

Zadania
z 69. Olimpiady

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 6
listopad/grudzień 2022
361 (LXV) indeks 354562
CENA w wersji PDF 20,00 zł
(w tym 8% VAT)

„CHEMIA KLIK” – NOBEL 2022

Jak sprawnie projektować związki
o oczekiwanych właściwościach

RECENZJE

- Chemiczne łamigłówki
- Chemia organiczna z Tutorem



LOFINA
Wielka synteza

TABELA ROZPUSTCZALNOŚCI

Jak NIE używać tabeli
Do czego NIE służy tabela
Co dzięki tabeli możemy stwierdzić

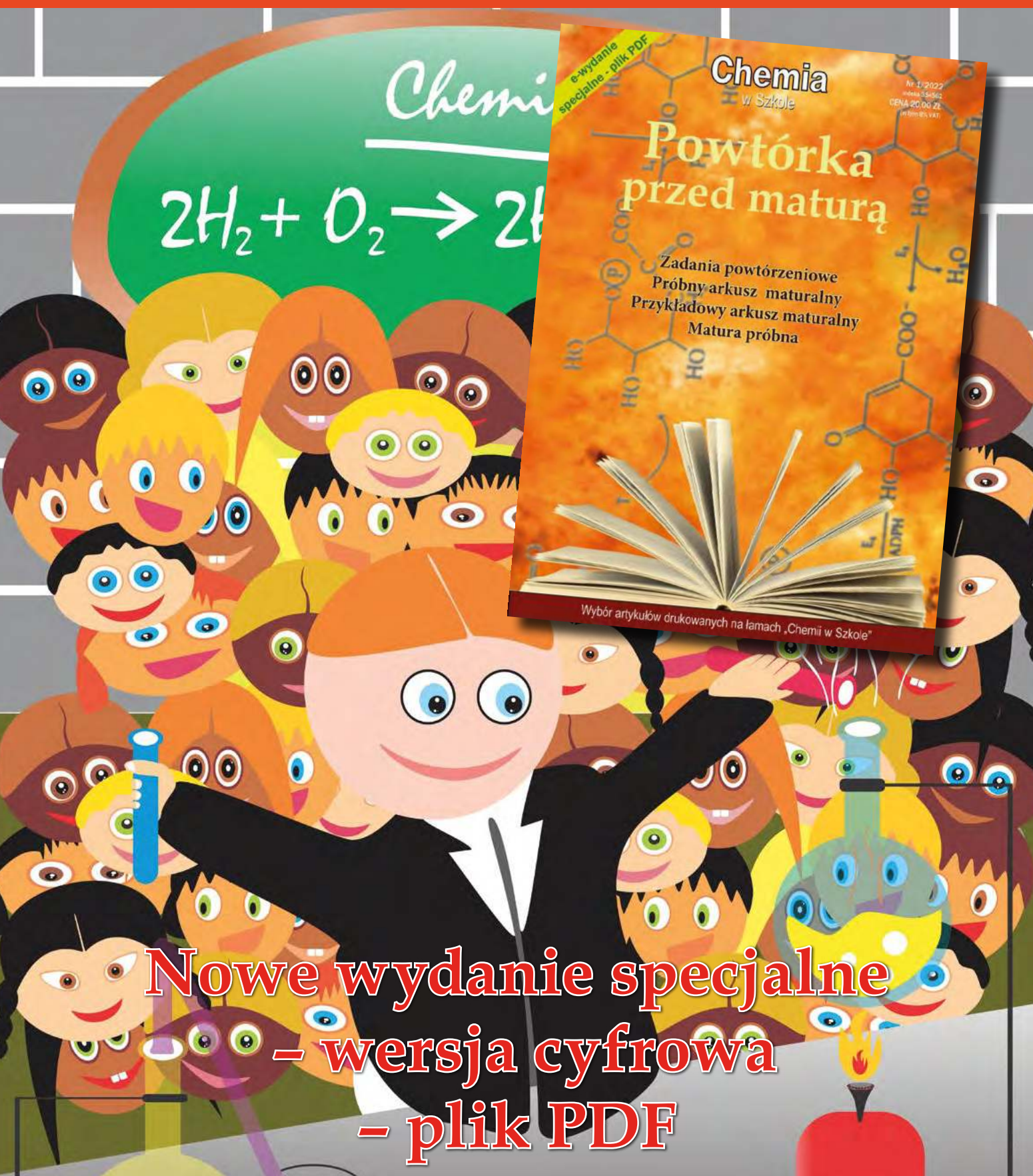
MIEDŹ

Rola pierwiastka w procesach
biochemicznych człowieka

eprasa.pl 5c9bb487b9



- 3 zestawy zadań powtórzeniowych
- Próbny arkusz maturalny – poziom rozszerzony
- Przykładowy arkusz maturalny
- Matura próbna na Uniwersytecie Jagiellońskim



Nowe wydanie specjalne
– wersja cyfrowa
– plik PDF

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

eprasa.pl 5c9bb487b9



Szanowni Państwo!

Świąteczny numer naszego czasopisma powinien być szczególnym prezentem pod choinkę dla naszych Czytelników. Jest to zatem numer specjalny, ze względu także na to, iż jest on w dużym stopniu wypełniony pracami entuzjastów chemii, którzy dzielą się z Państwem swoimi fascynacjami. I tak o istocie najnowszej Nagrody Nobla z chemii, przyznanej za osiągnięcia w dziedzinie „chemii klik” pisze w swoim obszernym opracowaniu znakomity polski specjalista w tej dziedzinie, debiutujący na naszych łamach Pan prof. Karol Kacprzak z Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza. Gorąco rekomenduję ten artykuł wszystkim Czytelnikom zainteresowanym nie tylko chemią organiczną.

Z kolei nasz znakomity stały Autor, Pan mgr Marek Ples, wykonał ogromną pracę, aby podzielić się z Państwem autorską wersją „wielkiej syntezy” lofiny, nagrodą za przeprowadzenie której będą dla Państwa eksperymenty pokazujące efektowną chemiluminescencję tego związku.

Goszczący na naszych łamach także nie po raz pierwszy Pan mgr Damian Mickiewicz, z właściwym sobie zamiłowaniem do precyzyjnego przekazywania wiedzy chemicznej, jak również ze swoją niepowtarzalną swadą i energią, tym razem prowadzi niezwykle cenne dla nauczania szkolnej (i nie tylko) chemii rozważania o prawdziwej (i nieprawdziwej) interpretacji danych zawartych w tabelach rozpuszczalności związków chemicznych.

Pani dr Joanna Kurek postanowiła tym razem omówić rolę miedzi w żywych organizmach, z uwzględnieniem niebieskich białek miedziowych i opisu znaczenia zarówno zbyt wysokiego, jak i zbyt niskiego poziomu tego pierwiastka dla funkcjonowania żywych organizmów.

Wśród pozostałych materiałów godne odnotowania są dawno niepublikowane na naszych łamach recenzje, które tym razem dotyczą dwóch godnych polecenia wydawnictw książkowych – „Chemicznych łamigłówek” pióra Pana dr. hab. Jacka Wojaczyńskiego i Pani dr. hab. inż. Elżbiety Wojaczyńskiej, prof. PWR oraz „Podstaw spektroskopowych metod badania struktury związków organicznych” autorstwa Pana dr. Zdzisława Głowackiego.

Tradycyjnie zamieszczamy też zadania z I etapu 69. Krajowej Olimpiady Chemicznej. Wyrażam nadzieję, że razem z „Ciekawostkami” zawartymi w tym numerze, jego lektura będzie dla Państwa przyjemnością.

W obecnych trudnych czasach, gdy wszyscy zadajemy sobie z troską pytanie, co przyniesie najbliższa przyszłość, szczególnego znaczenia nabierają najlepsze świąteczne i noworoczne życzenia oraz wyrazy nadziei na ich spełnienie, które Państwu tą drogą w imieniu całej Redakcji „Chemii w Szkole” przekazuję.

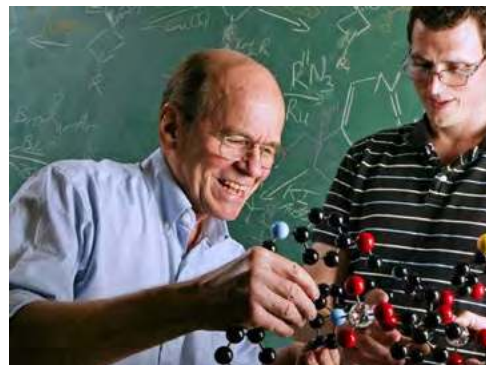
Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Amoniak z wodoru i... wodor z amoniaku • Meteoryt Withcombe a pochodzenie wody na Ziemi
- „Pamiętliwy” tlenek wanadu • Tlen singletowy w powstawaniu piorunów

6 „Chemia klik”, czyli jak sprawnie projektować związki o oczekiwanych właściwościach. 20 lat sukcesów i Nagroda Nobla 2022 • Karol Kacprzak

W roku 2001 profesor K. Barry Sharpless z Instytutu Scripps, laureat nagrody Nobla z chemii w roku 2001, ogłosił pracę w „*Angewandte Chemie*”, w której stwierdza, że jeden z głównych celów syntezy organicznej, jakim jest synteza związków o pożądanym właściwościach („wytwarzanie właściwości”), może być zrealizowany w prostszy niż dotychczas sposób.



15 Rola miedzi w żywych organizmach

• Joanna Kurek

Zdawać by się mogło, że miedź nie jest w żaden sposób powiązana w chemię organiczną. Nic bardziej mylnego, gdyż jony miedzi odgrywają bowiem kluczową rolę w wielu procesach biochemicznych zachodzących w naszych organizmach, organizmach zwierzęcych, w tym nawet bezkręgowców, mięczaków, głowonogów, pajączków, a także w roślinach.



Recenzje

30 Chemiczne łamigłówki • Iwona Paleska

31 Chemia organiczna z Tutorem • Jan Romański

Olimpiady i konkursy

34 69. Olimpiada Chemiczna. Etap I. Zadania teoretyczne • Komitet

Główny Olimpiady Chemicznej

Metodyka i praktyka szkolna

23 Jak NIE używać tabeli rozpuszczalności • Damian Mickiewicz.

43 Lofina. Wielka synteza • Marek Ples

Istnieją pewne grupy reakcji chemicznych, które zawsze cieszą się szczególnie wielkim zainteresowaniem uczniów i nauczycieli. Dzieje się tak często nie tylko ze względu na niewątpliwą wartość dydaktyczno-naukową, ale też wspaniały efekt wizualny.



CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia
w Szkole

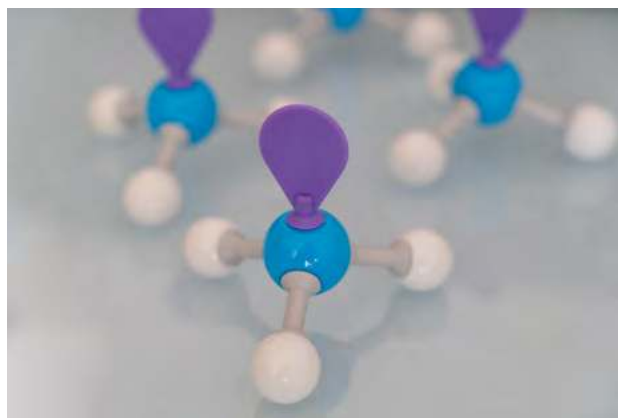
CENA 35,00 zł
(w tym 9% VAT)Zdjęcie na okładce:
Adobe Stock

Amoniak z wodoru i... wodór z amoniaku

Azotu w powietrzu jest prawie 80% molowych, ale jego przetworzenie w związki chemiczne (procesy te ujmowane są w języku angielskim terminem – *nitrogen fixation*) to jedno z największych wyzwań dla przemysłu chemicznego, ze względu na silne potrójne wiązanie między atomami w cząsteczce N_2 , czyniące ją wysoce niereaktywną. Człowiek wyraźnie przegrywa tu z bakteriami diazotroficznymi (np. korzeniowymi), które potrafią przetworzyć N_2 w jony amonowe w temperaturach panujących w glebach za pomocą enzymu z grupy nitrogenaz, których struktura jest nam tylko częściowo znana.

Pierwsza względnie ekonomiczna metoda otrzymywania amoniaku z pierwiastków została opracowana dopiero w pierwszej dekadzie XX wieku przez chemika Fritza Habera (wyróżnionego za to Nagrodą Nobla w 1918 r.) i specjalistę od wysokich ciśnień - Carla Boscha. Wymaga ona jednak optymalizacji parametrów termodynamicznych i kinetycznych na poziomie odległym od warunków sprzyjającym bakteriom: ciśnienia trzysta razy przekraczającego atmosferyczne: 300 ± 50 bar, wysokiej temperatury $500 \pm 50^\circ C$ i katalizatora, dzięki któremu temperatura nie musi być jeszcze wyższa, co przyspieszyłoby reakcję syntezy amoniaku, ale znacznie zmniejszyłoby jej wydajność. Ponadto wytwarzanie niezbędnego do tej syntezy wodoru na drodze reakcji reformingu gazu ziemnego (metanu) z parą wodną związane jest w praktyce z produkowaniem pewnej ilości CO_2 , a także szkodliwych tlenków azotu.

Od dawna trwają prace nad bardziej „ekologiczną”, czy też „zieloną” metodą syntezy amoniaku, zapotrzebowanie na który rośnie na całym świecie. Rok temu pojawiła się informacja, iż badacze z renomowanej australijskiej uczelni – *Monash University* są bliscy opanowania takiej nowej technologii, wykorzystującej tzw. ciecze jonowe („ciekle sole”, takie jak np. czwartorzędowe sole fosfoniowe) do produkcji amoniaku na drodze elektrolitycznej, z katodą pokrytą azotkiem litu (Li_3N) w kontakcie z elektrolitem dysponującym także protonami (jonami wodorowymi) [2, 3]. W trakcie elektrolizy protony dążą do katody i zamieniają się z jonami litu w jego azotku, tworząc amoniak w temperaturze pokojowej, który jest uwalniany i wychwytywany. W warunkach laboratoryjnych powstawało ok. 53 nanomoli NH_3 na sekundę, ale proces powinien być skalowalny do rozmiarów przemysłowych.



Jakby tego było mało, amoniak staje się dziś także... źródłem wodoru jako paliwa. Tym razem sukces badań, opublikowanych w listopadzie 2022 roku, należy przypisać badaczom z *Rice University* (USA) [4, 5], a polega on na opracowaniu odpowiedniego katalizatora, dzięki któremu nie jest potrzebne ogrzewanie rozkładanego amoniaku do wysokich temperatur (czego można byłoby oczekiwać dla procesu będącego odwróceniem syntezy metodą Habera i Boscha). Wystarczające jest w tym celu naświetlanie, choćby światłem słonecznym, a nawet diodami LED. Sukces ten stał się możliwy dzięki hybrydowym katalizatorom, których jedna część absorbuje energię świetlną, a druga przekazuje ją do reagentów, czego przykładem jest katalizator miedziowo-rutenowy. Istota wynalazku polega na wykorzystaniu zjawiska fotokatalizy z udziałem katalizatorów typu „antena-reaktor”, w strukturze których zawarte są plazmoneczne cząstki, emitujące wysokoenergetyczne elektrony.

- [1] https://en.wikipedia.org/wiki/Haber_process#Reaction_rate_and_equilibrium
- [2] <https://www.chip.pl/2021/11/innowacyjna-metoda-wytwarzania-zielonego-amoniaku-ekologicznie-beda-zadowoleni>
- [3] <https://lens.monash.edu/@science/2021/11/29/1383516/breakthrough-brings-green-ammonia-production-closer-to-reality>
- [4] <https://www.chip.pl/2022/11/katalizator-zamieni-amoniak-w-paliwo-wodorowe>
- [5] <https://news.rice.edu/news/2022/rice-labs-catalyst-could-be-key-hydrogen-economy>

Meteoryt Withcombe a pochodzenie wody na Ziemi



Skąd wzięła się woda na naszej planecie? Proste pytanie, ale jak na nie odpowiedzieć, szczególnie że wiarygodna odpowiedź właściwie nie jest znana... Najbardziej znana hipoteza zakłada, iż woda przybyła na Ziemię z Kosmosu, ale czy istnieją argumenty za jej poparciem? Niedawno uzyskano kolejną, wzmacniającą ją przesłankę, jaką jest skład meteorytu, który po rozpoczynającej się od bliskiej Jowiszowi asteroidy

i trwającej milion lat podróży, w lutym 2021 roku uderzył w brytyjskie miasto Withcombe. Fascynujący jest już sam wiek meteorytu Withcombe: ok. 4,6 mld lat, co odpowiada wiekowi naszego Układu Słonecznego i pozwala nam zatem nieco wnikać w jego początki.

Analiza chemiczna wykazała, iż meteoryt Withcombe, należący do tzw. chondrytów węglistych, składa się w ok. 2% z węgla oraz zawiera ok. 11 % wody pozaziemskiego pochodzenia, powstałej na drodze reakcji chemicznych między ciekłymi i stałymi składnikami (skałami) macierzystej asteroidy, utworzonej w początkach formowania się Układu Słonecznego. Co więcej, skład izotopowy kosmicznej wody jest bardzo zbliżony do składu wody na Ziemi. Niemniej fascynujące jest to, że w meteorycie tym wykryto aminokwasy, a to zawsze skłania do snucia przypuszczeń na temat kosmicznego pochodzenia Życia... Z pewnością analiza tego meteorytu potrwa jeszcze wiele lat i – miejmy nadzieję – przyniesie wiele ciekawych wyników, wzbogacających naszą wiedzę o historii Ziemi i Układu Słonecznego.

- [1] <https://www.komputerswiat.pl/aktualnosci/nauka-i-technika/naukowcy-rozwiazali-zagadke-wody-na-ziemi-pomogl-meteoryt-sprzed-46-mld-lat/mk0gj75>
- [2] https://en.wikipedia.org/wiki/Winchcombe_meteorite
- [3] <https://www.nhm.ac.uk/press-office/press-releases/wincombe-meteorite-holds-information-about-the-origin-of-earth.html>

„Pamiętliwy” tlenek wanadu

Ścisłej rzecz ujmując, chodzi o rodzaj opartego na VO_2 szkła, które zapamiętuje informację, a także porę ich wprowadzenia, w pewnym sensie imitując pamięć biologiczną. Jak wiadomo, pamięć cyfrowa komputerów jest podstawą ich działania, przy czym polega ona na (przejsiowym) zapisie stanu logicznego o wartości 0 lub 1. Innymi słowy, pamięć RAM lub *cache* wynika z analizy obecności lub nieobecności elektronu „uwięzionego” w odpowiedniej komórce, ale po wyłączeniu zasilania informacja ta jest tracona.

Nowego typu szkło oparte na VO_2 , może zapisywać nie dwa, lecz wiele różnych stanów przez długi czas, co również upodabnia jego działanie do funkcjonowania pamięci biologicznej, opartej na neuronach. Dokonuje się to na podstawie zmian konfiguracji atomów i cząsteczek w jego fazie. Kluczowe znaczenie dla gromadzenia informacji ma tu amorficzna struktura szkła, odróżniająca je od uporządkowanej, periodycznej struktury typowych kryształów. Początkowo VO_2 tworzy uporządkowany kryształ, a indukowanie w nim efektu pamięci wymaga zastosowania impulsów elektrycznych, które przekształcają strukturę krystaliczną w szkło. Odczyt pamięci następuje na drodze odwrotnej – gdy kolejne impulsy przywracają strukturę krystaliczną. Proces ten zajmuje pewien czas, potrzebny do tego, aby atomy przesunęły się z pozycji losowych z powrotem na ściśle wyznaczone miejsca w strukturze krystalicznej.

Trzeba przy tym przyznać, że szczegółowy mechanizm zapamiętywania informacji przez szkło VO_2 nie został jeszcze poznany, choć z pewnością nie są weń zaangażowane elektrony. W pewnym sensie chaos w ułożeniu atomów w fazie szkła oznacza porządek w zapamiętaniu



informacji. Z praktycznego punktu widzenia ważne jest także to, że pamięć zawarta w strukturze szkła utrzymuje się co najmniej trzy godziny bez żadnego oddziaływania zewnętrznego, w przeciwieństwie do tradycyjnych komputerów, wymagających zasilania dla podtrzymania pamięci typu RAM. Odnośna praca [2] została opublikowana w czasopiśmie *Nature Electronics* w sierpniu 2022 roku. Nie ulega wątpliwości, że to dopiero początek badań nad tym „pamiętliwym” szkłem...

[1] <https://bigthink.com/the-future/vanadium-dioxide-glass-memory/>

[2] <https://doi.org/10.1038/s41928-022-00812-z>

Tlen singletowy w powstawaniu piorunów



Mimo że problem piorunów może wydawać się zagadnieniem natury czysto fizycznej, zrozumienie drogi pioruna wymaga także wzbogacenia rozważań o jego naturę chemiczną, co wykazano w... listopadzie 2022 roku [1, 2]. Trzeba przyznać, że geneza tak ekstremalnego zjawiska jak powstawanie piorunów (nie tylko tych najbardziej zagadkowych – kulistych) nadal skrywa wiele tajemnic. Uważa się zwykle, że to ścieranie się cząsteczek pary wodnej, składników powietrza i drobnych kryształków w chmurze burzowej jest źródłem pola elektrycznego, w którym cięższe, ujemnie naładowane cząstki poruszają się ku dołowi chmury burzowej, a cząstki lżejsze, niosące ładunek dodatni, gromadzą się w jej górnej części. Powstająca w ten sposób separacja ładunków jest przyczyną wyładowania atmosferycznego.

Autorzy pracy [2], pracujący na Uniwersytecie Australii Południowej, opublikowanej ostatnio w *Journal of Physics D: Applied Physics* proponują następujący krok w kierunku zrozumienia m.in. zygawkatego przebiegu pioruna, w którym kolejne etapy świetlne są rozdzielone przez „ciemne” okresy o czasach trwania rzędu mikrosekund. Od strony mikroskopowej piorun powstaje wtedy, gdy w wyniku uderzenia wysokoenergetycznych elektronów powstają aniony molekularne O_2^- , a zarazem cząsteczki „zwykłego”, trypletowego tlenu $^3\text{O}_2$ przechodzą w jego wzbudzoną, reaktywną formę – tlen singletowy $^1\text{O}_2$ (nazwy wynikają z różnej orientacji wektorów spinu elektronów przypisanych do odpowiednich orbitali molekularnych O_2). Następujące powyżej pewnego zagęszczenia cząsteczek tlenu singletowego odrywanie elektronów z anionów tlenkowych tworzy silnie świecący stopień w rozwoju pioruna i redystrybucję pola elektrycznego, umożliwiającą tworzenie następnego kroku na drodze jonizacji. Swoją koncepcję autorzy zilustrowali odpowiednim modelem matematycznym. Jednak jest to tylko kolejny krok na drodze do zrozumienia natury piorunów...

[1] <https://www.focus.pl/artykul/piorun-jak-powstaje>

[2] <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/aca103/pdf>

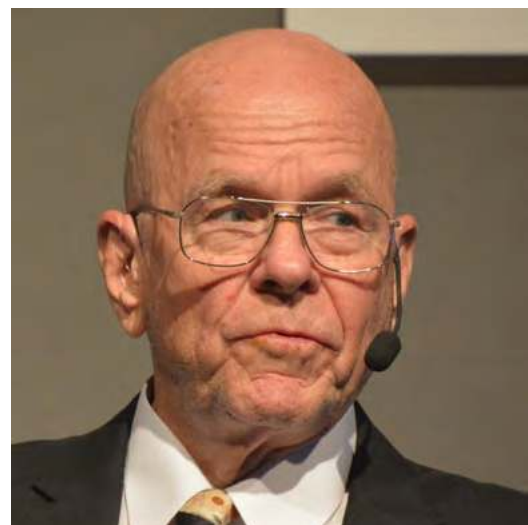
Oprac. Marek Orlik, Fot. Dreamstime

„Chemia klik”, czyli jak sprawnie projektować związki o oczekiwanych właściwościach.

20 lat sukcesów i Nagroda Nobla 2022

Motto:

“All searches must be restricted to molecules that are easy to make”
K. B. Sharpless



Karol Kacprzak

1. Filozofia chemii klik

W roku 2001 profesor K. Barry Sharpless z Instytutu Scripps, laureat Nagrody Nobla z chemii w roku 2001, ogłosił pracę w „*Angewandte Chemie*” [1], w której stwierdza, że jeden z głównych celów syntezy organicznej, jakim jest synteza związków o pożądanych właściwościach („wytwarzanie właściwości”), może być zrealizowany w prostszy niż dotychczas sposób.

Celem moim jest przedstawienie koncepcji Sharplessa oraz wybranych przykładów jej zastosowań w różnych obszarach chemii. Zanim jednak to uczynię, chcę podkreślić, że mimo spektakularnego rozwoju syntezy organicznej nie ma jednej uniwersalnej i efektywnej drogi „wytwarzania właściwości”, a w ostatnich latach jedynie chemię kombinatoryczną połączoną z technikami wysokowydajnych badań przesiewowych (ang. *high throughput screening*) [2] oraz coraz doskonalsze racjonalne projektowanie [3] uznać można za znaczące dla rozwoju chemii medycznej. Punktami wyjścia dla nowatorskiej koncepcji Sharplessa, nazwanej przez niego

chemią klik¹ (ang. *click chemistry*) są następujące obserwacje.

Chemicy organicy znacząco „przeinwestowują” swój wysiłek w synteze zadanych związków, chociaż poszukiwane przez nich właściwości mogą być także obecne w innych, łatwych do syntezy cząsteczkach. Przyczyną takiego stanu rzeczy był i jest niezwykle dynamiczny rozwój chemii produktów naturalnych (których opisano ich już ponad 300 tys.), datujący się od początków naukowej chemii organicznej. Związki takie, wytwarzane przez świat ożywiony (mikroorganizmy, rośliny i zwierzęta), wykazują liczne, pożądane właściwości biologiczne, a duża ilość współcześnie stosowanych leków to właśnie produkty naturalne lub ich pochodne (Rys. 1). Niestety ich struktura chemiczna jest na ogół niezwykle skomplikowana, tak w odniesieniu do architektury szkieletu węglowego, jak i obecności licznych grup funkcyjnych oraz ich rozmieszczenia w przestrzeni (budowy stereochemicznej).

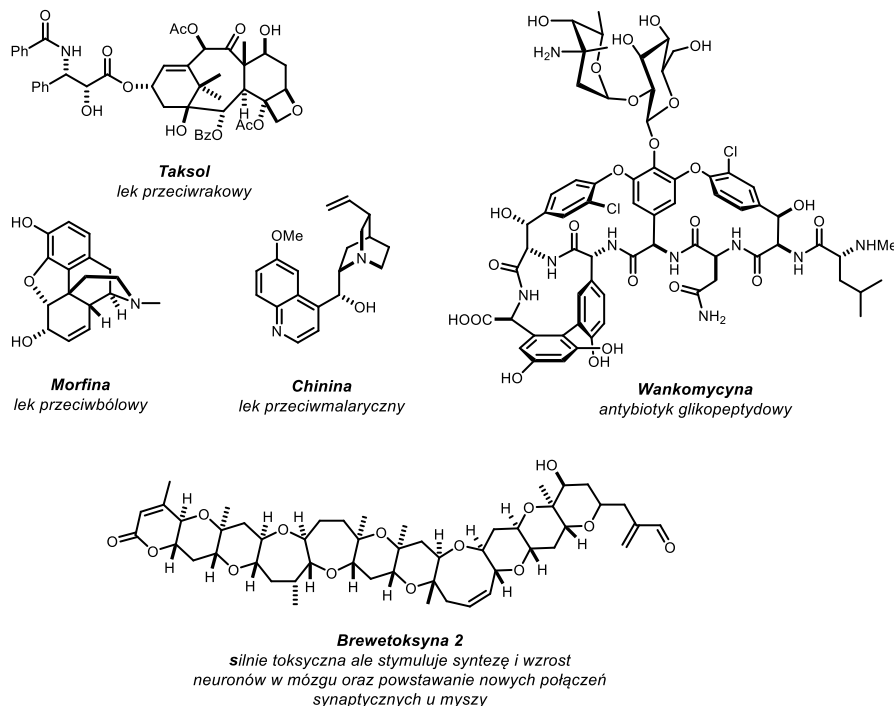
Izolacja i ustalanie budowy takich związków, a także ograniczona dostępność ze źródeł naturalnych oraz nacisk ze strony przemysłu farmaceutycznego spowodował spektakularny rozwój syntezy totalnej, a także przez długi czas ukształtował przekonanie, że inte-

resujące aktywności biologiczne mogą być wykazywane przede wszystkim przez złożone produkty naturalne i ich pochodne. I chociaż liczne syntezy totalne wszystkich ważniejszych produktów naturalnych (m. in. tych przedstawionych na Rys. 1) zostały opublikowane w literaturze, to żaden z nich nie jest produkowany syntetycznie!

Warto przytoczyć tutaj przykład przeciwrakowego taksolu, który początkowo był izolowany z kory cisu *Taxus brevifolia*, następnie syntetyzowany w 7-etapowej sekwencji z naturalnej bakatyny III, także izolowanej, lecz z igieł cisu *Taxus baccata* [4]. Chociaż dotychczas opublikowano kilkanaście syntez totalnych tego leku, żadna z nich nie ma potencjału do komercjalizacji. Jedną z najkrótszych i najwydajniejszych (37 etapów z werbenonu, 0,4% wydajności), zaproponowaną przez Wendera, dla pokrycia rocznego zapotrzebowania na taksol, które wynosi ok. 1 tony, wymagałaby użycia 1,7 miliona ton substratu! [5]. Nie dziwi zatem, że coraz częściej (także w przypadku taksolu) to produkcja biotechnologiczna jest panaceum na niemoc chemików w przemysłowej, wielkoskalowej produkcji złożonych produktów naturalnych czy leków²

¹ termin *click chemistry* stanowi trudną do oddania w języku polskim grę słów ponieważ angielskie *click* oznacza zarówno „zatrząsk” jak i „przypaść sobie do gustu”. Opisowo należałoby to tłumaczyć jako „chemia skutecznych reakcji”. W literaturze krajowej zadamował się spolszczony termin chemia klik ale może któryś z Szanownych Czytelników zaproponuje krótkie i dobrze brzmiące tłumaczenie?

² Trudno chemikom syntetykom konkurować z biosyntezą realizowaną w żywych komórkach, której efektywność została ewolucyjnie doprowadzona do perfekcji. Spektakularny rozwój metod biotechnologicznych, który nastąpił znacznie później niż klasyczna synteza totalna, jest obecnie bardzo silną konkurencją dla sektora chemicznego. Coraz więcej technologii przemysłowych jest przedstawianych z syntetycznych na biotechnologiczne. Wywołało to pilną potrzebę wydobycia się syntezy organicznej z impasu i należy uznać, że chemicy tę lekcję odrobili. „Chemia klik” oraz kilka innych rozwiązań w syntezie, m. in. metateza, reakcje katalizowane palladem czy organokataliza, uhonorowanych nagrodami Nobla, są tego dobrym przykładem.



Rys. 1. Przykłady produktów naturalnych o różnym stopniu złożoności strukturalnej. Poza brewetoksyną wszystkie są stosowane jako leki lub prekursorzy leków i muszą być produkowane w skali wielotonowej, aby zaspokoić zapotrzebowanie. Mimo licznych opisanych metod ich syntezy totalnej otrzymywane są albo przez izolację ze źródeł naturalnych, albo poprzez produkcję biotechnologiczną.

Niska efektywność syntez totalnych jest z kolei warunkowana efektywnością reakcji, które chemicy mają do dyspozycji. Wiele spośród transformacji chętnie stosowanych w syntezie produktów naturalnych to reakcje tworzenia wiązania węgiel-węgiel (istotne dla konstrukcji szkieletu węglowego cząsteczki) oraz reakcje enancjoselektywne (kontrola przestrzennej, trójwymiarowej budowy cząsteczki).

Duża ich ilość wykazuje jednak liczne wady. Reakcje tworzenia wiązań węgiel-węgiel, np. reakcja aldolowa, są odwracalne, ponieważ są słabo napędzane termodynamicznie, a więc różnica energii substratów i produktów nie różni się mocno. W takich przypadkach w czasie reakcji nie uwalnia się znacząca ilość energii, która faworyzowałaby praktycznie nieodwracalne tworzenie produktu i zapewniała wysoką wydajność procesu. Aby takie reakcje zachodziły, wymagane są różne zabiegi dla przesunięcia ich stanu równowagi w stronę produktów (warto przypomnieć regułę La Chateliera-Brauna, bo jest ona rzeczywiście wykorzystywana np. poprzez stosowanie nadmiaru reagenta, usuwanie wody jako produktu itd.).

Liczne reakcje stosowane wspólnie w syntezie są niezwykle skomplikowane, wymagają starannego przygotowania odczynników oraz kontrolowania wielu parametrów (bardzo niskie temperatury, bezwodne rozpuszczalniki i warunki, brak tlenu). Sprawia to, że etap przygotowania reakcji trwa nierzadko dłużej niż jej wykonanie. Niestety, jeżeli sukces takiej reakcji zależy od kontroli wielu zmiennych, istnieją liczne możliwości jej „popsucia”. Dodatkowo, złożoność reakcji i problematyczne reagenty oraz warunki, które tolerujemy w laboratoriach, znacznie ograniczają możliwości wykorzystania takich reakcji w dużej skali. Problemy te były doskonale znane Prof. Sharplessowi, który sam jest autorem wielu ważnych przekształceń, takich jak enancjoselektywne epoksydowanie alkoholi allylowych (Rys. 2) [6] czy dihydroksylowanie [7].³ W pierwszej z tych reakcji krytyczne dla dobrej wydajności oraz uzyskania wysokiej indukcji asymetrycznej są ściśle bezwodne warunki (dodaje się świeżo prażonych sit molekularnych) oraz niska temperatura (od 0 do -40°C), a także właściwa kolejność, czas dodawania

i jakość reagentów. Wśród odczynników korzysta się z tytanianu tetraizopropylu, który bardzo łatwo ulega hydrolizie (wymaga dozowania strzykawką w obecności gazu obojętnego) oraz wodoronadtlenku *tert*-butylu, który jest wybuchowy i łatwo ulega rozkładowi pod wpływem kwasów i metali (Rys. 2) [6]. Warto zauważyć, że asymetryczne dihydroksylowanie, opracowane przez laureata później, jest już pozbawione takich wad, a reakcja jest prowadzona w mieszaninie woda-*tert*-butanol [1, 7].

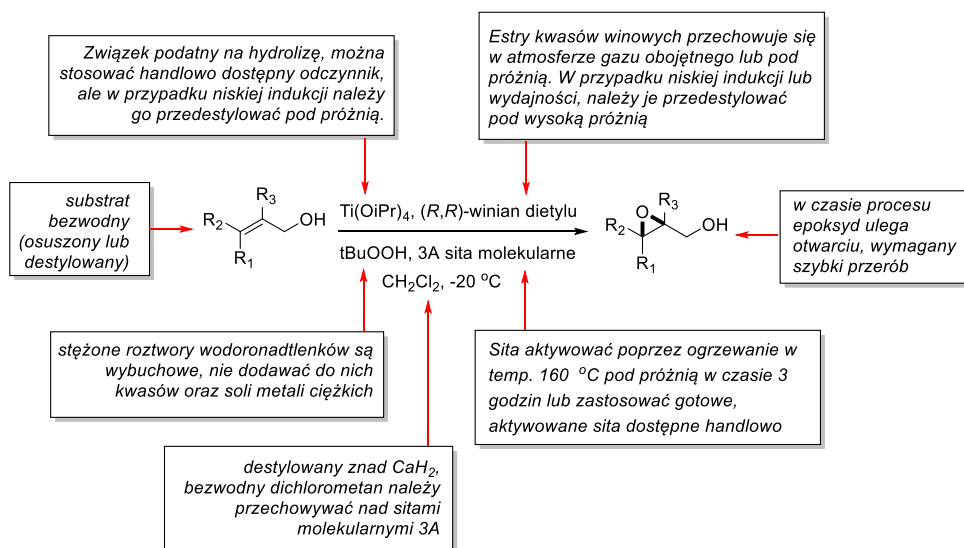
Takich nienapędzanych termodynamicznie i trudnych operacyjnie reakcji mamy niestety w syntezie wiele, a ponieważ często nie mają one prostych odpowiedników, muszą być stosowane.

Oczywiście nie należy deprecjonować znaczenia syntezy totalnej złożonych produktów naturalnych dla rozwoju chemii organicznej i medycznej, ale w ocenie Prof. Sharplessa jest ona „wąskim gardłem”, które spowalnia proces pozyskiwania nowych leków oraz co do zasady nie daje możliwości opłacalnej syntezy takich produktów na skalę przemysłową.

Do tej pory przedstawiono problemy związane z syntezą organiczną, pora na rozwiązania zaproponowane przez twórcę koncepcji chemii klik [1]. Natura preferuje syntezę wiązań węgiel-heteroatom i większość biomolekuł, np. biopolimerów (takich jak np. białka, kwasy nukleinowe) złożona jest z małych bloków zawierających i połączonych ze sobą za pomocą takich właśnie wiązań. Zatem punkt ciężkości syntezy powinien przesunąć się w kierunku efektywnego tworzenia wiązań węgiel-heteroatom.

Ile związków organicznych możemy jeszcze otrzymać? Według szacunków pula potencjalnych kandydatów na leki, obejmująca cząsteczki o masie poniżej 500 daltonów, poniżej 30 atomów (bez wodoru), zawierających tylko atomy C, H, O, N, S, P, F, Cl lub Br, trwałych w temperaturze pokojowej oraz odpornych na wodę i tlen, wynosi 10^{62} - 10^{63} , z czego otrzyma-

³ Synteza enancjoselektywna umożliwia otrzymanie jednego enancjomeru produktu (dla przypomnienia – bez kontroli stereochemicznej procesu powstawałaby racemat, czyli równomolowa mieszanina enancjomerów *R* i *S*, które są ze sobą w relacji jak obiekt i jego odbicie lustrzane). Za rozwój metod syntezy enancjoselektywnej Prof. Sharpless uhonorowany został w 2001 roku pierwszą Nagrodą Nobla (wraz z W. S. Knowlensem i R. Noyorim).



Rys. 2. Enancjoselektywne epoksydowanie alkoholi alilowych metodą Sharplessa – jako przykład jednej z trudnych reakcji stosowanej w syntezie – nie kwalifikującej się do zbioru reakcji „chemii klik”.

nych zostało około 10^7 ⁴. To powinno stanowić przestrzeń do eksploracji przez chemików syntetyków!

Czymże zatem jest koncepcja „chemii klik”? Jest to efektywna i prosta synteza strukturalnie różnorodnych związków organicznych spełniających kryteria „drug-like”, za pomocą puli reakcji, które charakteryzuje:

- wysoka wydajność, będąca konsekwencją silnej aktywacji termodynamicznej reakcji
- wysoka ogólność (ważna przy otrzymywaniu dużych bibliotek związków z różnych substratów posiadających odpowiednie grupy reaktywne)
- proste warunki prowadzenia (preferowana woda lub dostępne rozpuszczalniki jako media reakcyjne, produkty reakcji muszą być trwałe w warunkach fizjologicznych w obecności wody i tlenu)
- niechromatograficzne metody oczyszczania produktów i brak trudnych do oddzielenia składników mieszanin reakcyjnych (najlepiej zwykłe sączenie)
- stereospecyficzność (ale niekoniecznie enancjoselektywność)⁵

Wyselekcjonowany według w/w kryteriów zbiór reakcji stanowi

instrumentarium syntetyczne chemii klik⁶. Warto zwrócić uwagę, że w przypadku syntezy totalnej zadanych z góry struktur, nacisk położony jest na cel i często reakcje problematyczne muszą zostać włączone do syntezy, a podane wyżej kryteria efektywności są brane pod uwagę jedynie w miarę możliwości. W chemii klik sytuacja jest całkowicie odmienna, cel syntezy (konkretna struktura) jest zdeterminowany przez wybór substratu i jego transformacji za pomocą zestawu efektywnych reakcji!

Jakie więc konkretne reakcje spełniają kryteria zadane przez Sharplessa? Przede wszystkim takie, których cechą wspólną jest silna aktywacja termodynamiczna, zwykle wynosząca powyżej 20 kcal/mol, która jest odpowiedzialna za wysoką wydajność i szybkość oraz selektywność. Substraty takich reakcji traktować można jako „naładowane energią”, (ang. *spring-loaded*). Przykładami takich przekształceń są przedstawione na Rysunku 3 reakcje nukleofilowego otwarcia naprężonych trójcłonowych pierścieni epoksydów lub azyrydyn itp.), cykloaddycje (np. 1,3-dipolarne cykloaddycje oraz reakcja Dielsa-Aldera), addycje do wiązań

wielokrotnych (epoksydowanie, dihydroksylowanie, reakcja Michaela) oraz wybrane typy addycji do grupy karbonylowej (np. synteza moczników, oksymów, imin, amidów czy niektórych związków heterocyklicznych) [1].

Przykładem demonstrującym w praktyce koncepcję „chemii klik” jest łatwa synteza złożonych związków **1** i **2**, przedstawiona w pracy Sharplessa (Rysunek 4) [1]. Obejmuje ona tylko reakcje spełniające wyżej wymienione kryteria „chemii klik” i rozpoczyna się stereospecyficznym otwarciem reaktywnych diepoksydów **3** i **4** za pomocą azydru sodu do odpowiednich dwóch izomerycznych azydoalkoholi **5** i **6**. Produkty te są następnie przekształcane w 1,2,3-triazole **7** i **8** w reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji Huisgena z wykorzystaniem reaktywnego acetylenodikarboksylanu dietylu. Związki **7** i **8** przekształcane są w laktony (cykliczne estry) **9** i **10**, które pod działaniem aminy tworzą docelowe, stereochemicznie różne produkty **1** i **2**. Całość syntezy zrealizowana została w czterech łatwych etapach, w wielogramowej skali, bez stosowania chromatografii jako metody izolacji i oczyszczania związków. Wyczerpujące omówienie innych reakcji należących do puli „chemii klik” oraz innych aspektów tej koncepcji znajduje się w cytowanej pracy Sharplessa [1].

2. Dipolarna cykloaddycja Huisgena azydków i alkinów – modelowa reakcja „chemii klik”

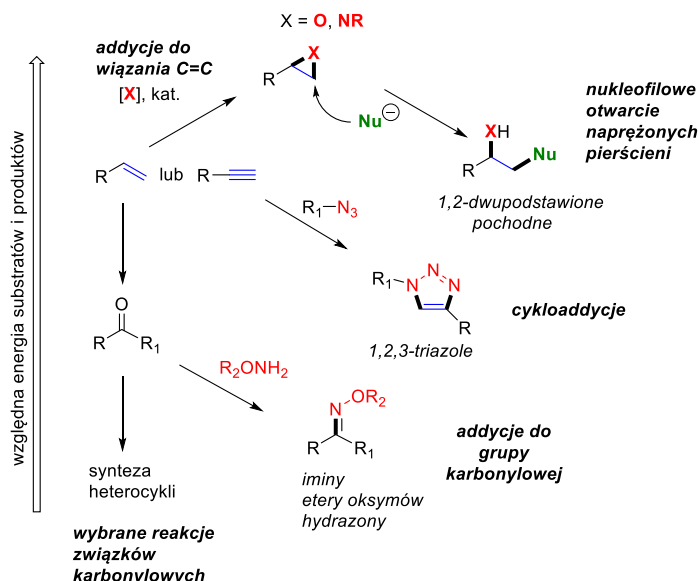
Spośród wielu reakcji spełniających kryteria „chemii klik”, bez wątpienia 1,3-dipolarna cykloaddycja Huisgena azydków organicznych **11** i alkinów **12** (Rys. 5) stała się głównym narzędziem, przy pomocy którego szeroko zademonstrowano użyteczność koncepcji „chemii klik”⁷ w chemii organicznej, medycznej,

4 Baza Chemical Abstracts Service (CAS) zarejestrowała tylko do roku 2019 150 milionów związków chemicznych.

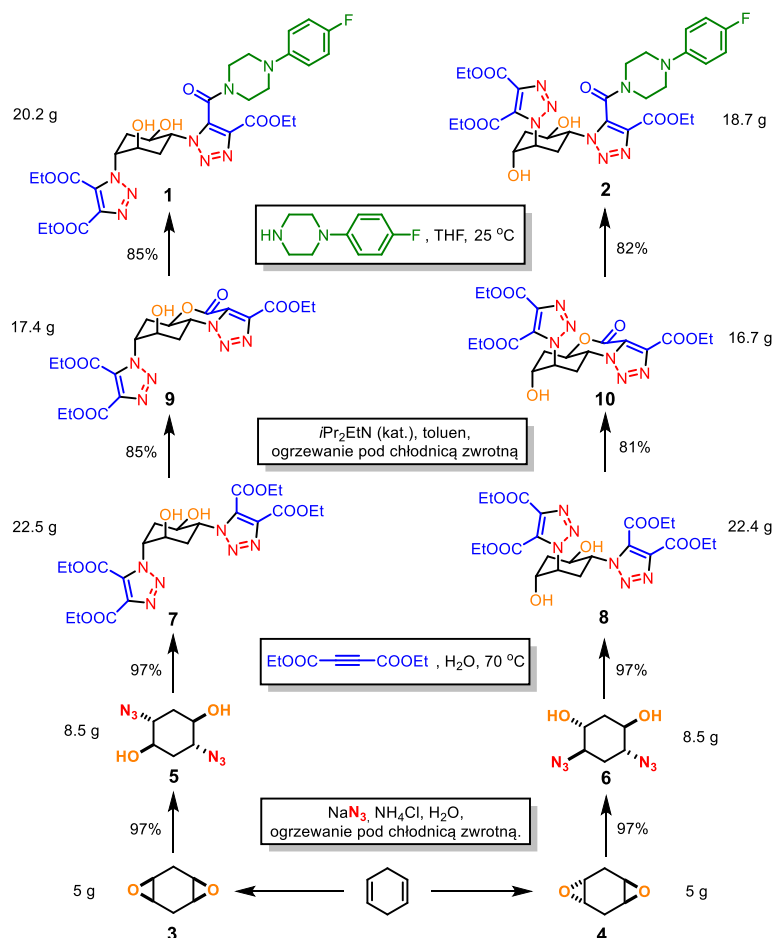
5 Reakcja stereospecyficzna to taka, w której z każdego z substratów, będącymi względem siebie stereoisomerami (np. cis- i trans-alkeny) powstaje różny, stereoisomeryczny produkt. Reakcja enancjoselektywna to taka, która daje w nadmiarze jeden z dwóch możliwych enancjomerów produktu.

6 Interesującym jest to, że wiele reakcji spełniających wymogi chemii klik można odszukać w starej, przedwojennej literaturze chemicznej – dotyczy to zwłaszcza prostych warunków prowadzenia reakcji oraz metod izolowania produktów (nie było wówczas chromatografii, komór rekawicowych do wykonywania reakcji w atmosferze gazu ochronego etc.).

7 Popularność tej reakcji i jej liczne zastosowania spowodowały, że jest ona często błędnie nazywana (i utożsamiana) „chemią klik”. Jest ona jednak tylko i aż znakomitą narzędziem syntetycznym filozofii „chemii klik”.



Rysunek 3. Kanoniczne przykłady reakcji „chemii klik”. Pogrubiono wiązania węgiel-heteroatom tworzone w wyniku takich reakcji.

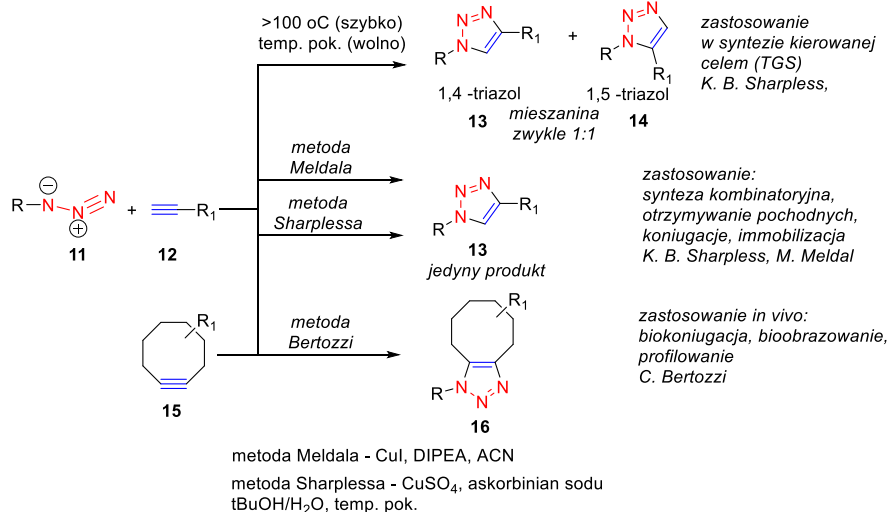


Rys. 4. Synteza związków 1 i 2 „drug-like” w sekwencji czterech różnych reakcji spełniających kryteria „chemii klik” [1].

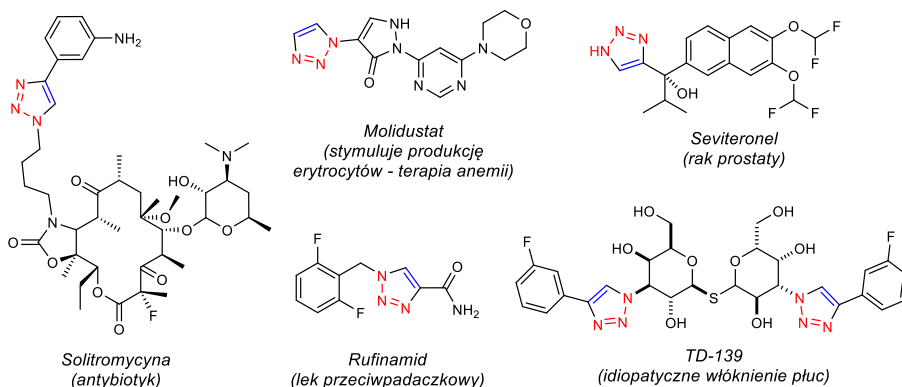
materiałowej, biokonjugacji, znacznikowaniu, immobilizacji biomolekuł czy chemii polimerów. Zdecydowały o tym zarówno zalety samej reakcji, jak i właściwości produktów – 1,2,3-triazoli **13** i **14**. Co ciekawe, cycloaddycja ta nie jest reakcją nową, przeciwnie - została opisana już w roku 1893 przez wybitnego chemika A. Michaela (ma on swoją imienną reakcję addycji)[8]. W latach sześćdziesiątych XX wieku była szerzej badana przez R. Huisgena [9] i od tego czasu jest stosowana w chemii związków heterocyklicznych jako dogodna droga syntezy 1,2,3-triazoli (Rys. 5).

Pewną pierwotną niedogodnością tej reakcji była kontrola regioselektywności, ponieważ w reakcjach termicznych na ogół powstaje mieszanina regioizomerycznych produktów **13** i **14**, odpowiednio 1,4- i 1,5-dipodstawionych 1,2,3-triazoli (Rys. 5). Problem ten został z sukcesem rozwiązany w 2001 r. niezależnie przez Prof. M. Meldala z Danii [10] (kilka miesięcy przed Sharplessem) oraz samego Prof. K. B. Sharplessa [11]. Prof. Meldal przypadkiem odkrył i prawidłowo ustalił, że w obecności CuI i diizopropyletyloaminy azydki organiczne **11** i terminalne alkiiny **12** reagują tworząc wyłącznie 1,4-regioizomer 1,2,3-triazolu **13**. Z kolei Prof. Sharpless opracował podobną procedurę dla tej samej reakcji cycloaddycji, w której katalityczny kompleks miedzi(I) jest generowany *in situ* w reakcji redukcji CuSO_4 za pomocą askorbinianu sodu (sól sodowa witaminy C), a sam proces realizowany jest w mieszaninie woda-*tert*-butanol, co bardzo często prowadzi do wytrącania się produktu reakcji z roztworu. Warto dodać, że katalizowana Cu(I) wersja tej reakcji, czyli CuAAC (ang. *copper catalyzed azide alkyne cycloaddition*) powoduje wzrost jej szybkości o około 10^6 razy – staje się więc ona znakomitym narzędziem syntetycznym [11]. Oryginalny wariant tej reakcji zademonstrowała trzecia z laureatów tegorocznej Nagrody Nobla - Prof. C. Bertozzi z USA. Zastosowanie silnie naprężonych cykloalkinów, np. **15** jako substratów zapewnia tak dużą aktywację termodynamiczną reakcji, że eliminuje konieczność stosowania jonów Cu(I) jako katalizatora dając odpowiednie trwałe 1,2,3-triazole **16**. Taka modyfikacja pozwoliła na wykorzystanie „chemii klik” w nieinwazyjnych badaniach *in vivo* i została spopularyzowana przez Prof. Bertozzi pod nazwą chemii bioortogonalnej (patrz dalej) [12].

Podsumujmy zalety 1,3-dipolarnej cycloaddycji Huisgena jako wzorcowej reakcji chemii klik:



Rys. 5. Różne warianty 1,3-dipolarnej cykloaddycji Huisgena oraz jej zastosowania.



Rys. 6. Nowsze leki i kandydaci na leki zawierające układ 1,2,3-triazolu syntezowany za pomocą „chemii klik”.

- wysoka aktywacja termodynamiczna (35-50 kcal/mol), co w konsekwencji powoduje jej praktyczną nieodwracalność i wysoką wydajność;
- szeroki zakres stosowania, związany z kompatybilnością grup azydowych i alkinowych wobec innych grup funkcyjnych obecnych w substratach;
- odporność tak substratów, jak i produktów na wodę, tlen, hydrolizę oraz większość reakcji metabolicznych;
- łatwość prowadzenia w różnych mediach, np. wodzie, roztworach wodno-organicznych, rozpuszczalnikach organicznych, a nawet w płynach biologicznych;
- możliwość zastosowania katalizatorów miedziowych (homo- i heterogenicznych) celem zwiększenia szybkości reakcji i selektywnej syntezy tylko 1,4-dipodstawionych 1,2,3-triazoli;
- w wielu przypadkach możliwa jest łatwa izolacja produktów (często po-

przez zwykłe sączenie, np. patrz synteza na Rys. 4);

- łatwy dostęp do azydków organicznych i alkinów lub łatwe wprowadzenie takich grup do innych cząsteczek 1,2,3-triazole traktowane mogą być jako sztywne analogi wiązania amidowego i pomimo trwałości oraz obojętności stanowić mogą aktywny farmakofor charakteryzujący się dużym momentem dipolowym oraz zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych (słaby akceptor) oraz asocjatyw warstwowych (ang. *stacking*).

3. Wybrane zastosowania „chemii klik”

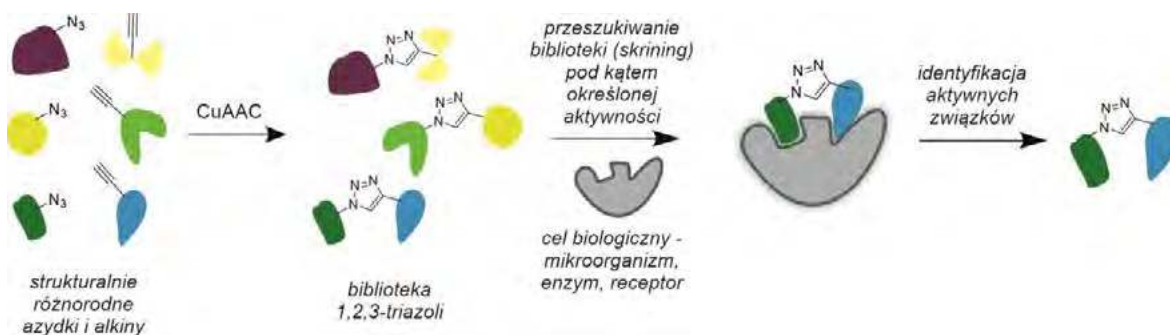
Filozofia „chemii klik” została oryginalnie zaproponowana jako efektywniejsza strategia poszukiwań nowych leków. Zatem krótki przegląd najciekawszych jej osiągnięć ogra-

niczę do chemii medycznej. Po 20 latach od jej ogłoszenia pojawiło się kilka zarejestrowanych leków zawierających pierścienie 1,2,3-triazolu, kilka kandydatów na leki (Rys. 6) oraz dziesiątki substancji aktywnych działających często w stężeniach nanomolowych ($nM = 10^{-9}$ M czyli 0,000 000 001 M). Temat ten jest całościowo opisany w artykule przeglądowym w dedykowanym „chemii klik” tomie *Science of Synthesis* z 2021 roku [13].

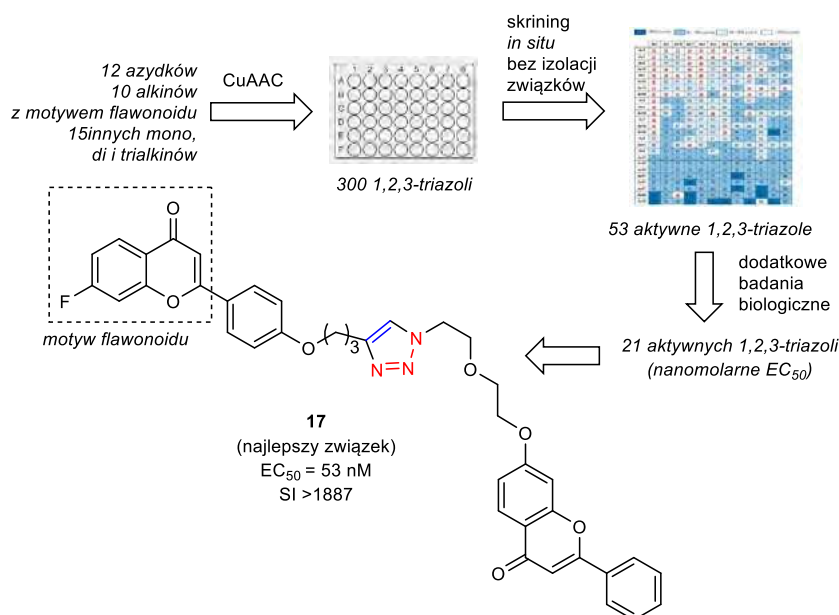
W jaki sposób pozyskuje się nowe substancje aktywne? Podejść jest kilka i w każdym z nich zachodzi 1,3-dipolarna cykloaddycja Huisgena, która tak w wersji katalizowanej Cu(I) (CuAAC), jak i w wariacie niekatalizacyjnym znalazła szerokie zastosowanie. Do najważniejszych należą: chemia kombinatoryjna i synteza bibliotek związków, które testuje się pod kątem interesujących właściwości biologicznych (skrining) oraz modyfikacja produktów naturalnych lub istniejących leków w kierunku wyższych bądź nowych aktywności. Bardzo cennym podejściem jest synteza kierowana celem, w której wykorzystuje się niekatalizacyjną wersję tej cykloaddycji zachodzącej we wnętrzu enzymu bądź innej biocząsteczki – celu molekularnego dla leku. Omówmy kolejno przykłady ilustrujące takie strategie.

W takim podejściu syntetyzuje się biblioteki różnorodnych 1,2,3-triazoli za pomocą katalizowanej Cu(I) 1,3-dipolarnej cykloaddycji Huisgena. Można tu wyróżnić dwie taktyki – syntezę tzw. inteligentnych (*smart*) lub strukturalnie różnorodnych bibliotek (Rys. 7). Ta pierwsza to taka, w której wykorzystuje się substraty posiadające pewne powinowactwo do znanego celu molekularnego (np. enzymu czy receptora biologicznego). Synteza biblioteki pochodnych zawierających taki wiążący się motyw molekularny na ogół umożliwia identyfikację jeszcze bardziej aktywnego związku.

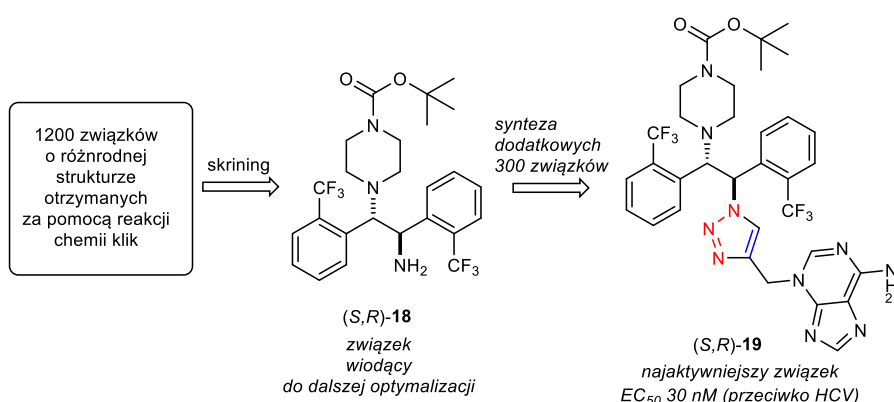
Taki sposób został wykorzystany do identyfikacji inhibitora białka odpowiedzialnego za oporność wielolekową komórek rakowych (białko MRP1/ABCC1), która sprawia, że chemioterapia jest nieefektywna, gdyż białko to wyrzuca poza komórkę stosowane



Rys. 7. Kombinatoryjna synteza 1,2,3-triazoli z wykorzystaniem reakcji CuAAC i ich skrining jako strategia identyfikacji nowych aktywności biologicznych.



Rys. 8. Identyfikacja inhibitora MRP1/ABCC1 za pomocą chemii kombinatoryjnej obejmującej syntezę inteligentnej biblioteki flawonoidów za pomocą reakcji CuAAC. 17 [14].



Rys. 9. Wykorzystanie całkowicie losowej strukturalnie różnorodnej biblioteki otrzymanej za pomocą reakcji „chemii klik” do identyfikacji związku przeciw wirusowi zapalenia wątroby typu C (HCV)[15].

leki przeciwrakowe. Chow i Chan wykorzystali fragment flawonoidowy (który wykazywał pewne powinowactwo do tego białka) do otrzymania biblioteki pochodnych 1,2,3-triazoli.

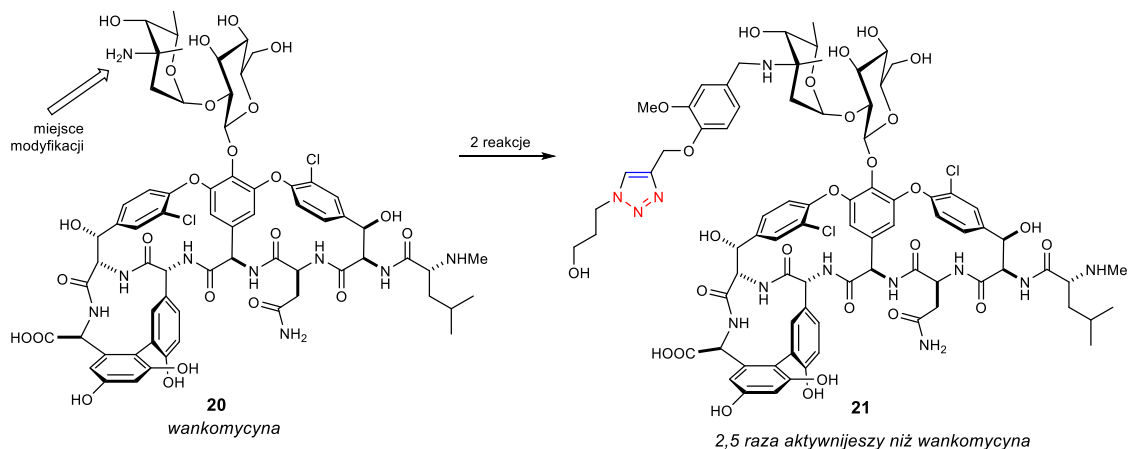
Za pomocą reakcji CuAAC otrzymano bibliotekę 300 związków stosując 10 różnych alkinów i 12-azydków zawierających motyw flawonoidu. Z tej biblioteki aż 53 wytworzonych

1,2,3-triazoli wykazywało wysoką aktywność. Z tej grupy wytypowano do dalszych badań 21 kandydatów. Ostatecznie znaleziono wysoce aktywny związek 17 działający w stężeniu nanomolarnym $EC_{50} = 53$ nM, znacząco lepszy niż znany inhibitor werapamil (Rys. 8) [14].

Jeżeli cel molekularny nie jest znany, a poszukiwana jest konkretna aktywność biologiczna (przeciwrakowa, antybiotyczna czy inna), przeszukuje się strukturalnie różnorodne i duże biblioteki, aby z większym prawdopodobieństwem zidentyfikować aktywny związek. Tę strategię wykorzystali Sharpless i Gastaminza dla identyfikacji leku przeciwko wirusowi zapalenia wątroby typu C (HCV C).

Autorzy, korzystając z różnych reakcji spełniających kryteria „chemii klik”, otrzymali 1200-członową bibliotekę zawierającą związki o różnorodnej architekturze szkieletu węglowego, zaopatrzone w grupy funkcyjne dla dalszej modyfikacji. Skrining takiej biblioteki doprowadził do identyfikacji jednego związku 18, który znacząco redukował namnażanie wirusa w niskich stężeniach ($EC_{50} < 5$ mM). Związek ten został następnie wykorzystany jako motyw do syntezy kolejnej strukturalnie zbliżonej do związku 18 300-związkowej biblioteki, z której wytypowano 1,2,3-triazol 19, który wykazywał już nisko nanomolową aktywność wobec wirusa HCV (EC_{50} 30 nM). (Rys. 9) [15].

Kolejnym intensywnie eksplorowanym polem zastosowań reakcji CuAAC jest modyfikacja produktów naturalnych oraz istniejących leków. Łatwość wykonania tej reakcji oraz wprowadzania do związków grup



Rys. 10. Modyfikacja wankomycyny za pomocą reakcji CuAAC prowadząca do bardziej aktywnej pochodnej 1,2,3-triazolowej **21** [16].

azydowych i acetylenowych oraz dostępność handlowa różnych azydków i alkinów powoduje, że w taki sposób zidentyfikowano wiele nowych pożądaných aktywności biologicznych bądź zoptymalizowano istniejące. Na przykład, antybiotyk wankomycyna **20** jest lekiem ostatniej szansy w terapii zakażeń bakteryjnych opornych na inne antybiotyki i został wykorzystany do otrzymania aktywniejszych pochodnych 1,2,3-triazolowych za pomocą reakcji CuAAC. Antybiotyk ten z uwagi na obecność wielu grup funkcyjnych jest szczególnie dobrze predysponowany do wielokierunkowych modyfikacji, które mogą być realizowane m. in. za pomocą pierwszorzędowej i drugorzędowej grupy aminowej oraz grupy karboksylowej (Rys. 10).

W ten sposób Sharpless, korzystając z własnej metody syntezy, otrzymał bibliotekę pochodnych 1,2,3-triazolowych wankomycyny, z której po skriningu zidentyfikowano związek **21**, który z kolei okazał się jeszcze bardziej aktywny niż oryginalny antybiotyk. Minimalne stężenie hamujące pochodnej **21** wobec *Enterococcus faecalis* (VSEF), opornych na metacyklinę *S. aureus* (MRSA) i innych wyniosło zaledwie $0.1 \mu\text{g mL}^{-1}$ co w porównaniu $2.5 \mu\text{g mL}^{-1}$ dla wankomycyny daje wyraźny 2,5-krotny wzrost aktywności. [16].

Niezwykle efektywną strategią otrzymywania inhibitorów enzymów jest synteza kierowana celem (*kinetic*

target guide synthesis, KTGS)) realizowana za pomocą niekatalitycznej wersji 1,3-dipolarnej cykloaddycji Huisgena, znana w literaturze jako chemia klik *in situ*.

Warto zaznaczyć, że poszukiwanie inhibitorów enzymów jest szczególnie chętnie i intensywnie eksploatowane, ponieważ stosunkowo często można powiązać stan chorobowy z obecnością lub brakiem określonej aktywności enzymatycznej, kontrolowanej przez dedykowany jego inhibitor [13,17].

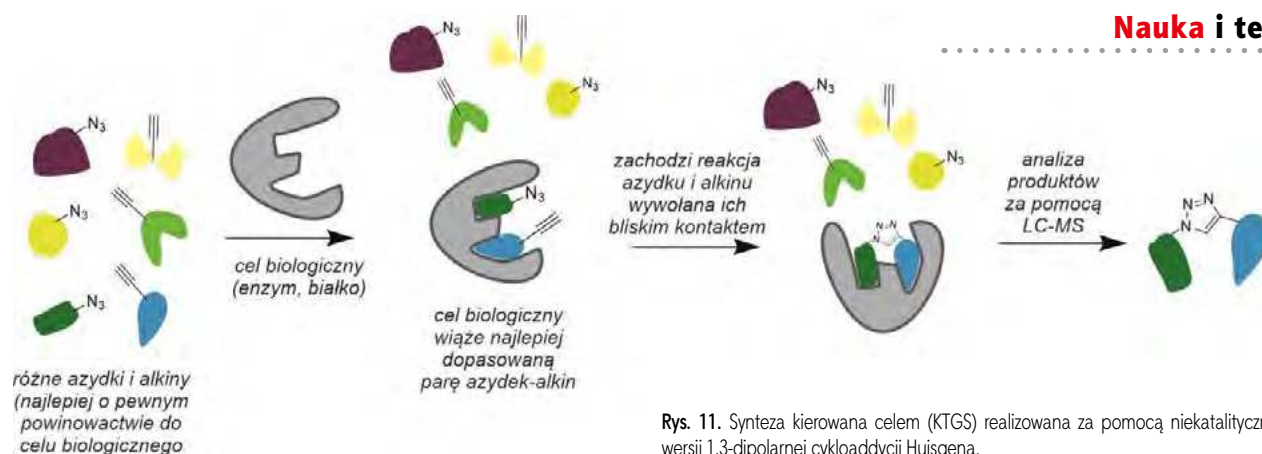
W podejściu tym wykorzystuje się enzym (lub ogólnie biomolekułę jako cel molekularny leku) jako matrycę (czy wręcz naczynie reakcyjne), w którym następuje najpierw zakotwiczenie odpowiednich fragmentów w jego miejscu aktywnym lub w pobliskich domenach. Jeżeli po związaniu oba substraty, tj. azydek i alkin znajdują się w odpowiedniej bliskości, następnie ich reakcja. Tak zsyntetyzowany we wnętrzu enzymu 1,2,3-triazol znacznie lepiej wiąże się z enzymem niż substraty oddzielnie, co przekłada się wprost na wysoką aktywność uzyskanego inhibitora kompetycyjnego⁸. Takie podejście było przed wprowadzeniem „chemii klik” stosunkowo rzadko stosowane, m.in. ze względu na brak odpowiednich reakcji łączenia fragmentów, które nie przereagują ze sobą, zanim dotrą do celu molekularnego (wnętrza enzymu). Wady tej pozbawiona jest niekatalityczna 1,3-dipolarna cykloaddycja, bowiem zarówno azydki, jak i alkin są w tempera-

turze pokojowej niereaktywne wobec siebie i grup funkcyjnych obecnych w biomolekułach. Ich względnie wolna reakcja następuje tylko w przypadku związania obu substratów w enzymie i bliskości ich grup funkcyjnych.⁹

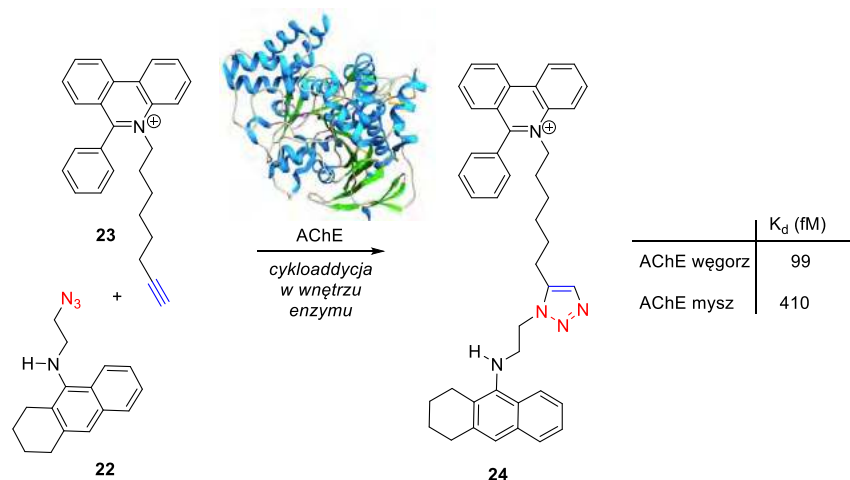
Taką strategię i reakcję wykorzystał po raz pierwszy Sharpless do opracowania nowych inhibitorów acetylocholinoesterazy (AChE), enzymu ważnego m.in. w patogenezie różnych chorób neurodegradacyjnych. Budowa centrum aktywnego enzymu była znana, jak również małowymiarowe ligandy wiążące się z jego określonymi domenami (pochodne takryny **22** i kation fenantrydyniowy **23**). Sharpless wykorzystał ich motywy strukturalne do konstrukcji biblioteki azydków i alkinów (razem 98 kombinacji uwzględniając możliwość tworzenia regioizomerów 1,4- i 1,5-1,2,3-triazoli) (Rys. 12). Zgodnie z założeniem cykloaddycja zachodziła tylko w obecności enzymu, w kierunku tworzenia pojedynczych 1,5-regioizomerów 1,2,3-triazoli, z których część wykazywała silną aktywność, przewyższającą o dwa rzędy wielkości znane inhibitory AChE (najbardziej aktywny okazał się 1,5-regioizomer **24**, działający w stężeniach femtomolowych!) [18]. Badania krystalograficzne kompleksu **24** z enzymem wykazały perfekcyjne dopasowanie każdej części inhibitora do wnętrza enzymu, dzięki udziałowi licznych oddziaływań niekowalencyjnych tj. wiązań wodorowych i oddziaływań

⁸ to inhibitory, które konkurują z naturalnym substratem enzymu o jego miejsce aktywne.

⁹ Ich wydajność zwykle nie przekracza 1% ale przy czułości współczesnych spektrometrów mas nawet niewielka ilość utworzonego 1,2,3-triazolu jest łatwa do oznaczenia



Rys. 11. Synteza kierowana celem (KTGS) realizowana za pomocą niekatalitycznej wersji 1,3-dipolarnej cykloaddycji Huisgena.



Rys. 12. Wykorzystanie niekatalizowanej cykloaddycji Huisgena do syntezy inhibitora AChE z wykorzystaniem podejścia syntezy kierowanej celem (TGS)[18-19].

stakujących. Kontynuacja badań doprowadziła Sharplessa do odkrycia innych porównywalnie silnych inhibitorów AChE [19].

Strategia TGS z użyciem 1,3-dipolarnej cykloaddycji została także wykorzystana do identyfikacji kilku innych niezwykle silnych inhibitorów, m. in. anhidrazy węglanowej, inhibitorów proteazy wirusa HIV, fukozylazy, chitynazy i innych - po szczegóły odsyłam do przeglądów [13,17]. Wydaje się, że ta metoda staje się obecnie jedną z najpewniejszych dla identyfikacji nowych, silnie aktywnych inhibitorów enzymów.

4. Chemia bioortogonalna i jej znaczenie w naukach o życiu (life sciences)

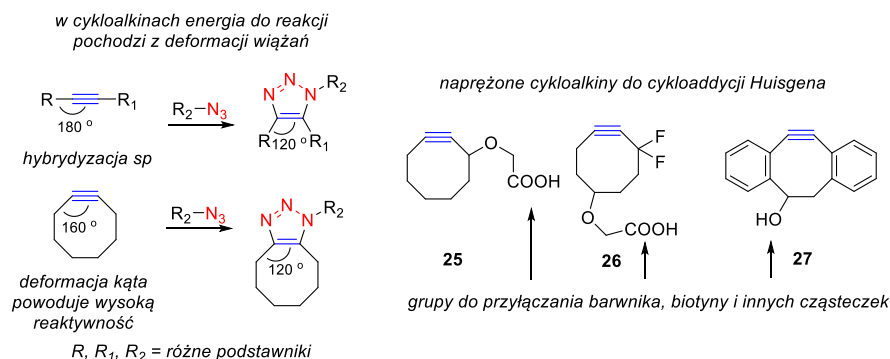
Chemia bioortogonalna to termin wprowadzony przez trzeciego z laureatów Nagrody Nobla, a mianowicie Prof. Carolyn Bertozzi ze *Stanford University*. Obejmuje on reakcje chemiczne zaprojektowane w ten sposób,

aby mogły zachodzić wewnątrz komórek żywego organizmu bez wpływu na zachodzące w nich procesy biochemiczne, a także na żywotność komórki. Reakcje takie są niezwykle cennym narzędziem w biologii molekularnej czy medycynie do m. in. biokonjugacji (znacznikowania), wykrywania biocząsteczek czy śledzenia przemian biochemicznych we wnętrzu żywych komórek czy tkanek [12, 20-24].

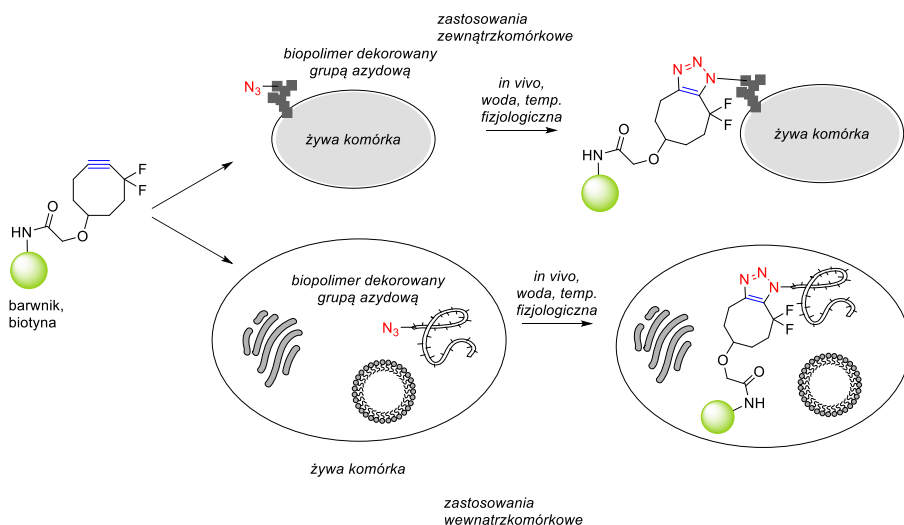
Wymagania w stosunku do reakcji bioortogonalnych są szczególnie wysokie, zwłaszcza że dotyczą żywych komórek zawierających złożone mieszaniny nietrwałych biocząsteczek (białka, kwasy nukleinowe i inne) z wieloma reaktywnymi grupami funkcyjnymi. Reakcje muszą zachodzić w wodzie w temperaturze fizjologicznej i względnie krótkim czasie, aby móc uzyskać z ich pomocą niezakłócone i wartościowe informacje dotyczące biochemii komórki. Jeszcze raz podkreślmy: reakcja bioortogonalna musi być „niewidzialna” dla żywej komórki, w której przebiega.

W tym kontekście Prof. Bertozzi zaproponowała wykorzystanie 1,3-dipolarnej cykloaddycji Huisgena w bardzo pomysłowej modyfikacji. Przede wszystkim wyeliminowała ona użycie soli miedzi jako katalizatorów cykloaddycji ze względu na ich toksyczność dla żywych komórek oraz zastosowanie reaktywnych alkinów (zawierających grupy elektronowyciągające np. estrową), które mogły wykazywać nieselektywną reaktywność np. wobec nukleofilu biologicznego (grupy aminowej, hydroksylowej czy tiolowej). Konieczną, wysoką reaktywność substratu alkinowego osiągnęła przez zastosowanie naprężonego cykloalkinu **25**. W cyklooktynie (to najprostszy cykloalkin) deformacja kątów wzdłuż wiązania $-C-C\equiv$ wynosi 163° (wobec 180° dla typowego wiązania węgiel-wodór w hybrydyzacji sp w acetylenie), co powoduje wzrost energii takiej cząsteczki wynoszący aż 18 kcal/mol i silną aktywację w reakcjach zachodzących z rozerwaniem tak wysokoenergetycznego wiązania potrójnego. Taki alkin **16** oraz liczne, później wprowadzone różne jego analogi np. **26-7** są bardzo reaktywne i bez dodatkowej katalizy szybko i efektywnie reagują z grupami azydowymi [12].

Konieczne do reakcji grupy azydowe wprowadza się do biomolekuł na różne sposoby – najczęściej poprzez odpowiednią reakcję enzymatyczną biomolekuły z nienaturalnym substratem, który zawiera taką grupę. Prostsze azydki mogą być także otrzymane w drodze syntezy i wprowadzone do organizmu lub komórki np. z pożywki, na której jest hodowana. Warto zauważyć, że azydki organiczne też są szczególnie dobrze predysponowane do badań *in vivo*, ponieważ są trwałe i nie podlegają



Rys. 13. Napędzana naprężeniem pierścienia cykloalkinu 1,3-dipolarna cykloaddycja Huisgena (ang. strain-promoted azide alkyne cycloaddition, SPAAC) jako przykład reakcji bioortogonalnej.



Rys. 14. Idea chemii bioortogonalnej – wizualizacja, detekcja, badania dynamiki biomolekuł mogą być realizowane zarówno wewnątrz, jak i na zewnątrz żywej komórki.

szybkim metabolizmowi. Zwykle więc w takich reakcjach wykorzystujemy biomolekuły zawierające grupę azydową i naprężone cykloalkiny, które zawierają cząsteczkę barwnika fluorescencyjnego umożliwiającego detekcję przy odpowiedniej długości fali promieniowania UV lub światła widzialnego. Ogólny schemat idei chemii bioortogonalnej przedstawia Rys. 14.

Tę reakcję Bertozzi wykorzystała do zobrazowania glikanu (glikoproteina) znakowanego azydkiem na powierzchni komórek poprzez jego reakcję z odpowiednim cykloalkinem [12], znakowania białek w fibroblastach [21] czy nawet obserwację procesu tworzenia glikanu na powierzchni embrionów ryby *Danio rerio* [22]. Możliwości chemii bioortogonalnej jako narzędzia są niezwykle szerokie, więcej

informacji znajdzie Czytelnik w dedykowanych artykułach przeglądowych [20], w tym w języku polskim [23].

5. Perspektywy

20 lat po ogłoszeniu manifestu „chemii klik” przez Sharplessa opublikowano ponad 16 tys. prac z tym terminem w tytule, co stanowi znakomity dowód na to, że przy pomocy efektywnych reakcji jaką jest 1,3-dipolarna cykloaddycja Huisgena można skutecznie i szybko wytwarzać oczekiwane „właściwości”. Szeroki zakres tych prac, sięgający od chemii medycznej do chemii polimerów i materiałów oraz nauk o życiu, znakomicie potwierdził prawdziwość i skuteczność takiego pragmatycznego podejścia w chemii. Bez większej przesady uznać można, że „chemia

klik” stanowi dziś komplementarną do już stosowanych strategii „wytwarzania właściwości”. Przyczyniła się także do zmiany filozofii syntezy organicznej zgodnie z myślą: nie jak zrobić, ale jak zrobić łatwiej i szybciej? „Odkurzenie” starych bądź opracowanie nowych reakcji spełniających wymogi „chemii klik” może być niekiedy cenniejszą inwestycją niż optymalizacja nieefektywnych lub trudnych reakcji, zwłaszcza w perspektywie ich przyszłych zastosowań.

Dr hab. Karol Kacprzak, prof. UAM

Wydział Chemii

Zakład Chemii Medycznej

Uniwersytet im. A. Mickiewicza,

Literatura:

- [1] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.*, 40, 2001 str. 2005.
- [2] Liu, R.; Li, X.; Lam, K. S., *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 38, 2017 str. 117.
- [3] P. Graham, *Chemia medyczna*, PWN 2019.
- [4] J. Markowska, K. Kacprzak, H. Koroniak, *Na pograniczu chemii i biologii Tom III*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 1999 str. 317-348.
- [5] A. M. Walji, D. W. C. MacMillan, *Synlett*, 2007, str. 1477-1489.
- [6] Y. Gao, R. M. Hanson, J. M. Klunder, S. Y. Ko, H. Masamune, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 1987 str. 5765 oraz rozdział 2.1 w J. Gawroński, K. Gawrońska, K. Kacprzak, M. Kwit, *Współczesna synteza organiczna*, Wybór Eksperymentów PWN, 2004.
- [7] H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* 94, 1994 str. 2483-2547.
- [8] A. Michael, *J. Prakt. Chem.* 48, 1893 str. 94-95.
- [9] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 14, 1963 str. 633.
- [10] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* 67, 2002 str. 3057.
- [11] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2002 str. 2596.
- [12] P. V. Chang, J. A. Prescher, E. M. Sletten, J. M. Baskin, I. A. Miller, N. J. Agard, A. Lo, C. R. Bertozzi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 107, 2010 str. 1821.
- [13] K. M. Kacprzak, I. Skiera, J. Rutkowski, w *Science of Synthesis: Click Chemistry*, F. P. J. T. Rutjes (Red.) Thieme: Stuttgart, 2021; str. 181-259.
- [14] I. L. K. Wong, X. Zhu, K.-F. Chan, M. C. Law, A. M. Y. Lo, X. Hu, L. M. C. Chow, T. H. Chan, *J. Med. Chem.*, 61, 2018 str. 9931.
- [15] P. Gastaminza, S. M. Pitram, M. Dreux, L. B. Krasnova, C. Whitten-Bauer, J. Dong, J. Chung, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, F. V. Chisari, *J. Virol.*, 85, 2011 str. 5513.
- [16] S. M. Silverman, J. E. Moses, K. B. Sharpless, *Chem.* 23, 2017 str. 79.
- [17] S. K. Mamidyalu, M. G. Finn, *Chem. Soc. Rev.* 39, 2010 str. 1252.
- [18] (a) W. G. Lewis, L. G. Green, F. Grynspan, Z. Radić, P. R. Carlier, P. Taylor, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 2002, str. 1053; (b) R. Manetsch, A. Krasinski, Z. Radić, J. Raushel, P. Taylor, K. B. Sharpless, H. C. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2004 str. 12809.
- [19] A. Krasinski, Z. Radić, Z. Manetsch, J. Raushel, P. Taylor, K. B. Sharpless, H. C. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005 str. 6686.
- [20] J. C. Jewett, C. R. Bertozzi, *Chem Soc Rev.*, 39, 2010 str. 1272.
- [21] K. E. Beatty, J. D. Fisk, B. P. Smart, Y. Y. Lu, J. Szychowski, M. J. Hangauer, J. M. Baskin, C. R. Bertozzi, D. A. Tirrell, *ChemBioChem* 15, 2010 str. 2092.
- [22] J. M. Baskin, K. W. Dehnert, S. T. Laughlin, S. L. Amacher, C. R. Bertozzi, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 107, 2010 str. 10360.
- [23] K. Latos, *Wiad. Chem.* 76, 2022 str. 79.



Rola miedzi w żywych organizmach

W kursie chemii prezentowanym w szkole niezbyt wiele uwagi poświęca się pierwiastkowi jakim jest miedź, która najczęściej omawiana jest w części chemii nieorganicznej bądź przy okazji elektrochemii, dzięki czemu wszyscy wiedzą, że miedź jest metalem półszlachetnym, nie reagującym z kwasami tlenowymi z wyparciem wodoru.

Joanna Kurek

Najbardziej znanym związkiem tego pierwiastka, pojawiającym się w wielu istotnych reakcjach jest siarczan(VI) miedzi(II), występujący w postaci pięciowodnego hydratu, odznaczającego się pięknym modrakowym zabarwieniem i kryształami o bardzo regularnych kształtach (Rysunek 1).

Zdawać by się mogło, że miedź nie jest w żaden sposób powiązana w chemią organiczną. Poza tym, że jest swoistym 'wskaźnikiem' w postaci wodorotlenku miedzi(II) w reakcjach barwnych służących do identyfikacji czy odróżnienia poszczególnych związków organicznych: alkoholi monohydroksylowych od polihydroksylowych, w próbie Trommera z aldehydami, czy do wykrywania wiązania peptydowego.

Znaczenie miedzi dla organizmu człowieka

Jednak nic bardziej mylnego, gdyż jony miedzi odgrywają bowiem kluczową rolę w wielu procesach biochemicznych zachodzących w naszych organizmach,

organizmach zwierzęcych, w tym nawet bezkręgowców, mięczaków, głowonogów, pajączaków, a także w roślinach. Wraz z cynkiem i żelazem stanowi trzy pierwiastki śladowe niezbędne dla właściwego działania organizmu. W organizmie miedź występuje na dwóch stopniach utlenienia: Cu^+ i Cu^{2+} i dzięki właściwościom oksydoredukcyjnym jest kofaktorem wielu enzymów, uczestniczących w procesach komórkowych, takich jak: przewodnictwo nerwowe, dojrzewanie tkanek, oddychanie, obrona przed stresem oksydacyjnym i metabolizm żelaza. W obecności miedzi jako kofaktora enzymu – oksydazy lizylowej, tworzony jest kolagen i elastyna, czyli składniki decydujące o jędrności i elastyczności skóry. Tkanka mięśniowa i łączna serca zawierają elastynę i kolagen. W konsekwencji jony miedzi są niezbędne dla prawidłowego funkcjonowania całego organizmu: mózgu, układu nerwowego i układu sercowo-naczyniowego, utrzymania w prawidłowej strukturze tkanki łącznej i skóry, prawidłowego stanu kości, układu odpornościowego, właściwego gojenia się ran.

W szczególności miedź stymuluje właściwą elastyczność naczyń krwionośnych, które to są otoczone i chronione tkanką łączną, co warunkuje utrzymanie prawidłowego ciśnienia krwi. Należy wskazać, że również aorta, będąca główną

tętnicą wychodzącą z serca, nie jest w pełni sprawna, jeśli elastyczność jej ścian jest osłabiona. W związku z tym, że miedź jest niezbędna do utrzymania prawidłowego napięcia mięśni, to jej obecność w organizmie bezpośrednio wpływa też na mięsień jakim jest serce. Miedź wspomaga też prawidłową strukturę i funkcjonowanie krwinek w krwioobiegu, a także wzrost nowych naczyń krwionośnych.

Niezbędność miedzi dla prawidłowego działania układu odpornościowego polega na tym, że z jej udziałem powstają komórki układu odpornościowego, czyli białe krwinki. Zatem właściwy poziom miedzi w organizmie warunkuje odpowiednią liczbę białych krwinek – leukocytów we krwi, a także fagocytów, które otaczają i niszczą mikroorganizmy znajdujące się w ustroju. Efektem niedoboru miedzi może być zatem osłabienie odporności układu odpornościowego organizmu poprzez obniżenie ilości białych krwinek.

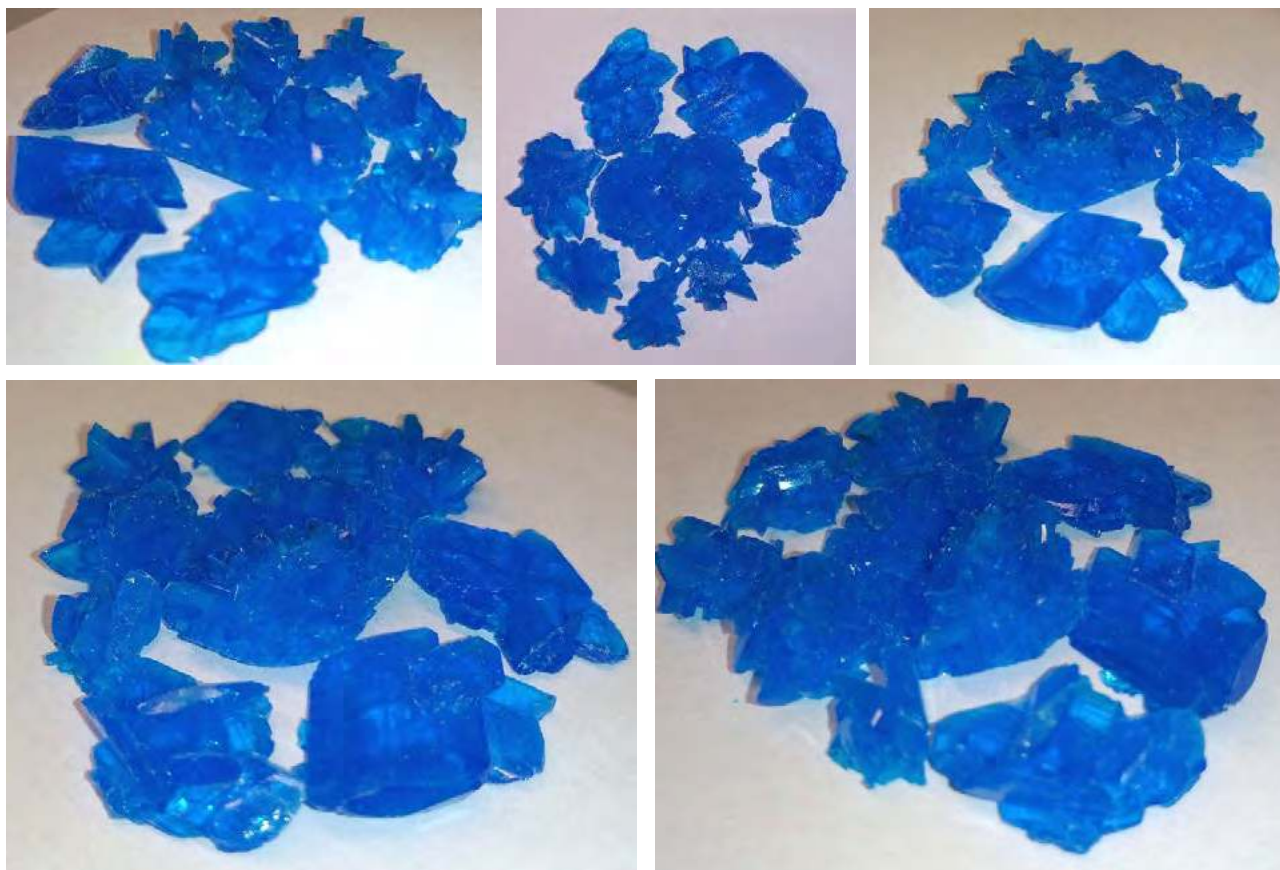
Także rozwijający się mózg – w okresie płodowym, w dalszym okresie wzrostu i następnie przez całe życie korzysta z antyoksydacyjnych właściwości miedzi. Jest ona potrzebna do wytworzenia mieliny, będącej otoczką włókien nerwowych i utrzymania jej dobrego stanu, co zapewnia prawidłowe przenoszenie impulsów nerwowych i efektywną komunikację między komórkami nerwowymi, czyli wykazuje wpływ na ośrodkowy układ nerwowy. Ten cenny pierwiastek uczestniczy także w syntezie neuroprzekazników, które są związkami chemicznymi umożliwiającymi

komunikację między komórkami nerwowymi oraz przesyłanie impulsów nerwowych wzdłuż nerwów.

Miedź jest niezbędna w procesie utleniania żelaza prowadzącego do wytworzenia związków żelaza(III), a poza tym ułatwia transport żelaza w całym organizmie. W przypadku niedoboru miedzi może dojść w organizmie do anemii.

Miedź ze względu na uczestniczenie w procesie tworzenia kolagenu, poza wspomnianą już skórą, ma też szalenie ważny wpływ na stan układu kostnego na wszystkich etapach tworzenia, zdrowia oraz procesu zrastania się kości, w tym procesie uczestniczą enzymy zawierające miedź jako kofaktor. To właśnie przede wszystkim kolagen decyduje o sztywności i wytrzymałości mechanicznej kości, więc w przypadkach niedoboru miedzi można być narażonym na złamania kości, nieprawidłowości w ich budowie, a także osteoporozę.

Miedź pełni też istotne wielokierunkowe funkcje w procesie spermatogenezy – choć jest toksyczna dla samych plemników, to jednak steruje kluczowymi reakcjami w toku ich powstawania. Zarówno nadmiar jak i niedobór tego pierwiastka w organizmie wywołuje zaburzenie procesu wytwarzania gamet oraz obniża płodność. Zmiany te zachodzą na poziomie plemników, gonad męskich, czy wytwarzaniu męskich hormonów płciowych, a także gospodarki innymi mikroelementami, takimi jak cynk czy żelazo.



Rysunek 1. Kryształy hydratu siarczanu(VI) miedzi(II)

Zatem w organizmie musi być utrzymany optymalny poziom wewnątrzkomórkowych jonów miedzi. W przypadku niedoboru jonów miedzi może nawet dojść do utraty funkcji enzymów, takich jak: oksydazy cytochromu c, oksydazy lizynowej, β -hydroksylazy dopaminy, dysmutazy ponadtlenkowej.

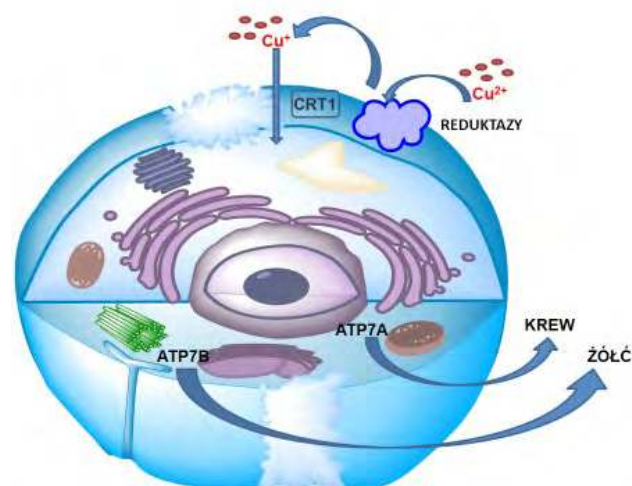
Biochemiczne przemiany miedzi

Na poziomie komórkowym miedź znajdująca się w enzymie wewnątrz mitochondriów współdziała przy uwalnianiu energii komórkowej (ATP), a poprzez zdolność neutralizowania wolnych rodników chroni zdrowie komórki organizmu. W przypadku niedoboru miedzi brak ochrony na tym poziomie może prowadzić do chorób nowotworowych i chorób serca. Transport miedzi w obrębie komórki prezentuje Rysunek 2.

Poszczególne etapy transportu miedzi na poziomie komórkowym polegają na redukcji jonów miedzi Cu^{2+} do jonów miedzi Cu^+ pod wpływem enzymów reduktaz. Następnie tak zredukowane jony pobierane są przez komórkę za pomocą transportera błonowego, czyli białka CRT1. Jony miedzi w cytoplazmie wiązane są przez cząsteczki metaloproteiny (MT) lub białka opiekuńczego (COX17, CCS albo ATOX1) i w takim połączeniu transportowane do różnych organelli komórkowych, jak na przykład mitochondrium czy aparatu Golgiego. W przypadku połączenia z białkiem ATOX1 kationy miedzi przemieszczane są do aparatu Golgiego, w którym przyłączane są przez białka ATP7A i ATP7B. Białka te pośredniczą w procesie przyłączania kationów miedzi do cząsteczek apoenzymów. Wszelkie nadmiary jonów miedzi usuwane są z komórki w procesie egzocytozy za pośrednictwem białka ATP7A albo w komórkach wątroby wydzielane do żółci z udziałem białka ATP7B.

Metaloproteiny i metaloenzymy

Metaloproteinami określa się białka pełniące różnorodne funkcje biologiczne, jednak do tego celu są im niezbędne jony metali, najczęściej są to: żelazo, magnez, miedź, mangan, cynk czy wapń, które to związane są bezpośrednio i specyficznie z odpowiednim białkiem lub tak zwaną grupą prostetyczną, co ma miejsce w przypadku hemoprotein albo wymagają obecności jonów metali w środowisku, czego przykładem są np. dwie ATPazy: plazmatyczna i błonowa, potrzebujące w roztworze jonów sodu, potasu, magnezu. Metaloproteiny pełnią zasadniczo trzy funkcje: 1. transportują tlen (hemocyjaniny), 2. biorą udział w procesie przenoszenia elektronów (plastocyjanina) i 3. w reakcjach utlenienia (oksydazy). Przykładem są jony miedzi w strukturze hemocyjaniny. U bezkręgowców błękitna hemocyjanina umożliwiająca transport tlenu w ustroju. Miedź występuje także w metaloproteinach roślinnych, takich jak plastocyjanina, która uczestniczy w transporcie elektronów w fazie świetlnej fotosyntezy.



Rysunek 2. Schemat transportu miedzi w obrębie komórki

Z kolei **metaloenzymy** stanowią podgrupę metaloprotein, wykazujących specyficzne właściwości katalityczne, a w ich centrach aktywnych zlokalizowane są jony metalu np. miedzi, cynku, żelaza czy molibdenu, które są koordynowane przez ligandy: grupy tiolowe cysteiny, grupy karboksylowe kwasu asparaginowego i glutaminowego, imidazolowe histydyny, albo grupy boczne aminokwasów jak choćby fenolową tyrozyny. Dotychczas poznano kilkanaście metaloenzymów, w których części jony miedzi mogą współlistnieć z jonami innych metali. Szacuje się, że 96% Cu zawartej jest w krwi ssaków występuje w postaci niebieskiego białka ceruloplazminy, które wykazuje działanie antyoksydacyjne. Ceruloplazmina syntetyzowana jest przez hepatocyty wątroby. W wątrobie enzymy ATPazy typu P (ATPazy 7B) są niezbędne do włączenia miedzi do apo-ceruloplazminy. Ceruloplazmina jest następnie uwalniana do krwioobiegu w celu transportu do właściwych miejsc i dopełnienia swoich funkcji w innych procesach metabolicznych, w tym w metabolizmie żelaza. Roztwór ceruloplazminy jest niebieski, a nadmiar w surowicy może nadać surowicy zielonkawy odcień. Każda cząsteczka ceruloplazminy może zawierać od 6 do 8 jonów miedzi.

Jeden z enzymów, dla których działania obecność jonów miedzi jest niezbędna, to oksydaza cytochromu c. Występuje ona w mitochondriach pełniąc krytyczną rolę w produkcji energii w komórce. Miedź warunkuje również działanie oksydazy lizynowej, która to jest niezbędnym enzymem do prawidłowego formowania się tkanki łącznej, kości oraz naczyń krwionośnych. Miedź znajduje się także w centrum aktywnym tyrozynazy – enzymu warunkującego prawidłową syntezę melaniny, która jest odpowiedzialna za kolor włosów, oczu i skóry, a jednocześnie zapewnia ochronę przed promieniowaniem ultrafioletowym, więc jednocześnie niedobór miedzi może prowadzić do zmian zwyrodnieniowych skóry i jej odbarwienia.

W organizmie rodniki nadtlenkowe i nadtlenek wodoru są ubocznymi produktami metabolizmu tlenu i mają potencjalnie szkodliwe działanie na komórki. Mechanizm

ochrony ludzkiego organizmu przed wolnymi rodnikami tlenowymi angażuje trzy formy dysmutazy ponadtlenkowej, będącej enzymem z grupy oksydoreduktaz katalizującym dysmutację anionorodnika ponadtlenkowego. Miedź wchodzi w skład dwóch form dysmutazy ponadtlenkowej, które są enzymami pełniącymi funkcje ochronne dla większości komórek organizmu przed szkodliwym działaniem wolnych rodników, a w trzeciej jonem metalu jest mangan. Dysmutaza cytoplazmatyczna CuZnSOD-1 zawiera miedź i cynk o masie cząsteczkowej 32 kDa, a ludzkie białko SOD1 jest homodimerem z dwoma miejscami wiązania miedzi i dwoma miejscami wiązania cynku. Jon miedzi położony jest w centrum aktywnej enzymatycznie cząsteczki SOD1, która katalizuje reakcję neutralizacji wolnych rodników. Dysmutazy ponadtlenkowe działają w ten sposób, że przekształcają rodniki nadtlenowe (O_2^-) w cząsteczkę tlenu (O_2) i nadtlenek wodoru (H_2O_2) reakcja ta zachodzi według poniższego Schematu 1., a następnie w obecności katalazy rozkładany jest na wodę i tlen.



Schemat 1. Schematyczne przedstawienie przemian rodnika nadtlenkowego.

Miedź ma też istotny wpływ na losy żelaza w organizmie, gdyż wchodzi w skład czterech enzymów nazywanych ferroksydazami, które są odpowiedzialne za utlenianie dwuwartościowego żelaza do formy trójwartościowej i w tej postaci jest wbudowywana do specjalnego białka transportującego.

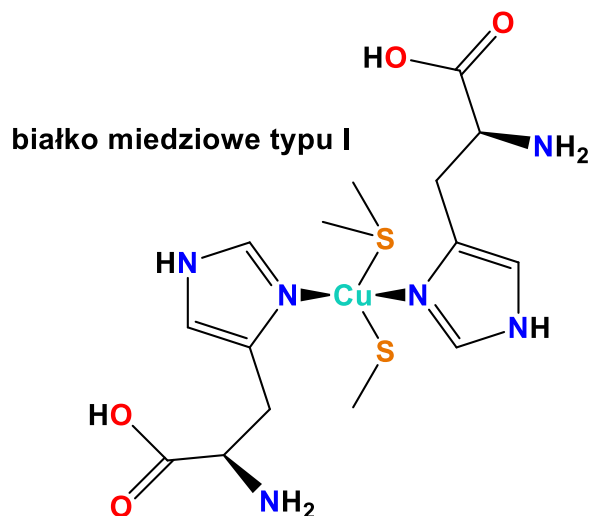
Cynk, często obok miedzi, jest składnikiem aktywnym kilkudziesięciu enzymów, jak na przykład proteazy cynkowej czy dehydrogenazy alkoholowej. Molibden występuje natomiast w aldehydoksydazie, ksantynooksydazie i oksydazie tiolowej.

Niebieskie białka miedziowe

Białka miedziowe mogą mieć w cząsteczkach centra różnych typów. Centra miedzi typu I (T1Cu) charakteryzują się pojedynczym jonom miedzi koordynowanym przez dwie reszty histydyny i resztę cysteiny w strukturze trygonalnej planarnej oraz zmienny ligand osiowy, (Rysunek 3).

W białkach T1Cu typu I, takich jak na przykład amicyjanina, plastocyanina i pseudoazuryna charakterystycznym ligandem aksjalnym jest atom siarki aminokwasu metioniny. Białka zawierające białka miedziowe T1Cu nazywane są kupredoksynami – białkami niebieskiej miedzi, które wykazują trójwymiarowe struktury oraz stosunkowo wysokie potencjały redukcji, a także silną absorpcję przy 600 nm, co związane jest z przeniesieniem ładunku pomiędzy Cu-S, efektem czego jest obserwowana niebieski kolor.

W przypadku, gdy występują aminokwasy inne niż metionina, np. glutamina, powstają białka miedziowe T1Cu typu II. W typie III białek miedziowych, których reprezentantem są azuryny, poza metioniną w jednej pozycji osio-



Rysunek 3. Budowa białka miedziowego typu I

wej zawierają one drugi ligand osiowy -grupę karbonylową reszty glicyny.

Centra miedzi typu II T2Cu odznaczają się koordynacją kwadratową płaską przez ligandy jakimi są atomy azotu N lub atomy azotu i tlenu jednocześnie. Centra miedzi typu II występują w enzymach, które wspomagają zachodzenie procesów utleniania lub redukcji.

Centra miedzi typu III T3Cu zbudowane są z dwóch jonów miedzi, a każdy z nich koordynowany jest przez trzy reszty histydynowe. Centra jonów miedzi tego typu obecne są w niektórych oksydazach oraz białkach transportujących tlen, czyli przykładowo w hemocyjaninie i tyrozinazie.

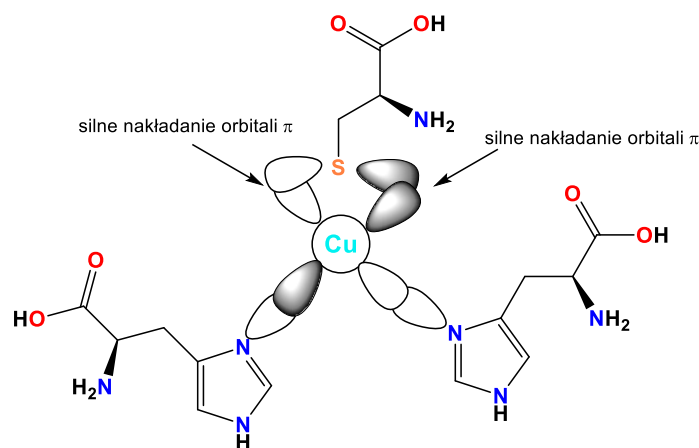
Dwurdzeniowe centra miedziowe A Cu_A znajdują się w oksydazie cytochromu c oraz reduktazie tlenu azotu. Wówczas dwa atomy miedzi koordynowane są przez dwie cząsteczki histydyny, jedną cząsteczkę metioniny, szkielet białka karbonylowego oraz dwie mostkujące reszty cysteiny.

Centra miedziowe B Cu_B znajdują się w oksydazie cytochromu c, gdzie atom miedzi koordynowany jest przez trzy cząsteczki histydyny.

Czterordzeniowe centra miedzi Z Cu_Z znajdują się natomiast w reduktazie podtlenu azotu, gdzie cztery jony miedzi koordynowane są przez siedem reszt histydynowych i połączone mostkiem poprzez atom siarki.

Plastocyanina

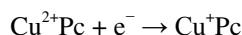
Plastocyanina występuje u roślin i alg, ale też w organizmach takich, jak cyjanobakterie czy okrzemki zawierające chlorofil b lub c, biorące udział w fotosyntezie. Podczas fotosyntezy plastocyanina działa jako środek przenoszący elektrony między cytochromem f kompleksu cytochromu b6f z fotosystemu II a P700+ z fotosystemu I. (Kompleks cytochromu b6f i P700+ to białka związane z błoną z odsłoniętymi resztami po stronie światła błony tylakoidów chloroplastów). Cytochrom f działa jako donator elektronów,



Rysunek 4. Sposób wiązania jonu miedzi w miejscu aktywnym plastocyjaniny z ukazaniem oddziaływań p-p Cu-S i Cu-N

podczas gdy P700+ przyjmuje elektrony ze zredukowanej plastocyjaniny. Proces opisany jest poniżej.

Plastocyjanina (Cu^{2+}Pc) jest redukowana przez cytochrom f:



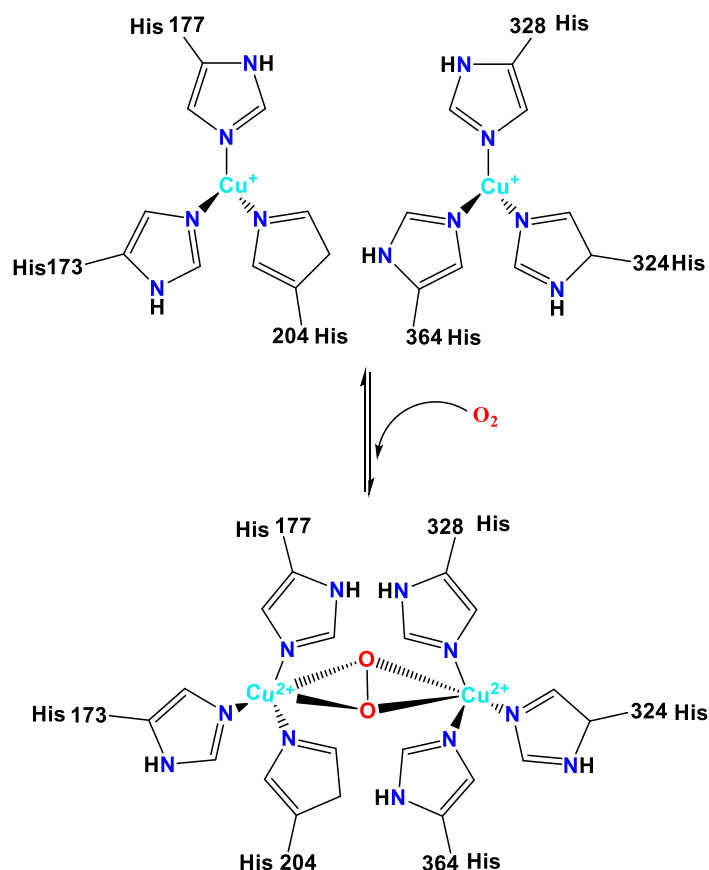
Po dysocjacji zredukowana plastocyjanina Cu^+Pc przemieszcza się z fotosystemu II do fotosystemu I, aż nastąpi rozpoznanie/wiązanie z P700+, w którym to momencie P700+ utlenia Cu^+Pc zgodnie z następującą reakcją:



Jak wspomniano wyżej, plastocyjanina zaliczana jest do niebieskich białek miedziowych typu I, określanych jako „kupredoksyny”. Była pierwszym z niebieskich białek miedzi szarych charakteryzowanych za pomocą krystalografii rentgenowskiej. Fragment plastocyjaniny obrazujący miejsce aktywne z umiejscowionym jonem miedzi pomiędzy poszczególnymi aminokwasami obrazuje Rysunek 4.

Hemocjaniny

Po raz pierwszy **hemocjanina** została wyizolowana z ośmiornicy (głównonóg), jednak występuje też u stawonogów: pajęczaków, skolopendr, i mięczaków. **Hemocjaniny** są szczególnymi białkami będącymi odpowiednikiem hemoglobiny u ssaków, czyli są to białka transportujące tlen w organizmach niektórych bezkręgowców. Zaliczane są także do metaloprotein i zawierają w swojej strukturze dwa jony miedzi, które w sposób odwracalny wiążą jedną cząsteczkę tlenu. W przeciwieństwie do hemoglobiny znajdującej się w czerwonych krwinkach występujących u bezkręgowców, hemocjaniny są bezpośrednio zawieszone w hemolimfie, a nie zamknięte w komórkach krwi. Natlenianie – transport tlenu przez hemocjaniny związany jest z barwną reakcją, podczas której zachodzi zmiana koloru od bezbarwnej odutlenionej formy Cu^+ , kiedy to poprzez przyłączenie cząsteczki tlenu dochodzi do pojawienia się barwy niebieskiej związanej z utlenioną miedzią Cu^{2+} . Przemianę obrazuje Rysunek 5.



Rysunek 5. Przemiany oksohemocjaniny i deoksohemocjaniny

Suplementacja miedzi – niezbędne minimum

Miedź jako pierwiastek niezbędny dla prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka, musi być dostarczana codziennie i regularnie przez całe życie. W zdrowym organizmie człowieka przyjmującego prawidłowo zbilansowaną dietę zachodzi proces homeostazy miedzi równoważący wychwyt i wydalanie miedzi zaspokajając w miarę bieżących potrzeb zapotrzebowanie na ten pierwiastek. Przyjmuje się, że ciało ludzkie zawiera około 2 mg miedzi na kilogram masy ciała, będącą ilością nieodzowną.

Tabela 1. Zalecane dzienne spożycie miedzi [mg]

Wiek	Dzieci i młodzież		Kobiety	Mężczyźni
	dziewczynki	chłopcy		
7–11 miesięcy	0,4	0,4		
1 – <3 lat	0,7	0,7		
3 – <10 lat	1,0	1,0		
10 – <18 lat	1,1	1,3		
≥18 lat			1,3	1,6
Ciąża			1,5	
Laktacja			1,5	

Według zaleceń Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) dzienna dawka miedzi, zapobiegająca objawom niedoboru, wynosi 1–3 miligramów, a zalecane dzienne spożycie miedzi dla różnych grup wiekowych zestawiono w Tabeli 1..

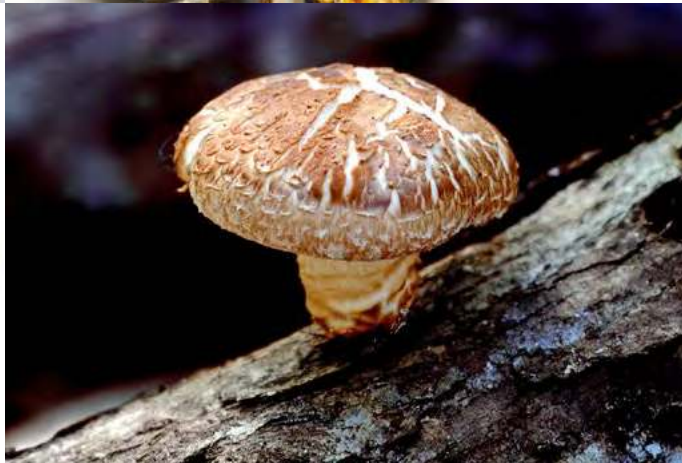
Zarówno niedobór, jak i nadmiar miedzi w organizmie powoduje określone skutki uboczne. Zaburzenia z powodu niedoboru miedzi bywają częściej skutkiem wad genetycznych związanych z transportem białek niż diety ubogiej w miedź; wówczas jest ona dostępna, ale nie dociera w odpowiednich ilościach do komórek organizmu, czego przykładem jest rzadkie schorzenie określane jako choroba Menkesa.

Na niedobory miedzi szczególnie narażone są osoby z zespołem złego wchłaniania, w przebiegu chorób takich jak celiakia czy zespół krótkiego jelita. Niedobór miedzi może dotyczyć małych dzieci odżywiających się mlekiem krowim, gdyż jest ono ubogie w ten pierwiastek, a do najczęstszych symptomów zalicza się anemię, która nie ulega poprawie, gdy wdrożona jest suplementacja żelazem. Innymi objawami mogącymi się pojawić w przypadku niedoboru miedzi są: osteoporoza oraz zaburzenia w rozwoju kości i obniżona liczba neutrofilów, czyli neutropenia. Zaburzenia w obrębie układu nerwowego objawiające się demielinizacją, polineuropatią i zapaleniem nerwu wzro-

kowego powstałe w wyniku niedoboru miedzi są notowane znacznie rzadziej.

Jak się jednak okazuje, odpowiedni poziom miedzi nie jest wystarczający do prawidłowego funkcjonowania organizmu, gdyż jej działanie jest też sprzężone z innymi pierwiastkami takimi jak cynk i żelazo. Oznacza to, że również cynk i żelazo muszą być przyjmowane codziennie w określonych dawkach umożliwiających organizmowi osiągnięcie stanu homeostazy, gdyż zbyt duża ilość jednego z nich może utrudniać przyswajanie lub przetwarzanie pozostałych dwóch pierwiastków, a w konsekwencji prowadzić do chorób wynikających z ich niedoboru.

Żelazo znajduje się w hemoglobinie, w której w strukturze hemu jest nośnikiem tlenu oraz nośnikiem elektronów w oddychaniu, a także kofaktorem enzymów, takich jak: katalaza i peroksydazy (rozkładają nadtlenek wodoru). Niedobory żelaza prowadzą do anemii, więc pokarmami zalecanymi w celu ich regularnego dostarczania są przede wszystkim: wątroba, czerwone mięso i szpinak. Z kolei cynk jest kofaktorem enzymu: anhidrazy węglanu (nośnik CO_2) i karboksypeptydazy (trawienie białek). W przypadku niedoboru tego pierwiastka następuje opóźnienie wzrostu, utrata łaknienia i upośledzenie funkcji układu odpornościowego. Cynk znajduje się jednak w większości pokarmów.



Bogate w żelazo wątroba wołowa, ostrygi, orzechy brazylijskie i grzyby shiitake (suszone) – Foto – dreamstime, (c) Wikimedia Commons

W związku z interakcjami między pierwiastkami w danym momencie w organizmie mogą się pojawiać też niedobory miedzi. Dzieje się tak, gdy w organizmie jest nadmiar cynku, który hamuje przyswajanie miedzi. Wówczas niski poziom miedzi może prowadzić do nieprawidłowości stanu układu kostnego, a także może prowadzić do problemów z sercem i układem krążenia oraz obniżeniem odporności. Jednak ta zależność zachodzi też w tę stronę, że żelazo potrzebuje miedzi, aby dzięki niej samo uległo przekształceniu do żelaza(III), czyli formy najbardziej użytecznej w organizmie. Ponadto przy współudziale miedzi następuje transport żelaza z i do tkanek.

Toksyczne działanie nadmiaru miedzi

Nadmiar miedzi najczęściej jest skutecznie wydalany przez zdrową wątrobę człowieka, więc chroniczne zatrucia miedzią są bardzo rzadkie. Tym niemniej nadmiar miedzi jest toksyczny dla komórek. Jednym z głównych następstw zaburzeń homeostazy miedzi w organizmie jest powstawanie reaktywnych form tlenu. W obecności anionu nadtlenkowego i innych silnie redukujących czynników wewnątrzkomórkowych, takich jak glutation czy kwas askorbinowy, jon Cu^{2+} jest redukowany do Cu^+ , który katalizuje reakcję tworzenia rodników hydroksylowych w reakcji Habera—Weissa. W komórce proces ten może doprowadzić do uszkodzenia białek i lipidów, a tym samym struktur komórkowych oraz materiału genetycznego.

Ostre zatrucia, co może być zwykle wynikiem przypadkowego wypicia roztworu azotanu lub siarczanu miedzi(II), należą również do rzadkości. Oba te związki, a także organiczne sole miedzi, są bowiem silnymi emetykami i ich duże dawki są zwykle odrzucane przez organizm przez odruch wymiotny. Poza tym może wystąpić biegunka. Jeśli jednak dojdzie do ostrego zatrucia miedzią, może dojść do niewydolności nerek i poważnego uszkodzenia – zwłóknienia wątroby, w wyniku odkładania się związków miedzi w hepatocytach. Co więcej złogi miedzi mogą też zgromadzić się w rogówce oka, czego wizualnym objawem jest pojawienie się tak zwanego pierścienia Kaysera-Fleischera – złoto-brązowej obwódki tęczy oka. Ryzyko nagromadzenia się miedzi w organizmie rośnie, gdy występują zaburzenia w pracy wątroby lub woreczka żółciowego, z powodu wystąpienia kamieni żółciowych lub mutacji genetycznych.

Źródła miedzi w pożywieniu

Miedź w ilościach śladowych znajduje się w większości gleb, skąd jest pobierana przez rośliny, które też do procesów w nich zachodzących (np. wzrostu) także potrzebują minimalnych, niezbędnych ilości tego pierwiastka. Rośliny zawierające miedź mogą być spożywane następnie przez zwierzęta, a te hodowlane stanowią część diety ludzi.

Miedź znajduje się zarówno w pokarmach pochodzenia roślinnego jak i zwierzęcego, jednak ustalono, że jest znacznie lepiej wchłaniania w obecności białek zwierzę-

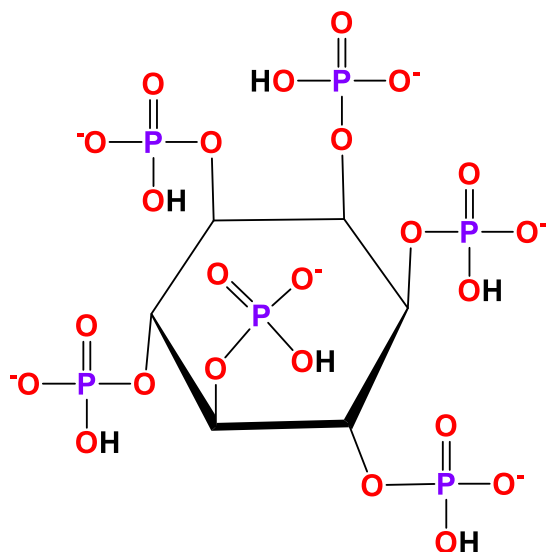
Tabela 2. Produkty spożywcze pochodzenia roślinnego i zwierzęcego z zawartością miedzi

Produkt	Zawartość miedzi w mg/100 g produktu	Uwagi
wątroba	14,56	wołowa duszona
ostrygi	5,7	w cieście naleśnikowym lub panierowane, smażone
małże	0,67	
kurczęta	0,06	Pieczone, tylko mięso
tuńczyk	0,04	biały, konserwowy w wodzie, odsączone części stałe
orzechy pekan fasola	1,2 1,1	
orzechy brazylijskie	1,77	suche, nieblanszowane
grzyby shiitake	5,16	suszone
pestki słonecznika	1,75	ziarno, suszone
orzechy arachidowe	1,14	surowe
ciecierzyca	0,85	surowa
czekolada (gorzka)	3,79	tabliczka gorzkiej czekolady
orzechy arachidowe	0,67	suche, prażone, bez soli
rodzynki	0,36	rodzynki sułtańskie, bezpestkowe
grzyby	0,24	konserwowe lub suszone
ziemniaki	0,22	pieczone, bez soli, tylko miąższ
ziemniaki	0,17	gotowane, bez skórki, bez soli
ciecierzyca	0,17	konserwowa
zielony groszek	0,14	mrożony, gotowany, odsączony, bez soli
banany	0,10	surowe

cych. Tabela 2. prezentuje wybrane produkty pochodzenia roślinnego i zwierzęcego zawierające miedź. Miedź jest też obecna w kakao, choć trudno je spożywać w większych ilościach w postaci proszku, żeby dostarczyć odpowiednią ilość tego pierwiastka. Z kolei jedzenie gorzkiej czekolady zapewne będzie łączyło przyjemne z pożytecznym, więc są to naukowe powody, dla których warto jeść czekoladę.

Produkty zbożowe, mięso i ryby, na ogół zawierają ilość miedzi wystarczającą do pokrycia do 50% dziennego zapotrzebowania.

Po spożyciu pokarmów miedź w nich zawarta jest wchłaniana z jelita cienkiego do krwi, skąd następnie z po-



Rysunek 6. Budowa cząsteczki kwasu fitynowego.

mocą białek transportowych, z którymi się wiąże, jest przemieszczana do wątroby. Tam następuje jej magazynowanie oraz jednoczesne rozprowadzanie po całym organizmie, albo w przypadku chwilowych jej nadmiarów wydalana do żółci.

Ważne jest to, że jeśli ze spożywanymi pokarmami z zawartością miedzi jednocześnie zjadane są też takie, które w składzie mają fityniany, błonnik czy związki siarki, następuje obniżenie wchłaniania miedzi. Fityniany zaliczane są do składników określanych jako antyodżywcze, a są to trudno rozpuszczalne sole kwasu fitynowego (Rysunek 6) powstałe w wyniku połączenia z jonami żelaza, miedzi, manganu i magnezu.

Poza tym, słabe przyswajanie następuje również w przypadku jednoczesnego spożywania produktów odznaczających się dużą zawartością cynku, cyny, wapnia oraz fosforu.

Podsumowanie

Miedź jest pierwiastkiem niezwykle ważnym, gdyż uczestniczy w wielu procesach biochemicznych w ludzkim organizmie, będąc składnikiem miedzioenzymów, a jej nawet nieznaczny nadmiar bądź niedobór jest w stanie zachwiać homeostazą organizmu. Warto zatem zwrócić baczniejszą uwagę, aby dostarczać ten pierwiastek do organizmu w zrównoważonych ilościach, co zapewni wielokierunkowe prawidłowe działanie komórek, tkanek i organów.

Zadania

Zadanie 1.

Oblicz, ile atomów miedzi może znajdować się w ciele jednego człowieka przyjmując, że jej zawartość wynosi 124 mg. ($M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$, liczba Avogadra = $6,02 \cdot 10^{23}$)?
Odpowiedź: $0,01175 \cdot 10^{23}$ at Cu

Zadanie 2.

Znając wzór cząsteczki kwasu fitynowego opisanej wzorem sumarycznym $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$, oblicz zawartość (% mas.) poszczególnych pierwiastków go tworzących. Którego jest najwięcej? $M=660 \text{ g/mol}$.

Odpowiedź: 28,18 % P, 10,91 % C, 2,73 % H, 58,18 % O; najwięcej jest tlenu

Zadanie 3.

Na rysunku 3. zamieszczono strukturę białka miedziowego typu I (T1Cu), oblicz zawartość (% mas.) poszczególnych pierwiastków go tworzących. Którego jest najwięcej? $M_{\text{C}_{15}\text{N}_6\text{O}_4\text{H}_{29}\text{Cu}} = 404,5 \text{ g/mol}$.

Odpowiedź: C% = 44,49, N% = 20,76, H% = 7,17, O% = 11,87, Cu% = 15,69; najwięcej jest węgla

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii, Uniwersytet im Adama Mickiewicza

Literatura:

- [1] G. Bertini, Biological Inorganic Chemistry: Structure and reactivity. University Science Books. 2007, str. 253.
- [2] W. Mizerski, Tablice chemiczne, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2003.
- [3] R. Hurrell, I. Egli, Iron bioavailability and dietary reference values, Am. J. Clin. Nutr., 2010, 91, 1461-1467.
- [4] R. Lontie ed. Copper Proteins and Copper Enzymes. 2018, Vol. III. CRC Press.
- [5] R. H. Holm, I. P. Kennepoh, E. I. Solomon. Structural and Functional Aspects of Metal Sites in Biology. Chemical Reviews. 1996, 96, 7, 2239-2314.
- [6] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin. Multicopper Oxidases and Oxygenases. Chemical Reviews. 1996, 96, 7, 2563-2606.
- [7] T. Arcos-López, N. Schuth, L. Quintanar, rozdział 3: The Type 1 Blue Copper Site: From Electron Transfer to Biological Function, w: Transition Metals and Sulfur: A Strong Relationship for Life, Metal Ions in Life Sciences, 2020, vol. 20, Berlin/Boston, Wydawnictwo de Gruyter.
- [8] I. Fridovich Superoxide anion radical (O_2^-), superoxide dismutases, and related matters. J. Biol. Chem., 1997, 272, 18515-18517.
- [9] V. Desai, S. G. Kaler, Role of copper in human neurological disorders. Am. J. Clin. Nutr., 2008, 88, 855S-858S.
- [10] A. Gupta, S. Lutsenko, Human copper transporters: mechanism, role in human diseases and therapeutic potential. Future Med. Chem., 2009, 1, 1125-1142.
- [11] C.J. Coates, J. Nairn Diverse immune functions of hemocyanins. Developmental and Comparative Immunology. 2014, 45, 1, 43-55.
- [12] Ghirelli-Magaldi A, Ghirelli F The pre-history of hemocyanin. The discovery of copper in the blood of molluscs. Experientia. 1992, 48, 10, 971-972.
- [13] M. Ogórek, L. Gąsior, O. Pierzchała, R. Daszkiewicz, M. Lenartowicz Rola miedzi w procesie spermatogenezy. Postępy Hig Med Dosw. 2017, 71, 662-680.
- [14] C. J. Coates, H. Decker Immunological properties of oxygen-transport proteins: hemoglobin, hemocyanin and hemerythrin. Cell Mol Life Sci. 2017, 74, 2, 293-317.
- [15] G. P. Anderson, D. G. Sanderson, C. H. Lee, S. Durell, L. B. Anderson, E. L. Gross. The effect of ethylenediamine chemical modification of plastocyanin on the rate of cytochrome f oxidation and P-700+ reduction. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics. 1987, 894, 3, 386-398.
- [16] M. N. Politelli, F. De Francesco, G. Rizzo, G. Bonaccorsi di Patti, M. C. Musci, Role of external loops of human ceruloplasmin in copper loading by ATP7B and Ccc2p. J Biol Chem. 2010, 285, 27, 20507-20513.
- [17] B. P. Sharonov, N. I. Govorova, Oxidation of ceruloplasmin by hypochlorite. The loss of blue color and preservation of oxidase activity. Biokhimiia. 1990, 55, 6, 1145-1148.

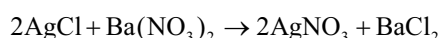
	Br ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	ClO ₃ ⁻	OH ⁻	NO ₃ ⁻	S ²⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Cr ₂ O ₇ ²⁻
Al ³⁺	R	—	R	R	N	R	—	N	R	N
NH ₄ ⁺	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
Ca ²⁺	R	N	R	R	T	R	T	N	T	N
Cu ²⁺	R	N	R	R	N	R	N	N	R	N
Fe ²⁺	R	N	R	R	N	R	N	N	R	N
Fe ³⁺	R	—	R	R	N	R	N	N	T	N
Mg ²⁺	R	N	R	R	N	R	—	N	R	N
K ⁺	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
Ag ⁺	N	N	N	R	—	R	N	N	T	N
Na ⁺	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
Zn ²⁺	R	N	R	R	N	R	N	N	R	N

Jak NIE używać tabeli rozpuszczalności

Damian Mickiewicz

Właściwie za każdym razem, gdy podejmuję się tematu, w którym pokazuję, jak edukacja chemiczna prowadzi nas na manowce, to się zastanawiam się: jaki odsetek czytelników, do których należą uczniowie, studenci, nauczyciele, chemicy i inni zainteresowani, zobaczy tytuł artykułu i powie: „A co w tym trudnego? To jest oczywiste!”, „Przecież tabeli rozpuszczalności uczą już w podstawówkach! Każdy umie tego używać, bo to nic trudnego!”. No i inne tego typu. A jednak po publikacji kolejnego artykułu dostaję wiadomości z podziękowaniami, tudzież informacjami, że dzięki przeczytaniu sami sobie uświadomili, że robią coś źle, a wydawało się to takie oczywiste. No ale dosyć o tym – zajmijmy się tematem.

Jeśli napiszę równanie reakcji, właśnie takie:



I zapytam: „czy taka reakcja zachodzi?”, to dostanę odpowiedź, że nie zachodzi. Bo wystarczy spojrzeć w tabelę rozpuszczalności: „przecież AgCl to osad, a produkty są dobrze rozpuszczalne – ta reakcja nie zachodzi”. No dobrze, jest to prawidłowa odpowiedź. Ale ja powiem coś całkiem przeciwnego – reakcja podana powyższym równaniem zachodzi. „No jak to?! Weź se roztwór AgNO₃ i zmieszaj z roztworem BaCl₂ i zobacz, że strąca Ci się osad AgCl! Reakcja, której równania zapisałeś to błąd! Ona nie zachodzi!”. Oczywiście – se weznę i popatrzę, że strąca się osad AgCl. Ale ja powiem więcej: Ty masz rację i ja mam rację. Obie reakcje zachodzą. „No jak to? Wrzuć cynk do roztworu CuSO₄, to ci reakcja zajdzie, ale wrzuć miedź do roztworu ZnSO₄, to ci reakcja nie idzie, więc nie mogą być obie reakcje będącymi swoimi odwrotnościami prawidłowe, bo reakcja zachodzi w konkretnym kierunku! Tak samo tutaj osad AgCl nie przejdzie Ci w dobrze rozpuszczalne sole!”

A jednak zostanę przy swoim i wyjaśnię to za chwilę. Obie odpowiedzi są prawidłowe.

A teraz zajmijmy się tabelą rozpuszczalności.

Substancje, które znamy ze swojego otoczenia różnią się rozpuszczalnością. Jedne rozpuszczają się dobrze, inne go-

rzej, a jeszcze inne – pozornie wcale. Ponadto, to czy dana substancja się rozpuszcza, zależy także od tego, w czym ją próbujemy rozpuścić. Ot, tłuszcze kiepsko rozpuszczają się w wodzie, ale dość dobrze rozpuszczają się w spirytusie, a bardzo dobrze w benzynie. Cukier buraczany z kolei dobrze rozpuszcza się w wodzie, ale kiepsko w spirytusie i praktycznie w ogóle – w benzynie. Ale już taki gips czy wapno budowlane (Ca(OH)₂) nie rozpuszczają się zbytnio ani w wodzie, ani w spirytusie, ani w benzynie. Tak więc nie można ogólnie powiedzieć o tłuszczu, że to substancja praktycznie nierozpuszczalna, bo choć w wodzie prawie wcale się nie rozpuszcza, to jednak w benzynie już się rozpuszcza dobrze. Ale dla gipsu czy wapna trudno jest nam wskazać dobry rozpuszczalnik z otoczenia. Tutaj nazwanie ich trudno rozpuszczalnymi w ogólnym sensie ma większe uzasadnienie. No ale nie zawsze to, że coś jest trudno rozpuszczalne w wodzie powoduje, że można o tym czymś powiedzieć, że jest trudno rozpuszczalne – trzeba powiedzieć w czym.

Tabela rozpuszczalności to bardzo przydatne narzędzie. Ta, która jest w każdym podręczniku służy do przewidywania kierunku reakcji. Ale jakich konkretnie? Tu musimy sobie zdawać sprawę z tego, że ta tabela rozpuszczalności, którą znamy z podręczników dotyczy sytuacji, która ma miejsce po zmieszaniu wodnych roztworów. Napiszę to jeszcze raz: po zmieszaniu wodnych roztworów. To jest pierwszy punkt umowy tego, czego ona dotyczy. A drugi jest taki, że dotyczy ona sytuacji jaka ma miejsce po zmieszaniu roztworów soli ze sobą lub ewentualnie roztworu soli z zasadą (roztworem wodorotlenku w wodzie). A trzeci jest taki, że dotyczy to niezbyt stężonych roztworów – zazwyczaj w przedziale 0,1 – 1 mol/dm³, choć mogą być też wartości niższe i wyższe od tych wartości.

Tak więc mamy 3 warunki umowy: 1) roztwory wodne, 2) reakcja typu sól + sól lub sól + wodorotlenek, 3) roztwory niezbyt stężone. Tak skonstruowana jest tabela rozpuszczalności, którą znamy z lekcji chemii. I tak skonstruowana tabela służy do przewidywania kierunku reakcji po zmieszaniu wodnych roztworów soli lub roztworu soli z zasadą. Po co piszę o tych warunkach umowy? Bo żeby się posługiwać odpowiednio jakimś narzędziem, trzeba znać jego zakres stosowania. Jak się przekonamy – wiele osób go nie zna. I błądzi...

W wielu tabelach rozpuszczalności, gdy po zmieszaniu roztworów powstaje związek o bardzo małej rozpuszczalności, to pojawia się strzałka w dół lub symbol T, gdy związek jest trudno rozpuszczalny (rozpuszczalność w zakresie 0,1 – 1 g na 100 g wody) lub N, gdy związek jest praktycznie nierozpuszczalny (rozpuszczalność poniżej 0,1 g na 100 g wody). Jeszcze to sobie wyjaśnimy niżej. Granice te są także umowne i można spotkać inne granice, jak i inne nazwy. Większość tablic podaje taką klasyfikację, ale Centralna Komisja Egzaminacyjna w nowej Karcie wzorów i stałych fizykochemicznych podaje inną klasyfikację.

R – substancja dobrze rozpuszczalna (>2 g/100 g H ₂ O)	S – substancja średnio rozpuszczalna (0,1 g–2 g/100 g H ₂ O)
T – substancja trudno rozpuszczalna (<0,1 g/100 g H ₂ O)	d – związek ulega rozkładowi w wodzie
— związek jest nietrwały, nie został otrzymany lub brak jest danych	

I bardzo dobrze! Tylko dlaczego tak późno? Co tutaj widzimy? Przede wszystkim brak symbolu N, który w wielu tablicach (również w starszych kartach wzorów CKE) oznaczał: substancja nierozpuszczalna, zamiast praktycznie nierozpuszczalna. Zamiast tego mamy symbol T – substancja trudnorozpuszczalna. W końcu zniknęło to źródło zgorzienia, jakim był **nieprawidłowo** opisany lub **nieprawidłowo interpretowany** symbol N jako substancja NIErozpuszczalna. Bo wiele tablic zresztą coś takiego sugerowało. A teraz widzimy, że to co było N w starej karcie – stało się T. Czyli trudno rozpuszczalne – ale zwróćmy uwagę na to, że choć trudno, to jednak rozpuszczalne...

W takim razie, skoro wiemy już, do czego służy tabela rozpuszczalności, to wyjaśnijmy sobie, do czego ona NIE służy. Ale bywa używana. Czasem z opłakanym skutkiem... To jak wkręcanie śrub młotkiem albo wbijanie gwoździ końcówką śrubokręta...

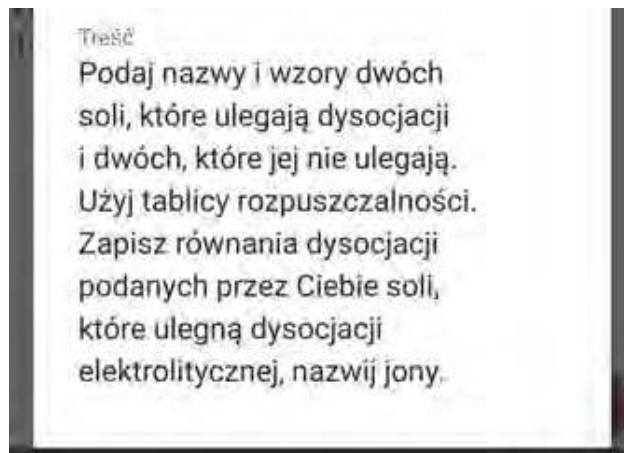
Alfred Hitchcock twierdził, że film powinien zaczynać się trzęsieniem Ziemi. No to zaczynamy.

1. Tabela rozpuszczalności NIE służy do tego, by określać, które substancje ulegają dysocjacji elektrolitycznej, a które nie.

To chyba jest najgorsze. To nawet ciężko mi napisać. Łatwiej będzie mi wrzucić screen z treścią pewnego zadania domowego (Fot. 1).

Do czego służy tabela rozpuszczalności? Do przewidywania kierunku reakcji na podstawie rozpuszczalności. To jest tabela ROZPUSZCZALNOŚCI. Powtarzam: rozpuszczalności. A nie tabela dysocjacyjności, by za jej pomocą określać takie rzeczy. Błędnie zresztą.

Tabela rozpuszczalności pozwala nam określić na ile dany związek jest w wodzie rozpuszczalny. Stąd dzielimy związki na dobrze, trudno i praktycznie nierozpuszczalne. Niestety, ale w szkole z jakiegoś powodu popełnia się fatalny błąd: myli rozpuszczalność z dysocjacją. Wiele razy podkreślałem ten problem. Jeśli wsypać do szklanki wody łyżkę cukru i zacząć mieszać, to zaobserwuję zanik kryształów, czyli **rozpuszczanie**. Jeśli zrobię to samo z łyżką soli kuchennej, to także zaobserwuję... No właśnie,



Fot. 1. Przykładowe zadanie domowe

co? Także rozpuszczanie, a nie dysocjację. NaCl nie ma jakiegokolwiek dysocjacyjności w wodzie, tylko i cukier, i NaCl mają swoją rozpuszczalność. To, że taki NaCl ulega w wodzie dysocjacji, to inna sprawa. I tu jest problem, bo wielu nauczycieli powtarza, że gdy cukier wpuszczymy do wody, to się rozpuści w wodzie. Ale o NaCl to już powtarza, że jak go wpuszczymy do wody to... Zdysocjuje!

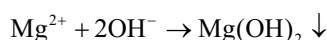
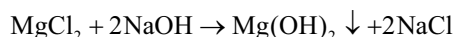
Jak więc jest z tą dysocjacją? O dysocjacji mówimy w roztworze. A to, ile tego czegoś się rozpuści (i ewentualnie zacznie dysocjować) to inna sprawa. Dysocjuje zarówno NaCl, jak i AgCl – który jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie. No właśnie, praktycznie, bo rozpuszczalny w bardzo małym stopniu. A według nowej karty wzorów jest trudno rozpuszczalny. Jeśli do 1 kg wody wsypać 1 kg soli, to rozpuści się ok. 330 g soli do nasycenia roztworu. Ale to nie oznacza, że stopień dysocjacji wynosi 33%, bo rozpuściło się 33% wsypanego związku. Stopień dysocjacji może wynosić 100%, bo interesuje nas ta część NaCl, która jest w roztworze, a nie ta, która pozostała na dnie nierozpuszczona (czyli nie w roztworze).

A co z AgCl? Przecież i on, ta niewielka ilość, która się w wodzie rozpuszcza – dysocjuje. A co więcej, to równowagę tej dysocjacji opisuje iloczyn rozpuszczalności (zwróćmy uwagę: rozpuszczalności!) – możemy na podstawie stężenia jonów obliczyć rozpuszczalność takiego AgCl. A skąd się te jony wzięły, jeśli nie z dysocjacji? No właśnie – możemy obliczyć rozpuszczalność czegoś, co wielu określa jako nierozpuszczalne. I przy okazji nie ulegające dysocjacji. To, skoro coś jest nierozpuszczalne, to jak możemy obliczać **rozpuszczalność** tego czegoś?

Ale konkluzja jest jedna – tabela rozpuszczalności nie służy do tego by określać, które sole dysocjują, a które nie. „No to czemu w reakcji strącania CaCO₃ zapisujemy Ca²⁺ + CO₃²⁻ daje CaCO₃? Bo to osad, a osady nie dysocjują.”

No właśnie, dlaczego, tak zapisujemy? Nie, w tym zapisie nie chodzi o to, że osady nie dysocjują. Tylko o to, że zapisywanie równań reakcji to także pewna umowa. Tak, o tym co w równaniach reakcji zapisujemy w postaci zdysocjowanej lub cząsteczkowej też decyduje umowa. I tak po zmieszaniu roztworów soli może, ale nie musi dojść do strącenia osadu. Jeśli do tego dojdzie, to oznacza, że

jakaś substancja opuszcza roztwór. Oczywiście roztwór opuści jej tyle, ile wynika z jej rozpuszczalności. Ot, strącając Ca(OH)_2 w reakcji zachodzącej po zmieszaniu wodnego roztworu CaCl_2 z roztworem NaOH (zasadą sodową) strąca się Ca(OH)_2 . Ale strąca się tyle, ile wynika z jego rozpuszczalności. W temperaturze pokojowej ok. 1,7 g Ca(OH)_2 pozostaje w litrze roztworu poreakcyjnego. W przypadku Mg(OH)_2 jest to już tylko ok. 6 mg w litrze w temperaturze pokojowej, ale tych 6 mg w litrze wystarczy, by fenoloftaleina przyjęła zabarwienie malinowe nad osadem Mg(OH)_2 . Ale strącając Mg(OH)_2 także zapisujemy go w postaci niezdysoცjowanej – bo uwzględniamy w ten sposób, że składnik ten opuszcza roztwór. No, przynajmniej zdecydowana większość go opuszcza. A nie że to związek, który nie dysoცjuje. A opuszcza, bo ma niską lub bardzo niską rozpuszczalność. Nawet jeśli użyć stechiometrycznych ilości substratów, np. w reakcji:



to roztwór poreakcyjny (czyli nad osadem Mg(OH)_2) ma odczyn zasadowy – nie ma znaczenia, czy do czystej wody wsypimy Mg(OH)_2 i zamieszymy, czy też zmieszymy w stechiometrycznym stosunku roztwór MgCl_2 z zasadą sodową – w obu przypadkach otrzymamy zasadowy roztwór i to pomimo tego, że w tym drugim przypadku Mg(OH)_2 opuścił roztwór. Ale nie opuścił cały tego roztworu, bo w jakimś stopniu się w wodzie rozpuszcza. Pozostanie ok. 6 mg



Fot. 2. Pomiar pH roztworu po reakcji wytrącania Mg(OH)_2

w litrze (w temp. pokojowej). Dlatego „woda” lub po prostu roztwór poreakcyjny (w rozpatrywanym przykładzie roztwór NaCl) nad osadem Mg(OH)_2 ma odczyn zasadowy, i to dość istotnie zasadowy, jak widzimy na poniższym zdjęciu (Fot. 2) wykonanym na potrzeby pewnej dyskusji oraz tego artykułu.

Podsumowując: tabela rozpuszczalności nie służy do tego, by określać, która sól (lub wodorotlenek) ulega dysoცjacji, a który nie, tylko która sól lub który wodorotlenek jest słabo rozpuszczalny lub praktycznie nierozpuszczalny. Obecność ciała stałego w reakcji chemicznej, np. podczas roztwarzania CaCO_3 w kwasie lub podczas strącania Ca(OH)_2 sygnalizujemy zapisując go w postaci niezdysoცjowanej. A to nie oznacza, że związek nie ulega dysoცjacji, tylko coś zapisując jego wzór w postaci cząsteczkowej uwzględniamy coś – jakąś obserwację i stan układu przed i po.

2. Tabela rozpuszczalności nie służy do sprawdzania, które związki są rozpuszczalne, a które nie.

To bardzo rozpowszechniony, choć zdecydowanie nie najgroźniejszy błąd. Czasem śledząc różne dyskusje natrafiam na wypowiedź w stylu: „Ciekawe jak, jak to się nawet nie rozpuszcza!”. Ale krótko i na temat. Tabela rozpuszczalności pozwala nam określić, które związki (jako kombinacje odpowiednich jonów) są w wodzie dobrze rozpuszczalne, trudno rozpuszczalne i rozpuszczalne w bardzo małych ilościach. Te ostatnie zwiemy praktycznie nierozpuszczalnymi, bo aby rozpuścić np. 1 g substancji potrzeba bardzo dużej ilości wody. Np. aby w temp. pokojowej rozpuścić 1 g CaCO_3 potrzeba aż 70 litrów wody. Nie trzeba chyba tłumaczyć, że 1 g w 70 litrach (siedmiu wiadrach) wody to taki roztwór będący prawie wodą. A są substancje, gdzie tych litrów będą tysiące, by rozpuścić 1 gram. Stąd, jeśli 1 g (1000 mg) CaCO_3 wsypać do próbówki i zalać 5 cm³ czystej wody, to rozpuści się z tego 1 grama zaledwie 0,07 mg. 0,99993 g pozostanie na dnie próbówki lub w zawieszynie. Czyli prawie nic się z tego jednego grama nie rozpuściło w takiej małej ilości wody. A roztwory będące prawie wodą nie przydadzą się nam, jeśli mamy zbadać właściwości chemiczne np. jonów wapnia i sprawdzić jakim reakcjom one ulegają. Albo pokazać wypieranie CO_2 z węglanów zakwaszając nasycony roztwór CaCO_3 (tzn. nie osad, tylko samą „wodę” zebraną znad niego). Ale nie można danej substancji nazwać nierozpuszczalną.

Zauważmy sprzeczność: jak jakaś substancja może być nierozpuszczalna i jednocześnie mieć iloczyn ROZPUSZCZALNOŚCI? No właśnie. Za błędne myślenie często odpowiada sama tabela rozpuszczalności. Bo jest nieprawidłowo opisana. Często mamy oznaczenie: N – substancja nierozpuszczalna, zamiast: N – substancja praktycznie (prawie) nierozpuszczalna. Magiczne słowo praktycznie/prawie czyni jednak różnicę. W tabeli rozpuszczalności nie ma substancji nierozpuszczalnych. Są substancje **praktycznie** nierozpuszczalne. A w nowych kartach wzorów i stałych od CKE nazwane są trudno rozpuszczalnymi. Zapewne ma

to związek z tym, że do programu wrócił iloczyn rozpuszczalności – bo jakby to było, jakby związek nadal figurował jako nierozpuszczalny, a na lekcji mamy policzyć jego rozpuszczalność. I bądź tu uczniu mądry i pisz wiersze...

3. Tabela rozpuszczalności nie służy do sprawdzania, które związki to osady.

Często, zarówno ze strony uczniów jak i nauczycieli, można usłyszeć, że „ten związek to osad”. To także błąd. A wynika to stąd, że to, że związek jest praktycznie nierozpuszczalny, nie oznacza, że jest osadem. Jako osad może być otrzymany po zmieszaniu odpowiednich roztworów, ale nie jest osadem sam z siebie. spójrzmy np. na CaSO_4 . Po zmieszaniu roztworu CaCl_2 z Na_2SO_4 można go sobie wytrącić. Ale spójrzmy na gigantyczne kryształy gipsu z Jaskini Kryształowej (Fot. 3).

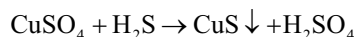
I jak tu o CaSO_4 powiedzieć, że to osad? Czy to się w ogóle godzi? Zresztą wiele osadów to nic innego jak drobne kryształy, bo strącanie osadu jest szybką krystalizacją.

CaSO_4 , BaSO_4 , a nawet takie związki jak Ag_2S czy AgCl , które z doświadczeń wykonanych w probówkach znamy jako osady – znajdziemy w przyrodzie jako okazałe kryształy. A także w warunkach laboratoryjnych można otrzymać całkiem okazałe kryształy „związków, które są osadami”. Bo nie są osadami same z siebie, tylko jako osad można je otrzymać. To różnica.

4. Tabela rozpuszczalności nie służy do określania, czy zajdzie reakcja sól + kwas.

Jeśli ochłonęliśmy już po punkcie pierwszym to szykujemy się ponownie na skok adrenaliny. Jak napisałem, tabela rozpuszczalności to narzędzie obwarowane pewną umową. Służy ona do określania możliwości zajścia reakcji typu sól + sól lub sól + wodorotlenek. Tymczasem wielu uczniów, a także studentów, bo wynieśli to zwykle ze szkoły, żyje przekonaniem, że reakcja: sól mocnego kwasu + słaby kwas zachodzi, jeśli wytrąca się osad. Widywałem i takie zada-

nia, i argumenty w dyskusjach („Bo tak było na Internecie” itd.). A nawet widziałem taką propozycję odpowiedzi do jednego z zadań po maturze w 2016 roku (oczywiście nie chodziło o oficjalne odpowiedzi). Nie jest to takie proste. Mocny kwas wypiera słabszy z jego soli – tego się uczymy. A jednak: jeśli przepuszczać strumień H_2S np. przez roztwór CuSO_4 w wodzie, to strąca się czarny osad CuS :



I tutaj spotkamy uzasadnienie: „Bo jak strąca się osad, to słaby kwas wypiera mocny i reakcja zajdzie”. I z tego powodu co jakiś czas znajduję ten przypadek:



Czasem w formie jonowej. Ale uzasadnienie to samo: „Ta reakcja zachodzi, bo powstaje trudno rozpuszczalny związek”. Czyżby? To spróbujmy przepuścić CO_2 przez wodny roztwór azotanu(V) wapnia. W końcu chemia jest nauką opartą na eksperymencie.

H_2S w roztworze CuSO_4 strąca nam CuS . Ale jak ten sam H_2S przepuszczać przez roztwór CaCl_2 , to nic się nie strąca, choć patrząc w tabelę rozpuszczalności – powinien, bo CaS to związek trudno rozpuszczalny. Tyle że tabela rozpuszczalności mówi nam o tym, że strąci się CaS , gdy zmieszamy roztwory odpowiednich soli. Nie można na jej podstawie stwierdzić, co się stanie, gdy do roztworu CaCl_2 wprowadzimy H_2S ! Bo ona nie dotyczy takich sytuacji. Tak samo nie strącimy osadu CaCO_3 czy BaCO_3 wprowadzając gazowy CO_2 do wodnego roztworu CaCl_2 czy BaCl_2 , choć są to związki praktycznie nierozpuszczalne. A z tabeli rozpuszczalności wynika, że te związki się strąca – i strąca, jeśli zamiast gazowego CO_2 użyć roztworu Na_2CO_3 czy K_2CO_3 .

Tak więc to, że według tabeli rozpuszczalności strąci się osad, nie jest równoznaczne z tym, że ten osad się wytrąci, gdy wprowadzimy słaby kwas do wodnego roztworu soli mocnego kwasu – bo nie takich sytuacji ona dotyczy. To jest bardziej skomplikowane i tak skonstruowana tabela rozpuszczalności, jaka na ogół jest w podręcznikach, jest tutaj narzędziem niewystarczającym. Wyparcie słabego kwasu z soli zachodzi tym trudniej, im mniej rozpuszczalny jest dany związek. Mówiąc wprost związek ten potrzebuje pewnego minimalnego stężenia kwasu, by z osadu wyprzeć słaby kwas. Nie mamy z tym problemu, by wyprzeć H_2S z roztworu Na_2S .

Nieco trudniej jest to zrobić w przypadku CaS – też trudno rozpuszczalnego, ale jednak nie tak słabo jak wiele innych siarczków. Ale nie jest to takie proste, gdy mamy wyprzeć H_2S np. z CuS czy Ag_2S , które są bardzo trudno rozpuszczalne w wodzie. Potrzebujemy odpowiedniego krytycznego stężenia kwasu, by wyprzeć H_2S z tych związków. Oznacza to, że wprowadzając strumień H_2S do wodnego roztworu Ag_2SO_4 czy CuSO_4 wytrąci się osad Ag_2S lub CuS – reakcja ta będzie zachodzić do momentu, aż kationy wodoru nie osiągną krytycznego stężenia, przy którym mocny kwas zaczyna wypierać H_2S z osadu. Ale już CaS , MnS czy ZnS roztwarzają się nawet w słabo zakwaszonych roztworach. Ich strącenia nie przeprowadza



Fot. 3. Kryształy gipsu z jaskini kryształowej. Autor: Alexander Van Driessche, © Wikipedia Commons

się gazowym H_2S , w przeciwieństwie do strącania Ag_2S czy CuS i kilku innych siarczków.

No właśnie – kilku innych, a nie wszystkich praktycznie nierozpuszczalnych siarczków. Podczas wprowadzania gazowego H_2S strącają się te o najmniejszej rozpuszczalności. I jest to zresztą podstawą do rozdziału kationów metali na grupy: jedne strącają się w zakwaszonym uprzednio roztworze, a drugie dopiero po jego zobojętnieniu, co jest podstawą podziału kationów na grupy: najpierw strącamy siarczki z uprzednio zakwaszonego roztworu, odsączamy, a potem zobojętniamy roztwór (przesącz) i strącamy kolejne praktycznie nierozpuszczalne siarczki, z których łatwo wyprzeć H_2S (dlatego nie strącają się z zakwaszonego roztworu, bo kwas wypiera z nich H_2S).

Sama tabela rozpuszczalności nie podaje przecież konkretnych wartości rozpuszczalności, byśmy mogli przewidzieć na tej podstawie, czy osad się wytrąci po wprowadzeniu słabego kwasu do roztworu soli kwasu mocnego.

Ale! Bywają tabele rozpuszczalności, które podają odpowiednie informacje, jak zachowanie się osadu wobec kwasów (mocnych i oczywiście chodzi o rozcieńczone kwasy): strąca się osad, który roztwarza się w (mocnych) kwasach” lub “strąca się osad, który nie roztwarza się w (mocnych) kwasach”. I tak z odpowiedniej tabeli rozpuszczalności o CaS , ZnS , CaCO_3 i wielu innych dowiemy się, że gdy strącony osad potraktować mocnym kwasem, to ulegnie on roztworzeniu. A to także informacja o tym, że słaby kwas wprowadzony do roztworu soli kwasu mocnego spowoduje strącenie soli kwasu słabego – bo osad jest odporny na mocne kwasy (oczywiście do pewnego stężenia, jak napisałem wcześniej). Ale musi to być tabela podająca takie informacje – a większość szkolnych tablic takowych nie podaje.

A maturzystów, których zazwyczaj interesuje: „a na maturze to jak mamy pisać?” uspokajam, że to o czym piszę, także obowiązuje na maturze. Nie można ot tak wyciągać błędnego wniosku, że jak strąca się osad, to taka reakcja zachodzi. Musi być jakaś sugestia, że ten osad się wytrąci. Przyjrzyjmy się temu zadaniu:

Zadanie 16.
W wyniku niektórych reakcji chemicznych powstają mieszaniny niejednorodne.

Zaprojektuj doświadczenie prowadzące do powstania niejednorodnej mieszaniny, w której skład wchodzi wodny roztwór kwasu siarkowego(VI).

Zadanie 16.1. (0–1)
Uzupełnij schemat doświadczenia. Wybierz i zaznacz po jednym wzorze odczynnika w zestawach I i II.

Schemat doświadczenia:

Zestaw odczynników I: S(s) / HCl(g) / $\text{H}_2\text{S(g)}$

Zestaw odczynników II: $\text{K}_2\text{SO}_4\text{(aq)}$ / $\text{CuSO}_4\text{(aq)}$ / $\text{H}_2\text{O(c)}$

Zauważmy, że mamy tutaj narzucony zestaw odczynników. Z tej kombinacji jedyny osad jaki można potencjalnie strącić, to CuS . A skoro zadanie informuje, że w niektórych

reakcjach powstają mieszaniny niejednorodne, to jest to równoznaczne z tym, że strącenie CuS przez H_2S zachodzi.

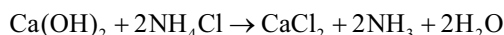
Ale ostrzegam – nie możemy wyciągać pochopnych wniosków – niech nas o tym przekona ten film, już jakiś czas temu na szybko zrealizowany.

<https://youtu.be/vTeCGygCtU0>

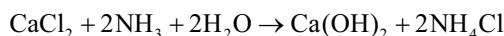
A o tym jak działa H_2S na roztwór CuSO_4 można zobaczyć w tym filmie: https://youtu.be/Pl_PaQ6ukmA

5. Tabela rozpuszczalności nie służy do przewidywania reakcji strącania wodorotlenków wodą amoniakalną.

Większość dostępnych tabel rozpuszczalności to tabele rozpuszczalności soli i wodorotlenków. Z tego powodu wśród anionów widzimy jony OH^- . Wodorotlenki trudno i praktycznie nierozpuszczalne strącamy zasadami (roztworami dobrze rozpuszczalnych wodorotlenków). Jony OH^- znajdziemy także w wodnym roztworze amoniaku, czyli wodzie amoniakalnej, która błędnie bywa zwana zasadą amonową lub wodorotlenkiem amonu. Wiele wodorotlenków, np. glinu – można wytrącić zarówno zasadą sodową, jak również wodą amoniakalną o dość silnie zasadowym odczynie. Ale czy to oznacza, że woda amoniakalna nie różni się od zasady sodowej? Niestety, nie oznacza. Bo woda amoniakalna to nie to samo co roztwór wodorotlenku sodu (zasada sodowa). Rzeczywiście, strącimy za jej pomocą Al(OH)_3 i inne wodorotlenki, ale w przeciwieństwie do zasady sodowej – woda amoniakalna nie strąca wszystkich wodorotlenków strącanych zasadą sodową. Ot, przyjrzyjmy się równaniu reakcji:



Wodorotlenek wapnia wypiera amoniak z soli amonowych. A to oznacza, że woda amoniakalna wprowadzona do roztworu takiego CaCl_2 – nie strąca Ca(OH)_2 . Bo tutaj myśliwy staje się ofiarą – to wodorotlenek wapnia wypiera NH_3 z soli amonowych, która musiałaby powstać wraz z wodorotlenkiem wapnia. Nie zajdzie więc reakcja:

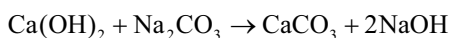


która jest odwróceniem reakcji rozpatrywanej na początku. Tak, zachodzi reakcja odwrotna do tej, którą byśmy chcieli przeprowadzić: strącenie wodorotlenku wapnia za pomocą „wodorotlenku amonu” bo „Wodorotlenek wapnia to osad, więc zajdzie”. To samo dotyczy strącania Sr(OH)_2 , a nawet Mg(OH)_2 , który strąca się tylko częściowo w obecności wody amoniakalnej.

6. Dzięki tabeli rozpuszczalności możemy stwierdzić, że reakcja nie zachodzi, bo substrat „jest osadem”.

To także rozpowszechnione, ale błędne przekonanie. Reakcje chemiczne typu sól+sól oraz sól + wodorotlenek

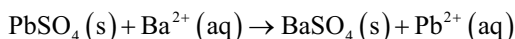
zachodzą w kierunku utworzenia produktu o mniejszej rozpuszczalności. Czyli na ogół w kierunku strącenia osadu. I tutaj często pokutuje błędne przekonanie, że jeśli tym „osadem” jest substrat, to reakcja nie zajdzie. Nieprawda, zajdzie, pod warunkiem, że może powstać jeszcze mniej rozpuszczalny produkt. I tak dawniej kaustyfikowano sodę, czyli sodę (Na_2CO_3) przerabiano w sodę kaustyczną (NaOH) mlekiem wapiennym (zawiesiną $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w wodzie):



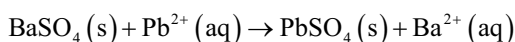
W reakcji tej osad przechodzi w inny osad. W trudniej rozpuszczalny osad i po odsączeniu osadu otrzymywano ług sodowy (zasadę sodową), z której wydzielano NaOH (sodę kaustyczną). Tak samo możemy najpierw strącić biały AgCl , a następnie dodając do układu roztwór jodku sodu czy jodku potasu – przekształcić biały osad AgCl w żółty osad AgI . Przykładów takich można sporo podać.

Nie można stwierdzić, że reakcja nie zachodzi tylko dlatego, że substrat jest trudno rozpuszczalny lub praktycznie nierozpuszczalny. Ważne, żeby produkt był jeszcze mniej rozpuszczalny. Jak już wspomniałem, tabela rozpuszczalności nie podaje nam liczb – nie wiemy, czy bardziej rozpuszczalny jest AgCl czy AgI , gdy oba mają oznaczenie N (lub T w nowej karcie wzorów). Zatem nie stwierdzimy na tej podstawie, czy osad AgCl przejdzie w AgI , czy na odwrót. Ale też nie można powiedzieć np. że „reakcja $\text{AgI} + \text{NaCl}$ nie zajdzie, bo AgI to osad”. No ta reakcja akurat nie zajdzie, ale nie dlatego, że AgI to osad. Ale dlatego, że AgCl jest bardziej rozpuszczalny niż AgI – ale do tego potrzebujemy danych, których tabela rozpuszczalności nam nie dostarcza.

Wyjątkiem są te przypadki, w których możemy jasno stwierdzić, że substrat jest znacznie lepiej rozpuszczalny niż produkt, jak to ma miejsce w przypadku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (T) i CaCO_3 (N) – tutaj jesteśmy w stanie stwierdzić, że ta reakcja powinna zachodzić. Tak samo możemy stwierdzić, że powinna zająć reakcja przejścia osadu PbCl_2 (T) w PbI_2 (N) – na podstawie samej tabeli rozpuszczalności. Ale gdy zarówno produkt i substrat mają oznaczenie N, albo oba mają oznaczenie T – to nie jesteśmy w stanie stwierdzić, który osad można przeprowadzić w który. Czyli w zdecydowanej większości przypadków tabela rozpuszczalności będzie bezużyteczna. I nie dowiem się, czy zachodzi taka reakcja:



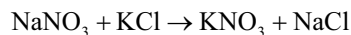
Czy taka:



Zachodzi ta pierwsza, ale z tabeli rozpuszczalności się tego nie dowiem, ani nie mogę też powiedzieć, że żadna z tych reakcji nie zajdzie, bo „substratem jest osad”. Po prostu tabela rozpuszczalności jest w takich przypadkach narzędziem niewystarczającym, ale nie można stwierdzić, że takowe reakcje nie zachodzą.

7. Tabela rozpuszczalności nie daje tych samych wyników w przypadku roztworów stężonych

Gdyby nas zapytać: czy zajdzie taka reakcja?



To tradycyjnie zerknijmy do tabeli rozpuszczalności i powiemy: „NIE. Powstanie zupa jonowa, bo nic się nie strąca. Reakcja nie zachodzi.”

A gdyby nas zapytać: „A czy zajdzie taka reakcja: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH}$?

Robimy ten sam research i odpowiadamy: „Nie. Bo $\text{Ba}(\text{OH})_2$ jest dobrze rozpuszczalny, NaNO_3 zresztą też”.

Ale tabela rozpuszczalności to pewna umowa, jak już napisałem kilka razy. Dotyczy ona roztworów niezbyt stężonych. Odczytujemy więc, że w warunkach w jakich pracuje tabela rozpuszczalności te reakcje nie zachodzą. A jednak:

- saletrę potasową (KNO_3) wytwarzano dawniej w reakcji zachodzącej po zmieszaniu wodnych roztworów NaNO_3 i KCl .
- sodę oczyszczoną otrzymuje się metodą Solvaya, w której NaHCO_3 wytrąca się po zmieszaniu roztworu NH_4HCO_3 z NaCl . A przecież NaHCO_3 jest substancją dobrze rozpuszczalną...
- wodorotlenek baru można otrzymać strącając go np. zasadą potasową... A przecież $\text{Ba}(\text{OH})_2$ jest dobrze rozpuszczalny... Szczegółowy opis otrzymywania $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dostępny jest pod adresem: <https://biomist.pl/chemia/doswiadczenia-chemiczne/azotan-baru-i-wodorotlenek-baru/5194>.

Bo wystarczy użyć odpowiednio stężonych roztworów i już reakcje, które „nie zachodzą” – zaczynają zachodzić... Bo nie zachodzą, gdy tak dobraliśmy stężenia, że potencjalne produkty nie są w stanie się wytrącić/wykryształizować, bo nie przekroczyliśmy rozpuszczalności żadnego z nich. Ale jak zwiększyć stężenie roztworów....

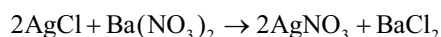
8. Tabela rozpuszczalności nie służy do tego, by określać, czy dana sól ulega hydrolizie.

Tutaj nie da się tego chyba ująć lepiej niż zdjęcie „wody” nad osadami CaCO_3 i BaCO_3 oraz roztworu NaHCO_3 pod dodaniem kropli alkoholowego roztworu fenoloftaleiny.

Dlaczego nad osadami CaCO_3 i BaCO_3 jest wyższe pH niż w roztworze NaHCO_3 ? Wyjaśnienie dostępne jest pod adresem: <https://biomist.pl/chemia/doswiadczenia-chemiczne/azotan-baru-i-wodorotlenek-baru/5194>.

9. Tabela rozpuszczalności nie pozwala stwierdzić, że reakcja pomiędzy dwoma substancjami na pewno nie zachodzi.

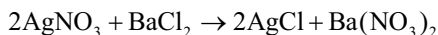
No i ostatnie równanie, które podałem na początku:





Fot. 4. Badania odczynu roztworów nad osadami CaCO_3 , BaCO_3 i jednorodnego roztworu NaHCO_3 za pomocą fenoloftaleiny.

Czy taka reakcja zachodzi? Nie, bo po prawej są związki dobrze rozpuszczalne, a związek bardzo trudno rozpuszczalny mamy po lewej – zachodzi co najwyżej reakcja przeciwna:



AgCl jest rzeczywiście praktycznie nierozpuszczalny, a pozostałe składniki są dobrze rozpuszczalne. A dodajmy, że mówimy o ich rozpuszczalności w wodzie. Woda to przecież nie jest jedyna ciecz, w której można rozpuścić sole. Jako polarne rozpuszczalniki wykorzystuje się także ciekły SO_2 , ciekły NH_3 , ciecze organiczne jak acetonitryl CH_3CN czy dimetyloformamid $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. To, co dobrze rozpuszcza się w wodzie – niekoniecznie dobrze rozpuszcza się w innych cieczach, a to co źle rozpuszcza się w wodzie – może się dobrze rozpuszczać w innych cieczach. W tabelach poniżej podałem rozpuszczalność dla kilku kombinacji, ale jedna dotyczy wody, a druga ciekłego NH_3 jako rozpuszczalnika.

w wodzie

	Cl^-	NO_3^-
Ag^+	N	-
Ba^{2+}	-	-

w ciekłym NH_3

	Cl^-	NO_3^-
Ag^+	-	-
Ba^{2+}	N	-

I tutaj czeka nas niespodzianka. Bo wiele osób powie, że reakcja z pierwszego równania nie zachodzi, ale okazuje się, że po zmianie rozpuszczalnika... zachodzi. Bo, po raz kolejny przypomnę: tabela rozpuszczalności z podręczników dotyczy roztworów wodnych, a nie roztworów ogólnie. Dla AgCl da się znaleźć odpowiedni rozpuszczalnik, ale są substancje, które niechętnie się rozpuszczają w czym-

kolwiek, jak choćby BaSO_4 . Ale tak czy siak – to, że według tabeli rozpuszczalności reakcja nie zachodzi – nie jest równoznaczne z tym, że ta reakcja w ogóle nie zajdzie.

Na zakończenie dodam, że reakcje strącaniowe są potwierdzeniem teorii dysocjacji. Dlaczego osady się strącają? Bo substancje znacznie różnią się rozpuszczalnością, a o tym pisałem już kiedyś artykuł (wkrótce go nieco zaktualizuję). W temperaturze pokojowej (20°C) rozpuszczalność KNO_3 w wodzie wynosi 31,6 g w 100 g wody. A w temperaturze 80°C aż 169 g w 100 g wody. Stężenie jonów K^+ i NO_3^- jest wyższe w wyższej temperaturze. Jeśli przygotować nasycony roztwór KNO_3 o temperaturze 80°C (169 g KNO_3 w 100 g wody), a następnie zacząć go ochładzać, to roztwór staje się przesycony względem KNO_3 – bo w niższej temperaturze jego rozpuszczalność jest niższa. Zatem nadmiar jonów w postaci kryształów zacznie opuszczać roztwór. Jeśli więc w roztworze znajdzie się stężenie jonów wyższe, niż wynika z nasycenia roztworu w danych warunkach, to wydzielają się kryształy.

Ale roztwór nie wie tego, w jaki sposób te jony się w nim znalazły i to o takim stężeniu. Nie ma więc dla niego różnicy, czy ochłodziliśmy nasycony roztwór przygotowany w wyższej temperaturze (np. KNO_3 z tych 80 do 20°C), czy też odpowiednie jony się w nim znalazły przez zmieszanie innych roztworów. Roztwór nie wie, czy zbyt wysokie stężenie jonów Ca^{2+} i OH^- znalazło się w nim przez przygotowanie nasyconego roztworu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w innej temperaturze, czy też zmieszano dwa inne roztwory, z których jeden zawierał jony OH^- , a drugi Ca^{2+} . A skoro roztwór nie jest w stanie tego odróżnić, to nie ma znaczenia jak te jony się w nim znalazły. Bo roztwór nie pamięta w jaki sposób został przygotowany. Więc ważne jest, że stężenie jonów zostało przekroczone i jest to dla niego przesylenie względem $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A więc nadmiar musi się wytrącić, podobnie jak to ma miejsce po ochłodzeniu nasyconego roztworu KNO_3 – nadmiar stanowiący przesylenie roztworu się wytrąca. Nadmiar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stanowiący przesylenie także się wytrąca, a w roztworze pozostanie ok. 1,7 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na każdy litr. Bo roztwór nie wie, czy rozpuściliśmy w wodzie o innej temperaturze NaCl i $\text{Ca}(\text{OH})_2$, i zmieniliśmy temperaturę, czy też zmieszaliśmy roztwory CaCl_2 i NaOH – ważne, że mamy stężenie jonów OH^- i Ca^{2+} przekraczające rozpuszczalność $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Więc nadmiar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wytrąci, tak samo wytrąca się NaCl po zmieszaniu gorących stężonych roztworów NaNO_3 i KCl . A zatem z perspektywy roztworu nie ma znaczenia w jaki sposób w roztworze znalazły się jony Na^+ , Cl^- , NO_3^- i Ag^+ : czy przez zmieszanie roztworu NaCl z roztworem AgNO_3 , czy też przez rozpuszczenie NaNO_3 i AgCl w jakichś innych warunkach (choć niekoniecznie takowe istnieją) – ważne, że w danych warunkach stężenie jonów Ag^+ i Cl^- jest takie, że znacznie (bo tysiące razy zazwyczaj) przekraczamy rozpuszczalność AgCl . Zatem ten nadmiar (stanowiący praktycznie całą masę AgCl w tym przypadku) się wytrąci.

Używajmy tabeli rozpuszczalności i młotka zgodnie z przeznaczeniem.

Mgr Damian Mickiewicz

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
www.biomit.pl

Chemiczne łamigłówki

Autorzy: Jacek Wojaczyński, Elżbieta Wojaczyńska

Iwona Paleska

Z Wydawnictwa Naukowego PWN otrzymaliśmy do recenzji jedną z najnowszych pozycji, tj. *Chemiczne łamigłówki*. Jej autorami są Jacek i Elżbieta Wojaczyńscy.

Pani dr hab. inż. Elżbieta Wojaczyńska jest profesorem Wydziału Chemii Politechniki Wrocławskiej. Posiada znaczący dorobek w dziedzinie chemii organicznej, a w szczególności syntezy związków optycznie czynnych do zastosowań biomedycznych.

Dr hab. Jacek Wojaczyński pracuje na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Jego praca doktorska dotyczyła chemii porfiryn. Kilka lat temu uzyskał stopień doktora habilitowanego za cykl prac dotyczących degradacji makrocykli tetrapiroloowych. Warto również wspomnieć, że pan Jacek Wojaczyński jest laureatem Olimpiady Chemicznej i brązowym medalistą Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej.

Państwo Wojaczyńscy od początku pracy zawodowej angażowali się w różne inicjatywy popularyzujące nauki chemiczne, m.in. wykłady popularnonaukowe, pokazy doświadczeń i warsztaty chemiczne w ramach Dolnośląskiego Festiwalu Nauki. Wspólnie prowadzili również zajęcia dla dzieci w ramach Akademii Młodych Odkrywców Politechniki Wrocławskiej. Książka *Chemiczne łamigłówki* powstała właśnie jako owoc dziewięciu edycji Konkursu Chemicznego organizowanego przez Autorów w ramach Dolnośląskiego Festiwalu Nauki.

Myślę, że już tych kilka informacji wystarczyłoby do przedstawienia ogromnych osiągnięć Autorów oraz stwierdzenia, że mamy do czynienia ze znawcami tematyki chemicznej.

Warto jednak dodać, że pan Jacek Wojaczyński jest miłośnikiem rozrywek umysłowych, autorem licznych

zadań i krzyżówek, uczestnikiem różnorodnych turniejów szaradziarskich i trzykrotnym Szaradziarskim Mistrzem Polski.

A książka „Chemiczne łamigłówki”? Jak można ją przedstawić?.....

Recenzowana książka liczy 265 stron i składa się z dwóch części. Pierwszą z nich zatytułowano *Zadania treningowe i łamigłówki*. Ta część zawiera 10 odpowiednich zestawów do ćwiczeń. W skład zadań treningowych wchodzi pytania testowe i zadania obliczeniowe, a łamigłówki to zadania bardziej rozbudowane, w tym również krzyżówki chemiczne. Drugą część poświęcono na szczegółowe omówienie zamieszczonych wcześniej zadań. Publikacja ta zawiera również tablicę z liczbami atomowymi i masami atomowymi pierwiastków chemicznych oraz niezbędną pomoc chemika, czyli układ okresowy pierwiastków.

Książka *Chemiczne łamigłówki*, tak jak głosi informacja na okładce, „adresowana jest głównie do zainteresowanych chemią uczniów szkół średnich, ale także studentów pierwszych lat kierunków chemicznych i pokrewnych. Mogą ją wykorzystywać nauczyciele, zarówno realizując materiał nauczania, jak i podczas zajęć dodatkowych”. Dalej czytamy, że „Do rozwiązywania większości problemów wystarczy podstawowa wiedza chemiczna i umiejętność logicznego myślenia, zatem po książkę mogą sięgnąć wszyscy, którzy mają lub mieli kiedykolwiek styczność z chemią”. Nie znaczy to jednak, że zadania nie sprawiają trudności. Wręcz przeciwnie. Rozwiązanie niektórych z nich będzie wyzwaniem, a uzyskanie prawidłowego wyniku z pewnością sprawi satysfakcję.

Autorzy przedstawiając problem badawczy, zachęcają do wyciągania wniosków, nie pozostawiają jednak czytelnika samemu sobie. Może on skonfrontować swoje pomysły z wytłumaczeniem danego zjawiska podanego przez Autorów.



Autor: Jacek Wojaczyński, Elżbieta Wojaczyńska, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2021.

Podstawową zaletą tej publikacji jest to, że napisano ją bardzo rzetelnie, co zasługuje na szczególne podkreślenie w zestawieniu z jakością niektórych pozycji książkowych obecnych na współczesnym rynku wydawniczym. Ponadto książka ta jest wyjątkowo różnorodna tematycznie. Przyjrzyjmy się zatem niektórym chemicznym ciekawostkom i paradoksom zawartym w omawianej publikacji. Czytając ją rozważamy zagadnienia zarówno z historii chemii, jak i zagadnienia współczesne.

Rozwiązując zadania czytelnik pozna znaki graficzne stosowane do przedstawiania pierwiastków i związków chemicznych w czasach Daltona i czym zastąpił je Berzelius, dowie się, co oznaczał termin *ślonioleń* lub *lęniożywieńiek kalcu* oraz na czym polegało rysowanie wzorów „kielbaskowych” Augusta Kekulégo. Przeczyta także o wkładzie Bronisława Radziszewskiego w historię chemii organicznej, Lothara Meyera i Johana Döbereinera w klasyfikację pierwiastków chemicznych, a także o eksperymencie Lavoisiera. Zapozna się ze sposobem klasyfikacji procesów fizycznych i przemian chemicznych średniowiecznych alchemików oraz dowie się o teorii flogistonu Georga Ernesta Stahla.

Wiele pytań i problemów tu zamieszczonych dotyczy także chemii życia codziennego. I tak przeczytamy o składnikach perfum Chanel N°5, za-

stanowimy się nad bezpieczeństwem pracy chemika, obliczając jaka będzie zawartość tlenu w powietrzu po rozszczelnieniu butli z ciekłym azotem i poznamy skład e-liquidów używanych do napełniania e-papierosów.

Rozwiązując kolejne zadania dowiemy się jakie substancje używane są w łodziach podwodnych i statkach kosmicznych do pochłaniania gazów spalinowych, czym są perowskity i czy sole zawsze są słone lub które z paliw mają większą wartość opałową. Autorzy książki przypominają czytelnikowi jakie skale stosuje się do oceny czystości złota jubilerskiego i przy okazji wyjaśniają, że karat oznacza w tej sytuacji co innego niż w przypadku kamieni szlachetnych. Czytając *Chemiczne łamigłówki* dowiadujemy się również jakie pierwiastki chemiczne uznawane są za najrzadziej występujące w przyrodzie.

Autorzy pokazują czytelnikom, że niekiedy przy mieszaniu cieczy może nastąpić zjawisko ekspansji, czyli objętość mieszaniny będzie większa od sumy objętości składowych. Problem ten jest ważny, a w większości podręczników ograniczany jest jedynie do zjawiska kontrakcji.

Ciekawe zadania rachunkowe pomogą lepiej zapamiętać i zrozumieć prawa przyrody oraz opisujące je równania chemiczne. Czytelnik będzie miał możliwość obliczenia pH roztworów różnych substancji, wykorzystać prawo podziału Nernsta czy określić wzór rzeczywisty oraz ustalić wzór strukturalny z wykorzystaniem typów izomerii. Zastanowi się czy kwas może reagować z kwasem, a roztwór po rozcieńczeniu kwasu wodą może być zasadowy ☺.

Autorzy pokazują także, jak wykorzystać reakcje charakterystyczne danej grupy związków chemicznych, planując etapy analizy chemicznej. Z książki tej dowiadujemy się mnóstwa frapujących informacji, np. na temat kwasu nizinowego, poduszki samochodowej napełniającej się azotem, np. podczas rozkładu azydru sodu, co to są spirany, jakie tautomery posiada kwas cyjanurowy lub co to jest lugdunam.

Reasumując, prezentowane tu zadania, tak jak napisałam wcześniej, są wyjątkowo różnorodne i nieszablone tematycznie. Podane odpowiedzi i rozwiązania zadań są szczegółowe, wyczerpujące i rzetelne. Wiele zadań

ma rzadko spotykaną, nietypową, a jednocześnie bardzo atrakcyjną formę. *Chemiczne łamigłówki* nie tylko uczą i utrwalały nabyte wcześniej wiadomości, ale również zachęcają do samodzielnych poszukiwań. Zamieszczone tu zadania świadczą nie tylko o ogromnej wiedzy Autorów, ale również o umiejętności jej popularyzowania.

Prezentowany zbiór zadań może być wykorzystany zarówno przez uczniów szkół średnich zainteresowanych przedmiotami przyrodniczymi do ich samodzielnej pracy, jak również jako materiał uzupełniający i urozmaicający kształcenie podczas studiów. Może on również stanowić źródło nieustających inspiracji dla nauczycieli.

Książka ta z pewnością sprawi czytelnikom mnóstwo satysfakcji. Jej lektura i aktywne działanie niewątpliwie poszerzą i ugruntują nabytą wcześniej wiedzę, jak również skłonią do poszukiwania odpowiedzi na wiele pytań. Jeśli ktoś uwielbia kreatywnie spędzać czas, ta książka jest właśnie dla niego.

Dr Iwona Paleska
Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski

Chemia organiczna z Tutorem. Podstawy spektroskopowych metod badania struktury związków organicznych.

Autor: Zdzisław Głowacki

Jan Romański

Prezentowana do recenzji pozycja literaturowa to swoiste vademecum metod spektroskopowych opatrzone zadaniami, autorstwa Zdzisława Głowackiego, zatytułowane „Chemia organiczna z Tutorem. Podstawy spektroskopowych metod badania struktury związków organicznych” należące do serii opracowań „Chemia z Tutorem”. Została ona wydana w 2022 roku w Oficynie Wydawniczej „Tutor”, liczy 137 stron i jest adresowana do ma-

turzystów, przygotowujących się do egzaminu maturalnego z chemii, do uczestników konkursów i olimpiad chemicznych oraz do kandydatów na studia na kierunkach przyrodniczych. Może być również wykorzystana przez studentów jako wprowadzenie do bardziej zaawansowanych zajęć, takich jak wykłady, proseminaria czy laboratoria poświęcone identyfikacji związków organicznych.

Jak Autor zaznaczył we wstępie, zamierzał „...omówić krótko i przystępnie podstawy spektroskopowych metod analizy struktur związków or-

ganicznych...”, i w mojej opinii to zadanie udało mu się zrealizować. Książka napisana jest w sposób przystępny i zrozumiały, jest dobrze zorganizowana, co pozwala na szybkie odnalezienie poszczególnych zagadnień i przypomnienie niezbędnego zakresu wiedzy.

Autor wprowadza czytelnika w arkana trzech metod analizy związków organicznych: spektroskopii w podczerwieni (IR), spektrometrii mas (MS) oraz spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Są to również tytuły poszczególnych



Chemia organiczna z Tutorem. Podstawy spektroskopowych metod badania struktury związków organicznych*. Autor: Zdzisław Głowacki, Wydawnictwo: Tutor, 2022.

rozdziałów opracowania. Każdy z rozdziałów przedstawia także historię rozwoju poszczególnych technik, co w mojej opinii jest niezwykle ciekawe i pożyteczne, bo pozwala czytelnikowi na „osadzenie w czasie” początków danej metody, informuje, w jaki sposób i przez kogo została udoskonalana oraz skomercjalizowana. Ponadto przed przystąpieniem do omówienia treści każdego rozdziału Autor przedstawia w skrócie tematykę podjętych w nim zagadnień.

Pierwszą z omówionych technik jest spektroskopia w podczerwieni. Autor opisuje tu naturę światła i sposób jego oddziaływania z materią, wskazuje, jaki zakres promieniowania elektromagnetycznego odpowiada za jego absorpcję, powodującą drgania w poszczególnych grupach funkcyjnych związków organicznych i związane z tym powstawanie widma w podczerwieni. Opisana została zasada działania spektrometru do pomiaru absorpcji promieniowania podczerwonego metodą fali ciągłej, przedstawione zostały schematy drgań w cząsteczkach wody i dwutlenku węgla oraz zaproponowane zostały podstawowe zasady identyfikacji grup funkcyjnych tą metodą. W tym celu sporządzone zostały dwie tabele (Rys. 1.6. oraz 1.7), wskazujące przedziały częstotliwości drgań

związane z powstawaniem sygnałów absorpcyjnych dla wybranych rodzajów wiązań. Zebranie tych zakresów w tabelę niewątpliwie ułatwia analizę widm. Rozdział kończy przedstawienie przykładowych widm IR wybranych związków organicznych (7 przykładów), co pozwala czytelnikowi na wykorzystanie poznanej wiedzy i podjęcia samodzielnych prób przypisania pasm absorpcyjnych do odpowiednich fragmentów cząsteczek.

Kolejny rozdział dotyczy omówienia metody spektrometrii mas i – jak Autor zaznacza na wstępie – jest to technika oparta na rozdziale jonów. Tak jak w poprzednim rozdziale, w pierwszej kolejności przedstawiona została historia rozwoju tej metody, następnie omówione zostały podstawowe pojęcia z nią związane i wskazane zostały te obszary chemii, w których ta metoda dostarcza szczególnie dużo informacji. W dalszej kolejności Autor omawia budowę i zasadę działania spektrometru mas, uwzględniając w tym analizatory i detektory jonów oraz opisuje wybrane metody jonizacji związków.

Niezwykle cenne dla czytelnika są przykładowe widma masowe, opatrzone analizą Autora, a przedstawiające procesy fragmentacji wybranych związków i przypisane do nich sygnały. Na podstawie odpowiednio dobranych związków wytłumaczone zostało przegrupowanie McLafferty'ego oraz reguła Stevensonsona. Rozdział kończy przykładowe zadanie do samodzielnego rozwiązania, które po lekturze tego rozdziału nie powinno sprawiać problemu. Dla sprawdzenia poprawności analizy Autor podaje propozycję rozwiązania na kolejnej stronie.

Ostatni, a zarazem najbardziej obszerny rozdział, dotyczy spektroskopii NMR, a w szczególności spektroskopii rezonansu magnetycznego jąder ^1H i ^{13}C . Wspomniane zostały także techniki dwuwymiarowe. Po przedstawieniu historycznego rozwoju metody magnetycznego rezonansu jądrowego Autor przeszedł do wprowadzenia podstawowych pojęć i omówienia zagadnień związanych

z podstawą tej metody. Wskazał, jakie warunki musi spełniać dane jądro atomowe, aby mogło być wykorzystane w technice NMR, przedstawił charakterystykę izotopów najważniejszych pierwiastków występujących w związkach naturalnych oraz omówił, w jaki sposób powstaje widmo NMR i jakie czynniki wpływają na jego obraz. W szczególności wytłumaczone zostało, od czego zależy przesunięcie sygnałów w widmie NMR oraz przybliżona została natura sprzężeń spinowo-spinowych i związana z tym multipletowość sygnałów. W celu ilustracji tych zagadnień przedstawiona została seria widm ^1H oraz ^{13}C NMR odpowiednio dobranych związków wraz z ich analizą. Pozwala to czytelnikowi na ugruntowanie zdobytej wiedzy i wykorzystania jej do własnej interpretacji widm.

Zgodnie z przyjętą w książce konwencją także i w tym przypadku omówiono sposób rejestracji widma oraz budowę aparatu pomiarowego. Załączono tabele 3.9 oraz 3.13 zawierające podstawowe zakresy przesunięć chemicznych jąder ^1H i ^{13}C w NMR, co ułatwia analizę widm. Rozdział kończy przedstawienie przykładów wykorzystania spektroskopii NMR do badania dynamiki struktur związków organicznych (protony wymienne, równowaga keto-enolowa oraz zahamowana rotacja wiązań).

Po lekturze wyżej wspomnianych rozdziałów czytelnik może przystąpić do przygotowanych przez Autora serii 12 zadań, pozwalających sprawdzić i ugruntować pozyskaną wiedzę. Każde z zadań opatrzone jest kompletem widm IR, MS, ^1H i ^{13}C NMR, pozwalającym na rozwiązanie zadanych problemów. Dobór tych zadań jest szczególnie trafny, gdyż uświadamia czytelnikowi, że każda z omówionych technik spektroskopowych wnosi inne informacje, a dopiero pełna charakterystyka zwiększa prawdopodobieństwo rozwiązania problemu. W razie napotkania problemów, Autor zamieszcza swoje komentarze i odpowiedzi do tych zadań.

W przedstawionym opracowaniu istnieją jednak pewne nieścisłości i błędy, których wskazanie jest obo-

wiązkiem recenzenta. Pozwolę sobie również na wyrażenie mojej opinii, które kwestie powinny być bardziej rozwinięte. W pierwszej kolejności chciałbym zwrócić uwagę na nieprecyzyjne nazewnictwo w tablicach korelacyjnych dotyczących spektroskopii IR na Rys. 1.7. str. 23. Wysszczególnione są tam alkany, alkeny i alkiny, co nie budzi zastrzeżeń. Dodatkowo, jako osobna grupa widnieją grupy alkilowe, a narysowane na jej wysokości fragmenty struktur to związki z podwójnym wiązaniem. Ten podział jest dla mnie niejasny.

W przykładowych widmach IR na stronach 25-31 tylko w pierwszych trzech przypadkach Autor pokusił się o komentarz, który dla młodego czytelnika jest niezwykle cenny. W pozostałych widmach ograniczono się jedynie do zaznaczenia poszczególnych pasm. W widmie w podczerwieni nr 1 mowa jest o terminalnym alkinie i charakterystycznym sygnale w widmie IR przy ok. 2200 cm^{-1} . Aż się prosi, aby dodać tu komentarz (a najlepiej zwizualizować to widmem) jak sytuacja zmieni się w przypadku alkinu symetrycznego. W przypadku porównania ketonów i aldehydów (widmo nr 2 i 3) zabrakło informacji, że w przypadku tych ostatnich pasma drgań rozciągających wiązania C-H grupy funkcyjnej CHO w zakresie $2700\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ występują najczęściej w postaci dwóch ostrych pasm. Jest to faktycznie widoczne i w widmie nr 3 (butanal) i w widmie nr 6 (benzenokarbaldehydu). Co więcej, w widmie benzenokarbaldehydu jedno z tych pasm zostało błędnie przypisane drganiu rozciągającemu C-H ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$), należącemu do związku aromatycznego. Pasma drgań rozciągających C-H ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$)

związków aromatycznych występują przy liczbach falowych wyższych od 3000 cm^{-1} . W przypadku widma zarejestrowanego dla kwasu propanowego (widmo nr 4) widoczne jest zaznaczone ostre pasmo drgania rozciągającego OH grupy karboksylowej (ponad 3500 cm^{-1}), a pod nim podana jest informacja o wiązaniu wodorowym. Jest to niefortunnie dobrany przykład, bo najprawdopodobniej widmo zostało zarejestrowane dla kwasu w stanie gazowym lub rozcieńczonej próbki, o czym świadczy ostry sygnał wskazujący na brak oddziaływań wodorowych. W większości przypadków widma IR kwasów karboksylowych rejestrowane są w fazie ciekłej lub stałej. W tak przygotowanych próbkach obecność wiązań wodorowych przejawia się szerokim pasmem w zakresach takich jak podano w tabeli oznaczonej Rys. 1.7.

Być może warto było przy tej okazji wspomnieć, że sposób przygotowania próbki może mieć istotny wpływ na wygląd widma. Podobnie jest dla widma nr 5 zarejestrowanego dla metanolu. Zaznaczone jest na nim pasmo drgań rozciągających dla grupy hydroksylowej i obok podana jest informacja o wiązaniach wodorowych. Szkoda, że Autor nie wspomniał, że dla próbki rozcieńczonej lub zarejestrowanej w stanie gazowym to pasmo będzie wyglądało zupełnie inaczej. Widmo nr 7 zostało zarejestrowane dla aminobenzenu jako przykładu związku będącego aminą. Uważam, że skoro Autor zdecydował się na wskazanie identyfikacji tej grupy związków, należało porównać widma amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych, aby pokazać czytelnikowi, że różnią się one między sobą, a wskazane widmo aniliny nie reprezentuje całej grupy.

Na stronie 58 zamiast „spektrometrii NMR” powinno być „spektroskopii NMR”. Na stronie 59 czytamy: „... ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O oraz ^{31}P . Wymienione tutaj nuklidy mają kwantową liczbę spinową I równą $1/2$.” Nuklid ^{17}O ma kwantową liczbę spinową I równą $5/2$. Na stronie 68 widnieje niefortunne stwierdzenie, że w cząsteczce zawierającej grupę etylową (np. chloroetan) możemy stwierdzić, że równocenne chemiczne będą wszystkie jądra atomów wodoru w grupach metylowych oraz jądra atomów węgla w grupach metylowych. W grupie metylowej jest tylko jedno jądro atomu węgla.

Na stronie 74 błędnie nazwany jest związek podany na rysunku widma protonowego nr 1. Poprawna nazwa to 3-oksobutanian metylu, a nie 3-oksopropanian metylu. Na następnej stronie Autor wspomina o grupie metylowej nr 2 należącej do grupy karboksylowej, która należy jednak do grupy estrowej. W zadaniach końcowych widma NMR są kiepskiej jakości i przez to słabo czytelne. W niektórych przypadkach pokazany jest cały zakres widma NMR, a sygnały znajdują się w niewielkim przedziale przesunięć chemicznych. Warto dla takich przypadków pokazać rozszerzenia, aby zobaczyć jaka jest multipletowość sygnałów.

Podsumowując recenzję stwierdzam, że oprócz pewnych niedoskonałości wymienionych powyżej, opiniowane vademecum zawiera wartościowy materiał i może stanowić cenną pozycję literaturową zarówno dla uczniów przygotowujących się do egzaminów maturalnych, studentów, jak i ich nauczycieli.

Dr hab. Jan Romański, prof. ucz.
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Fizjologiczna rola magnezu
- Zadania z II etapu 69. Olimpiady Chemicznej





Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

69. Olimpiada Chemiczna

Etap I

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1**Równowagi kwasowo-zasadowe**

W laboratorium sporządzono roztwory pięciu kwasów. Wybrane parametry dotyczące tych roztworów zebrano w tabeli poniżej.

Kwas	Stężenie całkowite c_o (mol·dm ⁻³)	pH	Stopień dysocjacji α
HCl	?	3,00	?
HClO	0,02	4,11	?
HClO ₂	?	3,03	0,92
HClO ₃	?	3,44	1
HClO ₄	$5,0 \cdot 10^{-3}$	?	?

Polecenia:

- Wykonaj potrzebne obliczenia i uzupełnij brakujące dane w tabeli (c_o , pH, α).
- Kwas chlorowy(V) w bardzo wysokich stężeniach jest termodynamicznie nietrwały i ulega reakcji dysproporcjonowania. Produktami tej reakcji są ditlenek chloru(IV) oraz jeden z kwasów podany w tabeli. Zapisz równanie tej reakcji redoks oraz równania reakcji półokwowych.
- Kwas chlorowy(V) po zmieszaniu z kwasem chlorowodorowym ulega reakcji synproporcjonowania, czyli reakcji, w której dwa różne indywidua chemiczne zawierające ten sam pierwiastek ulegają jednoczesnej przemianie chemicznej do wspólnego produktu. Zaproponuj równanie tej reakcji redoks oraz reakcji półokwowych utleniania/redukcji wiedząc, że w reakcji jeden z produktów jest gazem w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym.
- Uzereguj wszystkie podane wyżej kwasy tlenowe w zależności od ich mocy i wyjaśnij krótko przyczynę zmiany mocy kwasów w takim kierunku.
- Podaj kąty między wszystkimi wiązaniami w cząsteczce HClO₄ oraz określ ich przybliżone wartości.

ZADANIE 2**Redukcja związków chromu**

Odważkę dichromianu potasu(VI) o masie 50,0 g rozpuszczono w wodzie i dodano 35 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI). Następnie do zlewki z roztworem dodawano stopniowo alkohol etylowy, aż do zakończenia reakcji.

Otrzymany roztwór o barwie ciemnofioletowej zatężono, a następnie ochłodzono i pozostawiono do krystalizacji. Wydzielony produkt **P1** odsączono, przemyto i wysuszono w temperaturze pokojowej do stałej masy. W celu oczyszczenia produktu przeprowadzono jego rekrytalizację i w tym celu 115,0 g zanieczyszczonego produktu **P1** rozpuszczono w 400 g wody w temperaturze 75°C, a następnie roztwór zatężono. Masa pozostałego roztworu wyniosła 198,4 g. Po ochłodzeniu roztworu do temperatury 20°C wydzielono kryształy czystego związku **A**, a ich masa po wysuszeniu wyniosła 91,8 g. Stwierdzono, że otrzymany alun **A** w wyniku ogrzewania ulega stopniowej dehydratacji, tracąc całkowicie wodę w temperaturze powyżej 400°C, czemu towarzyszy ubytek masy wynoszący 43%. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono także, że wodny roztwór związku **A**, zarówno w reakcji z chlorkiem baru, jak i z roztworem kwasem chlorowego(VII) strąca białą, krystaliczną osad.

Próbkę związku **A** rozpuszczono w wodzie i dodano stechiometryczną ilość 2 mol·dm⁻³ roztworu amoniaku (w stosunku molowym 1:3), w wyniku czego strącono szarzielony, bezpostaciowy osad związku **B**, który odsączono i przemyto wodą w celu usunięcia zanieczyszczeń, po czym wysuszono na powietrzu. Próbkę związku **B** umieszczono w tyglu i prażono w płomieniu palnika gazowego uzyskując związek **C**, który po utarciu na proszek miał barwę zieloną.

Do tygla wsypano jednorodną mieszaninę składającą się z 35,0 g związku **C**, 13,0 g dichromianu(VI) potasu oraz 17,5 g metalicznego glinu i zainicjowano reakcję poprzez zapalenie mieszaniny. Po zakończeniu silnie egzotermicznej reakcji, ochłodzoną mieszaninę poreakcyjną rozbito i wybrano z niej kulki o masie 17,4 g. W otrzymanym produkcie głównym składnikiem była substancja **D**, która stanowiła 98,9 %_{mas}. Stwierdzono, że produkt **D** roztwarza się m. in. w rozcieńczonym kwasie solnym z wydzieleniem bezbarwnego, bezwonnoego, palnego gazu.

Polecenia:

- Na podstawie odpowiedniego równania reakcji zapisanego w formie jonowej, wyjaśnij dlaczego roztwór dichromianu(VI) potasu po zalkalizowaniu zmienia barwę z pomarańczowej na żółtą.
- Podaj wzór sumaryczny związku **A**. Odpowiedź uzasadnij wykorzystując informacje podane w zadaniu oraz przedstawiając stosowne obliczenia.

- c. Napisz zbilansowane równanie reakcji (w formie cząsteczkowej) opisującej otrzymywanie związku **A** z dichromianu(VI) potasu w reakcji z kwasem siarkowym(VI) i alkoholem etylowym. Wskaż w tej reakcji utleniacz i reduktor.
- d. Oblicz $\%_{\text{mas}}$ zanieczyszczeń w produkcie **P1**. W obliczeniach pominięty wpływ zanieczyszczeń na rozpuszczalność związku **A** w wodzie.
- e. Podaj wzory i nazwy związków **B** i **C**.
- f. Jakie właściwości kwasowo-zasadowe wykazuje związek **B**? Odpowiedź uzasadnij podając równania reakcji (zapisane w formie jonowej) potwierdzające te właściwości.
- g. Podaj nazwę substancji **D**. Odpowiedź uzasadnij.
- h. Oblicz wydajność procesu otrzymywania substancji **D**.

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

H – 1,008; O – 16,00; Al – 26,98; S – 32,06;

K – 39,10; Cr – 52,00

Rozpuszczalność związku **A** w wodzie:

24,2 g / 100 g H_2O (20°C).

ZADANIE 3

Poduszka powietrzna

Poduszka powietrzna montowana w kierownicy samochodów osobowych, w czasie wypadku napędnia się azotem. Od momentu zainicjowania tego procesu do całkowitego jej napędnienia mija przeciętnie 20-50 milisekund. Azot powstaje w wyniku reakcji chemicznych. Pierwszą z nich jest rozkład stałego, dobrze rozpuszczalnego w wodzie azydku sodu (NaN_3). Oprócz tego związku, w układzie napędniającym poduszkę znajdują się też inne substancje. Część powstających produktów jednej reakcji staje się substratami w następnej reakcji (Tabela 1). Całkowita

Tabela 1. Wykaz substratów i produktów reakcji zachodzących podczas napędniania się poduszki powietrznej.

Etap	Substraty	Produkty
1.	NaN_3	Na, N_2
2.	Na, KNO_3	Na_2O , K_2O , N_2
3.	Na_2O , K_2O , SiO_2	Na_2SiO_3 , K_2SiO_3

Tabela 2. Wartości standardowych entalpii tworzenia wybranych związków w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 1 bara:

Wzór związku (z zaznaczonym stanem skupienia)	$\Delta_{\text{tw}}H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{NaN}_3(\text{s})$	21,8
$\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$	-361,7
$\text{K}_2\text{O}(\text{s})$	-414,6
$\text{KNO}_3(\text{s})$	-466,7
$\text{NaNO}_2(\text{s})$	-358,7
$\text{SiO}_2(\text{s})$	-910,9
$\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{s})$	-1561,4
$\text{K}_2\text{SiO}_3(\text{s})$	-1548,1

wartość ciepła uwolnionego do otoczenia w wyniku zajścia wszystkich procesów (etap 1+2+3) w omawianym układzie, w przeliczeniu na warunki stałej temperatury 25°C i ciśnienia 1 bara, jest równa 648,9 kJ.

Przyjmij, że reagenty zostały zmieszane w stosunkach wynikających ze stechiometrii równań reakcji. Wszystkie reakcje zachodzące w układzie napędniającym poduszkę powietrzną przebiegają całkowicie.

Polecenia:

- a. Na podstawie treści zadania podaj wszystkie substancje znajdujące się w poduszce powietrznej, wykorzystywane podczas zachodzących reakcji chemicznych, przed jej uruchomieniem i opisz jaką funkcję (z punktu widzenia bezpieczeństwa kierowcy) pełni każdy z wymienionych przez Ciebie związków?
- b. Zapisz sumaryczne równanie reakcji opisujące łącznie przemiany zachodzące we wszystkich etapach omawianego procesu.

Proporcja masy sodu do masy potasu w tej mieszaninie wynosi (z dokładnością do 2. miejsca po przecinku) 2,94.

- c. Nylonowa poduszka powietrzna w kierownicy napędnia się azotem powstałym w reakcjach chemicznych, w temperaturze 25°C. Ciśnienie w całkowicie napędnionej poduszce wynosi 0,125 MPa. Oblicz jej objętość.
- d. Ile gramów azotanu(V) potasu użyto w tym układzie?
- e. Oblicz procentowe udziały efektów cieplnych poszczególnych reakcji zachodzących w etapach 1, 2 i 3 w całkowitym efekcie cieplnym wszystkich procesów rozważanego układu, w $T = 25^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem 1 bara.
- f. Narysuj wzór elektronowy jednej (wybranej przez Ciebie) struktury rezonansowej jonu azydowego. Zaznacz ładunki formalne poszczególnych atomów azotu oraz wolne pary elektronowe.

Azydki sodu jest substancją toksyczną, w roztworach wodnych dysocjująca na jony. W roztworach zasadowych, pod wpływem chloranów(I) jony azydowe ulegają reakcji rozkładu do azotu, a atomy chloru zmieniają stopień utlenienia o 2. Jest to proces opisywany kinetyką takiego rzędu, dla którego stała szybkości reakcji ma wymiar s^{-1} . Na podstawie badań przeprowadzonych w temp. 25°C określono, że czas, po którym stężenie jonów azydowych obniża się o $\frac{1}{4}$ wynosi 6,0 sekund.

- g. Załóżmy, że w wyniku zalanego samochodu i awarii systemu omawianej poduszki powietrznej w kierownicy (poduszka nie zadziałała) cała jej zawartość przedostała się do wody. Sole uległy praktycznie natychmiastowemu i całkowitemu rozpuszczeniu, a objętość końcowa powstałego roztworu wyniosła 100 litrów. Po jakim czasie stężenie jonów azydowych spadnie poniżej $2,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (wartość tzw. toksyczności ostrej dla pewnych organizmów wodnych) w obecności nadmiarowej ilości chloranów(I), dla środowiska o odczy-

nie zasadowym? Przyjmij, że w omawianych warunkach jony azotanowe(V) nie będą reagować z jonami azydowymi.

- h. Jaką objętość (w temp. 25°C i pod ciśnieniem 1013 hPa) zajmie azot uwolniony w wyniku reakcji całkowitego rozkładu jonów azydowych pod wpływem jonów chloranowych(I) w rozważanym układzie?

Jeśli nie potrafiłaś(eś) obliczyć masy azydku sodu zawartego w układzie napęniającym poduszkę powietrzną, w punktach g i h. przyjmij, że jest ona równa 130 g.

Przyjmij, że gazy zachowują się jak układy doskonałe. Rozpuszczalność azotu w wodzie jest pomijalnie mała. 1 bar = 10⁵ Pa

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych (g·mol⁻¹):

K – 39,10 Si – 28,09 Na – 22,99 O – 16,00 N – 14,01
R = 8,3145 J · mol⁻¹ · K⁻¹;

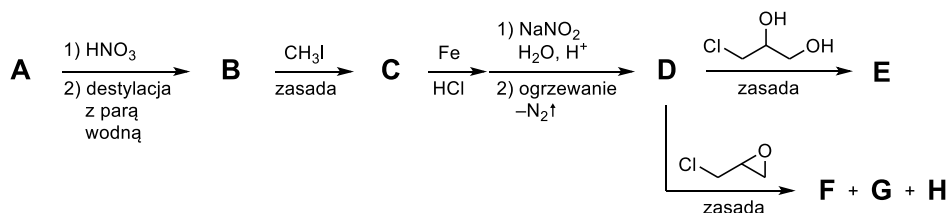
Wyrażenia na stężenia substancji w miarę upływającego czasu dla procesów opisywanych równaniami zgodnie z kinetyką 0., 1. oraz 2. rzędu są następujące:

$$c = c_0 - k \cdot t; \quad c = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}; \quad \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k \cdot t$$

ZADANIE 4

Lek ułatwiający odkrztuszanie

Związek **D** po raz pierwszy wydzielono z żywicy pewnego drzewa, a jego pochodne do dziś znajdują zastosowanie jako leki ułatwiające odkrztuszanie. Poniżej przedstawiony jest schemat laboratoryjnej syntezy jednej z takich pochodnych (związek **E**).

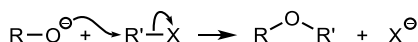


Informacje dodatkowe:

Substratem syntezy jest związek **A** o masie molowej poniżej 100 g·mol⁻¹, który zawiera 76,60%_{mas.} węgla i 6,38%_{mas.} wodoru oraz występuje w nim taka sama grupa funkcyjna, jak w związku **D**.

W związku **B** występuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, co pozwala na selektywne wydzielenie **B** z mieszaniny reakcyjnej poprzez destylację z parą wodną.

Związek **C** należy do grupy eterów, których ogólną metodą syntezy jest substytucja nukleofilowa:



Forma (*R*)-**E** jest aktywną biologicznie odmianą tego związku.

Reakcja **D** z epichlorohydryną (3-chloro-1,2-epoksypropanem) prowadzi do mieszaniny produktów, przy czym:

- Związek **F** można przekształcić w **E** przez ogrzewanie z rozcieńczonym wodnym roztworem kwasu,
- Związek **G** można przekształcić w **F** przez ogrzewanie z rozcieńczonym wodnym roztworem zasady,
- Związek **H** ma masę molową większą niż 300 g·mol⁻¹ i tworzy się w warunkach reakcji zarówno ze związku **F**, jak i ze związku **G**.

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych (g·mol⁻¹): C – 12,0, H – 1,0.

Polecenia:

- Narysuj struktury związków **A-E** powstających w przedstawionej powyżej syntezie.
- Narysuj strukturę 3-chloropropano-1,2-diolu (reagenta użytego w transformacji **D**→**E**), z którego powstaje aktywna biologicznie forma związku **E**.
- Podaj struktury związków **F-H** wiedząc, że związek **G** różni się składem pierwiastkowym od dwóch pozostałych produktów.

ZADANIE 5

Syntetyczne aminokwasy

Proteazy (enzymy hydrolizujące wiązania peptydowe) wirusowe biorą udział w procesie replikacji wirusów. Zastosowanie wysoce selektywnych inhibitorów działania tych enzymów mogłoby umożliwić zwalczanie wielu cho-

rób wirusowych. Paxlovid – pierwszy lek na COVID-19 jest inhibitorem proteazy SARS-CoV-2 3CLpro.

Zaprojektowanie selektywnych inhibitorów wymaga jednak otrzymania syntetycznych analogów aminokwasów. Przykładem takich aminokwasów są związki **A-C** oraz ich pochodna **D**.

Związki **A**, **B**, **C** i **D** są izomerycznymi α -aminokwasami (lub ich prostymi pochodnymi) o następującym składzie pierwiastkowym (w formie obojętnej): 47,52%_{mas.} węgla; 13,85%_{mas.} azotu; 31,65%_{mas.} tlenu oraz 6,98%_{mas.} wodoru.

Informacje dodatkowe:

- Tylko związek **A** nie zawiera w cząsteczce centrum stereogenicznego.
- W reakcji z ninhydryną związki **A**, **C** oraz **D** tworzą produkty o fioletowym zabarwieniu, natomiast związek **B** tworzy produkt o zabarwieniu żółtym.
- Wyłącznie związek **C** odbarwia roztwór bromu.
- Punkt izoelektryczny związku **D** wynosi ok. 9, a w jego roztworach o odczynie silnie zasadowym zidentyfikowano anion **D'** o stosunku masy do ładunku $m/z = 118$.

Polecenia:

- a. Wyznacz wzór empiryczny związków **A–D**.

ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

ROZWIĄZANIE ZADANIA 1

- a. Kwasy HCl oraz HClO₄ są mocnymi kwasami, w związku z czym możemy założyć z bardzo dobrym przybliżeniem, że ich stopnie dysocjacji są równe 1 (100%). W takim przypadku:

$$\text{pH} = -\log c_0$$

Dla HClO₄:

$$\text{pH} = -\log c_0 = -\log(5 \cdot 10^{-3}) = 2,30$$

Dla HCl:

$$\text{pH} = -\log c_0$$

$$c_0 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Kwas HClO₃ może być również traktowany jako kwas mocny, ponieważ jego stopień dysocjacji jest równy 1 (100%). W związku z tym analogicznie:

$$c_0 = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,44} = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Kwasy HClO oraz HClO₂ są słabymi kwasami. Dla roztworu kwasu HClO₂ w tabeli podano wartości pH, więc z definicji pH możemy obliczyć stężenie jonów H⁺ dla tego roztworu:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,03} = 0,00093 = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Stopień dysocjacji α to stosunek liczby moli (lub stężeń) cząsteczek związku, które uległy dysocjacji do całkowitej liczby moli (stężeń) danego związku.

$$\alpha = \frac{c_{\text{dys}}}{c_0}$$

Pomijając autodysocjację wody możemy założyć, że $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, a ponieważ wszystkie rozważane kwasy

- b. Narysuj wzory szkieletowe związków **A–D** (formy dominujące w punkcie izoelektrycznym) bez uwzględniania stereochemii.
- c. Narysuj wzory obu enancjomerów związku **C** w projekcji Fischera i określ konfiguracje względne (*D/L*) oraz absolutne (*R/S*) asymetrycznych atomów węgla.
* Możesz wykonać polecenie dla dowolnego α -aminokwasu – za poprawne rozwiązanie otrzymasz połowę liczby punktów.
- d. Zapisz równanie reakcji jednego z enancjomerów związku **C** z bromem. Określ relację stereochemiczną produktów.
- e. Zapisz w formie jonowej (skróconej) równanie reakcji związku **D** z wodorotlenkiem sodu prowadzącej do związku **D'**.

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

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

są jednoprotone, to $[\text{H}^+] = c_{\text{dys}}$. Przekształcając wyrażenie na stałą dysocjacji dostajemy:

$$c_0 = \frac{[\text{H}^+]}{\alpha}$$

Obliczamy stężenia całkowite dla HClO₂:

$$c_0 = \frac{9,3 \cdot 10^{-4}}{0,92} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Dla roztworu HClO obliczmy analogicznie stężenie jonów H⁺:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,11} = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Ostatecznie stopień dysocjacji:

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{c_0} = \frac{7,8 \cdot 10^{-5}}{0,02} = 0,0039 < 0,01$$

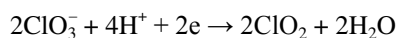
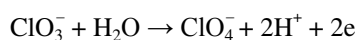
Prawidłowo wypełniona tabela:

kwas	stężenie całkowite c_0 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	pH	stopień dysocjacji α
HCl	10^{-3}	3,00	1
HClO	0,02	4,11	< 0,01
HClO ₂	10^{-3}	3,03	0,92
HClO ₃	$3,6 \cdot 10^{-4}$	3,44	1
HClO ₄	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30	1

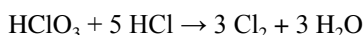
- b. Równanie reakcji:



Reakcje połówkowe:



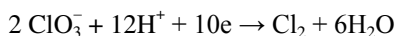
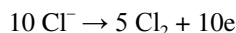
c. Równanie reakcji:



lub



Reakcje połowkowe:



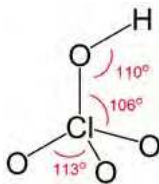
d. Moc kwasów tlenowych: $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HClO}$.

Kolejność ta jest wynikiem wyższego stopnia utlenienia atomu centralnego oraz większej liczby atomów tlenu, co powoduje „zabranie” elektronów z atomu tlenu tworzącego wiązanie O-H (przesunięcie gęstości elektronowej w stronę atomu Cl oraz innych atomów O), a tym samym jego osłabienie, czyli łatwiejszą dysocjację cząsteczki kwasu na jon H^+ oraz wybrany anion.

e. Atomu chloru w cząsteczce HClO_4 posiada hybrydyzację sp^3 i cząsteczka ma kształt zbliżony do tetraedru. W związku z tym spodziewane wartości kątów wiązań **O–Cl–O to ok. 109°** . Atom tlenu ma również hybrydyzację sp^3 w związku z czym spodziewana wartość kąta wiązania **Cl–O–H to ok. 109°** .

Należy zauważyć, że ze względu na oddziaływania wolnych par elektronowych zlokalizowanych na atomach tlenu oraz różnicach w wiązaniach Cl–O, w cząsteczce HClO_4 występują kąty pomiędzy wiązaniami o **trzech różnych wartościach**: kąt O–Cl–O, gdzie obydwa atomy tlenu są terminalne, kąt O–Cl–O, gdzie jeden atom tlenu jest połączony z atomem wodoru oraz kąt Cl–O–H.

Rzeczywiste kąty w cząsteczce HClO_4 są przedstawione poniżej:

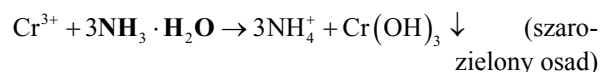


ROZWIĄZANIE ZADANIA 2

a. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

pomarańczowy żółty

b. Związek **A** jest uwodnionym alunem (o wzorze ogólnym $\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{VI}}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), zawierającym w swoim składzie aniony siarczanowe(VI), kationy potasowe i kationy chromu(III) o czym świadczą reakcje roztworu tej soli:

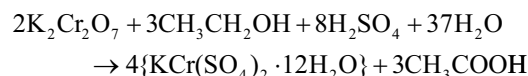


Związek **A** jest uwodniony siarczan(VI) potasowo-chromowy(III) – $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, a jego stopień uwodnienia możemy obliczyć na podstawie ubytku masy obserwowanego podczas dehydratacji.

$$n_{\text{KCr}(\text{SO}_4)_2} : n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_o - \Delta m}{M_{\text{KCr}(\text{SO}_4)_2}} : \frac{\Delta m}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{57}{283,22} : \frac{43}{18,016} \approx 1:12$$

Związek **A** ma wzór sumaryczny: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

c. W reakcji opisywanej poniższym równaniem, utleniaczem jest $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, a reduktorem alkohol etylowy – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.



d. Podczas rekryształizacji produktu **P1** w trakcie zateżnienia odparowano: $515,0 - 198,4 = 316,6$ g wody, czyli w roztworze pozostało: $400 - 316,6 = 83,4$ g H_2O , a w tej

ilości pozostaje: $24,2 \cdot \frac{83,4}{100} = 20,2$ g rozpuszczonego $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Zatem zanieczyszczenia w produkcie **P1** stanowiły:

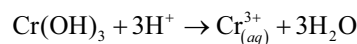
$$\%_{\text{zan.}} = \frac{115,0 - 91,8 - 20,2}{115,0} \cdot 100\% = 2,61\%$$

e. W reakcji roztworu $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ z amoniakiem strąca się szarozielony, bezpostaciowy wodorotlenek chromu(III), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – związek **B**, który w rzeczywistości ma zmienny skład i należałoby mu przypisać wzór $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ lub precyzyjniej $\text{CrO}_x(\text{OH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$. W wyniku prażenia związku **B** w bardzo wysokiej temperaturze ulega on kondensacji z utworzeniem krystalicznego tlenku chromu(III), Cr_2O_3 – związek **C**.

f. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ma właściwości amfoteryczne czyli może reagować zarówno jako kwas oraz jako zasada, co potwierdzają poniższe równania reakcji:

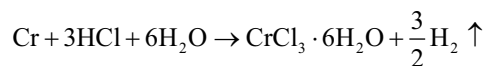


kwas



zasada

g. W wyniku redukcji związków chromu(III) – Cr_2O_3 , jak i chromu(VI) – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ metalicznym glinem (tzw. metoda aluminotermiczna) powstaje metaliczny chrom (substancja **D**), który można roztopić w kwasie solnym. W reakcji roztwarzania Cr w HCl wydzielą się gazowy wodór (palny, bezwonny gaz):



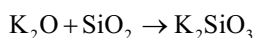
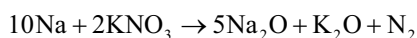
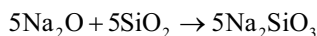
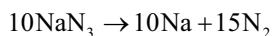
h. Wydajność procesu otrzymywania metalicznego chromu wyniosła:

$$W_{\%} = \frac{m_{\text{produktu}} \cdot W_{\text{Cr}}}{m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot \frac{2 \cdot M_{\text{Cr}}}{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}} + m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \frac{2 \cdot M_{\text{Cr}}}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}} \cdot 100\% = \frac{17,4 \cdot 0,989}{35,0 \cdot \frac{2 \cdot 52,00}{152,00} + 13,0 \cdot \frac{2 \cdot 52,00}{294,20}} \cdot 100\% = 60,3\%$$

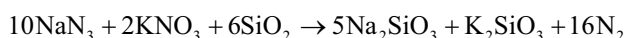
ROZWIĄZANIE ZADANIA 3

- a. Substancje zawarte w układzie napełniającym poduszkę powietrzną przed jej użyciem: NaN_3 , KNO_3 , SiO_2 .
 NaN_3 w wyniku rozkładu generuje duże ilości azotu, który służy do napełnienia poduszki powietrznej.
 KNO_3 reaguje z silnie reaktywnym/niebezpiecznym sodem tworząc mniej reaktywne tlenki sodu i potasu (oraz azot służący do napełnienia poduszki).
 SiO_2 służy do związania silnie higroskopijnych/reaktywnych tlenków sodu i potasu z wytworzeniem bezpiecznych soli – metakrzemianów sodu i potasu.

- b. Przykładowy sposób zapisu równań reakcji:

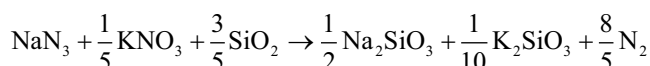


Otrzymujemy sumarycznie:

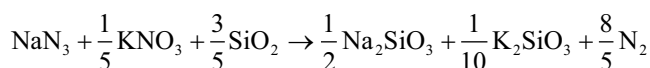


lub bilansując równanie, odnosząc pozostałe reagenty do 1 mola azydku sodu i wykorzystując informację:

$$\frac{m_{\text{Na}}}{m_{\text{K}}} = \frac{n_{\text{Na}}}{n_{\text{K}}} \cdot \frac{M_{\text{Na}}}{M_{\text{K}}} = 2,94, \text{ otrzymujemy: } \frac{n_{\text{Na}}}{n_{\text{K}}} = 5$$



- c. Całkowity efekt cieplny towarzyszący wszystkim procesom można zapisać wykorzystując sumaryczne równanie:



i wprowadzając niewiadomą x – liczbę moli azydku sodu.

Proces jest egzotermiczny, więc $\Delta_r H = -648,9 \text{ kJ}$.

$$\Delta_r H = \frac{8}{5} \cdot x \cdot \Delta_{\text{tw}} H_{\text{N}_2}^0 + \frac{1}{10} \cdot x \cdot \Delta_{\text{tw}} H_{\text{K}_2\text{SiO}_3}^0 + \frac{1}{2} \cdot x \cdot \Delta_{\text{tw}} H_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^0 - \left(x \cdot \Delta_{\text{tw}} H_{\text{NaN}_3}^0 + \frac{1}{5} \cdot x \cdot \Delta_{\text{tw}} H_{\text{KNO}_3}^0 + \frac{3}{5} \cdot x \cdot \Delta_{\text{tw}} H_{\text{SiO}_2}^0 \right) = -648,9 \text{ kJ}$$

$$x = \Delta_r H : \left[\frac{8}{5} \cdot \Delta_{\text{tw}} H_{\text{N}_2}^0 + \frac{1}{10} \cdot \Delta_{\text{tw}} H_{\text{K}_2\text{SiO}_3}^0 + \frac{1}{2} \cdot \Delta_{\text{tw}} H_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^0 - \left(\Delta_{\text{tw}} H_{\text{NaN}_3}^0 + \frac{1}{5} \cdot \Delta_{\text{tw}} H_{\text{KNO}_3}^0 + \frac{3}{5} \cdot \Delta_{\text{tw}} H_{\text{SiO}_2}^0 \right) \right]$$

Po podstawieniu danych otrzymujemy:

$$x = \frac{-648,9 \text{ kJ}}{-935,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-618,08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})} \cong 2,044 \text{ mola}$$

Liczba moli uwolnionego azotu równa się więc: $n_{\text{N}_2} = \frac{8}{5} \cdot x \cong 3,270 \text{ mola}$

Objętość poduszki powietrznej wynosi:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{3,270 \text{ mola} \cdot 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{0,125 \cdot 10^6 \text{ Pa}} \cong 0,065 \text{ m}^3 = \mathbf{65 \text{ dm}^3}$$

- d. Liczba gramów azotanu(V) potasu: $m_{\text{KNO}_3} = \frac{1}{5} \cdot x \cdot M_{\text{KNO}_3} \cong \mathbf{41,3 \text{ g}}$

- e. Wartości zmian entalpii dla poszczególnych reakcji w warunkach zadania, zostały zestawione w Tabeli poniżej.

Równanie reakcji	$\Delta_{\text{r(i)}} H / \text{kJ}$	$\frac{\Delta_{\text{r(i)}} H}{\Delta_{\text{r(total)}} H} \cdot 100\%$
$10\text{NaN}_3 \rightarrow 10\text{Na} + 15\text{N}_2$	-44,6	6,9
$10\text{Na} + 2\text{KNO}_3 \rightarrow 5\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{N}_2$	-263,6	40,6
$5\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + 6\text{SiO}_2 \rightarrow 5\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{K}_2\text{SiO}_3$	-340,7,6	52,5
$10\text{NaN}_3 + 2\text{KNO}_3 + 6\text{SiO}_2 \rightarrow 5\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{K}_2\text{SiO}_3 + 16\text{N}_2$	-648,9	100

Oczywiście możliwe jest zapisanie równań obrazujących otrzymywanie metakrzemianów sodu i potasu oddzielnie. Wówczas otrzymujemy następujące wartości:

$5\text{Na}_2\text{O} + 5\text{SiO}_2 \rightarrow 5\text{Na}_2\text{SiO}_3$	-259,2	45,5
$\text{K}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3$	-45,6	7,0

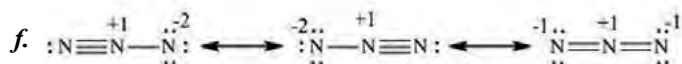
Proszę zwrócić uwagę, że wartości efektów cieplnych można odnieść do dowolnej ilości ww. substancji wyjściowej (z zachowaniem proporcji między reagentami), gdyż interesuje nas procentowy udział ciepła poszczególnych procesów w jego całkowitym bilansie. Jeśli przyjmujemy, że mamy 10 moli azydku sodu, to otrzymujemy nowe wartości $\Delta_{\text{r(i)}}H$

przy niezmiennych wartościach $\frac{\Delta_{\text{r(i)}}H}{\Delta_{\text{r(total)}}H} \cdot 100\%$.

Równanie reakcji	$\Delta_{\text{r(i)}}H / \text{kJ}$	$\frac{\Delta_{\text{r(i)}}H}{\Delta_{\text{r(total)}}H} \cdot 100\%$
$10\text{NaN}_3 \rightarrow 10\text{Na} + 15\text{N}_2$	-218,0	6,9
$10\text{Na} + 2\text{KNO}_3 \rightarrow 5\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{N}_2$	-1289,7	40,6
$5\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + 6\text{SiO}_2 \rightarrow 5\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{K}_2\text{SiO}_3$	-1666,6	52,5
$10\text{NaN}_3 + 2\text{KNO}_3 + 6\text{SiO}_2 \rightarrow 5\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{K}_2\text{SiO}_3 + 16\text{N}_2$	-3174,3	100

Oczywiście i w tym przypadku możliwe jest zapisanie równań obrazujących otrzymywanie metakrzemianów sodu i potasu oddzielnie. Wówczas otrzymujemy następujące wartości:

$5\text{Na}_2\text{O} + 5\text{SiO}_2 \rightarrow 5\text{Na}_2\text{SiO}_3$	-1444,0	45,5
$\text{K}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3$	-222,6	7,0



g. $c = c_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot t}$

Na podstawie danych obliczamy $T_{1/2}$:

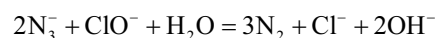
$$\frac{3}{4} \cdot c_0 = c_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot 6,0 \text{ s}}$$

$$T_{1/2} \cong 14,5 \text{ sek.}$$

$$c_0 = \frac{2,044 \text{ mola} \cdot 42,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{100 \text{ dm}^3} = 0,859 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} = 859 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$2,7 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} = 859 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot e^{-\frac{\ln 2}{14,5 \text{ s}} \cdot t}$$

$$t > 120,5 \text{ sek.}$$



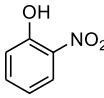
$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{\frac{3}{2} \cdot 2,044 \text{ mola} \cdot 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}} \cong 0,075 \text{ m}^3 = 75 \text{ dm}^3$$

ROZWIĄZANIE ZADANIA 4

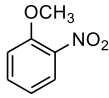
a.



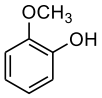
A



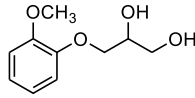
B



C



D
(gwajakol)

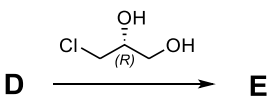


E
(gwajafenezyna)

Reakcja z HNO_3 (nitrowanie) sugeruje, że **A** jest związkiem aromatycznym. W trakcie destylacji z parą wodną obecność wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego zwiększa lotność izomeru *ortho* (związek **B**), natomiast izomer *para* tworzy wiązania międzycząsteczkowe i pozostaje w cieczy wyczerpanej.

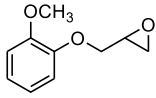
Metylowanie jest przykładem reakcji Williamsona (synteza eteru **C**). W wyniku redukcji grupy nitrowej, a następnie diazowania i rozkładu soli diazoniowej powstaje 2-metoksyfenol (gwajakol, związek **D**), zawierający grupę $-\text{OH}$, podobnie jak związek **A**. Alkilowanie związku **D** 3-chloropropano-1,2-diolem prowadzi do pochodnej **E** (gwajafenezyny).

b.

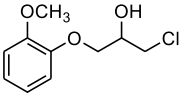


Związek **E** o konfiguracji *R* powstaje w wyniku alkirowania **D** (*R*)-3-chloropropano-1,2-diolem (substytucja nukleofilowa następuje na atomie węgla związanym z chlorem, a w wyniku reakcji pierwszeństwo podstawników nie ulega zmianie).

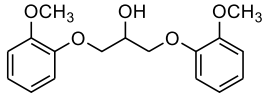
c.



F



G



H

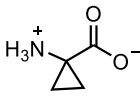
Nieselektywny przebieg reakcji z epichlorohydryną wynika z możliwości konkurencyjnego ataku anionu fenolanowego związku **D** na pierścień epoksydu, który ulega otwarciu (powstaje związek **G**, zawierający dodatkowo atom chloru). Możliwa jest także reakcja epichlorohydryny z dwiema cząsteczkami **D** na drodze zarówno otwarcia pierścienia, jak i podstawienia atomu chloru.

ROZWIĄZANIE ZADANIA 5

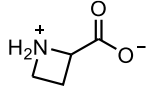
a. $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$

b.

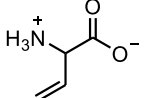
A



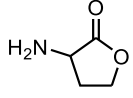
B



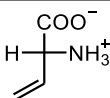
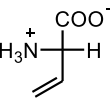
C

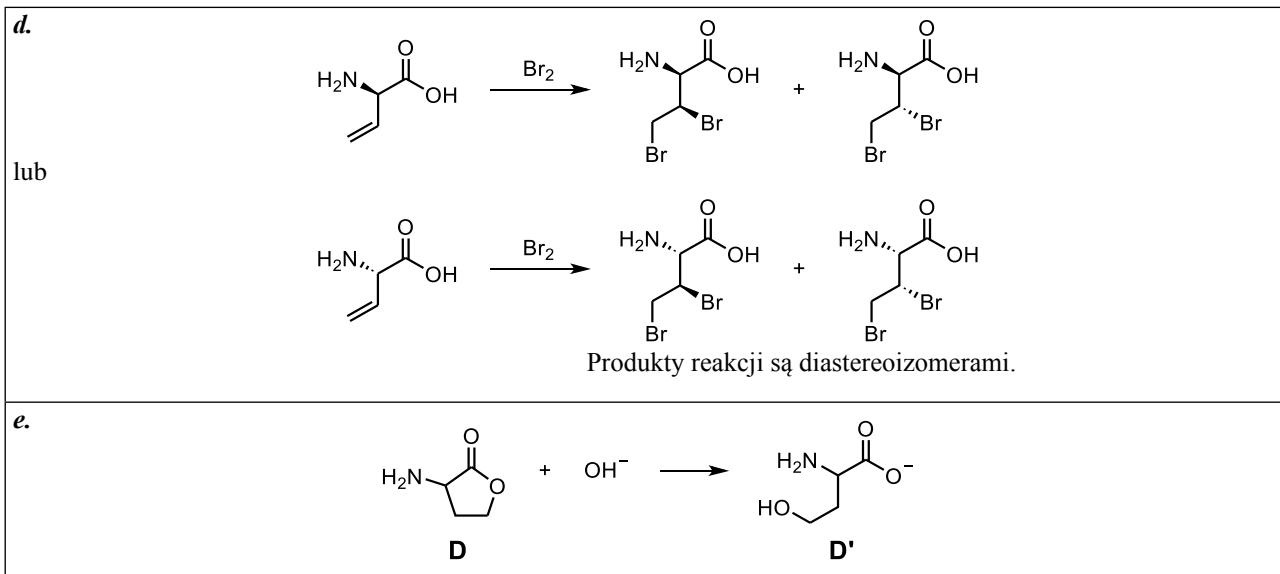


D



c.

Wzór Fischera	Konfiguracja względna	Konfiguracja absolutna
	D	R
	L	S



Autorzy zadań:

zadanie 1 – Bartosz Trzaskowski, zadanie 2 – Andrzej Ostrowski, zadanie 3 – Maciej Chotkowski, zadanie 4 – Michał Barbasiewicz, zadanie 5 – Marcin Warmiński

Metalowa „gąbka” do magazynowania wodoru

Podobnie jak woda zatrzymywana jest w gąbce, tak i wodor – potencjalne paliwo przyszłości – magazynowany może być w metalach – m.in. w palladzie. To, czy własności takiej metalowej „gąbki” zmieniają się w różnych nanocząstkach palladu, zbadali naukowcy m.in. z Polski.

Aby móc odejść od paliw kopalnych, trzeba opracować skuteczny sposób nie tylko pozyskiwania energii (np. dzięki ogniom słonecznym), ale także jej magazynowania i kontrolowanego uwalniania. Naukowcy uważają, że w przyszłości materiałem do magazynowania energii może stać się wodor.

To nie tylko substancja niezwykle lekka (w końcu to najlżejszy pierwiastek w układzie okresowym), ale i bezpieczna dla środowiska – przy jego spalaniu wydzielą się jedynie ciepło oraz woda. W dodatku jest to źródło energii bardzo wydajne – z 1 kg wodoru można uzyskać ok. 33 kWh. To wystarczyłoby samochodowi elektrycznemu do pokonania 100 km. Wodor można też łatwo uzyskiwać (choć na razie nie jest to efektywne energetycznie). Dwa atomy tego pierwiastka znajdują się przecież w każdej cząsteczce zwykłej wody. Można go z niej uwolnić poprzez elektrolizę – przyłożenie napięcia – np. z ogniwa słonecznego.

Jednak wodor trudno jest przechowywać – w połączeniu z powietrzem łatwo wybuchą. Magazynowanie w samochodach wodoru w postaci sprężonego gazu w butlach byłoby nie tylko niebezpieczne, ale i nieefektywne – zajmowałby on mnóstwo miejsca. Znacznie wydajniejsze byłoby jednak upakowanie wodoru np. między atomami metalu – np. palladu. Wodor przechowywany w taki sposób nie tylko zajmowałby mniej miejsca, ale nie byłoby też ryzyka, że gaz ten wybuchnie czy się przypadkiem uwolni.

Dr Tomasz Antosiewicz z Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego w rozmowie z PAP wyjaśnia, że metale – takie jak pallad czy magnez – mogą pochłaniać wodor trochę tak, jak gąbka może magazynować wodę. Jeśli umieści się bryłkę metalu w zbiorniku z wodorem pod dużym ciśnieniem, wodor wnika do struktury metalu i już tam pozostanie. Gaz uwolnić można poprzez podgrzanie tak spreparowanego materiału.

Pytanie jednak, jak najskuteczniej upakować wodor między atomy metalu i jak – przy małym nakładzie energii – odzyskać potem paliwo. Naukowcy mają nadzieję, że pomogą tu badania nad nanocząstkami. „Nie od dziś wiadomo, że nanocząstki danego materiału mogą mieć zupełnie inne właściwości niż jego struktury makroskopowe” – mówi dr Antosiewicz. Przykładem tego może być grafit, którego warstwa atomowej grubości to grafen, materiał o innych cechach.

Badacze ze Szwecji, Rosji i Polski (w tym dr Antosiewicz) – pod kierunkiem Christopha Langhammera – zbadali, jak możliwość magazynowania wodoru zmienia się w kilku różnych nanokryształach palladu, metalu szlachetnego. Badania opublikowano w czasopiśmie „Nature Materials” (<http://nature.com/articles/doi:10.1038/nmat4409>).

Naukowcy na warsztat wzięli nanokryształy palladu o kształcie pręcików, ośmioboków oraz sześciątów. Sprawdzano, która z takich nanocząstek najlepiej spisuje się jako budulec „gąbki”. Badacze liczyli m.in. na to, że z nanocząstek palladu łatwiej będzie wydostać wodor niż z bryły palladu (podgrzewanie palladu, by wydobyć wodor, jest kosztowne). Okazało się, że pallad w postaci nanokryształów sprawniej pochłania wodor z otoczenia.

PAP – Nauka w Polsce, Ludwika Tomala

Lofina

Wielka synteza

Mimo że chemia – jak i nauka jako całość – jest fascynującym elementem naszego życia, to w moim mniemaniu nie będzie błędne stwierdzenie, iż istnieją pewne grupy reakcji chemicznych, które zawsze cieszą się szczególnie wielkim zainteresowaniem uczniów i nauczycieli. Dzieje się tak często nie tylko ze względu na niewątpliwą wartość dydaktyczno-naukową, ale też wspaniały efekt wizualny.

Marek Ples

Do tego typu procesów należą reakcje chemiluminescencyjne, czyli takie, w których dochodzi do emisji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu światła widzialnego na drodze innej niż termiczna. Chociaż takie reakcje wydają się być czymś rzadko spotykanym, to obok stosunkowo drogiej, trudno dostępnych lub skomplikowanych w syntezie substancji takich jak np. lucyferyna robaczek świętojańskich *Lampyrus noctiluca* $C_{11}H_8N_2O_3S_2$, lucygenina $C_{28}H_{22}N_4O_6$ i tetrakis(dimetyloamino)etylen $C_{10}H_{24}N_4$ można je zaobserwować także w przypadku dużo łatwiejszych do zdobycia chemikałów. Do zimnego świecenia zmusić można białą odmianę alotropową fosforu P, metaliczny sód Na i potas K, tlen singletowy $^1O_2$, polifenole wchodzące w skład zielonej herbaty, niektóre związki Grignarda i krzemoorganiczne (siloksen Wöhlera $Si_6O_3H_6$ wytworzony ze zwykłego piasku), a nawet łatwo dostępny w aptekach manganian(VII) potasu [1-5]. Jednym z chemiluminoforów jest także będąca przedmiotem niniejszego opracowania lofina $C_{21}H_{16}N_2$.

Warto wspomnieć, że z pierwszą syntezą lofiny można powiązać bardzo interesujące wydarzenia i postaci historyczne. Dokonał tego w drugiej połowie XIX wieku nasz rodak, a jednocześnie znakomity chemik-organik Bronisław Radziszewski. Pierwsza opracowana przez niego metoda syntezy lofiny była możliwa przy wykorzystaniu innego związku chemicznego, czyli tribenzylidenodiiminy, nazywanej też hydrobenzamidem. Tę substancję opisał z kolei jako pierwszy Aleksander Borodin. Tutaj możemy się zdziwić, ponieważ jego postać kojarzymy raczej z historią muzyki, a nie chemii. Był kompozytorem i wraz z Bałakiriewem, Cui, Musorgskim i Rimskim-Korsakowem tworzył Potężną Gromadkę – grupę sławnych twórców muzycznych nawiązujących do tradycyjnej rosyjskiej muzyki ludowej. Komponował symfonie, poematy symfoniczne, fantazje i kwartety smyczkowe. Co ciekawe, Borodin traktował muzykę jako swoje uboczne zajęcie (z którego jest jednak do dziś powszechnie znany), natomiast jego zawodową i największą pasją zawsze była chemia.

W jednym z dawniejszych numerów „Chemii w Szkole” opisałem moje próby przeprowadzenia historycznie pierwszej metody syntezy lofiny zaproponowanej przez Radziszewskiego [6]. Metodę tę wybrałem, ponieważ jako głównego surowca wykorzystuje ona łatwo dostępny i tani aldehyd benzoowy, podczas gdy nowsza oraz bardziej wydajna metoda wielkolaboratoryjna wymaga użycia trudniejszego do zdobycia benzylu. Wadą metody historycznej jest jednak jej bardzo niska wydajność. Zastanawiając się i eksperymentując nad zwiększeniem wydajności procesu rozpoczynającego się od aldehydu (i innych łatwych do zdobycia substancji) doszedłem do wniosku, że jest to możliwe. Będzie to wieloetapowa synteza (aldehyd benzoowy → benzoina → benzil → lofina), co dodatkowo pozwoli nam w prosty, a jednocześnie stosunkowo bezpieczny sposób zapoznać się ze szczegółami tego rodzaju prac. Nie zwlekając więc dłużej przystąpmy do pierwszego etapu syntezy. Pamiętajmy przy tym, że wszystkie prace musimy wykonywać stosując odpowiednie środki ochrony osobistej.

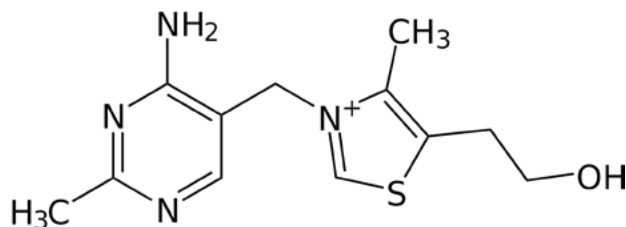
Etap I – od aldehydu benzoowego do benzoiny

Rozpoczynając nasze prace musimy zgromadzić substancje takie jak:

- aldehyd benzoowy C_6H_5CHO ,
- etanol C_2H_5OH 95% (spirytus rektyfikowany),
- tiamina $C_{12}H_{17}N_4OS$ (witamina B₁ w postaci chlorowodoru),
- wodorotlenek sodu NaOH, roztwór wodny 10% (na podstawie [7], zmodyfikowano).

Aldehyd benzoowy jest przezroczystą cieczą o silnym zapachu migdałów. W rzeczywistości jest odwrotnie – to migdały pachną aldehydem, którego niewielkie ilości w nich występują. Zasadniczo do doświadczenia można by użyć aldehydu benzoowego otrzymanego naturalnie z nasion śliwy migdał *Prunus dulcis*, częściej nazywanej migdałowcem. Cena takiej substancji byłaby jednak bardzo wysoka, dlatego łatwiej wykorzystać aldehyd wytworzony syntetycznie, jak i ja to zresztą zrobiłem.

Aldehyd benzoowy łatwo się utlenia (szczególnie na świetle), dlatego należy go chronić przed dostępem powie-



Rys. 1 – Wzór strukturalny tiaminy



Fot. 1 – Tiamina

trza. Wraz z postępem tego procesu ciecz staje się najpierw żółtawa, a potem brunatna. Do naszego doświadczenia jest potrzebny świeży aldehyd, to znaczy bezbarwny lub co najwyżej z delikatnym żółtym odcieniem. Silnie utlenione

próbki substancji nie nadają się i należałoby je wcześniej przedestylować, by odzyskać pozbawiony produktów utleniania aldehyd. Aldehyd może być szkodliwy dla naszego organizmu.

Tiamina $C_{12}H_{17}N_4OS$ (później nazwana witaminą B_1) to heterocykliczny związek chemiczny, złożony z pierścieni tiazolowego i pirymidynowego, połączonych mostkiem metylenowym. Substancję tę wyodrębnił w 1911 roku z otrębów ryżowych Kazimierz Funk, po czym zaproponował dla niej i podobnych jej niezbędnych ludziom do życia substancji nazwę witamina. Strukturę jej cząsteczki przedstawia Rys. 1.

Tiamina ma w normalnych warunkach postać białego ciała drobnokrystalicznego (Fot. 1). Jest rozpuszczalna w wodzie i odgrywa zasadniczą rolę w procesach oddychania komórkowego, głównie w przemianie węglowodanów i wchodzi w skład koenzymu karboksylazy. Wzmaga aktywność acetylocholino $C_7H_{16}NO_2$, hamuje esterazę cholinową, działa synergicznie z tyroksyną $C_{15}H_{11}I_4NO_4$ i insuliną, pobudza też wydzielanie hormonów gonadotropowych. Tiamina przyspiesza gojenie się ran i wykazuje działanie uśmierzające ból. Z badań wynika, że dzienne zapotrzebowanie dorosłego człowieka na witaminę B_1 wynosi 1,1 mg dla kobiet i 1,2 mg dla mężczyzn [8].

Do skutków niedoboru tej substancji w naszym organizmie należą między innymi zaburzenia czynności centralnego układu nerwowego (osłabienie, zmęczenie, oczopląs, zaburzenia pamięci, koncentracji, depresja), niewydolność krążenia (przyspieszona akcja serca, powiększenie wymiarów serca, obrzęki kończyn górnych i dolnych), zaburzenia ze strony przewodu pokarmowego (utrata łaknienia, nudności, wymioty, biegunka, ból z okolic brzucha, brak apetytu, zmniejszenie masy ciała) i inne. W szczególnie silnych przypadkach awitaminozy B_1 może rozwinąć się choroba



Fot. 2 – Wodno-alkoholowy roztwór tiaminy



Fot. 3 – Żółte zabarwienie roztworu



Fot. 4 – Gotowy układ reakcyjny



Fot. 5 – Po reakcji

beri-beri, objawiająca się zaburzeniami pracy neuronów i włókien mięśniowych, powodującymi ból kończyn, osłabienie mięśni, drżenie, a ostatecznie niewydolność układu krążenia i nawet śmierć. Skutki nadmiaru tej substancji nie są dla nas szkodliwe. Tiamina posiada cechy katalityczne, co wykorzystamy w naszej pracy.

Alkohol etylowy ma działanie szkodliwe na nasz organizm – pamiętajmy o tym mimo faktu, że jest to jedna z ulubionych trucizn człowieka już od wielu wieków. Wodorotlenek sodu jest silnie żrący. Należy zachować ostrożność jak zawsze przy pracy w laboratorium.

Przystępując do właściwej syntezy w kolbie umieszczamy 3,3 g tiaminy, po czym rozpuszczamy ją w 9,5 cm³ wody destylowanej. Witamina z łatwością rozpuszcza się w wodzie, a jej roztwór ma charakterystyczny, zdaniem wielu osób raczej przykry zapach. Po całkowitym rozpuszczeniu do roztworu dodajemy 25 cm³ alkoholu etylowego, uzyskując klarowny i bezbarwny roztwór (Fot. 2).

Przygotowany roztwór chłodzimy następnie w łaźni wodnej z kawałkami lodu i dodajemy po kropli, za każdym razem mieszając 9,5 cm³ 10% wodnego roztworu NaOH. Powoduje to wydzielenie się tiaminy w formie wolnej zasady, przez co roztwór przyjmuje żółte zabarwienie (Fot. 3). Łażnia zapobiega zbyt niemu przegrzaniu roztworu, co mogłoby spowodować m.in. rozkład delikatnej witaminy.

Po przeniesieniu do temperatury pokojowej do żółtawego roztworu dodajemy po kropli 22 cm³ aldehydu benzoowego, ciągle mieszając. Rozpuszczalność tej substancji w wodzie jest znikoma, nawet dodatek alkoholu nie pozwala na całkowite rozpuszczenie. Z tego powodu po dodaniu całkowitej ilości aldehydu roztwór pozostaje mętny, ale jest to normalny objaw (Fot. 4).

Po dokładnym wymieszaniu cieczy dalszą reakcję możemy prowadzić dwojako: w ciągu dwóch godzin w temperaturze 60°C (trzeba uważać, aby jej nie przekroczyć) lub w ciągu kilku dni w temperaturze pokojowej. Ja wypróbo-

wałem obie metody i ich rezultat jest podobny. W opisywanym przypadku reakcja była prowadzona w temperaturze pokojowej w czasie czterech dni, bez ciągłego mieszania – kolbę pozostawiono zabezpieczoną przed światłem pod dygestorium. Wylot naczynia warto zabezpieczyć korkiem lub choćby przez owinięcie folią aluminiową, ponieważ połączony zapach witaminy i aldehydu dla niektórych osób może być wręcz obojętniający.

Po wspomnianym czasie można było zaobserwować powstanie sporej ilości kryształów – jest to surowa benzoina C₁₄H₁₂O₂ (Fot. 5).

Mieszanie należy schłodzić do około 0°C, uzyskaną benzoinę odsączyć, a następnie przemyć kilkakrotnie wodą destylowaną – pozwoli to usunąć pozostałości tiaminy, która jest dobrze rozpuszczalna w wodzie (w przeciwieństwie do benzoiny). Ostatnie płukanie należy przeprowadzić za pomocą 40-50% etanolu, aby usunąć ewentualne pozostałości nieprzereagowanego aldehydu benzoowego. Produkt na sączku prezentuje się jako białe ciało stałe (Fot. 6).



Fot. 6 – Surowa benzoina



Fot. 7 – Kolejne etapy rekrytalizacji benzoiny ze stygnącego roztworu alkoholowego

Do dalszych prac produkt warto jednak oczyścić przez krystalizację z etanolu – rozpuszczalność benzoiny w gorącym etanolu jest znacznie większa niż w niskiej temperaturze. Do rozpuszczenia na gorąco całej ilości otrzymanej benzoiny wystarczyło kilkadziesiąt centymetrów sześciennych etanolu 95%, a po ochłodzeniu wykrystalizowała już dużo czystsza benzoina (Fot. 7).

Po odsączeniu i przemyciu zimnym 50% etanolem kryształy benzoiny wysuszono i zważono (Fot. 8).

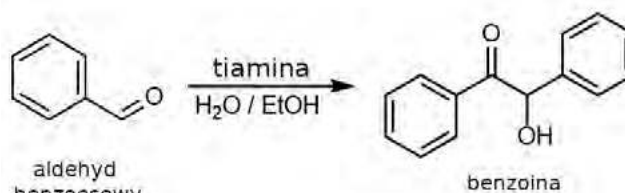
Przedstawiony proces to przykład kondensacji benzoinowej. Zwykle takie procesy katalizuje się silnie toksycznymi cyjankami CN^- , ale już w latach 50-tych ubiegłego wieku zaproponowano zastąpienie ich tiaminą, tak jak w opisanym przypadku (Rys. 2).

Jeśli chodzi o wydajność, to otrzymano 12,3 g oczyszczonej benzoiny, co w przeliczeniu na wykorzystany aldehyd benzoesowy stanowi ~ 50% wydajności teoretycznej. Pozyskana benzoina została w większości wykorzystana na kolejnym etapie syntezy.

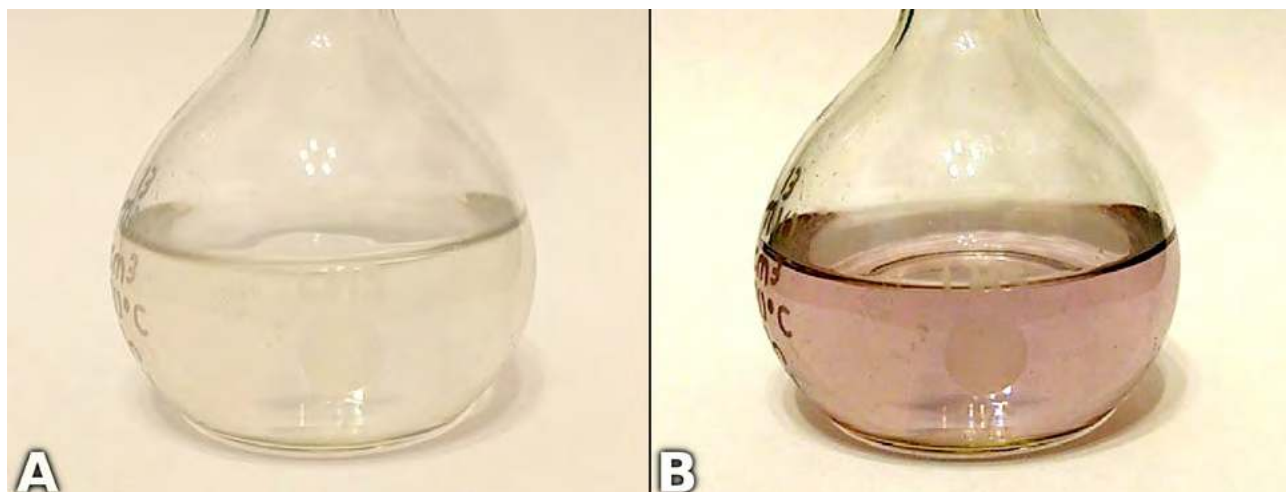
Jako cząstkową nagrodę za trudy warto wykorzystać niewielką część otrzymanej benzoiny w prostym doświadczeniu. Wystarczy do roztworu 0,2 g benzoiny w 25 cm³ alkoholu metylowego CH_3OH (ostrożnie, truczna), dodać 0,75 g wodorotlenku potasu KOH w 1 cm³ wody destylo-



Fot. 8 – Oczyszczona benzoina



Rys. 2 – Schemat reakcji syntezy benzoiny



Fot. 9 – Roztwór zmieniający barwę; A- zanik barwy w wyniku wytrząsania, B – powrót barwy po pozostawieniu roztworu nieruchomo



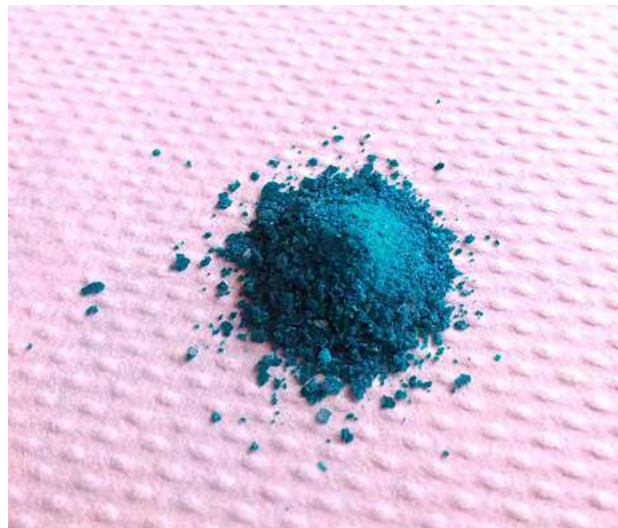
Fot. 10 – Skrawki metalicznej miedzi wykorzystane w doświadczeniu



Fot. 11 – Układ reakcyjny



Fot. 12 – Niebieski roztwór



Fot. 13 – Kryształy octanu miedzi(II)

wanej. Początkowo bezbarwny roztwór (Fot. 9A) już po chwili barwi się na jasnofioletowo (Fot. 9B). Okazuje się jednak, że wstrząśnięcie roztworu powoduje zanik barwy, która pojawia się znowu po chwili, kiedy płyn pozostawimy w spokoju. Cykl ten można powtarzać wielokrotnie [9].

Zmiany barwy są powodowane utlenianiem benzoiny w środowisku alkalicznym przy udziale tlenu z powietrza.

Etap II – od benzoiny do benzilu

Tym razem potrzebujemy substancji z poniższej listy:

- benzoina $C_{14}H_{12}O_2$,
- azotan amonu NH_4NO_3 ,
- octan miedzi(II) $(CH_3COO)_2Cu$,
- kwas octowy CH_3COOH lodowaty (>99%).

Benzoina to organiczny związek chemiczny z grupy aromatycznych ketoalkoholi. Jest stosowana m.in. w środkach zapachowych.

Azotan amonu, nazywany też saletrą amonową jest bezbarwnym, krystalicznym ciałem stałym. Jest higroskopijny i bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie. Azotan ten jest wykorzystywany jako składnik materiałów wybuchowych i przy produkcji nawozów mineralnych.

Przy pracy pamiętajmy, że stężony kwas octowy wykazuje dosyć silne działanie niszczące na nasze tkanki, a przy tym cechuje się drażniącym i duszącym zapachem.

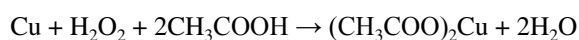
Nieco więcej uwagi musimy poświęcić octanowi miedzi(II). Substancję tę można oczywiście kupić w sklepie chemicznym, ale nie jest problematyczne samodzielne otrzymanie jej we własnej pracowni. W tym celu musimy przygotować nieco metalicznej miedzi, np. w formie ścinków nieizolowanego przewodu elektrycznego lub fragmentów blachy (Fot. 10).

Skrawki miedzi zostały zalane około 100 cm³ zwykłego spożywczego octu spirytusowego, będącego w istocie 6-10% roztworem kwasu octowego, po czym dodano do

naczynia 50 cm³ wodnego roztworu nadtlenku wodoru H₂O₂ o stężeniu 3% (aptecznej wody utlenionej). Przedstawione proporcje w żadnym razie nie są krytyczne i nawet duże odstępstwa od podanych ilości nie spowodują problemów z otrzymaniem produktu. Uzyskany roztwór jest początkowo bezbarwny (Fot. 11). Układ reakcyjny należy zabezpieczyć przed parowaniem i pozostawić w temperaturze pokojowej na kilka dni lub delikatnie podgrzać, co znacznie przyspieszy reakcję.

Po pewnym czasie można zauważyć, że barwa roztworu się wyraźnie zmienia – reakcję możemy uznać za skończoną, kiedy stanie się on wyraźnie niebieski (Fot. 12).

Po zlaniu płynu i odparowaniu pewnej objętości wody (i pozostałości kwasu octowego) zaczynają z niego krystalizować piękne kryształki octanu miedzi(II) powstałe w myśl reakcji równania reakcji:



Uzyskany octan, po ewentualnym oczyszczeniu przez rekrytalizację i wysuszeniu może być wykorzystany w syntezie benzilu i prezentuje się jak na Fot. 13.

Wracając jednak do syntezy benzilu, do kolby okrągłodennej musimy wprowadzić 11 g otrzymanej uprzednio benzoiny, 31,4 cm³ lodowatego kwasu octowego, 5 g azotanu amonu i 6,3 cm³ roztworu octanu miedzi(II) przygotowanego przez rozpuszczenie 1,1 g tej substancji w 50 cm³ wody destylowanej. Kolbę z mętną na tym etapie mieszaniną (w temperaturze pokojowej nie wszystkie reagenty ulegają rozpuszczeniu) umieszczamy następnie w płaszczu grzewczym i instalujemy chłodnicę zwrotną, co można zobaczyć na Fot. 14).

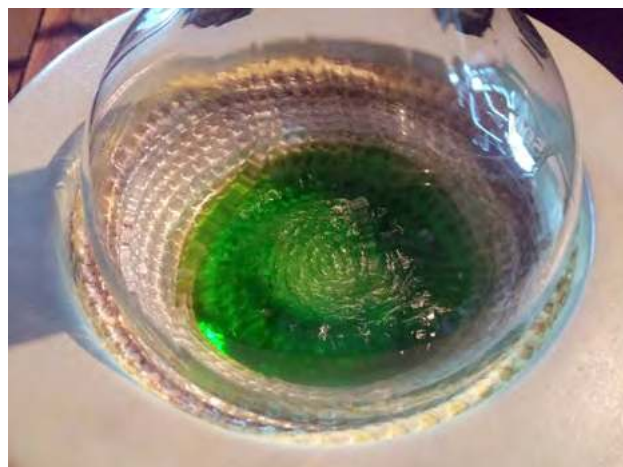
Grzanie i mieszanie należy ustawić tak, by mieszanina wrzała delikatnie przez czas około 1,5 godziny. W tym czasie reagenty stopniowo rozpuszczają się, a mieszanina reakcyjna przyjmuje zieloną barwę (Fot. 15).

Po upływie założonego czasu należy pozwolić mieszaninie ostygnąć, najlepiej do następnego dnia. W tym czasie ulegnie ona częściowemu zestaleniu na skutek krystalizacji (Fot. 16).

Uzyskany benzil C₁₄H₁₀O₂ należy odsączyć, po czym przynajmniej kilkukrotnie przemyć na sączku wodą destylowaną, a na koniec niewielką porcją zimnego etanolu.



Fot. 14 – Początek reakcji syntezy benzilu



Fot. 15 – W czasie reakcji



Fot. 16 – Po ostygnięciu



Fot. 17 – Otrzymany benzil



Fot. 18 – Początek syntezy lofiny



Fot. 19 – Pod koniec ogrzewania

Prezentowana reakcja zachodzi według schematu jak na Rys.3 [10].

Po wysuszeniu i sprawdzeniu zgodności temperatury topnienia produktu z wartością przytaczaną w literaturze (94–95°C) uznałem, że nie jest konieczne dalsze jego oczyszczanie przez rekrystalizację, co prowadziłoby do zwiększenia strat [11]. Benzil w warunkach normalnych to żółte ciało stałe (Fot. 17).

Otrzymano 10,45 g benzilu o jakości wystarczającej do dalszych prac, co w przeliczeniu na wykorzystaną benzoinę stanowi 96% wydajności teoretycznej.



Rys. 3 – Schemat reakcji syntezy benzilu

Etap III – od benzilu do lofiny

Przed nami ostatni krok na drodze do syntezy tak pożądanej przez nas substancji, jaką jest lofina. W tym przypadku musimy przygotować:

- benzil $C_{14}H_{10}O_2$,
- aldehyd benzoowy C_6H_5CHO ,
- octan amonu CH_3COONH_4 ,
- kwas octowy CH_3COOH lodowaty (>99%).

Benzil, nazywany też dibenzoilem to aromatyczny diketon, który można rozpatrywać jako dimer grupy benzoilowej. Używany jest jako produkt pośredni w syntezie organicznej oraz jako fotoinicjator wolnorodnikowego utwardzania polimerów. Może mieć negatywne działanie na organizmy żywe. Octan amonu jest natomiast solą amonową kwasu octowego i bywa wykorzystywany w przemyśle spożywczym jako dodatek E264, czyli jeden z konserwantów.

Technicznie rzecz biorąc, ten etap syntezy jest podobny do poprzedniego [12][13]. W kolbie okrągłodennej



Fot. 20 – Osad wytrąconej lofiny



Fot. 21 – Surowa lofina



Fot. 22 – Rekrytalizacja lofiny z roztworu w gorącym metanolu



Fot. 23 – Oczyszczona lofina

umieszczamy 10,4 g benzilu, 5,2 cm³ aldehydu, 46,2 g octanu amonu oraz 144 cm³ lodowatego kwasu octowego. Zestaw umieszczamy w płaszczu grzewczym i prowadzimy ogrzewanie z mieszaniem w temperaturze delikatnego wrzenia przez czas trzech godzin. Roztwór początkowo jest wyraźnie żółty (Fot. 18).

Wraz z postępowaniem reakcji barwa cieczy staje się coraz mniej intensywna (Fot. 19).

Po wyłączeniu ogrzewania musimy pozostawić mieszaninę do wystygnięcia, a następnie wlać cienkim strumieniem do przynajmniej litra intensywnie mieszanej zimnej wody destylowanej. Podczas dodawania mieszaniny do wody zaczynają się natychmiast wytrącać duże ilości białego osadu – jest to surowa lofina C₂₁H₁₆N₂ (Fot. 20).

Surową lofinę po odsączeniu należy kilkukrotnie przemyć wodą, a potem wysuszyć. Otrzymałem 13,6 g surowej lofiny w postaci białego puszystego proszku (Fot. 21).

Lofinę warto oczyścić przez rekrytalizację z gorącego metanolu – można także zastosować etanol lub izopropanol, ale potrzebne są ich większe ilości. Pięknie prezentują się igielkowate kryształy lofiny powstające m.in. na ściankach naczynia w alkoholowym roztworze podczas jego powolnego stygnięcia (Fot. 22).

Oczyszczona lofina po odsączeniu została wysuszona i przechowana do dalszych doświadczeń (Fot. 23). Zebrany przesącz zawiera w dalszym ciągu nieco lofiny – warto go więc wykorzystać do pierwszych prób z chemiluminescencją, o czym napiszę nieco dalej.

Reakcja syntezy lofiny przebiega według schematu ukazanego na Rys. 4.

Masa lofiny po rekrytalizacji została wyznaczona jako 10,6 g, co w przeliczeniu na wykorzystany benzil stanowi 72,3% wydajności teoretycznej.

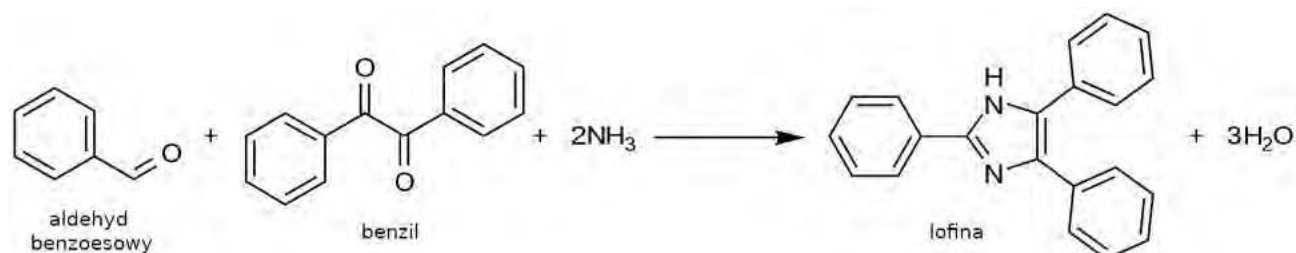
Finał – chemiluminescencja

W celu obserwacji chemiluminescencji lofiny potrzebujemy:

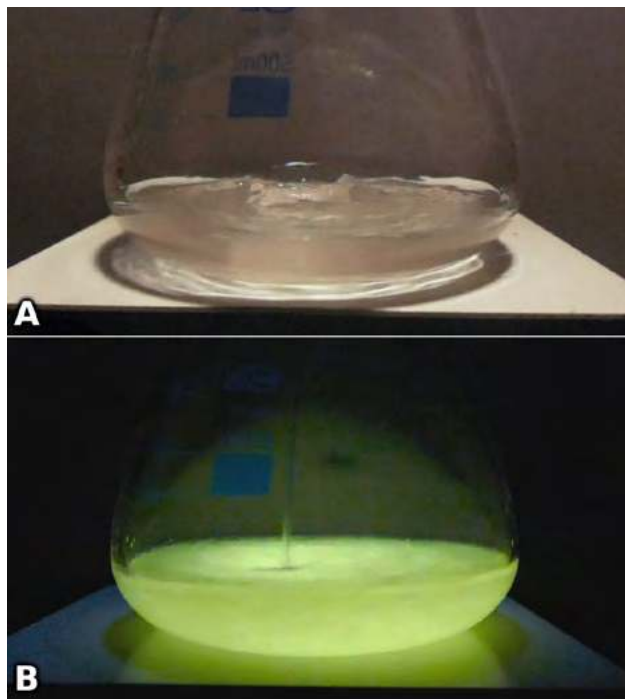
- wodorotlenek sodu NaOH lub potasu KOH,
- nadtlenek wodoru H₂O₂ 3% (apteczna woda utleniona),
- chloran(I) sodu NaClO.

Chloran(I) sodu jest – szczęśliwie dla eksperymentatora – łatwy do zdobycia i nie trzeba go wcale kupować w specjalistycznym sklepie chemicznym. Związek ten jest składnikiem wielu wybielaczy stosowanych w gospodarstwie domowym, szczególnie tych najtańszych, nazywanych chlorowymi.

Tym razem chciałbym zaproponować uproszczoną procedurę przygotowania reakcji chemiluminescencji lofiny. W tym celu w 50 cm³ metanolu (lub etanolu) należy rozpuścić 0,1 g lofiny, po czym dodać bardzo niewielką ilość wodorotlenku sodu lub potasu – wystarczy kilka granulek wielkości główki szpilki. Wodorotlenek nie rozpuści się całkowicie, ale zalkalizuje roztwór w odpowiednim stopniu. Następnie trzeba dodać 10 cm³ nadtlenku wodoru w postaci aptecznej wody utlenionej. Roztwór taki jest nietrwały i najlepiej przygotowywać go bezpośrednio



Rys. 4 – Schemat reakcji syntezy lofiny



Fot. 24 – Chemiluminescencja lofiny; A – na świetle, B – w ciemności



Fot. 25 – Chemiluminescencja przesączu pozostającego po krystalizacji lofiny

przed wykorzystaniem. Osobno przygotowujemy 40 cm³ roztworu wybielacza zawierającego chloran(I) przez jego rozcieńczenie równą objętością wody destylowanej.

W celu prezentacji najlepiej zaciemnić pomieszczenie, po czym wlewać wolnym strumieniem roztwór chloranu(I)

do alkoholowego roztworu lofiny z dodatkiem wodorotlenku sodu i nadtlenku wodoru (Fot. 24A). Przydatne jest mieszadło magnetyczne

Podczas reakcji możemy zobaczyć emisję jasnego żółtzielonego światła (Fot. 24B).

Przesącz zachowany po rekrystalizacji lofiny można wykorzystać także do demonstracji chemiluminescencji w ten sam sposób (Fot. 25).

Wyjaśnienie

Warto zaznaczyć, że lofina jest jedną z pierwszych otrzymanych sztucznie substancji chemicznych wykazujących efekt chemiluminescencji. Lofina jako 2,4,5-trifenylimidazol należy do grupy związków chemicznych nazywanych imidazolami. W środowisku alkalicznym, w obecności jonów podchlorynowych ClO⁻ lofina jest utleniana przez nadtlenek wodoru. Jeden z atomów azotu jest luźno związany z atomem wodoru o właściwościach kwasowych. Drugi atom azotu z kolei ma właściwości zasadowe, więc lofina jako całość jest związkiem amfoterycznym. Podczas utleniania dochodzi do powstania mostka nadtlenowego; utworzony cykliczny nadtlenek jest bardzo nietrwały. Szybko dochodzi do jego rozpadu. Zgodnie z zasadą zachowania nadwyżka energii zostaje oddana do środowiska, tutaj pod postacią światła o długości fali $\lambda=525$ nm. Światło takie ma barwę zielonkawo-żółtą.

Wiemy, że wydajność całkowitą procesu wieloetapowego można wyznaczyć jako iloczyn wydajności cząstkowych. W ten sposób możemy powiedzieć, że wydajność naszej syntezy, zaczynając od aldehydu benzoowego wyniosła około 35%, na co największy wpływ miał proces o najniższej wydajności własnej (etap I, efekt wąskiego gardła). Tak czy inaczej jest to wydajność wielokrotnie wyższa (w tym przypadku 10-20 razy) niż w przypadku metody historycznej, gdzie lofina była otrzymywana na drodze cyklizacji hydrobenzamid przy pomocy tlenu atmosferycznego. Myślę więc, że mimo poniesionych trudów – które też mają przecież aspekt dydaktyczny – nasze starania będą opłacalne.

Chemiluminescencja lofiny ma pewne znaczenie w analityce chemicznej i nie jest jedynie ciekawostką.

Mgr Marek Ples

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

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora.

Literatura:

- [1] Ples M., *Błękitna poświata. Synteza i chemiluminescencja związku Grignarda*, Chemia w Szkole, 6 (2017), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 14-17
- [2] Ples M., *Całkiem niezwykła herbata*, Chemia w Szkole, 4 (2015), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 6-9
- [3] Ples M., *Fiolet świeci – chemiluminescencja powszechnie dostępnego związku manganu*, Chemia w Szkole, 6 (2018), Agencja AS Józef Szewczyk, 16-19
- [4] Ples M., *Światło z retorty*, Chemia w Szkole, 5 (2014), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 33-34
- [5] Ples M., *Chemiluminescencja metalicznego sodu*, Chemia w Szkole, 1 (2014), Wydawnictwo EduPress, str. 5-7
- [6] Ples M., *Synteza i chemiluminescencja lofiny – zimne światło, muzyka i migdały*, Chemia w Szkole, 5 (2020), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 44-47
- [7] Dzieleńdzia A., *Benzoína (kondensacja benzoinowa katalizowana tiainą – witaminą B1)*, instrukcja do ćwiczeń, dostępne online: <https://www.chem.umk.pl/panel/wp-content/uploads/Benzoína.pdf> [dostęp 25.11.2022]
- [8] Thiamin. *Fact Sheet for Consumers*, w: Dietary Supplement Fact Sheets, National Institutes of Health, 2015, dostępne online: <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Thiamin-Consumer/> [dostęp 25.11.2022]
- [9] Pluciński T., *Doświadczenia chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, 1997, str. 69
- [10] Depreux P., Bethegnies G., Marcinca-Lefebvre A., *Synthesis of benzoin from benzoin with copper(II) acetate*, Journal of Chemical Education, 1988, 65(6), str. 553
- [11] *Farmakopea Polska X*, Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne, Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych, Warszawa, 2014, s. 4276
- [12] Mickiewicz D., *Lofina – luminofor prosty do otrzymania w domu*, dostępne online: <https://biomist.pl/chemia/doswiadczenia-chemiczne/lofina-luminofor-prosty-do-otrzymania-w-domu/2426> [dostęp 25.11.2022]
- [13] Radziszewski B. R., *Untersuchungen über Hydrobenzamid, Amarín und Lophin*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 10 (1), 1877, str. 70-75

PRENUMERATA 2023

PRZEDŁUŻ
LUB
ZAMÓW!

- Wersja drukowana
lub elektroniczna – pliki PDF
- Prenumerata roczna
i półroczna



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

epresa.pl 5c9bb487b9