ich stopy cechują się po stopieniu niejednorodną strukturą. Kryształy odlewu przybierają różnorodne kształty oraz wielkości pogarszające właściwości mechaniczne materiału. W celu ich poprawienia stosowana jest obróbka mechaniczna na zimno albo gorąco. Do obróbki mechanicznej zalicza się takie procesy, jak np. kucie, walcowanie i wyciąganie. Procesy te są przyczyną powstawania zmian budowy wewnętrznej metalu, a w konsekwencji – zmian własności fizycznych oraz mechanicznych. Wytrzymałość mechaniczna stopu po takiej obróbce ulega kilkakrotnemu wzmocnieniu.

Do rekonstrukcji struktury oraz zmniejszenia deformacji sieci krystalicznej, usuwającej naprężenia wewnętrzne, wykorzystuje się zabieg wyżarzania, polegający na nagrzewaniu do pewnej temperatury i nieśpiesznym chłodzeniu danego wyrobu. Powoduje to rekrytalizację, prowadzącą do odtworzenia właściwej struktury siatki krystalicznej metalu. Każdy metal i stop metalu ma właściwą sobie temperaturę początku rekrytalizacji, wynoszącą w przybliżeniu 1/4 temperatury topienia.

Po procesie wyżarzania kluczowe jest chłodzenie stopów metali szlachetnych. Studzenie przeprowadza się w spirytusie lub wodzie. Metal chłodzony w spirytusie chłodzi się powoli, ze względu na powstające wokół



Biżuteria religijna, foto Dreamstime

wyrobu pary spirytusu. Dodatkowo spirytus, jako podlegający utlenieniu związek organiczny, usuwa wierzchnią brunatną powłokę tlenków. Dla większej zawartości miedzi w stopie, czarny tlenek miedzi na jego powierzchni przechodzi w czystą czerwoną miedź, nierozpuszczalną w rozcieńczonym kwasie siarkowym, co może być źródłem utrudnienia w trakcie dalszej obróbki mechanicznej. Jednak niektóre stopy metali szlachetnych nie powinny być chłodzone powoli – np. w stopach złota z miedzią mogą powstawać wtedy międzymetaliczne związki chemiczne AuCu bądź AuCu₃, które – choć w nieznacznej ilości działają korzystnie na stop zwiększając ich twardość, to jednak w większych ilościach stają się szkodliwe, przyczyniając się do kruchości materiału.

Na koniec obróbki materiał poddawany jest zwykle hartowaniu. Proces ten przeprowadza się tuż przed pełnym wykończeniem wyrobów, tj. przed szlifowaniem oraz polerowaniem, gdy mają nadany już ostateczny wygląd. Zwiększa ono znacznie twardość oraz wytrzymałość, a jednocześnie obniża ciągliwość.

Poziom zahartowania zależy od ilości metalu szlachetnego w stopie, od temperatury i czasu ogrzewania. Przykładowo hartowanie stopów srebra polega na tym, iż uwolnione na skutek nagłego oziębienia ogrzanego stopu cząstki miedzi osadzają się między drobnymi kryształami srebrowo-miedziowymi zmniejszając ich swobodę ruchu,



Początek XX wieku to także okres zdecydowanego kultu diamentów i kamieni szlachetnych, foto Dreamstime

zwiększając w ten sposób twardość i wytrzymałość, równocześnie obniżając ciągliwość. Z kolei hartowanie przedmiotów złotych wiąże się z rozpadem kryształów mieszanych i wytworzeniem międzymetalicznych związków chemicznych. Najkorzystniej jest hartować złoto w kąpielach złożonych ze stopionej mieszaniny azotanów sodu i potasu, ogrzewanej do temperatury 400°C.

Najważniejsze procesy chemiczne stosowane w pracy jubilera:

Oksydowanie – proces pokrywania powierzchni biżuterii cienką warstwą tlenku metalu, tego samego, z którego została wykonana. Oksydowanie wykonuje się w celu zabezpieczenia biżuterii przed korozją i dla osiągnięcia efektów zdobniczych. W ten sposób uzyskujemy na przykład efekt „postarzania srebra”.

Bejcowanie – chemiczne oczyszczenie, wytrawienie półproduktu biżuteryjnego w roztworze wodnym kwasu siarkowego.

Galwaniczne tworzenie powłok – każdy z nas zetknął się z biżuterią tzw. pozłacaną, a także platynowaną. Biżuteria taka powstaje m.in. w procesie galwanizacji, czyli elektrolitycznego osadzania powłok na powierzchni metalu w wyniku elektroredukcji odpowiednich jonów. W zależności od tego, jakim metalem pokrywamy biżuterię, możemy wyróżnić kilka podkategorii galwanizacji, takich jak: pozłacanie, posrebrzanie, rodowanie, palladowanie i rutenowanie. W zależności od jakości procesu galwanizacji, a także użytych materiałów i sposobu użytkowania wyrobu, powłoka galwaniczna może się na nim utrzymać od kilku miesięcy do kilku lat:

- **rodowanie** – pokrycie powierzchni biżuterii cienką warstwą rod. Biżuteria uzyskuje w ten sposób piękną, białą barwę.
- **rutenowanie** – pokrycie powierzchni biżuterii cienką warstwą rutenu. Powierzchnia rutynowana ma barwę od czarnej do szarej, jest odporna na ścieranie, pot i korozję.

Należy tutaj jeszcze wspomnieć o procesie **platerowania**. To technika, w której na metalowe elementy nakłada się cienką warstwę stworzoną z innego metalu. Najczęściej na miedź nakładane jest aluminium. Powłoką tytanową bywa powlekana miedź lub stal. Dzięki platerowaniu przedmiot nie tylko zostaje ozdobiony, ale też staje się odporny na korozję i mechaniczne uszkodzenia powierzchni.

Jak widzimy, praca jubilera musi łączyć w sobie poczucie estetyki i wrażliwość na piękno, ale również wiedzę i praktykę typowo techniczną i chemiczną! Zatem odwiedzając następnym razem salon jubilerski spójrzmy na biżuterię również od tej strony 😊

Karat – jednostka jubilerów

Karat to stosowana w jubilerstwie jednostka do określania masy kamieni szlachetnych oraz do szacowania czystości złota w danym stopie. Informacja o liczbie karatów



Szlifowanie i polerowanie nadają ostateczny wygląd wyrobu, foto Dreamstime

w danej biżuterii jest podstawą do podjęcia decyzji przy zakupie wybranego wyrobu, ponieważ świadczy ona o jakości danego złota i warunkuje jego cenę. Przyjmuje się, że jeden karat to 0,2 grama wagi kamienia szlachetnego.

Określając w karatach czystość stopu złota, należy przyjąć, że złoto czyste to złoto dwudziestoczyterokaratowe – 1 karat to 1/24 zawartości złota w danym stopie. System karatowy wskazuje dziewięć prób złota, z czego aktualnie wykorzystywanych jest tylko siedem. Są to:

Próba 333	8-karatowe złoto
Próba 375	9-karatowe złoto
Próba 500	12-karatowe złoto
Próba 585	14-karatowe złoto
Próba 750	18-karatowe złoto
Próba 958	23-karatowe złoto

Kraków stolicą sztuki złotniczej

Pierwszym znanym nam z imienia złotnikiem, który pracował na ziemiach polskich, był brat Konrad — kaliski zakonnik, żyjący w XIII wieku. Przez Kraków przewijają się liczni mistrzowie, specjalizujący się we wszystkich gałęziach złotnictwa – od wyrobu biżuterii i naczyń stołowych poczynając, poprzez specjalistów od inkrustacji broni srebrem i złotem. Tylko w latach 1544—1567 na dworze królewskim na Wawelu pracowało blisko czterdziestu złotników. Szczególnie Zygmunt August upodobał sobie blask i piękno kunsztownych wyrobów ze srebra i złota, zasypując majstrów dziesiątkami zamówień. On też w 1566 r. utworzył na Wawelu jedną z pierwszych w Europie manufaktur złotniczych, gdzie przy wyrobie precjozów pracowało stale kilkudziesięciu mistrzów i czeladników.

dr inż. Anna-Maria Tryba



Nowy materiał dla wojska

Zespół naukowców z Politechniki Wrocławskiej wchodzi w skład międzynarodowego konsorcjum, które rozpoczęło badania nad nowymi materiałami technologii *stealth* dla okrętów wojennych – podała wrocławska uczelnia.

Projekt, w którym uczestniczą badacze z Wydziału Mechanicznego Politechniki Wrocławskiej, nosi nazwę ADMIRABLE, a jego budżet to 10 mln euro. Realizowany jest przez konsorcjum, w którego skład wchodzi firmy stoczniowe i ośrodki badawcze. Przedsięwzięcie finansowane jest z Europejskiego Funduszu Obronnego.

Konsorcjum chce opracować nowy materiał do budowy okrętów wojskowych w technologii *stealth* (nazwa określająca metody, strategię i technologie kamuflowania obiektów wojskowych i strategicznych). Obiekty wykonane w tych technologiach cechuje niższa wykrywalność, na przykład przez radary.

„W naszym projekcie wspólnie zamierzamy opracować nowy materiał na bazie kompozytów, który nie tylko będzie zapewniał skuteczną ochronę przed wykryciem, ale także będzie bardziej wydajny i zapewni co najmniej taką samą odporność balistyczną lub wyższą niż materiały na bazie stali” – podkreślił cytowany w komunikacie uczelni prof. Tomasz Kurzynowski, kierownik grantu na Politechnice Wrocławskiej.

Dołą, że dzięki zastosowaniu zaawansowanych technologii wytwórczych, w tym technik przyrostowych oraz materiałów kompozytowych, badacze z wrocławskiego zespołu zamierzają zredukować masę materiału *stealth* do około 160 kg na metr kwadratowy, czyli o około 10 proc. w stosunku do obecnie stosowanych.

Dzięki redukcji wagi materiałów użytych do budowy okrętów będą mogły one rozwijać większe prędkości, a przy tym zużywać mniej energii.

Opracowywany materiał ma powstać w wyniku połączenia kilku procesów produkcyjnych. „Materiał kompozytowy będzie składał się z różnych surowców, np. metali czy polimerów, o różnych mikrostrukturalnych geometriach dla każdej warstwy i różnych cechach, np. mechanicznych, elektrycznych czy chemicznych. Obecnie żadna technika produkcyjna nie byłaby w stanie połączyć wytwarzania ich razem. Dlatego w ramach naszej współpracy będziemy także dążyć do opracowania połączonego procesu produkcji tego metamateriału kompozytowego, jak nazywamy go w naszej dokumentacji” – tłumaczył dr inż. Wojciech Stopyra, lider zespołu ds. wytwarzania przyrostowego w projekcie.

Wrocławscy badacze mają stworzyć warstwę tego metamateriału. Powstanie ona w technologiach przyrostowych (druku 3D) z polimerów, stopów metalicznych i ceramiki.

„Strukturę tej warstwy nazywa się +sandwichową+, czyli kanapkową. Z zewnątrz pokryje ją powłoka ceramiczna o wysokiej twardości, której zadaniem będzie zmiana trajektorii pocisku uderzającego w ten materiał. Wewnątrz natomiast znajdują się stopy metaliczne w formie kratownic, czyli materiał o kompozycji azurowej, którego zadaniem będzie pochłanianie energii uderzenia pocisku, czyli zatrzymanie go” – tłumaczył dr Stopyra.

Ostatnią powłoką ma się składać z polimerów, a jej zadaniem będzie „przechwycenie” odłamków pocisku.

Nauka w Polsce – PAP



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

71. Krajowa Olimpiada Chemiczna
Etap II

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1**Związki aromatyczne i ich reakcje**

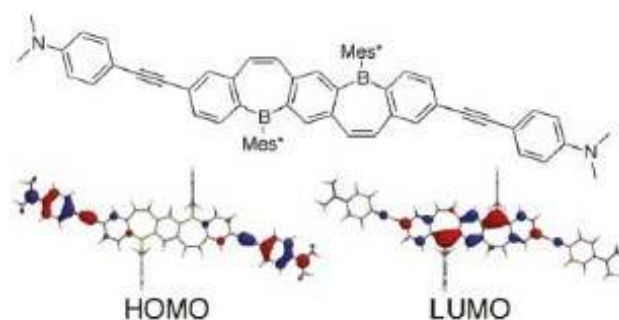
Rozwiązując poniższe 3 problemy, zapoznasz się z właściwościami i reakcjami wybranych związków aromatycznych.

A. Cyklopentadien, jeden z najmniejszych cykloalkenów, zawierający w cząsteczce dwa wiązania podwójne, służy jako związek wyjściowy do syntezy innych ważnych związków organicznych.

Polecenia:

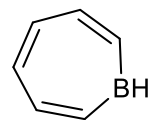
- Wypełnij tabelę znajdującą się w arkuszu odpowiedzi, opartą na kryterium Hückla, dla obojętnego cyklopentadienu oraz anionu i kationu cyklopentadienylowego. Na tej podstawie określ, czy podane w niej związki spełniają warunki aromatyczności/antyaromatyczności. Dla związku/ów aromatycznych narysuj po co najmniej dwie struktury rezonansowe.
- Przyjmując konwencję podaną w zadaniach przygotowawczych, dla cyklopentadienu i jego anionu sporządź schematy pierwszych pięciu (dla jonów) lub czterech (dla elektroobojętnej cząsteczki) orbitali molekularnych o najniższych energiach, powstałych z orbitali typu p , zaznaczając ich położenie na osi energii. Wypełnij te orbitale elektronami w podstawowym stanie energetycznym cząsteczki/ionu.
- Cyklopentadien reaguje z etylenem w warunkach termicznych (bez naświetlania). Zaproponuj przebieg reakcji cykloaddycji, podając odpowiadające mu schematy orbitali molekularnych oraz wzór strukturalny produktu, którym jest związek bicykliczny. Wyjaśnij zwięźle, dlaczego proces ten zachodzi w takich warunkach.
- Czy w reakcji z podpunktu *c.*) cyklopentadien może również samorzutnie dimeryzować do związku trójcyklicznego? Jeśli tak, to zaproponuj schemat przebiegu reakcji cykloaddycji z rysunkami orbitali molekularnych, jeśli produktem jest związek trójcykliczny. Wyjaśnij zwięźle, dlaczego reakcja ta może zajść samorzutnie.

B. Dla związków chemicznych o złożonej strukturze, do oceny możliwości delokalizacji elektronów czy aromatyczności związków nie stosuje się zwykle prostej reguły Hückla, ale diagnozuje się te właściwości na podstawie ich reaktywności i/lub wyników modelowania kwantowo-chemicznego. W 2011 Caruso i Tovar zsyntetyzowali i scharakteryzowali przedstawiony poniżej związek należący do bora-acenów, który ma ciekawe właściwości fluorescencyjne. Dla związku tego wyznaczona została także struktura przestrzenna cząsteczki i odpowiadający jej kształt orbitali HOMO i LUMO.



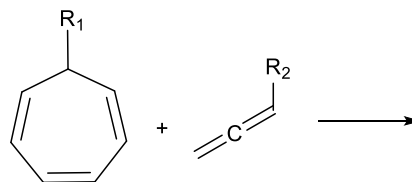
(Mes = grupa mezytylowa, czyli 2,4,6-trimetylofenylowa; czerwonym i niebieskim kolorem zaznaczono różne znaki funkcji falowej)

Szkielet tego związku zawiera m.in. układ boracykliczny:



- Czy ten układ boracykliczny jest aromatyczny? Odpowiedź uzasadnij za pomocą tabeli sprawdzania aromatyczności/antyaromatyczności.

C. Wiele procesów cykloaddycji, które nie przebiegają w warunkach termicznych, staje się jednak możliwe w obecności odpowiednich katalizatorów. Jednym z przykładów takiej reakcji jest cykloaddycja [6+2], która (w zależności od użytych substratów) może być katalizowana np. niektórymi związkami kompleksowymi tytanu:



- Zaproponuj wzór chemiczny produktu tej cykloaddycji (mechanizm reakcji nie jest wymagany).

ZADANIE 2**Zaskakująca reaktywność i nietypowa budowa przestrzenna**

Teoria VSEPR pozwala na dosyć dokładne przewidywanie budowy przestrzennej cząsteczek i jonów, jednak występują od niej pewne wyjątki. 692 mg pewnego związku bromu z fluorem **A** reaguje w obecności światła nadfioletowego z 5,31 mmol fluoru wziętego w 5-procentowym nadmiarze, w wyniku czego powstaje 796 mg bezbarwnej cieczy **B** z wydajnością 90%. Zarejestrowano widma ^{19}F NMR związku **B** w temperaturze pokojowej i 213 K. W widmach w temperaturze pokojowej występują dwa singlety o stosunku powierzchni 4:1. W niskiej temperaturze singlet o większej intensywności ulega rozszczepieniu do dubletu, a mniej intensywny do kwintetu. Wzór sumaryczny związku **B** jest taki sam jak jego wzór empiryczny. Jądra ^{19}F wykazują spin $I = \frac{1}{2}$ i interpretacja widm ^{19}F NMR jest analogiczna do interpretacji widm ^1H NMR. Ze względu na budowę elektronową i przestrzenną związku **B** w jego widmach ^{19}F NMR występują tylko rozszczepienia sygnałów wynikające ze sprzężeń między jądrami fluoru.

W wyniku reakcji związku **B** z fluorkami potasu, rubidu lub cezu powstają jonowe związki zawierające wysokosymetryczne aniony **C**. Reakcja związku **B** z solą $[\text{KrF}^+][\text{AsF}_6^-]$, wykazującą niezwykle silne właściwości utleniające, prowadzi do gazu **D** oraz soli **E** zawierającej kationy **F**. Oba rodzaje jonów występujące w soli **E** mają taką samą budowę przestrzenną jak aniony **C** i zawierają takie same ligandy.

Polecenia:

- Podaj wzory sumaryczne związków **A** i **B**. Odpowiedź uzasadnij.
- Zapisz wzory elektronowe Lewisa związków **A** i **B** oraz naszkicuj ich budowę przestrzenną.
- Wyjaśnij, dlaczego w temperaturze pokojowej w widmie ^{19}F NMR związku **B** występują dwa singlety, a w temperaturze obniżonej dublet i kwintet.
- Zaproponuj wzór sumaryczny anionów **C**. Zapisz w formie jonowej skróconej reakcję związku **B** z fluorkami metali alkalicznych i określ typy reagentów według teorii Lewisa. Skomentuj charakter związku **B** w tej reakcji w odniesieniu do jego budowy elektronowej i do definicji kwasów i zasad Lewisa.
- Zaproponuj wzory sumaryczne substancji **D** i **E** oraz kationów **F**. Uzasadnij identyfikację substancji **D**.
- Zapisz wzory elektronowe oraz naszkicuj i opisz budowę przestrzenną jonów **C** i **F**. Porównaj budowę przestrzenną tych jonów z przewidywaniami teorii VSEPR. Porównaj długości wiązań występujących w anionach i kationach. Uzasadnij swoją odpowiedź.

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): F – 19,00; Cl – 35,45; Br – 79,90; I – 126,90; At – 209,98.

ZADANIE 3**Elektrody odniesienia**

Elektrody odniesienia (referencyjne) odgrywają kluczową rolę w pomiarach elektrochemicznych, charakteryzując się bowiem dobrze określonym i *stabilnym* potencjałem, względem którego mierzony jest potencjał tzw. elektrody pracującej, stanowiący źródło termodynamicznej informacji o badanym procesie elektrochemicznym.

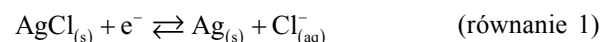
Typowymi elektrodami odniesienia są elektrody drugiego rodzaju, których nazwa wynika z liczby granic fazowych w układzie tworzącym ich konstrukcję.

Część A

Jedną z najbardziej popularnych elektrod tego typu jest elektroda chlorosrebrowa, której schemat można przedstawić następująco:

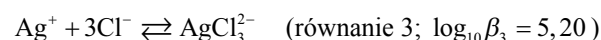
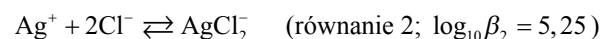


Na konstrukcję takiego układu składa się drucik srebrny pokryty warstwą trudno rozpuszczalnej soli AgCl, zanurzony w roztworze dobrze rozpuszczalnej soli chlorkowej (np. KCl). Równowagę redoks w takim układzie opisuje równanie:



Wszystkie dane w zadaniu dotyczą 298,15K (25°C) standardowy potencjał redukcji układu wynosi $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ V}$ (względem standardowej elektrody wodorowej), a iloczyn rozpuszczalności $K_{\text{s0}(\text{AgCl})} = 1,77 \cdot 10^{-10}$.

Jednak w roztworach o względnie wysokim stężeniu KCl (np. $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) jony Ag^+ mogą istnieć także w postaci rozpuszczalnych form kompleksowych AgCl_2^- i AgCl_3^{2-} , zgodnie z następującymi równowagami:



Uwaga: Rozważając roztwory zawierających aniony chlorkowe o wysokim stężeniu, **pomijamy** występowanie obojętnego, rozpuszczalnego kompleksu – którego nie należy mylić z osadem.

Uwaga: W zapisywanych wzorach oraz w trakcie obliczeń należy zastosować przybliżenie oparte na użyciu stężeń zamiast termodynamicznych aktywności jonów.

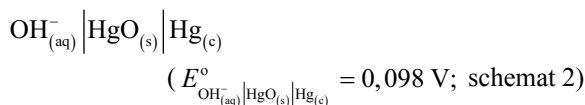
Polecenia:

- Przyjmując, że równowaga rozpuszczalności AgCl uwzględnia jedynie przechodzenie jonów Ag^+ i Cl^- do roztworu KCl, wyprowadź równanie Nernsta opisujące zależność potencjału elektrody chlorosrebrowej od stężenia jonów chlorkowych w roztworze – używając potencjału standardowego tego ogniwa ($E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$) – i sprezyj stosowany w praktyce warunek stałości potencjału tej elektrody w danej temperaturze.
- Podaj zależność potencjału półogniwa chlorosrebrowego ($E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}$) od stężenia jonów Cl^- , używając standar-

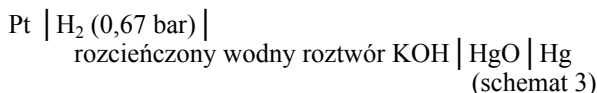
- dowego potencjału półogniwa srebrowego ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ$) i iloczynu rozpuszczalności $K_{\text{s0(AgCl)}}$.
- c. Wyprowadź zależność pozwalającą na obliczenie standardowego potencjału półogniwa chlorosrebrowego ($E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ$) i oblicz jego wartość w temperaturze 298,15 K.
- d. Oblicz wartość potencjału elektrody $\text{Cl}^-_{(\text{aq})} | \text{AgCl}_{(\text{s})} | \text{Ag}$ w tej temperaturze dla $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl.
- e. Oblicz rozpuszczalność molową AgCl w $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl – bez uwzględniania i po uwzględnieniu tworzenia się kompleksów AgCl_2^- i AgCl_3^{2-} .
Załącz, że stężenie jonów chlorkowych nie ulega zmianie na skutek zachodzących reakcji.
- f. Oblicz stężenie form AgCl_2^- i AgCl_3^{2-} w $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl, w którym jest zanurzona elektroda chlorosrebrowa. Załącz, że stężenie jonów chlorkowych nie ulega zmianie na skutek zachodzących reakcji.
- g. Zaproponuj praktyczny sposób wytwarzania elektrody chlorosrebrowej na drodze elektrolizy, jeśli do dyspozycji są: elektroda srebrna, wodny $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztwór KCl, elektroda platynowa i zewnętrzne źródło napięcia stałego. Podaj równania zachodzących reakcji.
- h. Wiedząc, że iloczyn rozpuszczalności K_{s0} AgI jest zdecydowanie mniejszy od iloczynu rozpuszczalności AgCl, wykaż na podstawie równania Nernsta, czy standardowy potencjał redukcji elektrody jodosrebrowej ($E_{\text{AgI}/\text{Ag}}^\circ$) jest większy czy też mniejszy niż elektrody chlorosrebrowej ($E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ$).

Część B

Innym przykładem elektrody odniesienia jest elektroda rtęciowa o schemacie:



Sporządzono ogniwo galwaniczne o schemacie:



którego siła elektromotoryczna wynosi 0,921 V.

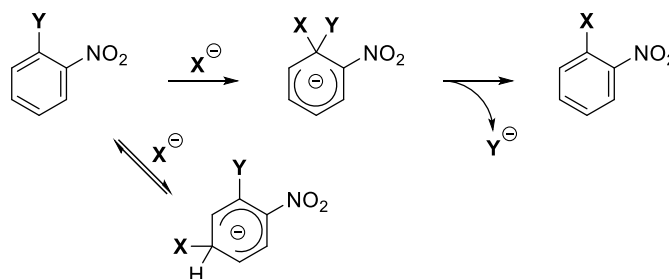
Polecenia:

- i. Napisz równania reakcji półokowych i sumaryczne równanie reakcji biegnącej w tym ogniwie (schemat 3).
- j. Oblicz wartość entalpii swobodnej (ΔG) procesu opisywanego sumarycznym równaniem reakcji w tym ogniwie (schemat 3).
- k. Oblicz wartość standardowej entalpii swobodnej (ΔG°) procesu opisywanego sumarycznym równaniem reakcji (schemat 3).
 $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- $$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]} \right); H = U + pV; \Delta G = -nFE;$$
- $$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q; G = H - TS$$

ZADANIE 4

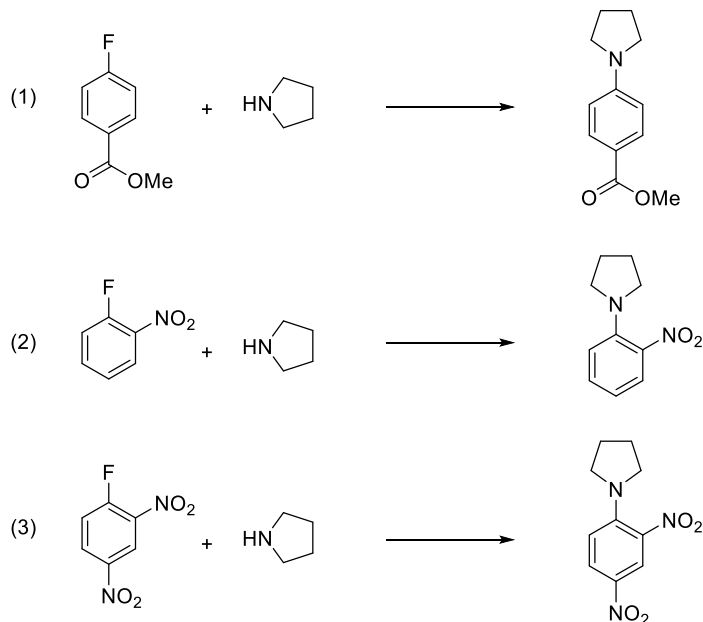
Aromatyczne podstawienie nukleofilowe

Reakcje nukleofilowego podstawienia w pierścieniu aromatycznym ($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) zachodzą z udziałem związków aromatycznych zawierających w pierścieniu grupy elektronoakceptorowe, zwłaszcza grupę nitrową (NO_2). Przyłączenie czynnika nukleofilowego X^- może nastąpić w pozycji zajmowanej przez wodór (zwykle odwracalnie) lub przez grupę odchodzącą Y . Tworzy się wtedy stan przejściowy (lub związek przejściowy, gdy grupą odchodzącą jest fluorek, $\text{Y} = \text{F}$), którego rozpad z odejściem grupy Y daje ostateczny produkt podstawienia:



Polecenia:

- a. Poniżej przedstawiono trzy przykłady reakcji $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$, w których atom fluoru ulega podstawieniu aminą drugorzędową (pirolidyną):



Do każdej z powyższych reakcji (1) – (3) przyporządkuj jedno z podanych niżej warunków I – III w ten sposób, aby każda reakcja mogła zajść z dobrą wydajnością (*uwaga: każdego zestawu warunków można użyć tylko raz*):

- I. Na_2CO_3 , CH_3CN , 25°C , 2 godz.;
- II. K_2CO_3 , DMSO, 140°C , 16 godz.;
- III. K_2CO_3 , DMSO, 100°C , 2 godz.
- DMSO = dimetylosulfotlenek, $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_3$ (polarny, wysokowrzący rozpuszczalnik)

b. Spośród wymienionych poniżej czynników I–VI, wskaż dokładnie dwa, które sprawiają, że anion fluorkowy jest bardzo dobrą grupą odchodzącą w reakcjach S_NAr :

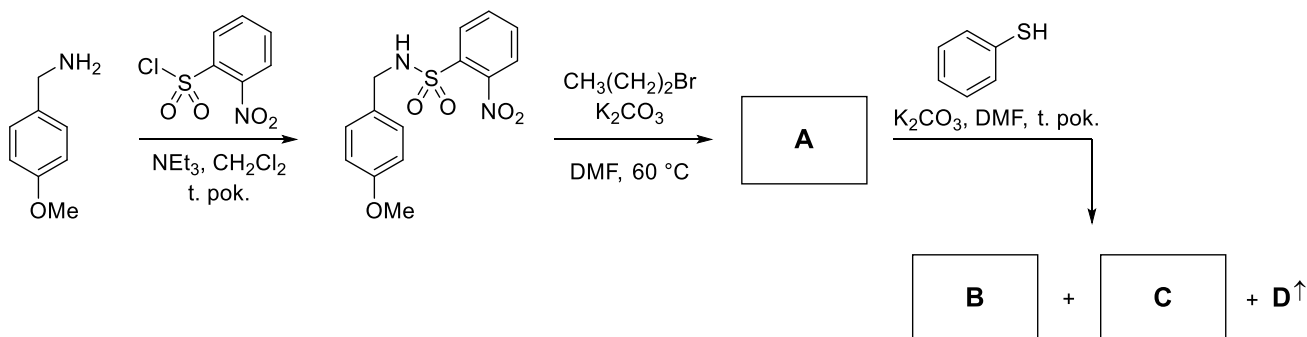
- I. Obecność 3 wolnych par elektronowych na atomie fluoru
- II. Efekt rezonansowy
- III. Małe rozmiary atomu fluoru
- IV. Znaczna polaryzowalność atomu fluoru
- V. Efektywne nakładanie orbitali p fluoru i węgla
- VI. Efekt indukcyjny związany ze znaczną elektroujemnością fluoru

c. Dla związku przejściowego powstającego przez przyłączenie pirolidyny, zdeprotonowanej na atomie azotu, do 2-nitrofluorobenzenu, narysuj strukturę rezonansową, wyjaśniającą, dlaczego grupa nitrowa dobrze stabilizuje ładunek ujemny w pierścieniu aromatycznym.

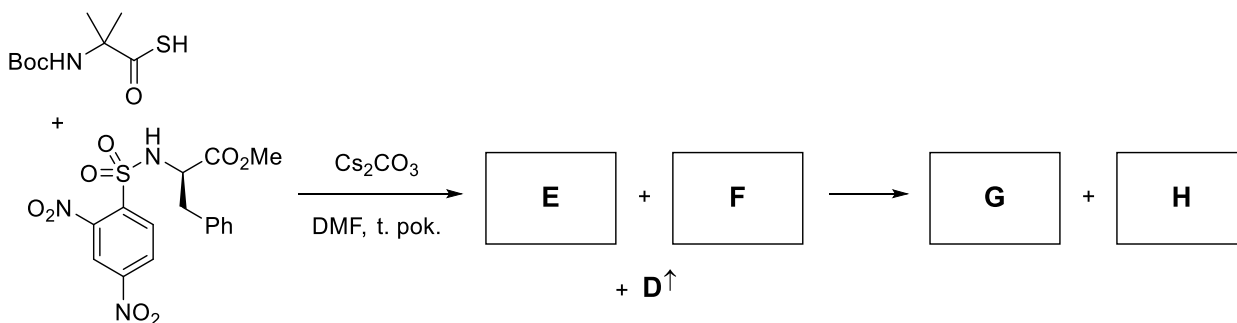
d. Oprócz otrzymywania pochodnych nitro związków aromatycznych, reakcje S_NAr mają zastosowanie w projektowaniu nowych grup zabezpieczających oraz w syntezie amidów. Dotyczy to zwłaszcza reakcji, w których grupą odchodzącą jest grupa sulfonowa ($-SO_2R$).

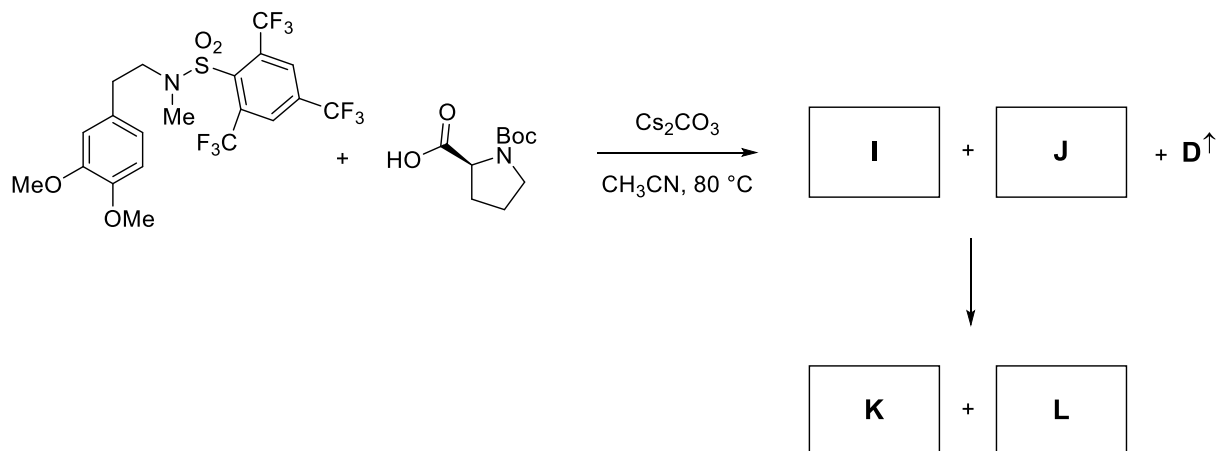
W poniższej syntezie, zabezpieczenie grupy aminowej grupą 2-nitrobenzenosulfonową (Ns) pozwoliło przeprowadzić alkielowanie aminy w sposób selektywny, tzn. unikając dwu- i trzykrotnego alkielowania grupy aminowej. Odbezpieczenie końcowego produktu zachodzi w łagodnych warunkach dzięki zastosowaniu silnego, siarkowego nukleofila. Lotny związek **D** zawiera ok. 50% siarki. Związek **C** jest pochodną nitrobenzenu. Podaj wzory strukturalne związków **A** – **C** oraz wzór sumaryczny związku **D**.

DMF = *N,N*-dimetyloformamid (polarny, wysokowrzący rozpuszczalnik)



e. W poniższych syntezach peptydów podaj wzory strukturalne związków **E** – **L**. Substancje **E** i **F** to związki pośrednie, które nie są wydzielane z mieszaniny reakcyjnej, ale reagują ze sobą dalej, tworząc końcowe produkty **G** i **H**. To samo dotyczy związków **I** i **J**, dających ostatecznie produkty **K** i **L**.





Dodatkowe uwagi:

nie trzeba uwzględniać stereochemii,

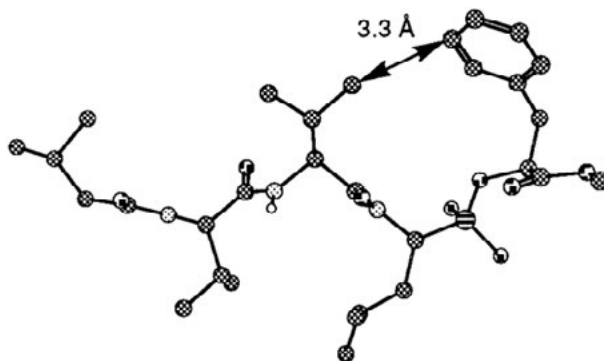
Boc = *tert*-butoksykarbonyl, $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(=\text{O})-$ (grupa zabezpieczająca),

w odpowiedziach można używać skrótów takich jak Ns, Boc, itp.

ZADANIE 5

Makrocycliczny peptydomimetyk

Jedną ze strategii optymalizacji struktury inhibitorów reakcji enzymatycznych, jest ich zablokowanie w konformacji aktywnej. Przykładem takiego podejścia jest modyfikacja inhibitora penicylopepsyny (Rys. 1), który po przekształceniu w makrocycliczny analog X, zwiększył swoją aktywność ponad 400krotnie.



Rys. 1. Model przestrzenny inhibitora penicylopepsyny w konformacji aktywnej.

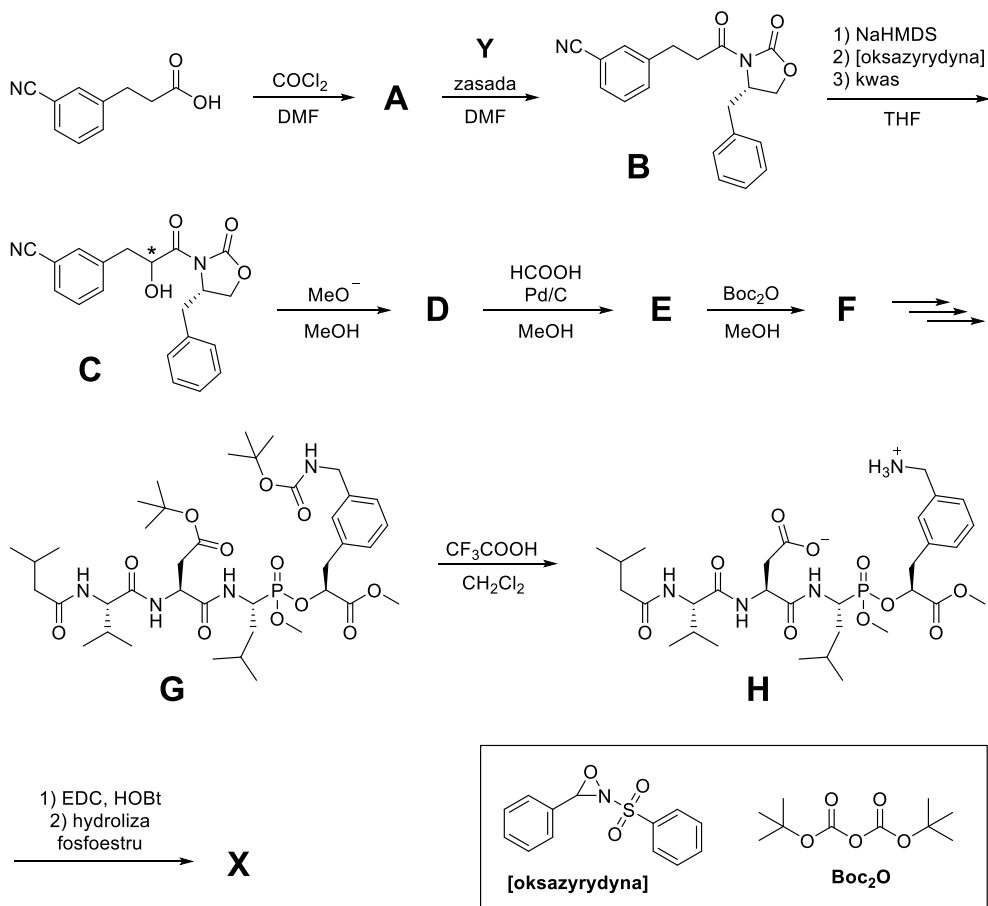
Punktem startowym syntezy związku X był kwas 3-(*m*-cyjanofenyl)propanowy, który na drodze kilkietapowych przekształceń poddano stereoselektywnej α -hydroksylacji z zastosowaniem pomocnika chiralnego Y, przekształcono w ester metylowy, a następnie wykorzystano do syntezy peptydofosfonianu G. Po usunięciu grup ochronnych, związek H poddano makrocyclizacji i hydrolizie ugrupowania fosfoestrowego, uzyskując pożądany analog X.

Informacje dodatkowe:

NaHMDS [bis(trimetylosililo)amidek sodu] jest silną, nienukleofilową zasadą;

EDC [1-etylo-3-(dimetyloaminopropyl)karbodiimid] oraz HOBT [1-hydroksybenzotriazol] są reagentami wykorzystywanymi do aktywacji kwasów karboksylowych w syntezie amidów i estrów;

pomocnik chiralny to chiralna grupa tymczasowo wprowadzana do cząsteczki w celu kontrolowanego wyindukowania nowego centrum stereogenicznego;

**Polecenia:**

- a. Narysuj wzory szkieletowe związków **A**, **D**, **E**, **F** oraz **Y** z uwzględnieniem stereochemii.

Uwaga: Związek **C** powstaje jako czysty optycznie diastereoizomer i konfiguracja jego atomu węgla w pozycji α nie ulega zmianie w dalszych etapach syntezy.

Struktura związku **C** na powyższym schemacie nie uwzględnia konfiguracji na nowopowstałym centrum stereogenicznym – **uwzględnij ją** w strukturach związków **D**, **E** oraz **F**.

- b. Uzupełnij wzór szkieletowy związku **X** z uwzględnieniem stereochemii.

Uwaga: szablon w karcie odpowiedzi nie zawiera atomów tlenu i azotu wchodzących w skład pierścienia makrocyklicznego – należy je umieścić w odpowiednich pozycjach.

- c. Zaproponuj mechanizm reakcji przekształcenia związku **B** w związek **C**, wiedząc że w kluczowym etapie następuje atak nukleofilowy enolanu/karboanionu na elektrofilowy atom tlenu oksazyrydyny, z jednoczesnym zerwaniem wiązania tlen-azot.

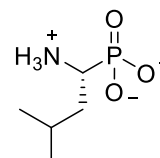
Podaj z czego wynika stereoselektywność przekształcenia **B** \rightarrow **C**.

Uwaga: dla uproszczenia zapisu pomiń stereochemię i oznacz pomocnik chiralny jako **Y**, a zasadę jako **Z**. Ruch elektronów zilustruj za pomocą odpowiednich strzałek.

- d. Podaj jakie produkty (oprócz związku **H**) powstają podczas reakcji usuwania grup ochronnych ze związku **G**.

- e. Jakim wkładem (entalpowym czy entropowym) do standardowej entalpii swobodnej reakcji tworzenia kompleksu związku **X** z penicylopepsyną można wytłumaczyć obniżenie jego stałej dysocjacji (przesunięcie równowagi w stronę kompleksu) w porównaniu do niecyklicznego inhibitora?

- f. Wchodzący w skład związku **X** aminofosfonian (przedstawiony na poniższym rysunku) jest mitemykiem naturalnego aminokwasu *L*-leucyny. Przypisz konfigurację absolutną *R/S* atomu węgla w pozycji α i porównaj ją z konfiguracją absolutną *L*-leucyny. Wyjaśnij przyczynę ewentualnych różnic.



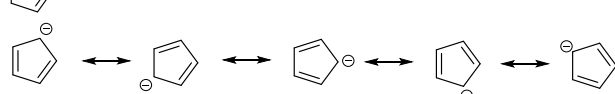
Rozwiązania zadań teoretycznych

ROZWIĄZANIE ZADANIA I

a.

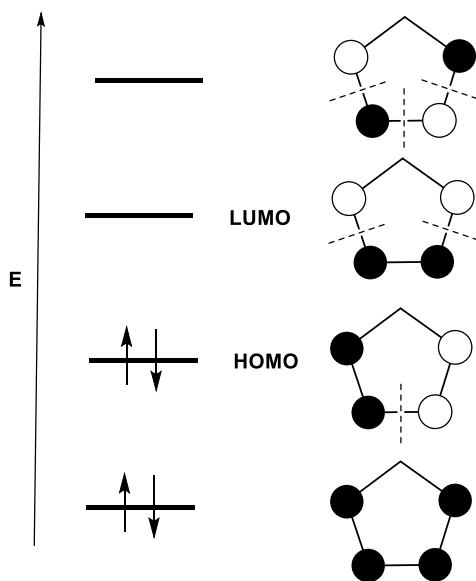
Struktura	Czy jest cykliczny (tak/nie)	Wiązania π (tak/nie)	Liczba wolnych par elektronów π	Liczba elektronów π	Czy jest aromatyczny?	Czy jest antyaromatyczny?
	tak	tak	0	4	nie	nie
	tak	tak	1	6	tak	nie
	tak	tak	0	4	nie	tak

– związek niearomatyczny

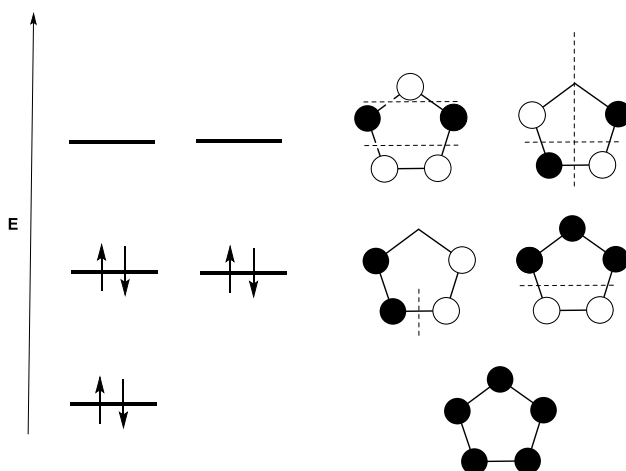


– układ antyaromatyczny

b. Cyklopentadien nie ma sprzężonego układu wiązań podwójnych w całym układzie cyklicznym, więc jego układ orbitali molekularnych będzie przypominał układ orbitali molekularnych 1,3-butadienu.

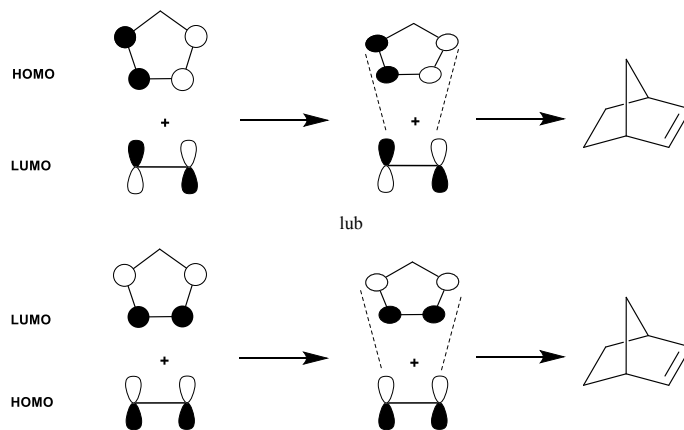


Anion cyklopentadienyłowy jest związkiem aromatycznym, tak więc wszystkie orbitale molekularne powstałe z orbitali atomowych p są dwukrotnie zdegenerowane, oprócz pierwszego.



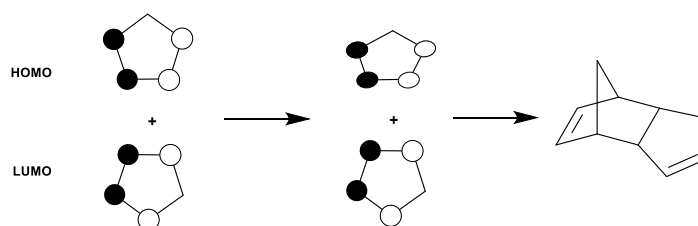
Kation cyklopentadienyłowy jest związkiem antyaromatycznym, tak więc wszystkie orbitale molekularne powstałe z orbitali atomowych p są również dwukrotnie zdegenerowane, oprócz pierwszego.

c.



Orbitale atomowe p , tworzące odpowiednie orbitale molekularne, są skierowane do siebie w taki sposób, który promuje tę reakcję i powoduje, że zachodzi ona w warunkach termicznych.

d. Orbitale atomowe p , tworzące odpowiednie orbitale molekularne, są skierowane do siebie w taki sposób, który promuje tę reakcję i powoduje, że zachodzi ona w warunkach termicznych.

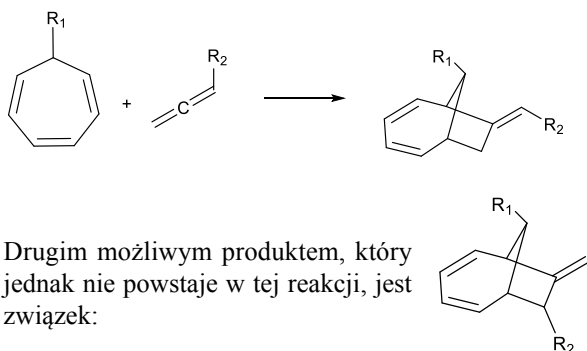


e.

Struktura	Czy jest cykliczny (tak/nie)	Wiązania π (tak/nie)	Liczba wolnych par elektronów π	Liczba elektronów π	Czy jest aromatyczny?	Czy jest anty-aromatyczny?
	tak	tak	0	6	tak	nie

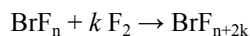
Układ ten jest cykliczny, ma układ sprzężonych wiązań podwójnych (w który włączają się wolne orbitale p atomów boru) oraz ma 6 elektronów π , czyli spełnia regułę Hückla $4n+2$ dla $n = 1$. W związku z tym jest prawdopodobnie aromatyczny.

f.



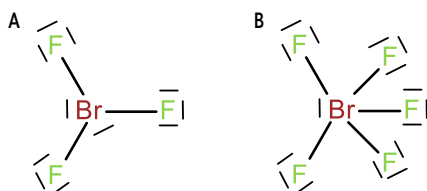
ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. Reakcję związku **A** z fluorem można zapisać jako



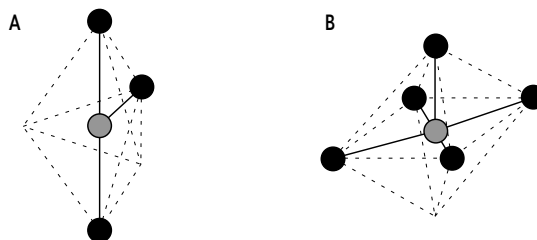
Z informacji o stosunku powierzchni sygnałów w widmie ^{19}F NMR można przypuszczać, że $n + 2k = 5$. Zatem liczby naturalne n i k mogą przyjmować wartości odpowiednio 1 i 2 lub 3 i 1. Na podstawie stechiometrii powyższej reakcji możemy obliczyć masę molową związku **A**. W przypadku $k=2$ $M_A = \frac{692 \text{ mg} \cdot 2}{5,31 \text{ mmol}/1,05} = 274 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ i po odjęciu od tej liczby masy molowej fluoru ($n = 1$) otrzymujemy $255 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, co nie odpowiada żadnemu chlorowcowi. W przypadku $k = 1$ $M_A = \frac{692 \text{ mg} \cdot 1}{5,31 \text{ mmol}/1,05} = 137 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ i po odjęciu trzech mas molowych fluoru ($n = 3$) otrzymujemy $80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, co odpowiada w przybliżeniu bromowi. Zatem związek **A** to BrF_3 , a związek **B** to BrF_5 .

b. Wzory elektronowe Lewisa:



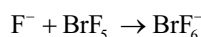
Zgodnie z modelem VSEPR związki **A** i **B** są odpowiednio układami AX_3E_2 i AX_5E i mają budowę w kształcie litery

T i piramidy o podstawie kwadratu. Ze względu na silniejsze odpychanie między wolnymi parami elektronowymi a wiążącymi parami elektronowymi niż między wiążącymi parami elektronowymi kąty pomiędzy dwoma ligandami w układzie AX_3E_2 są nieco mniejsze niż 90° , a kąty między ligandem wierzchołkowym a ligandami ekwatorialnymi w układzie AX_5E są nieco mniejsze niż 90° .



c. W widmach ^{19}F NMR ciekłego związku **B** występują dwa sygnały, ponieważ ligandy ekwatorialne i ligand wierzchołkowy nie są równocenne chemicznie. W niskiej temperaturze wymiana pozycji fluorów na skutek pseudorotacji jest wolna i obserwowane są sprzężenia nierównocennych chemicznie jąder fluoru. Sygnał pochodzący od wierzchołkowego jądra fluoru jest rozszczepiony do kwintetu, bo jądro to jest sprzężone z czterema jądrami ekwatorialnymi. Sygnał od jąder ekwatorialnych jest rozszczepiony do dubletu, ponieważ są one sprzężone z jednym wierzchołkowym jądrem fluoru. W temperaturze pokojowej występuje na tyle szybka wymiana ekwatorialnych jąder fluoru, że na widmie nie jest obserwowane sprzężenie między jądrami fluoru i widoczne są dwa singlety. Sprzężanie jądra z n innymi jądrami, które są równocenne chemicznie i mają spin I , powoduje powstanie multipletu o multipletowości $2nI+1$.

d. Aniony **C** powstają w reakcji fluorków MaF , gdzie Ma oznacza K , Rb lub Cs , z BrF_5 . Zatem wzór sumaryczny anionów **C** to najprawdopodobniej BrF_6^- . Taki wzór jest potwierdzony przez informację z zadania, że aniony **C** mają taką samą strukturę jak kationy **F** i aniony AsF_6^- . Równanie reakcji:



W tej reakcji aniony fluorkowe są zasadą Lewisa, fluorek bromu(V) jest kwasem Lewisa, a anion heksafluorobromianowy(V) jest adduktem Lewisa.

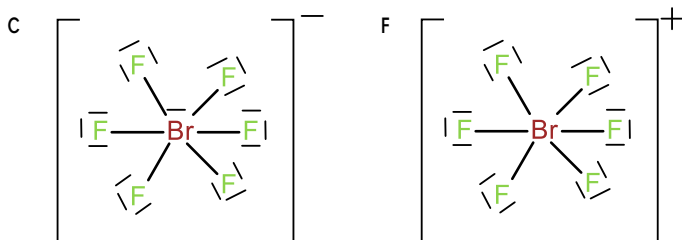
Fakt, że BrF_5 reaguje jak kwas Lewisa jest bardzo ciekawy i nieco zaskakujący, ponieważ posiada on wolną parę elektronową, a mimo to jest akceptorem pary elektronowej od anionu fluorkowego, co oznacza, że posiada również lukę elektronową.

e. Wzory sumaryczne:

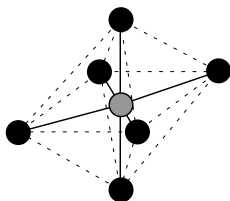
D	Kr
E	BrF_6AsF_6 lub $[\text{BrF}_6^+][\text{AsF}_6^-]$ lub AsBrF_{12}
F	BrF_6^+

Substancją **D** musi być krypton. Według informacji podanych w zadaniu, związek wykazuje bardzo silne właściwości utleniające. Wynikają one z tego, że krypton występuje w nim na +2 stopniu utlenienia, a w wyniku reakcji ulega redukcji do Kr^0 .

f. Wzory elektronowe Lewisa:



Z treści zadania wynika, że oba jony mają taką samą budowę przestrzenną, która opisana jest jako wysoko-symetryczna. Świadczy to o tym, że mają one budowę oktaedryczną przedstawioną na rysunku poniżej. Jest to o tyle zaskakujące, że anion **C** posiada wolną parę elektronową i jego budowa przestrzenna nie jest zgodna z modelem VSEPR. W przypadku kationu **F** budowa rzeczywista jest zgodna z przewidywaniami teorii VSEPR.



Wiązania Br–F w anionie **C** są dłuższe niż w kationie **F**. Jest to spowodowane tym, że wokół rdzenia atomowego bromu w anionie **C** obecna jest para elektronowa, która odpycha elektrostatycznie ligandy fluorkowe.

Z reguły w związkach, w których centrum koordynacji jest pierwiastkiem z bloku p, wolne pary elektronowe są aktywne strukturalnie, jednak zdarzają się sytuacje, gdy nie są one aktywne strukturalnie. Anion **C** jest jednym z takich przykładów. Jest to tłumaczone tym, że wokół rdzenia atomowego bromu nie ma miejsca na wolną parę elektronową, gdy jest wokół niego 6 ligandów fluorkowych. Obliczenia kwantowo-mechaniczne wskazują na to, że w wiązania Br–F zaangażowane są wyłącznie orbitale 4p bromu, a wolna para elektronowa znajduje się na orbitalu 4s. W przypadku kationu **F** w wiązania Br–F zaangażowane są zarówno orbitale 4s jak i 4p bromu. Długości wiązań Br–F w anionach **C** i kationach **F** wynoszą odpowiednio 1,85 i 1,69 Å.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

a.

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]$$

W którym za z (liczbę moli elektronów) – zgodnie z równaniem reakcji – przyjęto 1.

Zgodnie z zapisanym wyżej równaniem Nernsta półogniwa chlorosrebrowego, jego potencjał elektryczny – w ustalonej temperaturze – jest funkcją wyłącznie stężenia jonów chlorkowych – ponieważ R , T oraz $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ}$ mają wartość stałą.

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-] \Rightarrow E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = f([\text{Cl}^-])$$

Stężenie jonów chlorkowych w roztworze jest wartością stałą (co ujęto również w treści zadania), tym samym potencjał półogniwa elektrody chlorosrebrowej także charakteryzuje się stabilnością – co umożliwia zastosowanie jej jako elektrody odniesienia.

W praktyce osiąga się to poprzez zamknięcie elektrody srebrnej pokrytej chlorkiem srebra w rurce szklanej wypełnionej wodnym roztworem chlorku potasu, a porowaty filtr umieszczony blisko końcówki elektrody umożliwia ustanowienie ciekłego kontaktu między mierzonym roztworem a roztworem elektrolitu w równowadze z chlorkiem srebra pokrywającym powierzchnię srebra.

- b. Elektrodę chlorosrebrową można rozważać jako elektrodę srebrną pierwszego rodzaju, gdzie jony srebra są związane również równowagą tworzenia się osadu chlorku srebra. Tym samym wyrażenie na potencjał elektryczny elektrody chlorosrebrowej można przedstawić po prostu jako równanie Nernsta elektrody srebrnej pierwszego rodzaju.

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

W powyższym wyrażeniu stężenie jonów srebra związane są z równowagą wytrącania osadu, która to wyrażana jest poprzez iloczyn rozpuszczalności.

$$K_{s0(\text{AgCl})} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Łącząc te wyrażenia, otrzymujemy ostateczne równanie.

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Cl}^-]}{K_{s0(\text{AgCl})}}$$

- c. Powyższe równanie możemy rozwinąć, a po rozpisaniu logarytmu można zauważyć, że zaznaczony fragment jest stały (w danej temperaturze) i stanowi **standardowy potencjał półogniwa chlorosrebrowego** (co można zauważyć również poprzez porównanie otrzymanego wyrażenia z równaniem Nernsta z podpunktu a.).

$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Cl}^-]}{K_{s0(\text{AgCl})}} \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K_{s0(\text{AgCl})}} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

Podstawiając dane liczbowe, otrzymujemy:

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K_{s0}(\text{AgCl})}$$

$$= 0,799 \text{ V} - \frac{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{1}{1,77 \cdot 10^{-10}}$$

$$= 0,222 \text{ V}$$

d.

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Cl}^-]$$

$$= 0,222 \text{ V} - \frac{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \ln 3$$

$$= 0,194 \text{ V}$$

Wynik można też otrzymać na innej drodze:

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Cl}^-]}{K_{s0}(\text{AgCl})}$$

$$= 0,799 \text{ V} - \frac{8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{3}{1,77 \cdot 10^{-10}}$$

$$= 0,194 \text{ V}$$

e. Bez uwzględniania reakcji kompleksowania:

$$K_{s0}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S \cdot (S + [\text{Cl}^-]_{\text{KCl}}) \approx S \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{KCl}}$$

$$S = \frac{1,77 \cdot 10^{-10}}{3} = 5,90 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Z uwzględnieniem reakcji kompleksowania:

Rozpuszczalność można utożsamić z sumą stężeń wszystkich rozpuszczalnych form srebra. Zgodnie z przybliżeniem, jony chlorkowe pochodzą głównie z chlorku srebra, a ich stężenie przyjmuje się jako niezmiennione, tzn. $[\text{Cl}^-] \approx [\text{Cl}^-]_{\text{KCl}} = 3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

$$S = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}]$$

Stężenie jonów srebra można wyrazić poprzez równowagę opisaną iloczynem rozpuszczalności.

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{s0}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} \approx \frac{K_{s0}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]_{\text{KCl}}}$$

Stężenia poszczególnych kompleksów można wyrazić następująco:

$$[\text{AgCl}_2^-] = \beta_2 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2 \approx \beta_2 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]_{\text{KCl}}^2$$

$$[\text{AgCl}_3^{2-}] = \beta_3 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^3 \approx \beta_3 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]_{\text{KCl}}^3$$

Podstawiając wyrażenie otrzymane na podstawie iloczynu rozpuszczalności do wyrażeń otrzymanych na podstawie stałych trwałości kompleksów otrzymuje się ostateczne wyrażenie na rozpuszczalność:

$$S = \frac{K_{s0}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} + \beta_2 K_{s0}(\text{AgCl}) [\text{Cl}^-] + \beta_3 K_{s0}(\text{AgCl}) [\text{Cl}^-]^2$$

$$S = \frac{1,77 \cdot 10^{-10}}{3} + 10^{5,25} \cdot 1,77 \cdot 10^{-10} \cdot 3 + 10^{5,20} \cdot 1,77 \cdot 10^{-10} \cdot 9$$

$$= 3,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Powstawanie kompleksowych związków srebra jest przyczyną diametralnie większej rozpuszczalności niż wynikałoby to tylko z rozważania rozpuszczalności osadu.

f. Korzystając ze wzorów wyprowadzonych w poprzednim podpunkcie i odpowiednich założeń:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{s0}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} \approx \frac{K_{s0}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]_{\text{KCl}}}$$

$$[\text{AgCl}_2^-] = \beta_2 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2 \approx \beta_2 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]_{\text{KCl}}^2$$

$$= \beta_2 K_{s0}(\text{AgCl}) [\text{Cl}^-]$$

$$= 10^{5,25} \cdot 1,77 \cdot 10^{-10} \cdot 3 = 9,44 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

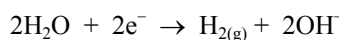
$$[\text{AgCl}_3^{2-}] = \beta_3 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^3 \approx \beta_3 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]_{\text{KCl}}^3$$

$$= \beta_3 K_{s0}(\text{AgCl}) [\text{Cl}^-]^2$$

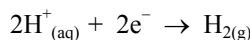
$$= 10^{5,20} \cdot 1,77 \cdot 10^{-10} \cdot 9 = 2,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Jak widać, narzucone w treści zadania założenie, że zachodzące reakcje nie wpływają znacząco na stężenie jonów chlorkowych w danym roztworze jest słuszne.

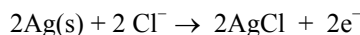
g. Używając materiałów podanych w treści zadania można wytworzyć elektrodę chlorosrebrową na drodze elektrolitycznej. Po zanurzeniu obu elektrod (srebnej i platynowej) w danym roztworze KCl, za pomocą zewnętrznego źródła napięcia należy wytworzyć odpowiednią różnicę potencjałów pomiędzy nimi – tak, aby na elektrodzie platynowej będącej elektrodą o niższym potencjale elektrycznym (katodzie) wydzieliał się wodór:



lub



a na elektrodzie Ag o wyższym potencjale (anodzie) zachodzić będzie utlenianie metalicznego srebra do jonów Ag^+ , które z kontakcie z jonami Cl^- obecnymi w roztworze wytworzą cienką warstwę („film”) AgCl przylegający do powierzchni Ag:



h.

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K_{s0}(\text{AgCl})}$$

$$E_{\text{AgI}/\text{Ag}}^{\circ} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K_{s0}(\text{AgI})}$$

Rozważania można prowadzić na oddzielnych wyrażeniach lub też po ich połączeniu, na przykład poprzez różnicę.

$$E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} - E_{\text{AgI/Ag}}^{\circ} = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K_{s0(\text{AgI})}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K_{s0(\text{AgCl})}}$$

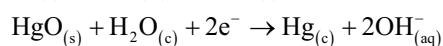
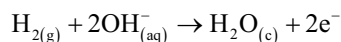
$$= \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{s0(\text{AgCl})}}{K_{s0(\text{AgI})}}$$

$$K_{s0(\text{AgCl})} > K_{s0(\text{AgI})} \Rightarrow \ln \frac{K_{s0(\text{AgCl})}}{K_{s0(\text{AgI})}} > 0$$

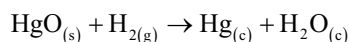
$$\frac{RT}{F} \ln \frac{K_{s0(\text{AgCl})}}{K_{s0(\text{AgI})}} > 0 \Rightarrow E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} > E_{\text{AgI/Ag}}^{\circ}$$

W ramach tego sposobu można również odnieść się do różnicy w stężeniu jonów srebra dla tych samych stężeń anionów (odpowiednio Γ oraz Cl^- , rozważamy bowiem potencjały standardowe) w poszczególnych elektrodach. Dla zainteresowanych: iloczyn rozpuszczalności AgI wynosi $8,52 \cdot 10^{-17}$ – a standardowy potencjał redukcji elektrody jodosrebrowej wynosi $E_{\text{AgI/Ag}}^{\circ} = -0,152 \text{ V}$ ($T = 298,15 \text{ K}$) – co można również obliczyć stosując postępowanie analogiczne do przedstawionego w podpunkcie c.

- i. Zgodnie z konwencją – po lewej stronie zapisu umieszczona jest anoda, tym samym reakcje połówkowe są następujące:



Po zsumowaniu otrzymujemy więc reakcję sumaryczną:



- j. Na podstawie podanej siły elektromotorycznej otrzymanego ogniwa galwanicznego ($E = 0,921 \text{ V}$) możemy obliczyć wartość entalpii swobodnej (ΔG) rozważanego procesu.

$$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96485 \cdot 0,921 = -177725 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\cong -177,73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- k. Obliczenie standardowej wartości entalpii swobodnej (ΔG°) jest możliwe poprzez rozważenie równania łączącego wartość entalpii swobodnej procesu ze standardową wartością entalpii swobodnej poprzez iloraz reakcji – w tym przypadku, reakcji sumarycznej zachodzącej w ogniwie.

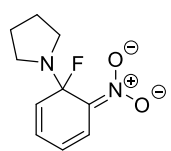
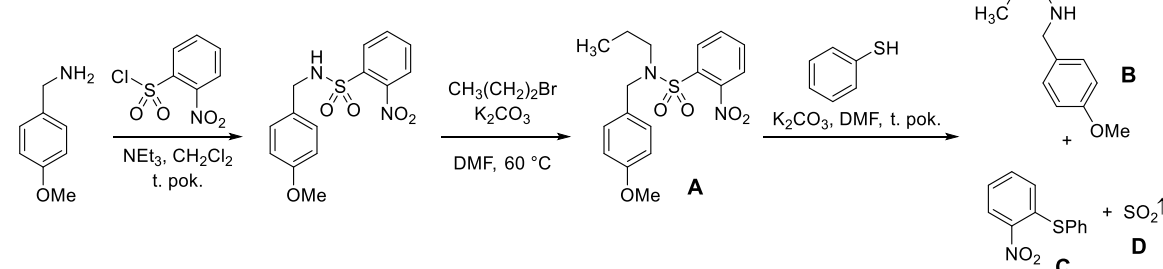
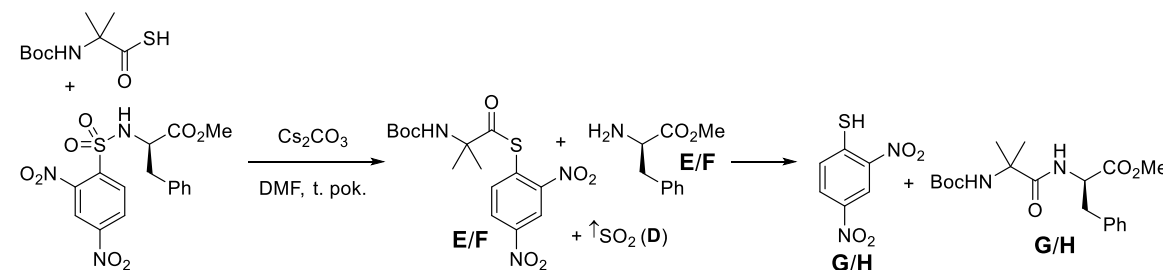
$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \Rightarrow \Delta G^{\circ} = \Delta G - RT \ln Q$$

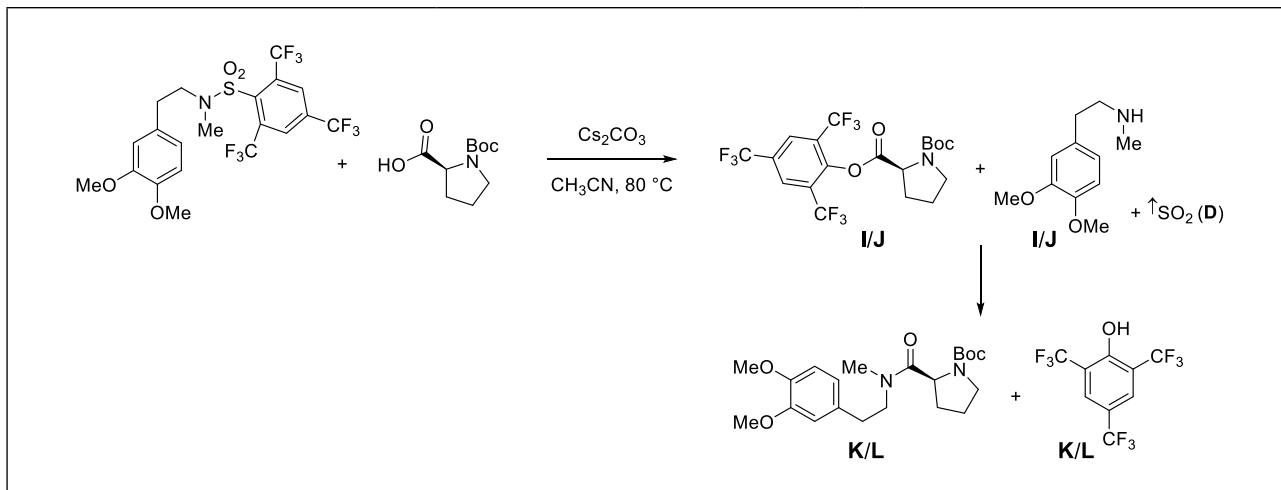
$$\Delta G^{\circ} = \Delta G - RT \ln \frac{1}{\frac{p_{\text{H}_2}}{p_0}}$$

$$= -177725 - 8,3145 \cdot 298,15 \cdot \ln \frac{1}{0,67}$$

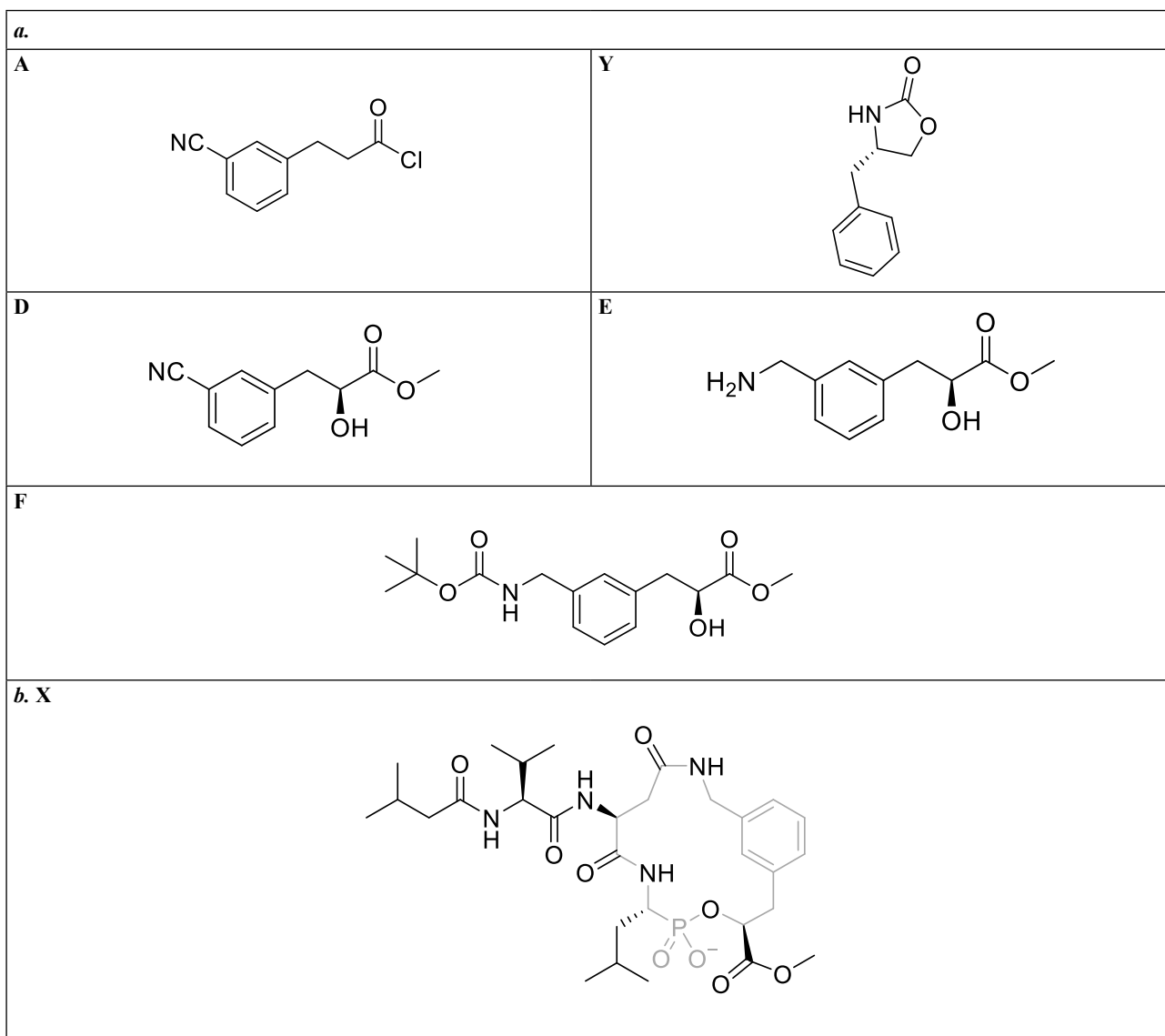
$$= -178718 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cong -178,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

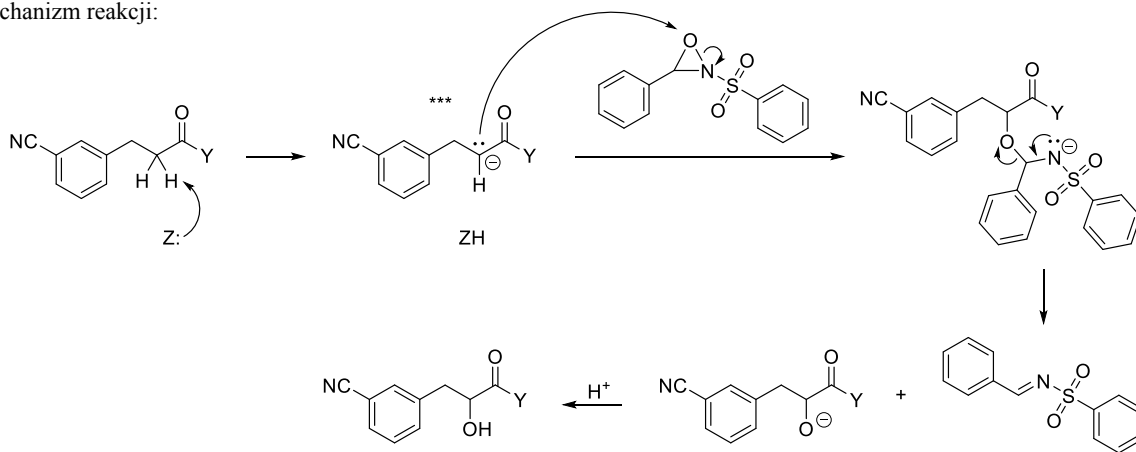
<p>a. (1) – II (2) – III (3) – I</p>	<p>b. III, VI</p>	<p>c.</p> 
<p>d.</p> 		
<p>e. Struktury w parach (E,F), (G,H), (I,J) oraz (K,L) są wymienne.</p> 		



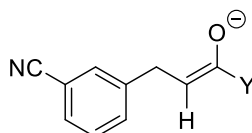
ROZWIĄZANIE ZADANIA 5



c. Mechanizm reakcji:

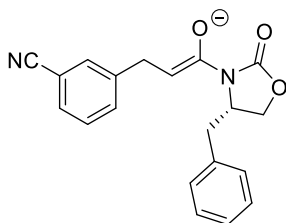


Poprawna jest również forma enolowa:



Przyczyna stereoselektywności:

Stereoselektywność reakcji wynika z obecności pomocnika chiralnego, którego podstawnik benzylový stanowi znaczną zawadę steryczną po jednej ze stron enolu. W związku z tym uprzywilejowane jest utworzenie wiązania (z elektrofilowym atomem tlenu oksazyrydyny) od strony przeciwnej do podstawnika benzylový (na poniższym rysunku od strony obserwatora).



* rysunek nie był wymagany

d.

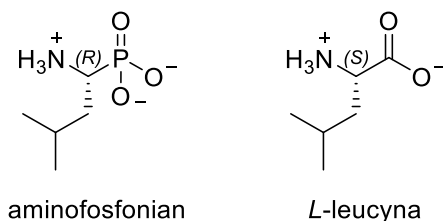
Produktami hydrolizy kwasowej grupy Boc (*t*-butoksykarbonylowej) jest dwutlenek węgla oraz izobuten (2-metylopropen), natomiast podczas hydrolizy kwasowej estów *t*-butylowych powstaje izobuten (2-metylopropen).

* Dopuszczalne było podanie jako jednego z produktów trifluorooctanu *tert*-butylu lub innego (chemicznie poprawnego) produktu reakcji nukleofila (obecnego w środowisku reakcji) z kationem *tert*-butylowym, jednak za wskazanie kationu *tert*butylowego nie przyznawano punktów.

e.

Przy dobrym odwzorowaniu konformacji aktywnej w usztywnionym ligandzie, w obu przypadkach (liganda usztywnionego i nieusztywnionego) można spodziewać się zbliżonych wartości entalpii tworzenia kompleksu, podczas gdy wkład entropowy do ΔG tworzenia kompleksu jest bardziej korzystny dla liganda usztywnionego w konformacji aktywnej. Zablockowanie liganda w konformacji aktywnej (takiej, lub zbliżonej do tej, jaka występuje w kompleksie) eliminuje konieczność zmiany jego konformacji (przesunięcia równowagi pomiędzy różnymi konformerami) podczas tworzenia kompleksu.

f.



Różnice w konfiguracji absolutnej tych związków (mimo identycznej konfiguracji względnej), wynikają z innego pierwszeństwa podstawników wg. reguły Cahn-Ingolda-Preloga. W przypadku aminofosfonianu, kolejność podstawników to: fosfor, atom azot, węgiel, wodór, natomiast w przypadku leucyny: azot, węgiel grupy karboksylowej, węgiel β , wodór.



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

71. Krajowa Olimpiada Chemiczna Etap II

Zadanie laboratoryjne

Substancje chemiczne w gospodarstwie domowym

W gospodarstwie domowym znalazły zastosowanie liczne substancje chemiczne występujące pojedynczo lub będące składnikami produktów złożonych. Wśród tych ostatnich znajdują się dodatki do żywności, które wprowadzane są przez producentów w celu zapewnienia odpowiedniego wyglądu, smaku, zapachu lub przedłużenia przydatności do spożycia. Bezpieczne dla konsumentów substancje umieszczone są na tzw. europejskiej liście *E*, na której skomplikowane nazwy związków chemicznych zastąpione są symbolem *E* z odpowiednim rozszerzeniem cyfrowym, np. powszechnie stosowany konserwant, benzoosan sodu, ma symbol *E211*. Oprócz dodatków do żywności, w gospodarstwie domowym używa się środków czyszczących i odkażających, takich jak nadwęglan sodu (węglan sodu-nadtlenek wodoru 2/3), a także boraks $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

W 10 ampułkach opisanych literami **A-J** rozmieszczone są w przypadkowej kolejności substancje takie, jak: chlorek sodu, azotan(III) potasu, wodorowęglan sodu, wodorowęglan amonu, kwas cytrynowy, kwas askorbinowy, glukoza, nadwęglan sodu, boraks i wodorotlenek sodu. Dziewięć ampulek zawiera substancje pojedyncze, w jednej z ampulek znajduje się preparat handlowy będący mieszaniną wymienionych wyżej soli. Sole te mają wspólny kation, a różnią się anionem. Mieszaninę można jednoznacznie zidentyfikować za pomocą dostępnych odczynników.

W czterech probówkach oznaczonych numerami **1-4** znajdują się: kleik skrobiowy, roztwór mydła szarego, roztwór chloranu(I) sodu i roztwór laurylosulfonianu sodu SLS (anionowego środka powierzchniowo-czynnego z grupą sulfonową).

Na swoim stanowisku masz do dyspozycji:	Na stanowisku zbiorczym dostępne są:
10 pustych probówek	Roztwór kwasu azotowego(V) $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
Probówkę z korkiem	Chloroform
2 uniwersalne papierki wskaźnikowe	Roztwory: azotanu(V) srebra, jodku potasu, siarczanu(VI) miedzi(II), chlorku baru
5 łopatek plastikowych do pobierania próbek	Roztwory błękitu metylenowego, fenoloftaleiny i czerwieni metylowej
Tryskawkę z wodą destylowaną	Łaźnia wodna lub palnik

Uwaga! Pobieraj małe porcje próbek sypkich, rozpuszczaj je w niewielkiej ilości wody, obserwuj efekty rozpuszczania.

Błękit metylenowy jest barwnikiem kationowym, tworzy obojętne elektrycznie pary jonowe z anionami o dużej masie molowej.

Polecenia

- Na podstawie uzyskanych efektów rozpuszczania substancji stałych i odczynu uzyskanych roztworów zaproponuj prawdopodobne rozmieszczenie substancji.
- W ampułkach **A-J** dokonaj identyfikacji substancji. Wykrycie potwierdź co najmniej dwiema obserwacjami i podaj równania bądź schematy zachodzących reakcji. Pamiętaj, że w jednej z ampulek znajduje się mieszanina substancji. Oprócz prób krzyżowych możesz wykorzystać roztwory z probówek **1-4** oraz odczynniki ze stanowiska zbiorczego.
- Zidentyfikuj zawartość probówek **1-4**. Uzasadnij wykrycie dwiema obserwacjami. Dozwolone jest wykorzystanie substancji z ampulek **A-J** oraz odczynników ze stanowiska zbiorczego.
- Podaj przykłady zastosowania w gospodarstwie domowym: azotanu(III) sodu, wodorowęglanu amonu, wodorowęglanu sodu, wodorotlenku sodu, kwasu cytrynowego.
- Jako środek przeciwbrylający (np. w przypadku soli kuchennej) stosowany jest heksacyjanożelazian(II) potasu (*E536*) w ilościach do 20 mg/kg. Jakie odczynniki umożliwiłyby sprawdzenie, czy sól zawiera wymienioną substancję przeciwbrylającą? Przedstaw opis próby. Uwzględnij działanie podwyższające wykrywalność analitu i usuwające wpływ dużego stężenia jonów chlorowych.

Rozwiązanie zadania laboratoryjnego

Ad a.) Prawdopodobne rozmieszczenie substancji

Wyraźnie zasadowy odczyn roztworów próbek **F**, **G** i **J** (najsilniej **F**), słabo zasadowy próbek **B** i **E**, obojętny dla próbek **A**, **C** i **D** oraz kwasowy próbek **H** i **I**. Na podstawie tych badań można zaproponować następujące rozmieszczenie: **F** – wodorotlenek sodu, **G** i **J** – boraks, nadwęglan sodu, **B** i **E** – azotan(III) potasu, wodorowęglan sodu, **A**, **C** i **D** – chlorek sodu, glukoza, wodorowęglan amonu, **H** i **I** – kwas askorbinowy, kwas cytrynowy. Mieszaniną może być nadwęglan sodu z chlorkiem sodu, boraks z chlorkiem sodu, nadwęglan sodu z boraksem.

Ad b.) Identyfikacja substancji w ampulkach

ampulka	Identyfikacja	Uzasadnienie
A	chlorek sodu	Dobrze rozpuszcza się w wodzie, bezb. roztwór, odczyn obojętny. Brak reakcji z roztworem kwasu azotowego(V), nie reaguje z chlorkiem baru. W reakcji z roztworem AgNO ₃ tworzy biały, serowaty osad, który ciemnieje na świetle (metaliczne srebro). Osad AgCl nie rozтворя się w kwasie azotowym(V). $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$
B	azotan(III) potasu	Dobrze rozpuszcza się w wodzie, bezb. roztwór, odczyn lekko zasadowy. Jony wodorowe powodują wydzielenie tlenków azotu: $H^+ + NO_2^- \rightarrow HNO_2$ $3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO \uparrow + H_2O$ $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ Brak reakcji z BaCl ₂ , z AgNO ₃ tworzy osad rozpuszczalny po ogrzaniu: $Ag^+ + NO_2^- \rightarrow AgNO_2 \downarrow$
C	glukoza	Dobrze rozpuszcza się w wodzie, bezb. roztwór, odczyn obojętny. Strącony osad wodorotlenku miedzi(II) (roztwór CuSO ₄ + r-r ampulki F) roztwarza się po dodaniu substancji z amp. C tworząc szafirowy roztwór, charakterystyczny dla związku z grupami OH. Po ogrzaniu wydziela się ceglasty osad. $Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + \text{amp C} \rightarrow \text{roztw., ogrz.} \rightarrow Cu_2O$
D	wodorowęglan amonu	Substancja ma nikły zapach amoniaku, roztwór bezbarwny, odczyn obojętny. Po dodaniu kwasu azotowego wydziela się bezbarwny, bezwonny gaz: $HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 \uparrow + H_2O$. Po dodaniu substancji z amp. F wydziela się gaz o zapachu amoniaku: $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 \uparrow + H_2O$. Po dodaniu AgNO ₃ osad nie strąca się. Po dodaniu BaCl ₂ powstaje białe zmętnienie BaCO ₃ , rozpuszczalne w kwasie.
E	wodorowęglan sodu	Dobrze rozpuszcza się w wodzie, bezb. roztwór, odczyn lekko alkaliczny. Po dodaniu kwasu azotowego wydziela się bezbarwny, bezwonny gaz: $HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 \uparrow + H_2O$. Po dodaniu AgNO ₃ lub BaCl ₂ strąca się biały osad rozpuszczalny w kwasie z wydzieleniem bezwonnego gazu. $2Ag^+ + HCO_3^- \rightarrow Ag_2CO_3 \downarrow + H^+$; $Ba^{2+} + HCO_3^- \rightarrow BaCO_3 \downarrow + H^+$
F	wodorotlenek sodu	Proces rozpuszczania jest egzotermiczny. Otrzymany roztwór F jest silnie alkaliczny. Z BaCl ₂ nie tworzy osadu, z AgNO ₃ tworzy brunatny osad, rozpuszczalny w kwasie azotowym(V): $2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow Ag_2O \downarrow + H_2O$ $Ag_2O \downarrow + 2H^+ \rightarrow 2Ag^+ + H_2O$. Dodawanie do roztworu F z fenoloftaleiną po kropli kwasu powoduje odbarwienie, następnie po dodaniu czerwieni metylowej powstaje czerwone zabarwienie.

Ad b.) Identyfikacja substancji w ampulkach c.d.

ampulka	Identyfikacja	Uzasadnienie
G	boraks	Niezbyt dobrze rozpuszcza się w wodzie, bezb. roztwór, odczyn zasadowy. Dodanie AgNO ₃ lub BaCl ₂ powoduje strącanie białych osadów rozpuszczalnych w kwasie azotowym(V): $B_4O_7^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2H_3BO_3 + 2BO_2^-$ $Ba^{2+} + 2BO_2^- \rightarrow Ba(BO_2)_2 \downarrow$; $Ag^+ + BO_2^- \rightarrow AgBO_2 \downarrow$ Dodawanie do roztworu G z fenoloftaleiną po kropli kwasu powoduje odbarwienie, następnie po dodaniu czerwieni metylowej powstaje żółte zabarwienie.
H	kwas cytrynowy	Dobrze rozpuszczalny w wodzie, odczyn kwasowy Dodanie do roztworu CuSO ₄ powoduje powstanie niebieskiego kompleksu, co powoduje to, że dodanie z kolei NaOH nie powoduje strącania osadu Cu(OH) ₂ . Dodanie glukozy i ogrzanie wytrąca ceglasty Cu ₂ O (próba Benedicta). Skompleksowane cytrynianami jony miedzi(II) nie reagują z jodkiem potasu. Dodanie kwasu azotowego(V) rozkłada cytrynianowy kompleks miedzi i reakcja miedzi(II) z jodkami zachodzi $2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI \downarrow + I_2$

I	kwaskaskorbinowy	Dobrze rozpuszczalny w wodzie, odczyn kwasowy. Dodanie do roztworu CuSO ₄ powoduje powstanie żółtozielonej barwy roztworu charakterystycznej dla związków Cu(I). Roztwór z amp. I odbarwia granatowy roztwór kleiku skrobiowego z jodem.
J	nadwęglan sodu + chlorek sodu	Rozpuszczanie powoduje wydzielanie pęcherzyków gazu, roztwór ma odczyn alkaliczny. Dodanie kwasu azotowego(V) powoduje burzliwe wydzielanie bezwonnego gazu: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ Dodanie do zakwaszonego roztworu AgNO ₃ powoduje wydzielenie białego, serowatego osadu AgCl↓. Po dodaniu AgNO ₃ do alkalicznego roztworu wydzielają się pęcherzyki gazu, powstaje szaroczarony osad metalicznego srebra, nierozpuszczalny w kwasie azotowym(V)) oraz żółty osad węglanu srebra. $2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow$; $2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ag}\downarrow + \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ Dodanie BaCl ₂ powoduje wydzielenie białego osadu, rozpuszczalnego w HNO ₃ . $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_3\downarrow$

Ad c.) Identyfikacja substancji z probówek I-4

Nr probówki	Wykryto	Uzasadnienie
1	stearynian potasu	Roztwór lekko mętny, odczyn zasadowy. Pieni się przy wytrząsaniu. Z błękitem metylenowym tworzy elektrycznie obojętną parę jonową, co umożliwia jej ekstrakcję chloroformem (granatowa barwa warstwy chloroformowej), sam barwnik nie ulega ekstrakcji. Z chlorkiem baru strąca biały, kłaczkowaty osad, rozpuszczalny w kwasie azotowym(V).
2	kleik skrobiowy	Roztwór niemal klarowny, odczyn obojętny. Nie pieni się przy wytrząsaniu. Z roztworem jodu (powstałym np. przez zmieszanie roztworu jodku potasu z roztworem siarczanu(VI) miedzi(II)) tworzy granatowe zabarwienie, które znika po dodaniu kwasu askorbinowego z ampulki I .

Ad c.) Identyfikacja substancji z probówek I-4 c.d.

Nr probówki	Wykryto	Uzasadnienie
3	chlora(I) sodu	Roztwór niemal bezbarwny, odczyn zasadowy. Utlenianie jonów jodkowych do jodu, roztwór brunatnieje. Odbarwienie zakwaszonego roztworu czerwieni metylowej. Strąca biały, serowaty osad z AgNO ₃ , nierozpuszczalny w kwasie azotowym(V).
4	laurylosulfonian sodu	Roztwór niemal bezbarwny, odczyn zasadowy. Pieni się przy wytrząsaniu. Z błękitem metylenowym tworzy elektrycznie obojętną parę jonową, co umożliwia jej ekstrakcję chloroformem (granatowa barwa warstwy chloroformowej), sam barwnik nie ulega ekstrakcji. Z chlorkiem baru strąca biały osad, nierozpuszczalny w kwasie azotowym(V).

Ad d.) Wykorzystanie niektórych substancji w gospodarstwie domowym

Azotan(III) sodu jako środek konserwujący, bakteriobójczy przy peklowaniu mięsa.
Wodorowęglan amonu jako środek spulchniający, składnik proszku do pieczenia.
Wodorowęglan sodu jako środek spulchniający, składnik proszku do pieczenia.
Wodorotlenek sodu jako środek udrażniający w kanalizacji.
Kwas cytrynowy jako środek zakwaszający, odkamieniacz.

Ad e.) Wykrycie środka przeciwbrylającego

Po rozpuszczeniu badanej próbki można wykonać próbę z wykorzystaniem jonów żelaza(III), które tworzą z wykrywaniem jonami niebieski związek heksacyjanożelazian(II) żelaza(III), tzw. błękit pruski. Z uwagi na niezbyt dużą wykrywalność metody konieczne byłoby wstępne zagęszczanie analitu, przykładowo strącając osad heksacyjanożelazianu(II) cynku wraz z węglanem cynku jako nośnikiem. Odsączony osad można rozpuścić w niewielkiej objętości kwasu, a następnie dodać jony żelaza(III). Zagęszczanie śladów prowadzi do wzrostu wykrywalności metody i eliminuje duże stężenie jonów chlorkowych. Alternatywną metodą można wykryć heksacyjanożelazian(II) potasu poprzez przepuszczenie przez warstwę soli kuchennej niemal bezbarwnego roztworu azotanu(V) żelaza(III). W przypadku obecności jonów heksacyjanożelazianowych(II) warstwa zabarwia się na niebieskozielono, środek antyzbrylający znajduje się na powierzchni kryształków soli kuchennej. Można zastosować także roztwór miedzi(II) (np. Cu(NO₃)₂ o niewielkim stężeniu), który z jonami heksacyjanożelazianowymi(II) o niskim stężeniu tworzy czerwone zabarwienie.

Autor zadania laboratoryjnego: **Stanisław Kuś**

ACADEMIA – popularnonaukowy portal PAN

Z okazji Dnia Nauki Polskiej ruszył popularnonaukowy portal Polskiej Akademii Nauk, który jest rozszerzeniem dotychczasowej strony „Academia”. Obok artykułów o najważniejszych odkryciach naukowców z PAN znajdują się tam też m.in. treści związane z polityką naukową oraz podcasty.

„Academia” to czasopismo popularnonaukowe PAN promujące osiągnięcia polskich badaczy. Jak informuje redakcja magazynu, teraz na aktualnionej stronie można przeczytać teksty z archiwalnych numerów, a dodatkowo posłuchać podcastów (lub je obejrzeć w formie video) m.in. z cyklu „A o tym PAN słyszał?” albo „Co tam, PANie, w polityce (naukowej)?”.

Docelowo w portalu znajdzie się więcej treści: artykuły, wywiady, reportaże oraz multimedia dotyczące najważniejszych odkryć, projektów badawczych i sukcesów naukowców, głównie związanych z Polską Akademią Nauk. Będzie też można przeczytać sylwetki badaczy oraz relacje z konferencji i wydarzeń naukowych. Nie zabraknie tematów związanych z polityką naukową oraz doradztwem naukowym dla kształtowania polityk publicznych.

Portal skierowany jest do szerokiego grona odbiorców, w tym przedstawicieli środowisk naukowych, młodzieży akademickiej i szkolnej oraz osób zainteresowanych nauką.

Wybraliśmy jeden temat „Kolorowa ptasia układanka” aby zaprezentować treści, które mogą zainteresować czytelników „Chemii w Szkole”. Oto jego najważniejsze fragmenty.

Kolorowa ptasia układanka

Naukowcy cały czas szukają odpowiedzi na pytanie, w jaki sposób i dlaczego u ptaków pojawiły się kolorowe pióra często zdobione ornamentami.

Podobnie jak wygląd u ludzi tak ubarwienie u ptaków odgrywa kluczową rolę przy ich dobieraniu się w pary. Naukowo mówi się o tzw. doborze płciowym. U ptaków najczęściej samce mogą się poszczycić pięknymi, kolorowymi piórami, samice zazwyczaj mają brązowo-szare, niepozorne ubarwienie. Ważny jest nie tylko sam kolor upierzenia, lecz także forma piór. Niektóre z nich tworzą okazałe ornamenty. Są to np. wyjątkowo długie ogony u rajskich ptaków. Na pierwszy rzut oka wydają się nierozsądnym dodatkiem, ponieważ mogą utrudniać ucieczkę przed drapieżnikiem, co w konsekwencji może spowodować śmierć. Jednak takie ogony robią duże wrażenie na samicach, co zwiększa szanse rozrodu i przekazania swoich genów kolejnym pokoleniom.

Pochodzenie ubarwienia

Pióra ptaków przyjmują wiele żywych kolorów. Ewolucja wypracowała dwa główne mechanizmy, które tym rządzą: ubarwienie strukturalne i ubarwienie pigmentowe. Pierwsze z nich wynika z fizycznego oddziaływania światła ze strukturami w skali nano, które są obecne na powierzchni. Te niewidoczne gołym okiem chropowatości powodują rozpraszanie światła, a w rezultacie tworzą opalizująco-metaliczne kolory, np. różne odcienie niebieskiego. Takie widzimy m.in. u sikory modrej. Z kolei ubarwienie pigmentowe powstaje na skutek obecności barwników, czyli kolorowych związków chemicznych. Te w różny sposób pochłaniają i odbijają różne fale, które składają się na światło białe – te składowe można zaobserwować, podziwiając tęczę. Odbite fale światła wywołują w nas wrażenie barwy. Bardziej nasycone kolory mogą świadczyć o połączeniu mechanizmów strukturalnych i pigmentowych.

Ubarwienie ptaków jest wywoływane przez różnorodne barwniki. Zalicza się do nich turacyny (czerwony, zielony, niebieskozielony, czerwono-



Szczygieł, foto – Adobe Stock

niofioletowy), psittakofulwiny (czerwony, różowy, pomarańczowy, żółty), pterydyny (żółty, pomarańczowy). Jednak najbardziej rozpowszechnionymi barwnikami wśród wielu gatunków ptaków są melaniny i karotenoidy. Pierwsze z nich dają kolor czarny, szary i brązowy. Karotenoidy zaś – żółty, czerwony i pomarańczowy. Tych ostatnich w naturze opisano ponad 750 rodzajów. Jednak tylko niewielka ich część jest wykorzystywana przez ptaki, które nie potrafią ich samodzielnie syntetyzować w organizmie. Pozyskują je z pokarmu, którym są nasiona i owoce.

Genetyczno-biochemiczne puzzle

(...) Od strony biochemicznej można spojrzeć na ubarwienie ptaków w różny sposób: pod kątem przetwarzania barwnych cząsteczek i odkładania ich w tkankach we własnym organizmie, regulacji ilości pigmentu i możliwości jego rozkładania oraz biochemicznych przemian prowadzących do przetwarzania jednego rodzaju pigmentu w drugi. Za każdy z przedstawionych procesów biochemicznych odpowiadają konkretne cząsteczki, których struktury są zakodowane w genach ukrytych w DNA komórki. Naukowcy starają się ułożyć te elementy w jedną układankę. Obecnie dla każdej z wyżej wymienionych przemian udało się dopasować odpowiedni „genetyczny puzzle”. Jeśli chodzi o możliwość odkładania pigmentu, gen odpowiedzialny za tę przemianę został zbadany u kanarków. Porównywano białe, nieposiadające takiej zdolności ptaki tego gatunku oraz barwne, które miały karotenoidowe ubarwienie. Naukowcy znaleźli gen odpowiedzialny za to zjawisko znany pod nazwą SCARB1. Innym genem, tym razem kontrolującym ilość odkładanych karotenoidów w tkankach, przez rozbijanie ich na drobniejsze cząsteczki, jest BC02. Koduje on enzym, który rozkłada znany m.in. z marchewki β -karoten. Rola tego genu wiąże się także z dichromatyzmem płciowym ptaków, czyli wcześniej opisywaną różnicą ubarwienia oby płci. Przykładami takich widocznych różnic jest seryna europejska(...)

Autor: dr Małgorzata Anna Gazda

<https://academia.pan.pl/kolorowa-ptasia-ukladanka/>

Licencja: CC BY-SA 4.0

Chemiluminescencja z kuchni

Reakcja dla każdego

Marek Ples

Chemia skrywa wiele fascynujących tajemnic, a niektóre z nich możemy odkryć nawet w naszej kuchni. Nauka chemii nie musi być trudna ani nudna – wręcz przeciwnie, może dostarczać niesamowitych wrażeń i satysfakcji. Eksperymentowanie pozwala lepiej zrozumieć otaczający nas świat i rozwijać umiejętność logicznego myślenia. Dzięki prostym doświadczeniom możemy na własne oczy zobaczyć, jak działają procesy chemiczne, które na co dzień pozostają ukryte.

Jednym z najbardziej niezwykłych zjawisk chemicznych jest chemiluminescencja, czyli proces, w którym substancje emitują światło bez konieczności ogrzewania. Możemy ją zaobserwować w przyrodzie, np. u chrząszczy z rodzaju świetlików *Lampyris* lub niektórych organizmów morskich [1]. Chemiluminescencja od wieków fascynowała ludzi – dawniej w formie naturalnej bioluminescencji, a następnie już za pomocą sztucznie wytworzonych układów reakcyjnych, z których niektóre całkiem łatwo jest odtworzyć w naszej pracowni [2][3]. Dziś znajduje zastosowanie m.in. w medycynie, kryminalistyce oraz przemyśle rozrywkowym.

Chemiluminescencja to jedno z niewielu zjawisk, które pozwala zamienić energię innego rodzaju bezpośrednio w światło, bez udziału ciepła. Oznacza to, że reakcje tego typu mogą być wykorzystane w miejscach, gdzie tradycyjne źródła światła nie są łatwe do zastosowania, np. w speleologii.

Niestety, wiele reakcji chemiluminescencyjnych wymaga do ich przeprowadzenia stosunkowo drogich, mało dostępnych, a czasem też i toksycznych substancji. Na szczęście istnieją też takie procesy, do których składniki będziemy mogli skompletować z łatwością, niewielkim kosztem i bez zagrożenia życia. Jeden z nich chciałbym zaproponować właśnie dziś moim Szanownym Czytelnikom, ponieważ jest to doskonała okazja do lepszego zrozumienia przemian energetycznych zachodzących podczas reakcji chemicznych.

Czego potrzebujemy?

Na trop doświadczenia trafiłem szukając inspiracji w dawnych numerach czasopisma *Journal of Chemical Education*, gdzie Johnson opisuje swoje doświadczenia z chemiluminescencją wyciągów roślinnych [4]. Ponieważ temat wydał mi się tak interesujący, jak i cokolwiek zapomniany, postanowiłem poczynić własne doświadcze-

nia w tym kierunku, zastępując wykorzystywaną w oryginalnej pracy fasolę półksiężycowatą *Phaseolus lunatus* łatwiej, czy raczej nawet powszechnie dostępnymi u nas nasionami grochu zwyczajnego *Pisum sativum*, będącego gatunkiem rośliny strączkowej jednorocznej z rodziny bobowatych *Fabaceae*. Groch pochodzi z zachodniej Azji i Kaukazu, wschodniej i południowej Europy oraz Afryki Północnej, a dziś jest uprawiany w wielu rejonach świata [5]. Do doświadczenia nadają się w szczególności suszone, łuskane nasiona grochu (Fot. 1). Są one wykorzystywane w sztuce gastronomicznej, możemy je więc kupić w sklepie spożywczym.

Poza nasionami grochu do przeprowadzenia doświadczenia niezbędne będą też następujące substancje chemiczne:

- nadtlenek wodoru H_2O_2 (3%)
- wodorotlenek potasu KOH lub sodu NaOH
- chloran(I) sodu NaClO
- alkohol etylowy C_2H_5OH (min. 70%)

Nadtlenek wodoru, znany jako woda utleniona, w stężeniu 3% jest powszechnie stosowany jako środek dezynfekujący do przemywania ran oraz do wybielania włosów lub tkanin. Jest względnie bezpieczny w tym stężeniu, ale może podrażniać skórę lub błony śluzowe przy dłuższym kontakcie. W przypadku połknięcia większych ilości może powodować nudności oraz bóle brzucha.



Fot. 1 - Nasiona grochu wykorzystane w doświadczeniu

Wodorotlenek potasu lub sodu jako mocne zasady są używane m.in. w produkcji mydeł, środków czyszczących lub w przemyśle chemicznym. Są silnie żrące i mogą powodować poważne oparzenia skóry, uszkodzenia oczu, a wdychanie ich oparów podrażnia drogi oddechowe. Podczas ich rozpuszczania w wodzie wydzielają duże ilości ciepła, co zwiększa ryzyko oparzeń.

Chloran(I) sodu, znany też jako podchloryn sodu, stanowi główny składnik wielu wybielaczy do tkanin. Działa też bakteriobójczo. Jest silnie żrący, może uszkadzać skórę, oczy i drogi oddechowe. Staje się groźny w połączeniu z kwasami (np. octem) lub amoniakiem, gdyż uwalnia toksyczne gazy (chlor lub chloraminę). Do doświadczenia można wykorzystać roztwór chloranu(I) w postaci zawierającego go wybielacza, najlepiej z gatunku tych tańszych, ponieważ posiadają one mniej dodatkowych składników.

Alkohol etylowy o stężeniu 70% i wyższym jest skutecznym środkiem dezynfekującym (niszczy błony komórkowe bakterii i wirusów). Jest łatwopalny – opary mogą zapłonąć w obecności źródła ognia. Spożyty w dużych ilościach działa toksycznie na układ nerwowy i wątrobę, co jednak nie przeszkadza, aby był jedną z najpowszechniejszych używek.

W tym doświadczeniu największe ryzyko jest związane z wykorzystaniem roztworów mocnych zasad i chloranu(I) sodu ze względu na właściwości żrące i reaktywność tych substancji. Pamiętajmy więc, żeby zawsze stosować odpowiednie środki ochrony osobistej.

Dodatkowo będziemy potrzebować drobnego sprzętu laboratoryjnego i naczyń.

Przygotowania

Pierwszym krokiem, jaki musimy zrobić w drodze do upragnionego efektu jest przygotowanie ekstraktu z grochu. Do zlewki wsypanymy około 20 g suszonego grochu, zalewamy go 50 cm³ wody i ogrzewamy do wrzenia. Po około 15 minutach gotowania należy odfiltrować stałe pozostałości i zebrać wodny ekstrakt, który może być nieco mętny, o żółtawym zabarwieniu (Fot. 2).

Ekstrakt jest nietrwały i warto go wykorzystać bezpośrednio po ostudzeniu, ewentualnie można go przechowywać niezbyt długo w lodówce.

Następnie przygotowujemy kolejne roztwory:

- A) 10 cm³ wody utlenionej w 90 cm³ alkoholu etylowego,
- B) 5 g wodorotlenku potasu w 75 cm³ wody z dodatkiem 25 cm³ alkoholu etylowego,
- C) 10 cm³ roztworu podchlorynu sodu (wybielacza) w 90 cm³ wody destylowanej.

Pokaz!

Aby przeprowadzić doświadczenie, w zlewce umieszczamy po 5 cm³ ekstraktu z grochu oraz roztworów A i B (Fot. 3).

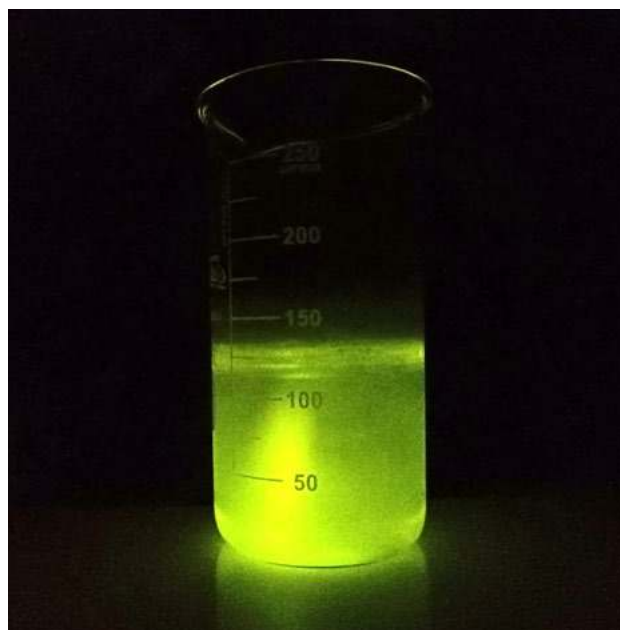
Po zaciemnieniu pomieszczenia i przynajmniej kilkunastosekundowym przyzwyczajeniu oczu do ciemności



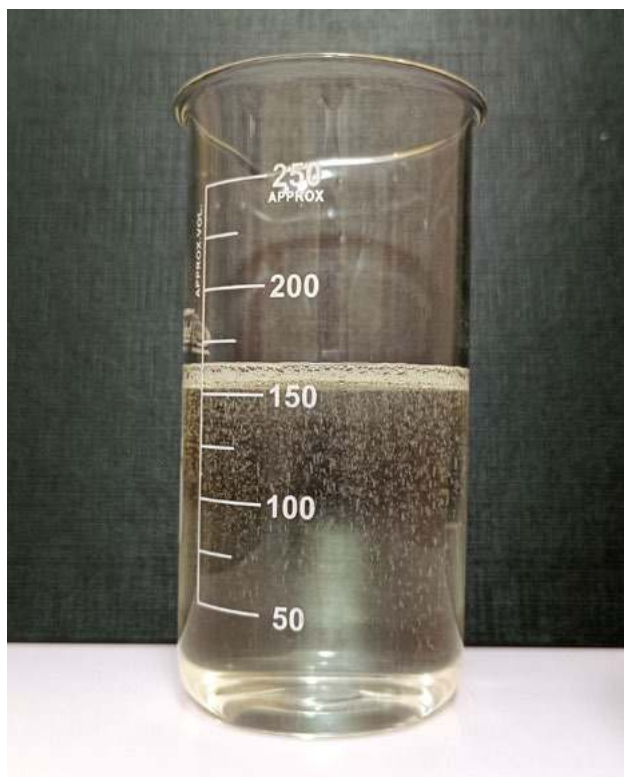
Fot. 2 – wyciąg z grochu



Fot. 3 - Gotowy roztwór



Fot. 4 - Widoczna chemiluminescencja (czas naświetlania: 3s)



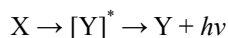
Fot. 5 - Pozostałość po reakcji

wlewamy do uprzednio przygotowanej mieszaniny powolnym strumieniem około 12 cm³ roztworu C. Mieszaniu się cieczy towarzyszy niezbyt intensywne, ale doskonale widoczna emisja światła, co łatwo uchwycić na fotografii o kilkusekundowym czasie ekspozycji (Fot. 4).

Roztwór po reakcji pozostaje bezbarwny (Fot. 5) i można go po rozcieńczeniu wylać do zlewu, po czym spłukać większą ilością wody.

Wyjaśnienie

Światło powstające w wyniku reakcji to efekt utleniania substancji obecnych w grochu. W tym przypadku trudno wskazać konkretne indywiduum chemiczne odpowiedzialne za chemiluminescencję, ponieważ nie zostało to jeszcze zbadane. W każdym razie reakcja ta powinna zachodzić według schematu wspólnego dla innych, lepiej poznanych reakcji chemiluminescencyjnych:



W wyniku reakcji substratu (a raczej substratów) X powstaje produkt przejściowy $[Y]^*$ występujący w stanie

wzbudzonym o wysokiej energii. Jest to jednak sytuacja nietrwała i przekształca się on do produktu ostatecznego Y istniejącego w stanie podstawowym, o niższej energii. Zgodnie z zasadą zachowania różnica energii między stanem wzbudzonym a podstawowym zostaje oddana do środowiska. W przypadku chemiluminescencji proces ten zachodzi na drodze emisji promieniowania elektromagnetycznego.

Warto zauważyć, że zamiast grochu można tu wykorzystać inny surowiec pochodzenia roślinnego – testowałem owoce orzeczy podziemnej *Arachis hypogaea* (szerzej znane jako orzeszki ziemne) i także udało mi się zaobserwować wyraźne świecenie.

Interesujące, że wzmiankę o tej reakcji można spotkać w uważanej za jedno z najlepszych kompendiów wiedzy praktycznej dla wykładowców chemii książce Shakhshiri'ego „*Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry*”. Może zaskoczyć jednak fakt, że uznał on jej wykorzystanie na zajęciach za niecelowe i wprost stwierdził, że jej nie poleca w tym kierunku [6]. Ośmieliłem się jednak nie zgodzić w tej kwestii z owym – skądinąd bardzo przeze mnie szanowanym – autorem. Moim zdaniem fakt, że w opisanym doświadczeniu możemy zaobserwować chemiluminescencję stosując tak tanie, łatwe do zdobycia i stosunkowo bezpieczne substancje z nawiązką rekompensuje nieco mniej widowiskowy efekt niż w przypadku bardziej znanych chemiluminoforów. Dzięki temu każdy, kto tylko zechce, może samodzielnie przekonać się o pięknie opisywanych tu zjawisk.

Mgr Marek Ples

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

Wszystkie fotografie zostały wykonane przez autora

Literatura:

- [1] Ples M., *Iskrzyk – żywa latarnia*, Biologia w Szkole, 4 (2021), Forum Media Polska Sp. z o.o., str. 52-56
- [2] Ples M., *Calkiem niezwykła herbatka*, Chemia w Szkole, 4 (2015), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 6-9
- [3] Ples M., *Czerwono i niebiesko - dwubarwna chemiluminescencja*, Chemia w Szkole, 3 (2024), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 30-33
- [4] Johnson L. D., *Chemiluminescence or cold light investigations*, Journal of Chemical Education, 17(6), 1940, str. 295-296
- [5] Borecki Z., Solenberg M., *Polskie nazwy chorób roślin uprawnych*, Polskie Towarzystwo Fitopatologiczne, Poznań, 2017
- [6] Shakhshiri B. Z., *Chemical Demonstrations, Volume 2: A Handbook for Teachers of Chemistry*, The University of Wisconsin Press, 1983, str. 201

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Jon wodorowy w dydaktyce chemii
- Zadania z 71. Krajowej Olimpiady Chemicznej. Etap III

Reakcje redoks – inne spojrzenie.

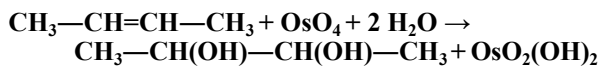
Cz. 4 – Reakcje redoks w chemii organicznej (artykuł dyskusyjny)

W poprzedniej części artykułu [1] omówione zostały wybrane reakcje redoks z udziałem związków organicznych, takie jak przekształcenie nitrobenzenu w anilinę oraz chlorowanie benzenu na drodze substytucji elektrofilowej. Niniejszy materiał obejmuje kolejne przykłady procesów redoks w chemii organicznej.

Mariusz Łukaszewski
Leonard Nowakowski

Proces dihydroksylacji wiązania podwójnego CH=CH

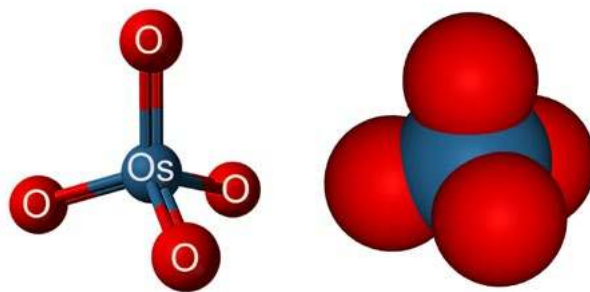
Do ciekawszych reakcji przebiegających z udziałem związków organicznych należy proces dihydroksylacji wiązania podwójnego C=C z wytworzeniem dioli wycylnych, zawierających strukturę C(OH)–C(OH). Obok alkenu, drugim z reagentów może być tlenek osmu(VIII). Rozpatrzmy zatem reakcję but-2-enu z tlenkiem osmu(VIII) [2-8], której sumaryczny przebieg wyraża poniższy zapis:



Osm jest pierwiastkiem bloku d, który tworzy związki na wielu różnych stopniach utlenienia. Drobina OsO₄ [8, 9] reprezentuje rzadki i ciekawy przypadek tlenku metalu na bardzo wysokim stopniu utlenienia. Wykazuje ona geometrię tetraedryczną i pod względem budowy przestrzennej oraz elektronowej jest podobna do anionów MnO₄⁻ i CrO₄²⁻. W tlenku OsO₄ cztery wiązania osm-tlen są identycznej długości i we wzorach strukturalnych są one oznaczane jako podwójne (Rys. 1). OsO₄ nie tworzy typowych kryształów jonowych, a niska temperatura topnienia i wrzenia, duża lotność w temperaturze pokojowej świadczą o znacznym udziale charakteru kowalencyjnego wiązań w OsO₄,

jakkolwiek są one spolaryzowane w kierunku bardziej elektroujemnych rdzeni tlenu.

W podejściu opartym na klasyfikacji morfologicznej prof. Górskiego [10-13], na drobinę OsO₄ składa się rdzeń osmu [Os+8] oraz 4 rdzenie tlenu [O+6] i łącznie 32 elektrony, które można pogrupować po 8 wokół każdego z rdzeni tlenu. W ten sposób otrzymujemy formalny opis tego układu jako centralnego rdzenia osmu, oddziałującego z 4 ligandami tlenkowymi O(-2). W notacji wywodzącej się z klasyfikacji morfologicznej rdzeń osmu charakteryzują liczby: Ev=0 (brak elektronów walencyjnych, co jest równoważne wartości stopnia utlenienia równej VIII), Ez+=8 (4 pary elektronowe wnoszone formalnie przez 4 ligandy tlenkowe do otoczenia chemicznego rdzenia osmu) oraz

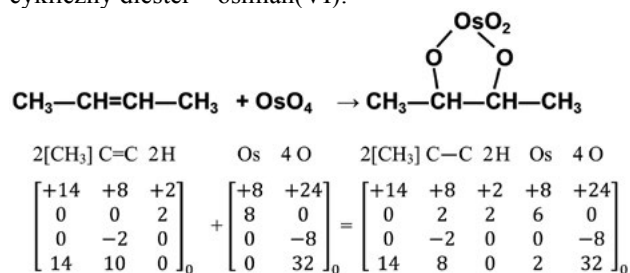


Rys. 1. Modele budowy cząsteczki tlenku osmu(VIII) [wg: Ben Mills, źródła online: https://en.wikipedia.org/wiki/Osmium_tetroxide#/media/File:Osmium-tetroxide-ED-3D-balls-A.png; https://fr.wikipedia.org/wiki/T%C3%A9troxyde_d%27osmium#/media/Fichier:Osmium-tetroxide-3D-vdW.png]

$Ez^- = 0$ (brak ligandów o ładunku dodatnim wokół rdzenia osmu).

W charakterze nieorganicznego produktu reakcji chemicznej OsO_4 z alkenem bywają podawane w literaturze [2-7] drobin o wzorach $OsO_2(OH)_2$, $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ lub też OsO_2 , a zatem połączenia osmu, w których metal ten jest na niższym stopniu utlenienia niż w OsO_4 . Wskazuje to na zachodzenie procesu redoks. Dodajmy, iż w praktyce reakcja ta prowadzona jest w obecności dodatkowych substancji utleniających (takich jak $K_3[Fe(CN)_6]$ lub związki organiczne zawierające grupę hydroksynadtlenkową o wzorze ogólnym $R-C-O-O-H$), które w następnym procesie redoks przyczyniają się do odtworzenia pierwotnego substratu w postaci OsO_4 [2, 4, 7]. Stąd też OsO_4 efektywnie pełni rolę katalizatora.

Według przedstawionego w literaturze [2-7] mechanizmu reakcji tlenku osmu(VIII) z alkenem, pierwszy jej etap to utworzenie produktu przejściowego, którym jest cykliczny diester – osmian(VI):



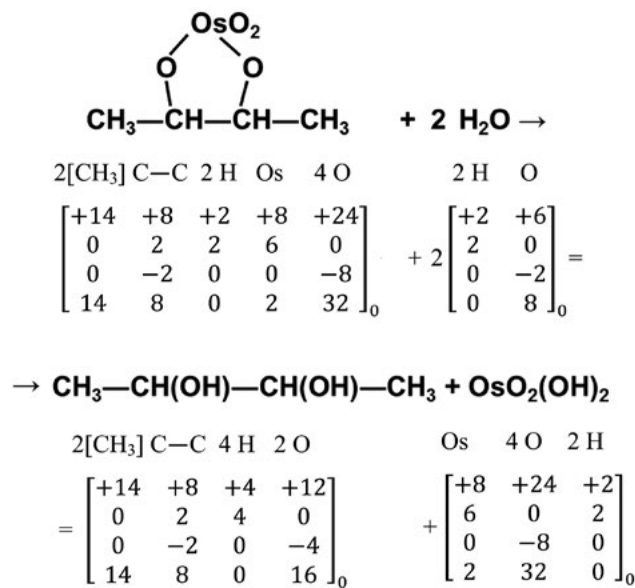
W reakcji tej następuje zerwanie wiązania π pomiędzy sąsiadującymi rdzeniami atomami węgla i utworzenie przez te rdzenie dwóch kowalencyjnych, spolaryzowanych wiązań z dwoma rdzeniami tlenu, spośród czterech połączonych z rdzeniem osmu w pierwotnej strukturze OsO_4 . Oddziaływanie osmu i węgla poprzez mostki tlenowe $C-O-Os$ zmienia charakter wiązań chemicznych, zarówno z punktu widzenia rdzeni węgla, jak i rdzenia osmu. Jeśli posłużymy się tradycyjnym opisem za pomocą dwuelektronowych wiązań zlokalizowanych, to początkowo wiązaniami podwójnymi były połączone: 2 rdzenie węgla w alkenie oraz 4 rdzenie tlenu z 1 rdzeniem osmu, co daje łącznie 20 elektronów zaangażowanych w wiązania (10 par wiążących). Z kolei na etapie produktu pośredniego zachowane zostały 2 wiązania podwójne tlen-osm i 1 wiązanie pojedyncze węgiel-węgiel, natomiast pojawiły się 4 wiązania pojedyncze w 2 układach wiązań $C-O-Os$, co daje 18 elektronów przypisanych do wiązań (9 par).

Ponieważ obie skrajne grupy $-CH_3$ w cząsteczce but-2-enu nie uległy przekształceniom, zaś wszystkie rdzenie tlenu zachowały oktety elektrony, to pozostałe 2 elektrony można potraktować jako nieuczestniczące w powyższych wiązaniach i przypisać je formalnie do rdzenia osmu. Obraz ten jest spójny z klasyfikacją morfologiczną prof. Górskiego [10-13] oraz z tradycyjnymi rozważaniami opartymi na pojęciu stopnia utlenienia, gdyż otoczenie elektronowe rdzenia osmu scharakteryzowane liczbą $E_v = 2$ przekłada się na stopień utlenienia tego pierwiastka równy VI.

W drobinie but-2-enu o budowie $CH_3-CH=CH-CH_3$ rdzenie węgla nr 2. i 3. mają w swoim otoczeniu elektronowym po 5 elektronów, z czego po 3 elektrony przypadające na rdzeń zaangażowane są w wiązania homoatomowe w układzie $-C=C-$, zaś po 2 elektrony pochodzą z przypisania par wiązań $C-H$ do bardziej elektroujemnych rdzeni węgla. Zatem dla 2 rdzeni węgla układu $-C=C-$ liczba $E_v = 10$, liczba $E_{z+} = 0$, zaś liczba $E_{z-} = -2$ (2 jednododatnie rdzenie wodoru w otoczeniu chemicznym rdzeni węgla).

Pojawienie się wiązań $C-O-Os$ powoduje zmniejszenie liczby elektronów walencyjnych przy każdym z rdzeni węgla układu $-C-C-$, stąd liczba $E_v = 8$, liczba $E_{z+} = 2$ (jest to efektywna liczba ładunków ujemnych fragmentu $(-O-O)_2OsO_2$, z którym związane są oba rdzenie węgla), zaś liczba $E_{z-} = -2$ (wartość ta odzwierciedla 2 jednododatnie rdzenie wodoru w otoczeniu chemicznym rdzeni węgla). Oznacza to, że oba atomy węgla już po utworzeniu produktu pośredniego zmieniły swój stopień utlenienia z -I na 0.

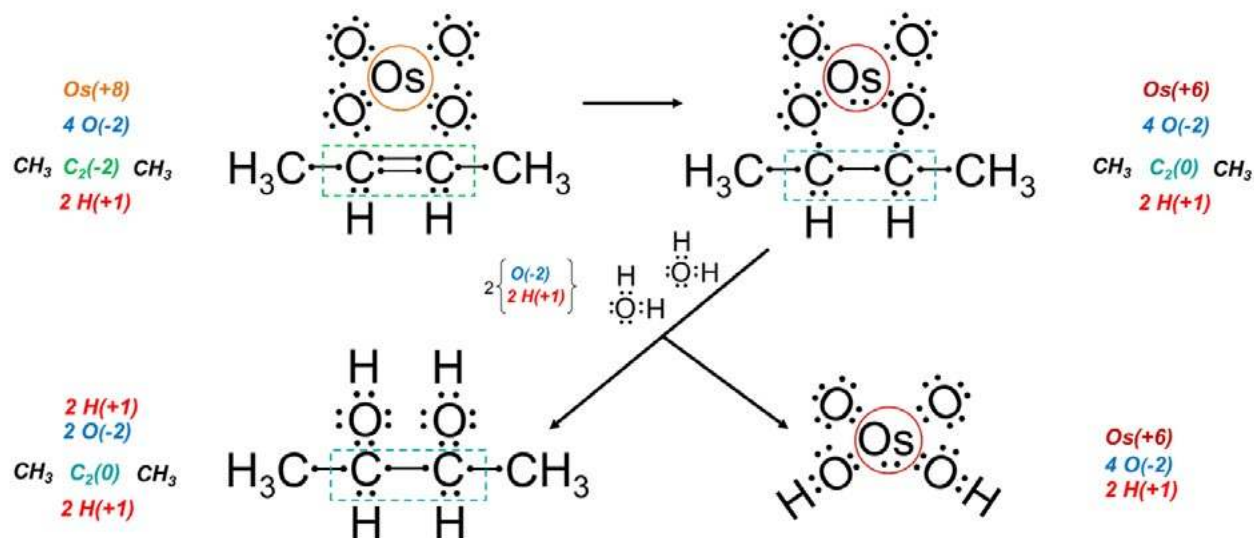
Produkt pośredni ulega dalszej reakcji do diolu:



Według danych literaturowych [2-7] oba rdzenie tlenu w utworzonym diolu pochodzą z drobin OsO_4 . Reakcja z cząsteczkami wody powoduje zatem zerwanie wiązań $O-Os$ w mostkach tlenowych $C-O-Os$ i utworzenie grup hydroksylowych przy dwóch sąsiednich rdzeniach węgla. Zauważmy, że etap obejmujący przemianę od produktu pośredniego do produktu końcowego formalnie nie jest procesem redoks.

Schemat przekształceń otoczenia rdzeni w reagujących drobinach przedstawia Rys. 2. Jako produkt końcowy redukcji tlenku osmu(VIII) przyjęto tu $OsO_2(OH)_2$. Obok poszczególnych wzorów elektronowych kolorami oznaczono zespoły rdzeni i elektronów pogrupowane w podzbiory o wypadkowym ładunku, podanym w nawiasie okrągłym.

Proces, w którym buten-2,3 przekształca się w dihydroksy-2,3-diol jest reakcją redoks. W klasycznym ujęciu



Rys. 2. Mechanizm dihydroksylacji but-2-enu przy udziale tlenku osmu(VIII) na podstawie [2-7], ukazany z punktu widzenia zmian otoczenia chemicznego rdzeni atomowych lub ich grup, które ulegają przekształceniom podczas reakcji (w nawiasach okrągłych podano wartości wypadkowego ładunku układów rdzenie-elektrony wg konwencji zgodnej z regułami klasyfikacji morfologicznej prof. Górskiego [10-13] i pojęciem stopnia utlenienia).

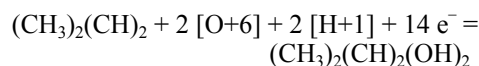
podkreśla się zmianę stopni utlenienia osmu oraz atomów węgla połączonych wiązaniem podwójnym. Sąsiadujące ze sobą rdzenie węgla tracą ze swojego otoczenia elektronowego łącznie 2 elektrony na rzecz otoczenia elektronowego rdzenia osmu. Wypadkowy efekt jest więc taki, jakby to rdzeń osmu [Os+8] o dużym ładunku dodatnim „wyciągał” 2 elektrony od jednej z par wiążących, składających na wiązanie podwójne C=C w alkenie.

Z kolei zarówno w substratach, jak i w produkcie pośrednim oraz końcowym rdzenie tlenu zachowują swoje otoczenie elektronowe w postaci 8 elektronów walencyjnych przypadających na 1 rdzeń [O+6]. Ten zbiór cząstek odpowiada niezmiennie ligandom tlenkowym O(-2), przenoszonym z otoczenia ligandowego rdzenia osmu do otoczenia ligandowego 2 sąsiednich rdzeni węgla. Tak więc nie jest to typowa reakcja przeniesienia atomu tlenu jako zespołu cząstek złożonego z 1 rdzenia [O+6] i 6 elektronów.

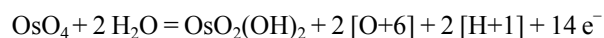


Iryd i osm (u dołu) w ampulkach. Autor: Sztzyopa. Lic. Wikimedia Commons.

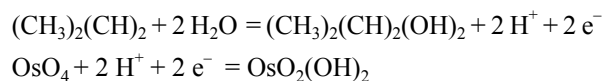
Porównując ze sobą wzory cząsteczek alkenu i diolu widzimy zarazem, że produkt $(\text{CH}_3)_2(\text{CH})_2(\text{OH})_2$ jest bogatszy od substratu $(\text{CH}_3)_2(\text{CH})_2$ nie tylko o 2 rdzenie tlenu [O+6], ale również o 2 rdzenie wodoru [H+1] oraz łącznie o 14 elektronów:



Ta różnica materiałowa odpowiada formalnie 2 atomom tlenu i 2 atomom wodoru lub ich kombinacjom, np. 1 cząsteczce O_2 i 1 cząsteczce H_2 , 1 atomowi tlenu i 1 cząsteczce wody, 2 rodnikom OH lub 1 cząsteczce H_2O_2 . Identyczny bilans rdzeni i elektronów ma miejsce pomiędzy ulegającymi przekształceniom drobinami zawierającymi osm:

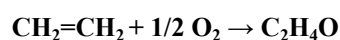


Nietrudno zauważyć, iż dwa powyższe zapisy stanowią odpowiednik równań cząstkowych. W opisaną niedawno metodzie materiałowej bilansowania reakcji redoks z wykorzystaniem wzorów sumarycznych [14] zbiór cząstek $\{2[\text{O}+6] + 2[\text{H}+1] + 14e^-\}$ formalnie byłby ujęty jako suma atomów: 2 H + 2 O. Z kolei w tradycyjnej metodzie bilansowania za pomocą równań połówkowych odpowiednie zapisy miałyby postać następującą:



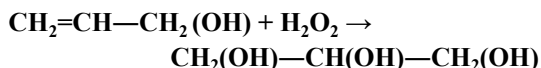
Każda z tych par równań składa się na zbilansowane równanie reakcji sumarycznej.

Warto w tym miejscu przypomnieć, że jedna z metod otrzymywania glikolu etylenowego [9] polega na katalitycznym utlenieniu etenu tlenem, a następnie hydrolizie powstałego tlenku etylenu (będącego cyklicznym eterem – epoksydem):



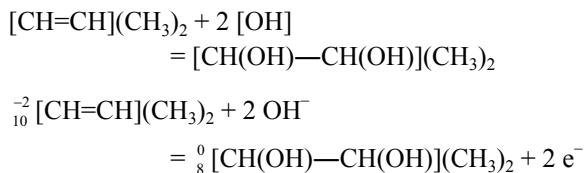
W pierwszym etapie następuje zatem przeniesienie 1 atomu tlenu (czyli rdzenia [O+6] wraz z 6 elektronami) do cząsteczki substratu organicznego, a w drugim – dalsze przyłączenie zbioru cząstek obejmującego 1 rdzeń [O+6], 2 rdzenie [H+1] i 8 elektronów, odpowiadających 1 cząsteczce wody.

Z kolei w katalitycznej reakcji prop-2-en-1-olu (alkoholu allilowego) z nadtlenkiem wodoru [9], prowadzącej do glicerolu, cząsteczka H_2O_2 jest ekwiwalentem 2 grup hydroksylowych, wprowadzanych w ten sposób do cząsteczki związku organicznego:

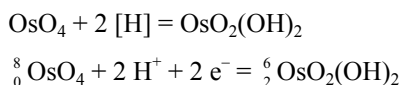


Obie powyższe przemiany redoks stanowią kolejne przykłady różnych eksperymentalnych sposobów realizacji takiego samego działania na zbiorach rdzeni i elektronów walencyjnych: wprowadzenia zbioru cząstek $\{2[O+6] + 2[H+1] + 14e^-\}$ do układu 2 rdzeni węgla związanych wiązaniem podwójnym.

Podsumowując: w reakcji dihydroksylacji but-2-enu mamy do czynienia z efektywnym przeniesieniem pary elektronów od wiązania podwójnego węgiel-węgiel do otoczenia elektronowego rdzenia osmu. Przy uwzględnieniu przegrupowań zespołów rdzeni wodoru i tlenu oraz ich elektronów, końcowy wynik tej reakcji jest równoważny procesowi przeniesienia do alkenu nie samych 2 atomów tlenu, lecz 2 grup [OH], czyli 2 atomów wodoru i 2 atomów tlenu. Przemiana ta wykazuje formalne podobieństwo do opisanego w literaturze [10-13, 15, 16] sprzężonego aktu utlenienia, obejmującego jednocześnie pojawienie się ligandów anionowych (OH^-) jako donorów pary elektronów (tj. zasady Lewisa). Zostaje tu bowiem zachowana suma liczb E_z i E_v dla środkowej pary rdzeni węgla (co ilustruje drugie z poniższych równań, zapisane w notacji opartej na oryginalnym ujęciu prof. Górskiego [10-13], gdzie indeks górny to liczba E_z , indeks dolny – liczba E_v):



Dla rdzenia osmu suma liczb E_z i E_v również pozostaje stała, czemu odpowiada formalnie proces sprzężony z udziałem reduktora i jednocześnie kwasu [10-13, 15, 16], czyli efektywne przeniesienie atomu wodoru:



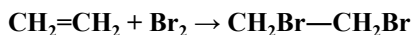
Addycja bromu do wiązania podwójnego w alkenie

Klasycznym testem na potwierdzenie obecności wiązania podwójnego lub potrójnego pomiędzy atomami węgla jest reakcja z bromem. O przebiegu reakcji przyłączenia



Próbka z ciekłym bromem, foto – Dreamstime

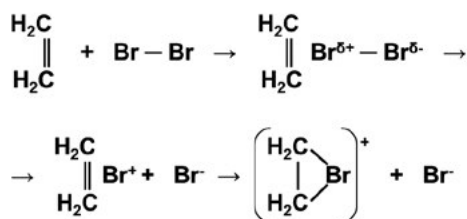
bromu, np. podczas przepuszczania gazowego etenu przez roztwór bromu, świadczy odbarwienie roztworu bez wydzielania się gazowego HBr. Proces bromowania etenu można zapisać w formie równania:



Według standardowej interpretacji jest to reakcja redoks z uwagi na przyłączenie się do atomów węgla atomów pierwiastka o wyższej elektroujemności [7]. Niektórzy z uczniów obserwujący eksperyment prawdopodobnie zastanowią się głębiej nad istotą tej reakcji. Warto więc przy omawianiu tego doświadczenia poruszyć kwestię zachodzących tu procesów utleniania i redukcji z punktu widzenia przekształceń struktury regentów. Jest to jednocześnie przykład kolejnej reakcji organicznej, której mechanizm został poznany [2-7], co pozwala oprzeć opis przemian w skali mikro na danych empirycznych.

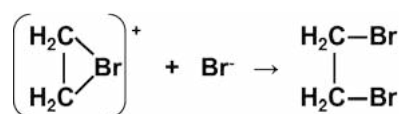
Przyjrzyjmy się budowie rdzeniowo-elektronowej drobin substratów. W cząsteczce etenu wyróżniamy 2 rdzenie atomowe węgla [C+4], 4 rdzenie wodoru [H+1] i łącznie 12 elektronów. Zbiór tych cząstek opisujemy jako układ 2 rdzeni węgla, połączonych wiązaniem podwójnym ze sobą (1 wiązanie typu σ i 1 typu π), zaś z 4 rdzeniami wodoru poprzez wiązania pojedyncze typu σ . Stąd liczba E_v dla pary rdzeni węgla wynosi 12, co odpowiada wartościom stopnia utlenienia -II każdego z tych rdzeni. Rdzenie wodoru, jako pierwiastka mniej elektroujemnego, przyjmuje się za pozbawione elektronów walencyjnych ($E_v = 0$). Dwuatomowa cząsteczka bromu jest układem 2 rdzeni [Br+7] i łącznie 14 elektronów, z czego 2 elektrony składają się na parę wiążącą typu σ wiązania homoatomowego Br—Br.

Badania wykazały [2-7], że reakcja przyłączenia bromu do rdzeni węgla połączonych wiązaniem podwójnym biegnie poprzez etap cyklicznego kationu bromoniowego, $[C_2H_4Br]^+$. Jon ten ma budowę mostkową z wiązaniami C—Br—C. Powstanie tego produktu pośredniego jest skutkiem polaryzacji kowalencyjnego wiązania Br—Br przez elektrony π wiązania podwójnego C=C z wytworzeniem donorowo-akceptorowego kompleksu π . Sekwencję tę, poprzedzającą powstanie karbokationu, ilustruje poniższy schemat:

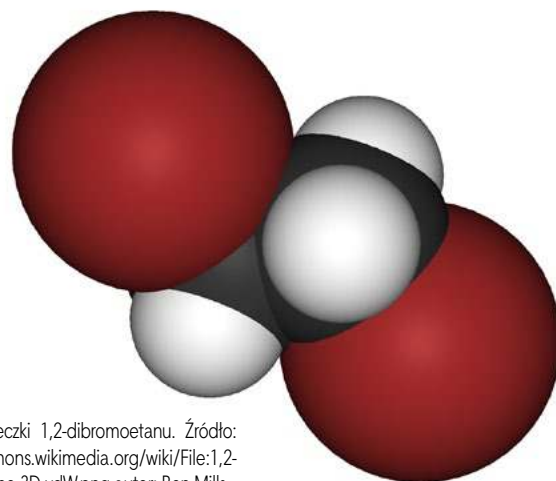


W efekcie tego oddziaływania, cząstką przyłączającą się na tym etapie do alkenu jest kation Br^+ , który nadaje utworzonej drobinie wypadkowy ładunek dodatni. Z uwagi na większą elektroujemność bromu niż węgla, elektrony utworzonych wiązań C—Br możemy przypisać do otoczenia rdzenia bromu, co odpowiada uzyskaniu przez brom stopnia utlenienia -I. Jednocześnie układ sąsiadujących rdzeni węgla traci ze swojego otoczenia 1 wiążącą parę elektronową, stąd liczba E_v dla tych rdzeni wynosi 10. Zatem każdy z rdzeni węgla zwiększa stopień utlenienia do wartości -I.

Drugi fragment pochodzący z cząsteczki Br_2 łączy się w następnym etapie, jako anion bromkowy Br^- , z kationem organicznym $[\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]^+$, dając końcowy produkt reakcji: 1,2-dibromoetan:



Cząsteczka produktu zawiera po 1 rdzeniu bromu związanym z każdym rdzeniem węgla oraz łącznie 26 elektronów. Drugi z przyłączonych rdzeni bromu także ma w swoim otoczeniu 8 elektronów walencyjnych, a zatem oba rdzenie bromu charakteryzuje stopień utlenienia -I.

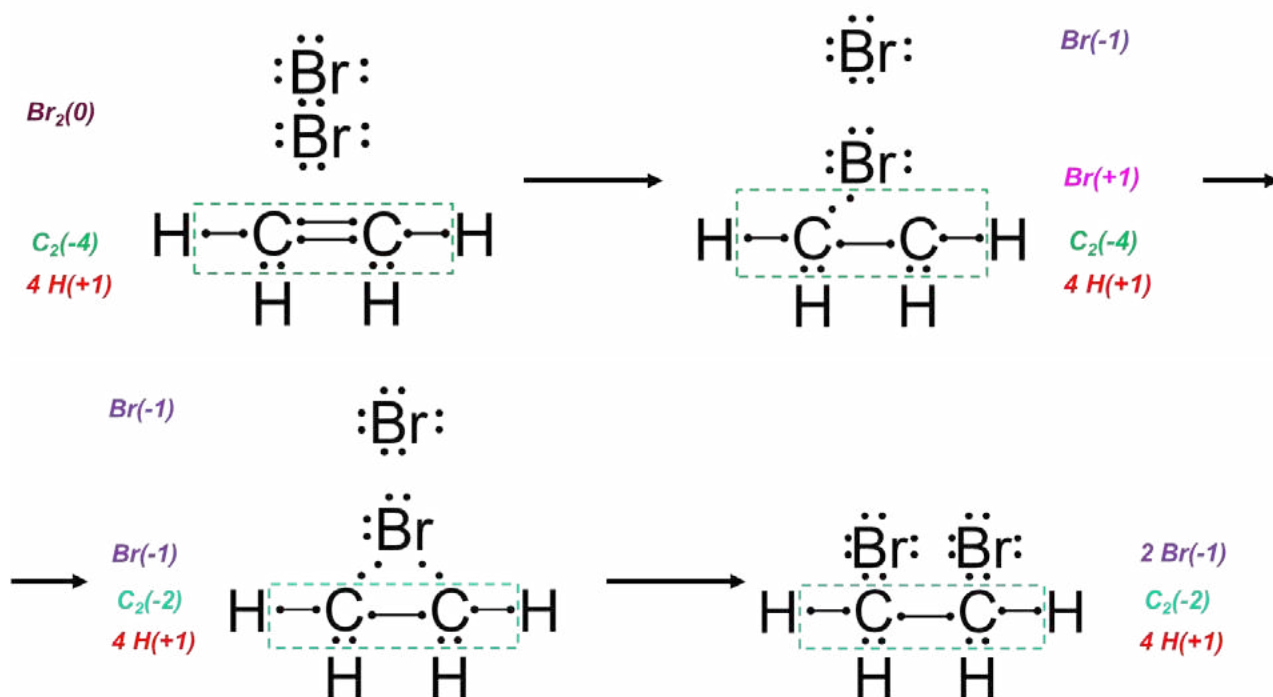


Model cząsteczki 1,2-dibromoetanu. Źródło: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:1,2-dibromoethane-3D-vdW.png> autor: Ben Mills

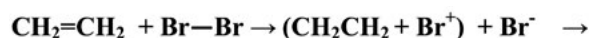
Oznacza to, że liczba elektronów walencyjnych obu rdzeni bromu wzrosła od wartości 14 w Br_2 do 16 w 1,2-dibromoetanu, kosztem 1 pary elektronowej π wiązania $\text{C}=\text{C}$ (zmniejszenie liczby E_v od wartości 12 do 10). W przeliczeniu na pojedynczy rdzeń bromu liczba elektronów walencyjnych wzrosła od wartości 7 do 8, zaś w przeliczeniu na pojedynczy rdzeń węgla zmalała od wartości 6 do 5.

Schemat przekształceń otoczenia chemicznego rdzeni w reagujących drobinach oraz zmian wypadkowego ładunku grup rdzeni (podanych w nawiasach okrągłych) przedstawia Rys. 3.

Przebieg addycji bromu do etenu zapisano poniżej w notacji macierzowej. Kolumna oznaczona symbolem $[\text{C}_2]$ odnosi się do pary połączonych rdzeni węgla, zaś pionowa linia we wspólnej macierzy dla reagujących drobin ujętych w nawiasie okrągłym symbolizuje układ tuż przed wytworzeniem wiązań brom-węgiel, gdy rdzenie w drobinie alkenu „widzą” układ cząstek $\{[\text{Br}+7], (6e^-)\}$ jako indywidualium Br^+ (zanim rdzeń bromu nabierze cech ligandu Br^-):



Rys. 3. Schemat przekształceń otoczenia chemicznego rdzeni atomowych w reagujących drobinach podczas bromowania etenu (w nawiasach okrągłych podano wartości wypadkowego ładunku układów rdzenie-elektrony wg konwencji zgodnej z regułami klasyfikacji morfologicznej prof. Górskiego [10-13] i pojęciem stopnia utlenienia).



$$\begin{array}{c} [\text{C}_2] \quad 4 \text{H} \\ \left[\begin{array}{cc|c} +8 & +4 & \\ 0 & 4 & \\ -4 & 0 & \\ 12 & 0 & \end{array} \right]_0 + \left[\begin{array}{c|c} +14 & \\ 0 & \\ 0 & \\ 14 & \end{array} \right]_0 = \left[\begin{array}{cc|c} +8 & +4 & +7 \\ 0 & 4 & 0 \\ -5 & -1 & 0 \\ 12 & 0 & 6 \end{array} \right]_{+1} + \left[\begin{array}{c} +7 \\ 0 \\ 0 \\ 8 \end{array} \right]_{-1} = \end{array}$$



$$\begin{array}{c} [\text{C}_2] \quad 4 \text{H} \quad \text{Br} \\ \left[\begin{array}{ccc|c} +8 & +4 & +7 & \\ 1 & 3 & 0 & \\ -4 & 0 & -2 & \\ 10 & 0 & 8 & \end{array} \right]_{+1} + \left[\begin{array}{c} +7 \\ 0 \\ 0 \\ 8 \end{array} \right]_{-1} = \left[\begin{array}{ccc|c} +8 & +4 & +14 & \\ 2 & 4 & 0 & \\ -4 & 0 & -2 & \\ 10 & 0 & 16 & \end{array} \right]_0 \end{array}$$

Przy interpretacji tej reakcji redoks podkreślenia wymaga rozpad homoatomowego wiązania typu σ między rdzeniami bromu w cząsteczce czystego pierwiastka i przeniesienia obu rdzeni bromu w inne otoczenie elektronowe w produkcie organicznym, gdzie z punktu widzenia rdzeni węgla stają się one ligandami typu anionowego $\text{Br}(-1)$. Drugi ważny fakt dotyczy zaniku, obecnego w substracie organicznym, wiązania typu π między rdzeniami węgla i efektywnego wykorzystania przypisywanej do tych rdzeni pary elektronowej na potrzeby połączenia węgla z pierwiastkiem bardziej od niego elektroujemnym, tj. bromem. Ostatecznie, w wyniku reakcji halogenowania alkenu, podobnie jak w przypadku chlorowania i bromowania benzenu, zmienia się otoczenie elektronowe przynajmniej niektórych rdzeni, co stanowi kryterium zaliczenia tego procesu do reakcji redoks.

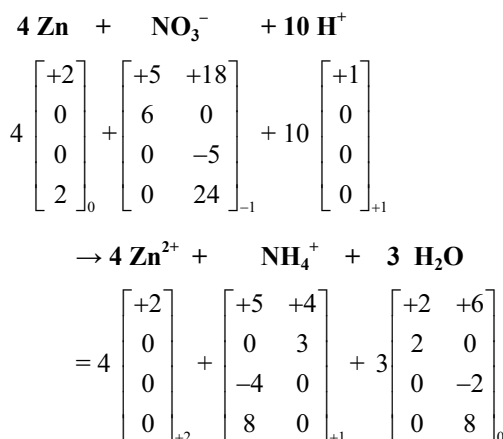
Zauważmy, iż gdybyśmy nie znali mechanizmu reakcji bromowania etenu i arbitralnie założyli homolityczny rozpad wiązania brom-brom w cząsteczce Br_2 (tj. tak, jakby powstawały rodniki $\cdot\text{Br}$) oraz homolityczny podział pary wiążącej π a następnie formalny udział każdego z tych elektronów w utworzeniu wiązań $\text{C}-\text{Br}$, to nadal byłby aktualny kluczowy wniosek o zmianie otoczenia elektronowego rdzeni bromu i węgla, zaangażowanych w połączenia, ulegające przekształceniu na skutek reakcji.

Podsumowanie i uwagi końcowe

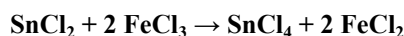
W szkolnych programach nie brakuje reakcji, które wystarczy osadzić w odpowiednim kontekście, aby przy okazji omawiania procesów redoks mogły posłużyć jako łącznik między działami chemii: nieorganiczną oraz organiczną. Zatem przejście od przykładów zaczerpniętych z chemii nieorganicznej do procesów redoks z udziałem substancji należących tradycyjnie do domeny chemii organicznej nie musi wcale wywoływać u uczniów dezorientacji.

Część reakcji redoks obejmuje wyłącznie przekształcenia grupy funkcyjnej związku organicznego, co można zilustrować analogicznymi równaniami znanych już uczniom procesów, aby mogli oni uchwycić pewien ogólniejszy schemat przemian danego typu. Tak więc reduk-

cja nitrobenzenu do aniliny przy udziale jonów cyny(II) w środowisku kwasowym [1] przypomina redukcję jonu azotanowego(V) do amoniaku przez cynk:



W obu przypadkach istotą procesu redoks z perspektywy rdzenia azotu jest radykalna zmiana jego otoczenia elektronowego i ligandowego, jakkolwiek są oczywiście pewne różnice, które uczeń powinien dostrzegać. Z kolei z punktu widzenia przekształcenia otoczenia elektronowego rdzeni cyny jest to proces analogiczny do klasycznej reakcji redoks:



W reakcjach redoks związków organicznych występuje często sytuacja rozpadu wiązania typu π węgiel-węgiel jako elementu wiązania wielokrotnego $\text{C}=\text{C}$ lub $\text{C}\equiv\text{C}$. Wydaje się to pewną nowością w porównaniu ze znanymi uczniom klasycznymi reakcjami związków nieorganicznych. Nie jest to jednak odrębna cecha procesów redoks w chemii organicznej, ale wynik dużej liczebności związków węgla zawierających wiązania wielokrotne w porównaniu z podobnymi połączeniami innych pierwiastków. Dysproporcja ta odnosi się zwłaszcza do typowych przykładów omawianych w dydaktyce szkolnej, gdzie rzadko w ogóle wspomina się o związkach innych pierwiastków chemicznych, zawierających wielokrotne wiązania homoatomowe, np. $\text{N}=\text{N}$, $\text{Si}=\text{Si}$ lub $\text{S}=\text{S}$.

Zauważmy, że w reakcjach z udziałem wiązania podwójnego węgiel-węgiel, alken może pełnić rolę zasady jako źródła elektronów (np. w reakcji addycji elektrofilowej) dla przyłączającego się reagenta kwasowego (w sensie teorii Lewisa, czyli drobin z niedoborem elektronów). Podkreślana w literaturze [3] większa ruchliwość pary elektronów π , słabiej związanych z układem rdzeni węgla niż para wiążąca typu σ , upodabnia je do elektronów wolnej pary, której obecność jest cechą zasad Lewisa. Argumentów na rzecz takiego wniosku dostarcza także znajomość mechanizmów reakcji, np. wstępny etap polaryzacji typowo kowalencyjnej, homoatomowej cząsteczki Cl_2 lub Br_2 (zachodzący właśnie dzięki elektronom typu π alkenu), umożliwiający jej addycję do wiązania podwójnego $\text{C}=\text{C}$, jak również możliwość dimeryzacji alkenów na etapie wytworzenia się karbokationów w środowisku reakcji katalizowanej przez kwasy [3].

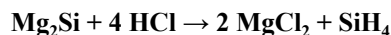
Co więcej, zwróćmy uwagę, iż w ogólności rozpad jednego z wiązań typu π , niezależnie od rodzaju oddziałujących w ten sposób rdzeni, nie powoduje jeszcze rozpadu drobin jako całości, gdyż zachowane zostaje połączenie chemiczne tych rdzeni wiązaniem typu σ . Układ rdzeni w postaci szkieletu węglowego jest przykładem typowym, choć nie jedynym możliwym. Należy więc podkreślić, że sam efekt końcowy reakcji w postaci pęknięcia jednego z wiązań węgiel-węgiel, o którym wnioskujemy na podstawie porównania struktur substratów i produktów, nie jest kryterium wystarczającym do stwierdzenia, iż zaszła reakcja redoks. Ważne są bowiem następstwa tego przekształcenia dla struktur reagentów jako układów rdzeni atomowych i elektronów walencyjnych, zarówno w obrębie drobin związku organicznego, jak i pozostałych drobin, biorących udział w reakcji.

Z formalnego punktu widzenia, rozpad 1 wiązania typu π w układzie rdzeni $C=C$ „uwalnia” 1 parę elektronową. Kluczowe jest wykorzystanie tych elektronów na potrzeby innych wiązań, tworzonych w wyniku reakcji, a w szczególności to, czy w efekcie zmienia się liczba elektronów walencyjnych w otoczeniu rdzeni węgla. Zmiana ta może być wyrażona różnicami wartości liczb E_v w opisie opartym na klasyfikacji morfologicznej prof. Górskiego [10-13] lub wartości stopnia utlenienia, stosowanego w tradycyjnym podejściu. W tej sytuacji istotna jest elektroujemność rdzeni atomowych pierwiastków wiążących się z tymi rdzeniami węgla. Stąd też pojawienie się w miejsce wiązania typu π węgiel-węgiel nowego wiązania węgiel-brom powoduje formalną utratę 2 elektronów przez rdzeń węgla, natomiast utworzenie wiązania węgiel-wodór oznacza pozostanie pary elektronów przy rdzeniu węgla.

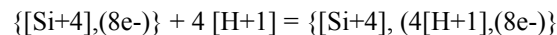
Oba przypadki reprezentują sytuacje znane już z wielu innych reakcji redoks, jak też i nie-redoks. I tak, rozpad wiązania π jako komponentu wiązania podwójnego wraz z następczym związaniem rdzenia atomowego pierwiastka o elektroujemności mniejszej od węgla przypomina przyłączenie akceptora pary elektronowej do posiadającego wolną parę elektronową centrum koordynacji, zachodzące bez zmiany kierunku polaryzacji centrum-ligand. Nie jest to proces redoks, lecz kwasowo-zasadowy. Klasycznym przykładem tego typu przemiany jest utworzenie kationu amonowego NH_4^+ lub hydroniowego H_3O^+ wskutek wykorzystania jednej z wolnych par elektronowych z otoczenia rdzenia azotu lub tlenu na potrzeby wiązania z protonem, czyli rdzeniem atomowym wodoru. Podobnie, utworzenie anionów SO_3^{2-} lub SO_4^{2-} przez przyłączenie ligandu tlenkowego (czyli rdzenia tlenu otoczonego 8 elektronami), pochodzącego od innego reagenta, do rdzenia siarki w SO_2 lub SO_3 można rozpatrywać z punktu widzenia drobin tlenków siarki jako akceptorów pary elektronowej [10-13, 15-17]. Ich połączenie z ligandem tlenkowym $O(-2)$ jako donorem par elektronowych prowadzi do wypełnienia luki koordynacyjnej przy rdzeniu siarki. Jedną z par elektronowych ligandu $O(-2)$ zostaje wykorzystana do utworzenia wiązania z rdzeniem siarki, przy czym – ponownie z uwagi na różnicę elektroujemności – para ta pozostaje przypisana do otoczenia elektronowego rdzenia tlenu, toteż liczba E_v siarki nie zmienia się [17].

Z kolei zastąpienie pary wiążącej typu π parą typu σ nowego wiązania z rdzeniem o większej elektroujemności niż węgiel (np. O, Cl, Br, N) łączy się z formalnym przejściem tych 2 elektronów przez przyłączony rdzeń. Przypomina to reakcję, w której centrum koordynacji, dysponujące wolną parą elektronów, wiąże rdzeń pierwiastka bardziej elektroujemnego, posiadający wolne stany walencyjne, co wywołuje polaryzację w kierunku formalnie utworzonego ligandu anionowego. Przykładem jest omawiane we wcześniejszych artykułach [17-19] przeniesienie atomu tlenu (czyli rdzenia $[O+6]$ wraz z 6 elektronami) od reagenta pełniącego rolę utleniacza na rdzeń siarki w drobinach SO_2 lub SO_3^{2-} , prowadzące do powstania drobin SO_3 lub SO_4^{2-} [10-13, 15-17]. W obu tych połączeniach wszystkie elektrony walencyjne zostają przypisane do otoczenia rdzeni tlenu jako ligandów $O(-2)$, toteż liczba E_v siarki zmniejsza się do zera.

Jako inny ciekawy przykład reakcji redoks z odwróceniem kierunku polaryzacji [15] można wymienić otrzymanie monosilanu (najprostszego krzemowodoru) podczas działania kwasem solnym na krzemek magnezu:



Biorąc pod uwagę przekształcenie otoczenia elektronowego i ligandowego rdzeni krzemu oraz wodoru istotę tej przemiany można wyrazić schematycznym zapisem:



czyli: $Si(-4) + 4 H^+ = Si(-4)[H(+1)]_4 = Si(+4)[H(-1)]_4$

Elektrony walencyjne w krzemku magnezu, pierwotnie przypisywane do rdzenia krzemu, w krzemowodorze zostają przesunięte do otoczenia rdzeni wodoru. Podobnie w reakcji bromowania etenu para elektronowa, która w układzie rdzeni substratu $[C_2]^{-4}[H^+]_4$ jest przypisana do wiązania π węgiel-węgiel wypływa poza zbiór wyjściowy szkieletu węglowego do 2 ligandów bromkowych, obecnych w cząsteczce produktu reakcji: $[C_2]^{-2}[H^+]_4[Br^-]_2$. Interesujące jest też formalne podobieństwo zaangażowania elektronów pary wiążącej π wiązania podwójnego $C=C$, gdy powstaje kation bromoniowy $[C_2H_4Br]^+$ oraz wykorzystania 2 elektronów π z sekstetu aromatycznego benzenu na potrzeby utworzenia wiązania $C-Cl$ w karbokationie $[C_6H_6Cl]^+$ podczas katalitycznego chlorowania benzenu [1, 3-5]. Owe 2 elektrony π , które traktujemy jako elementy zbioru 6 zdelokalizowanych elektronów, stają się w opisie drobin za pomocą struktur rezonansowych odpowiednikiem pary elektronowej wiązania zlokalizowanego.

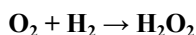
Warto dodać, że w reakcji, w której addycji do alkeny ulega heteroatomowa cząsteczka chlorku jodu (ICl), ostatecznym efektem przemiany również jest „wyciągnięcie” 2 elektronów z układu sąsiadujących rdzeni węgla, co prowadzi do układu: $[C_2]^{-2}[H^+]_4[I^+][Cl^-]$. Wynik końcowy, w postaci obu rdzeni fluorowca na stopniu utlenienia $-I$, jest więc podobny do efektu addycji homoatomowych cząsteczek Cl_2 i Br_2 . Elektroujemność jodu jest wprawdzie mniejsza niż chloru (stąd właśnie jod jako indywiduum I^+ jest tu czynnikiem elektrofilowym [20]), ale większa niż węgla, toteż polaryzacja od rdzenia jodu do rdzenia chloru w wiązaniu



Próbki chloru. Wg źródła: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a4/Chlor_amp.jpg autor: Tomihahndorf; <https://pl.wikipedia.org/wiki/Chlor#/media/Plik:Chlorine-sample-clip.jpg>, autor: Benjah-bmm27

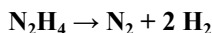
I—Cl zmienia się w polaryzację w kierunku rdzenia jodu w wiązaniu C—I, tj. analogiczną do polaryzacji wiązania C—Cl w kierunku bardziej elektroujemnego chloru.

Dla porównania wspomnijmy jeszcze o uwodornieniu etenu, czyli addycji cząsteczki H₂ do wiązania podwójnego węgiel-węgiel. W reakcji tej układ rdzeni: [C₂]⁻⁴[H⁺]₄, obejmujący 12 elektronów, opisanych jako 5 par wiążących typu σ i 1 typu π, przekształca się w układ: [C₂]⁻⁶[H⁺]₆, obejmujący 14 elektronów, opisanych jako 7 par wiążących typu σ. Wszystkie pary, które były wiążącymi w drobinie etenu, w utworzonym etanie nadal pozostają przypisane do rdzenia węgla z uwagi na większą elektroujemność węgla niż wodoru. Dodatkowo, para elektronów, składająca się w drobinie H₂ na wiązanie typu σ pomiędzy 2 rdzeniami [H+]₁, również wzbogaca układ rdzeni węgla w etanie [21]. Formalnym odpowiednikiem takiej reakcji w chemii nieorganicznej byłaby synteza nadtlenu wodoru z pierwiastków:



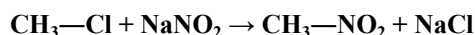
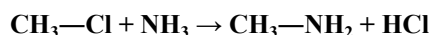
gdzie zarówno w strukturze substratu, jak i produktu występuje homoatomowe połączenie chemiczne tlen-tlen. W porównaniu z 12 elektronami w cząsteczce O₂, liczba elektronów w układzie rdzeni [O₂]⁻² zwiększa się do 14 w cząsteczce H₂O₂ wraz z pojawieniem się 2 rdzeni wodoru.

Na potrzeby dydaktyczne warto również przyrzeć się procesom odwrotnym do niektórych reakcji, dzięki czemu czasem lepiej widoczne stają się ich podobieństwo do innych procesów [21]. Np. rozkład hydrazyny do azotu i wodoru jest jej formalnym odwodornieniem, a jednocześnie reakcją odwrotną do uwodornienia:

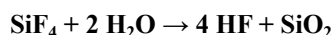
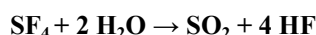


Ponownie mamy tu do czynienia z zachowaniem połączenia homoatomowego, tym razem w układzie 2 rdzeni azotu, zmianie zaś ulega ich otoczenie elektronowe i ligandowe. Zauważmy, że w chemii organicznej znana jest przecież reakcja określana jako redukcja Wolffa-Kiznera, w której przekształceniu hydrazyny w azot cząsteczkowy w środowisku zasadowym towarzyszy jednoczesna redukcja aldehydów lub ketonów do alkanów, przy czym zostaje w niej również zachowany szkielet węglowy cząsteczki związku organicznego [21].

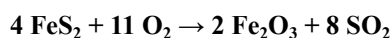
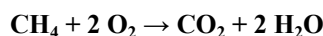
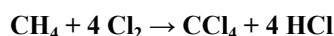
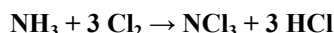
Zastąpienie jednego heteroatomowego wiązania typu σ innym takim wiązaniem w cząsteczkach związków organicznych również może powodować utlenianie/redukcję albo też nie być procesem redoks, w zależności od tego, z jakimi pierwiastkami zmieniły się oddziaływania rdzeni węgla. Np. wzajemne wymiany związanego z węglem fluorowca oraz grup —OH, —NO₂ lub —NH₂ nie powodują zmiany kierunku polaryzacji wiązań tych heteroatomów z atomem węgla z uwagi na ich wspólne uszeregowanie wśród pierwiastków o większej elektroujemności od węgla:



Nie są to reakcje redoks [22], podobnie jak reakcje wymiany podwójnej znane już chemii nieorganicznej, np.:



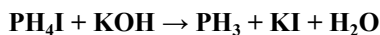
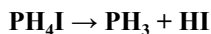
Natomiast podstawienie wodoru atomem o większej elektroujemności (lub vice versa) nosi cechy procesu redoks, tak jak w przykładzie z chlorowaniem benzenu, gdzie z punktu widzenia rdzenia węgla zachodzi odwrócenie kierunku polaryzacji po zastąpieniu wiązania C—H wiązaniem C—Cl. Podobne reakcje tego typu to m.in. [23]:



Osobnego komentarza wymaga reakcja, w której dochodzi do utworzenia lub zerwania zarówno wiązania C—H, jak i C—O (lub C—Cl, C—Br, np. addycja/eliminacja wody lub halogenowodoru do/z alkeny). W efekcie oznacza to brak cech procesu redoks z punktu widzenia średniego stopnia utlenienia rdzeni węgla, do których przyłączyły się rdzenie wodoru i tlenu. Przykładowo, w wyniku przyłączenia HBr do etenu liczba 12 elektronów walencyjnych w układzie rdzeni [C₂]⁻⁴[H⁺]₄ nie ulega zmianie, gdyż produkt tej reakcji można opisać jako układ [C₂]⁻⁴[H⁺]₅[Br⁻]₂. Ten typ reakcji w kontekście związków nieorganicznych nie jest powszechnie omawiany w szkole, jakkolwiek można wskazać zbliżone charakterem przemiany, w których wolna para elektronowa rdzenia centralnego jest wykorzystana do utworzenia wiązania z rdzeniem mniej od niego elektroujemnym. Pozostaje ona tym samym w otoczeniu centrum koordynacji, a równocześnie przyłączeniu ulega ligand anionowy, dysponujący wolną parą elektronową. Jako przykład może służyć reakcja chloru fosforu(III) z wodą, prowadząca do powstania kwasu ortofosforowego(III), którego dominującą formą jest struktura, gdzie rdzeń fosforu jest bezpośrednio połączony chemicznie z 1 rdzeniem wodoru oraz 3 rdzeniami tlenu (w postaci 2 ligandów OH(-1) i 1 ligandu O(-2) [19]):



Może też mieć miejsce odwrotny proces, gdzie eliminacji ligandu anionowego towarzyszy pojawienie się wolnej pary elektronowej przy rdzeniu centralnym, po jednoczesnym zerwaniu wiązania z mniej elektroujemnym rdzeniem [23], np.:



Wymienione powyżej reakcje, takie jak addycja/eliminacja wody lub halogenowodoru do/z alkeny, w części prac bywają także zaliczane do procesów redoks [24]. Podstawą takiej interpretacji są zmiany stopni utlenienia poszczególnych rdzeni węgla, połączonych początkowo wiązaniem podwójnym. W tym ujęciu przyłączenie HBr do etenu powoduje obniżenie o jednostkę stopnia utlenienia rdzenia węgla związanego z nowym rdzeniem wodoru oraz podwyższenie o jednostkę stopnia utlenienia rdzenia węgla związanego z rdzeniem bromu. Odwoływanie się do wartości stopni utlenienia pojedynczych atomów węgla nadal jest zgodne z konwencją opartą na pojęciu stopnia utlenienia, toteż pozostając w ramach tej konwencji ten typ reakcji należałoby określić mianem dysproporcjonowania wewnątrzcząsteczkowego. Jednak, choć spełnione jest tu kryterium formalne zmian stopni utlenienia, to istnieje pewna jakościowa różnica między dysproporcjonowaniem wewnątrzcząsteczkowym a typowymi reakcjami dysproporcjonowania, w których powstają co najmniej dwa oddzielne produkty zawierające atomy pierwiastka na stopniach utlenienia odmiennych niż w substracie. W takich przypadkach dochodzi do podziału szkieletu węglowego wyjściowej cząsteczki organicznej, np. w reakcji dekarboksylacji octanu sodu podczas jego prażenia z wodorkiem sodu:



lub też substratami są również co najmniej 2 cząsteczki związku organicznego (np. reakcja Cannizzaro z udziałem benzaldehydu, dysproporcjonowanie metanal, dysproporcjonowanie alkoholu benzyloвого [24]).

Sytuacje takie nie mają miejsca w reakcji addycji HBr. Wprawdzie w etenie stopień utlenienia obu rdzeni węgla, wynoszący –II, jest pośredni względem ich stopni utlenienia w bromoetanie (tj. –I oraz –III), to formalna separacja ładunków ogranicza się tu do tego samego, nieprzerwanego fragmentu szkieletu węglowego. Na układ dwóch, wciąż połączonych ze sobą, sąsiednich rdzeni węgla i ich elektronów walencyjnych składa się ten sam zbiór cząstek: $\{2[\text{C}+4], (12\text{e}^-)\}$, inaczej natomiast wygląda pogrupowanie tych cząstek w podzbiory wewnątrz tego zbioru, czyli przypisanie określonych liczb elektronów do każdego z rdzeni. Taki podział zbioru cząstek nie jest więc naturalnym wynikiem podziału chemicznego. Zauważmy przy tej okazji, iż jedną z realnych, chemicznych przesłanek (choć nie zawsze wystarczającą), wskazujących że prawdopodobnie mamy do czynienia z procesem redoks, jest wspomniany wcześniej całkowity rozpad lub utworzenie wiązań

homoatomowych w jednej z drobin reagentów, jak również powstawanie lub zanik substancji w postaci elementarnej.

Przypadek wewnątrzcząsteczkowego procesu utleniania-redukcji stanowi granicę, jeśli chodzi o fizykochemicznie sensowny wyróżnik reakcji redoks spośród innych przemian. Postępując konsekwentnie, doszlibyśmy do kontrowersyjnego wniosku, że reakcje izomeryzacji oraz przemiany tautomeryczne również mogłyby być określane mianem procesów redoks. Stąd kryterium klasyfikacyjne reakcji redoks oparte wyłącznie na zmianach stopnia utlenienia pojedynczych atomów węgla w sytuacji, gdy ograniczają się one tylko do tego samego układu rdzeni atomowych, który pozostaje niepodzielny w reakcji chemicznej, mimo iż poprawne od strony czysto formalnej, bez wskazania ewentualnych przekształceń struktury danego fragmentu drobin jest wciąż dyskusyjne.

Dr Mariusz Łukaszewski
Mgr Leonard Nowakowski

Literatura

- [1] Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski, *Reakcje redoks – inne spojrzenie. Cz. 3 – reakcje redoks w chemii organicznej (artykuł dyskusyjny)*, Chemia w Szkole, 2025, nr 1, 32–39.
- [2] Francis A. Carey, *Organic chemistry, fourth edition*, McGraw-Hill Higher Education, 2000.
- [3] Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd, *Chemia organiczna. Tom 1*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997.
- [4] Daniela Buza, Wojciech Sas, Przemysław Szczeciński, *Chemia organiczna. Kurs podstawowy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2006.
- [5] Graham L. Patrick, *Krótkie wykłady. Chemia organiczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
- [6] Ewa Drozd-Szczygiel, Henryk Mastalarz, Marcin Mączyński, Beata Tylińska, Aleksandra Sochacka-Ćwikła, *Preparatyka organiczna. Skrypt dla studentów Farmacji Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu v.4.0*, Wrocław, 2019. Dostępne online: <https://www.umed.wroc.pl/sites/default/files/tomasz.machynia/files/PREPARATYKA%20ORGANICZNA%20SKRYPT%20DLA%20STUDENT%20C3%93W.pdf>
- [7] John McMurry, *Chemia organiczna, część 2*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2020.
- [8] Mike Thompson, *Osmium tetroxide (OsO₄)*, Bristol University. Dostępne online: <https://www.chm.bris.ac.uk/motm/oso4/oso4.htm>
- [9] Lautenschläger K.-H., Schröter W., Wanninger A., *Nowoczesne kompendium chemii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
- [10] Andrzej Górski, *Współczesne systemy klasyfikacji związków chemicznych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1971. Dostępne online: <https://bcpw.bg.pw.edu.pl/dlibra/publication/4462/edition/4372>
- [11] Andrzej Górski, *Klasyfikacja pierwiastków i związków chemicznych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1986.
- [12] Andrzej Górski, *Morphological classification of chemical structural units*, Polish. J. Chem. 2001, 75, 159–207.
- [13] Andrzej 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>
- [14] Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski, *Bilansowanie równań reakcji redoks z wykorzystaniem wzorów sumarycznych*, Chemia w Szkole, 2023, nr 5(366), 17–19.
- [15] Zygmunt Gontarz, Andrzej Górski, *Jednopierwiastkowe struktury chemiczne*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1998. Dostępne online: <https://bcpw.bg.pw.edu.pl/dlibra/publication/94/edition/168>
- [16] Zygmunt Gontarz, *Związki tlenowe pierwiastków bloku sp*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2009.
- [17] Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski, *Reakcje redoks – inne spojrzenie. Cz. 2 (artykuł dyskusyjny)*, Chemia w Szkole, 2024, nr 6, 36–45.
- [18] Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski, *Reakcje redoks – inne spojrzenie. Cz. 1 (artykuł dyskusyjny)*, Chemia w Szkole, 2024, nr 4, 28–35.
- [19] Mariusz Łukaszewski, *Klasyfikacja morfologiczna profesora Andrzeja Wincentego Górskiego jako źródło inspiracji dydaktycznych na lekcje chemii*, Chemia w Szkole, 2024, nr 3, 18–29.
- [20] Nagarajan Amirtha, Seshaiyer Viswanathan, Ramachandran Ganesan *Kinetics and mechanism of the addition of iodine monochloride to some alkenes in nitrobenzene solvent. Effect of polarity of the solvent*, Monatshefte für Chemie, 1984, 115, 35–43.
- [21] Jean-Pierre Anselme, *Understanding oxidation-reduction in organic chemistry*, J. Chem. Educ. 74(1), 1997, 69–72.
- [22] Damian Mickiewicz, *Strach ma wielkie oczy – stopnie utlenienia i związki organiczne*. Dostępne online: <https://biomist.pl/chemia/strach-ma-wielkie-oczy-reakcje-redoks-z-udzialem-zwiazkow-organicznych/6344>
- [23] Pradyot Patnaik, *Handbook of inorganic chemicals*, McGraw-Hill, 2023.
- [24] Kamil Jurowski, Anna Jurowska, Małgorzata Krzeczowska, *Stopień utlenienia atomów (C, N, O, Si, P) w związkach organicznych oraz reakcje utlenienia-redukcji w chemii organicznej i biochemii*, Wydawnictwo Science et Didactics, Kraków, 2015. Dostępne online: https://scientiaetdidactics.wordpress.com/wp-content/uploads/2015/03/surrcwob_setd_2015_ii.pdf

PRENUMERATA 2025



**Przedłuż
lub
zamów!**



PRENUMERATA

Roczna

lub

Półroczna

WERSJA

Drukowana

lub

Cyfrowa – pliki PDF

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

WYDANIE SPECJALNE „Chemii w Szkole”



- Amigdalina – wstęp do świata związków naturalnych
- Do czego służą glikole?
- Na grzyby ostrożnie, ale i po zdrowie
- Właściwości prozdrowotne arabinoksylianów
- Cyklopeptydy jako leki
- Lignany – związki znane i nieznanne
- Natura cyklozwiązków

WERSJA
ELEKTRONICZNA
PLIK PDF

**Cena
25 zł**
(w tym VAT 8%)

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