

Nagroda Nobla z chemii
i... Antynoble 2020

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 5
wrzesień/październik 2020
48 (LXV), indeks 354562
CENA 27,50 zł
(w tym 8% VAT)

**Syntetyczny
hydroksypatyt**
– nadzieja medycyny
regeneracyjnej



**O antybiotykach
po angielsku**

Doświadczenia

- Kuzyni żelaza – kobalt i nikiel
- Synteza i chemiluminescencja lofiny



Zadania

- 52. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

Chemia kolorów złotej polskiej jesieni





Nowość 2020!

- 380 zadań, doświadczeń, testów
- 9 bloków tematycznych
- Rozwiązania i wskazówki!



Wydanie specjalne
w wersji elektronicznej
(plik PDF)

Tylko 15 zł

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



Szanowni Państwo!

W jesień tego niezwykłego, niewesołego roku wkraczamy z ogromną dozą niepewności co do rozwoju sytuacji epidemicznej, nie tyle planując, co zakładając różne warianty naszej pracy jako nauczycieli. Niech antidotum na te przemyślenia stanie się jednak treść niniejszego, niezwykle barwnego numeru naszego czasopisma, o czym (w dostojnym sensie) przekonają się Państwo już od pierwszej chwili, wertując wstępnie jego zawartość. Od tej pory zmiany barw jesiennych liści nie będą już miały dla Państwa tajemnic, a ujawnia je w swoim opracowaniu p. dr Joanna Kurek. Efektowne jak zawsze doświadczenia z chemiluminescencji opracował dla Państwa p. mgr Marek Ples. Z kolei Państwo mgr Iwona Orlińska i mgr Krzysztof Orliński wypełniają swoje bogato ilustrowane opracowanie o związkach kobaltu i niklu zarówno rozważaniami historycznymi, jak i opisami oraz dyskusją wyników eksperymentów, która powinna zainteresować każdego nauczyciela chemii. Rzadko goszcząca na naszych łamach tematyka roli chemii w medycynie regeneracyjnej tym razem ma postać, przygotowanego przez zespół Auterek z warszawskich instytucji edukacyjnych i naukowych, opracowania o syntetycznym hydroksyapatycie, służącym jako biokompatybilny wzmacniacz tkanki kostnej i materiał implantów, nie wspominając o jego roli w... kosmetyce.

Od czasu do czasu zamieszczamy w naszym czasopiśmie przykłady tekstów w języku angielskim. Rosnące zainteresowanie uczniów i nauczycieli anglojęzyczną terminologią chemiczną znajduje odzwierciedlenie tym razem w postaci opracowania p. mgr inż. Anny-Marii Tryby o antybiotykach.

„Konkursowa” część naszego czasopisma zawiera sprawozdanie i pierwszą część zadań z ostatniej, zdalnie zrealizowanej 52. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej – zwróćmy uwagę, że to nie tylko konkretne (i zaawansowane, jak na warunki szkolne) problemy, ale także źródło wielu interesujących informacji, które można wykorzystać jako ciekawostki na lekcjach chemii. Do miłośników chemii i matematyki adresowana jest natomiast propozycja p. Mariana Maciocha.

Znajdą Państwo w tym numerze także zwięzłą informację o ostatniej Nagrodzie Nobla z chemii, chyba znów zasłużonej, bo „genetyczne nożycki” istotnie zrewolucjonizowały badania biochemiczne. Często przy takiej okazji pojawia się jednak pytanie o ewentualnych „wielkich nieobecnych”, którzy nie znaleźli się w gronie nagrodzonych. Nie inaczej jest i tym razem. W doniesieniach prasowych można znaleźć informacje, że młody badacz Feng Zhang, urodzony w Chinach, lecz pracujący w *Massachusetts Institute of Technology* w USA, który pół roku po odkryciu „edytora genomu” CRISPR przez J. A. Doudnę wykazał m.in., że metoda ta stosuje się do komórek ssaków, był także postrzegany jako poważny kandydat do przyznania wyróżnienia. Nie przesądżając, czy werdykt Królewskiej Szwedzkiej Akademii Nauk był w pełni słuszny, pamiętajmy także o nim.

Życząc Państwu przyjemnej lektury

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

• Nagroda Nobla z chemii 2020 • Noblistka na froncie walki z COVID-19 • Antynoble 2020

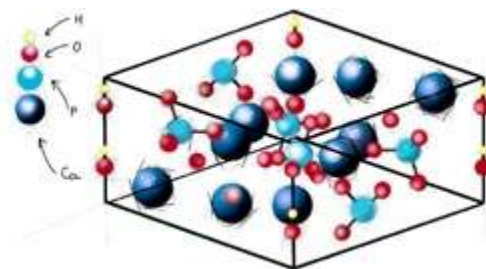
6 Chemia złotej polskiej jesieni • Joanna Kurek

Z nastaniem krótszych jesiennych dni, kiedy dawka promieni słonecznych jest znacznie mniejsza, liście drzew powoli zaczynają żółknąć, a w niektórych przypadkach stają się bordowe czy pomarańczowe. Przez dziesiątki lat zagadka tych zjawisk pozostawała niewyjaśniona.

12 Hydroksyapatyt – nowa nadzieja medycyny regeneracyjnej

• Magdalena Warczak, Agnieszka Pregowska, Magdalena Osiał

Wzorując się na naturze naukowcy opracowali syntetyczny hydroksyapatyt. Największą zaletą tego związku jest jego biokompatybilność, dzięki czemu jest coraz chętniej stosowany nie tylko w medycynie (wzmacnianie tkanki kostnej, implanty, suplementy diety), ale również w kosmetyce.



Olimpiady i konkursy

17 Sprawozdanie z 52. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

• Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

20 52. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna. Zadania teoretyczne. Cz.1

• Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

Metodyka i praktyka szkolna

37 Kuzyni żelaza

• Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński
Kobalt i nikiel to pierwiastki interesujące z punktu widzenia nauczyciela chemii: mają ciekawą historię, duże znaczenie we współczesnej gospodarce i technice oraz umożliwiają przeprowadzenie atrakcyjnych wizualnie reakcji.



44 Synteza i chemiluminescencja lofiny – zimne światło, muzyka i migdały

• Marek Ples

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



48 Chemistry in English: What does it really mean: antibiotics? • Anna-Maria Tryba

50 Prosty dowód pewnej własności mieszaniny dwóch roztworów

• Marian Maciocha

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI
Chemia
w Szkole

Nakład 3000 egz.

CENA 27,50 zł
(w tym 8% VAT)

Zdjęcie na okładce:
Dreamstime

Redakcja Marek Orlik (redaktor naczelny – chemiared@gmail.com) **Adres redakcji** ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa
Wydawnictwo Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa, tel. 606-201-244, e-mail: szewczyk24@gmail.com, www.aspress.com.pl, NIP: 951-134-91-51 **Wydawca** Józef Szewczyk, tel. 606-201-244, szewczyk24@gmail.com **Prenumerata** Prenumerata www.aspress.com.pl/prenumerata-2020/, e-mail: szewczyk24@gmail.com **Reklama** Jędrzej Chodakowski jchodakowski1953@gmail.com **Skład i tkanie** ScanSystem.pl Ewa Szelażyńska **Druk i oprawa** Paper&Tinta, ul. Ceglana 34, 05-270 Nadma

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

Nagroda Nobla z chemii 2020

Gdyby to było możliwe, można by zadać pytanie osobom, które nie poznały jeszcze werdyktu Królewskiej Szwedzkiej Akademii Nauk, w jakiej dziedzinie nauki została przyznana tegoroczna Nagroda Nobla za „opracowanie metody edycji genomów”. Fizjologii i medycyny, czy może jednak... chemii? Oczywiście – chemii, a zatem odnotowujemy kolejną Nagrodę Nobla, która udowadnia, że tradycyjne granice między dyscyplinami są czasem trudne do postawienia. Laureatkami zostały tym razem dwie badaczki: Francuzka Emmanuelle Charpentier i Amerykanka Jennifer A. Doudna [1], obie współpracujące z różnymi instytucjami naukowo-badawczymi, co podkreśla rolę mobilności w osiąganiu sukcesów we współczesnej nauce. E. Charpentier doktoryzowała się w Instytucie Pasteura w Paryżu, a obecnie jest dyrektorem berlińskiej jednostki Towarzystwa Maxa Plancka, zajmującej się badaniami patogenów. Z kolei J. A. Doudna po doktoracie w bostońskiej *Harvard Medical School* została profesorem na prestiżowym Uniwersytecie Kalifornijskim i pracownikiem badawczym *Howard Hughes Medical Institute*. Obie znakomite badaczki podzieliły między siebie po połowie nagrodę w wysokości 10 milionów koron szwedzkich (ok. 1,12 mln dolarów).

Istota nagrodzonego odkrycia polega na opracowaniu jednego z najbardziej precyzyjnych narzędzi do modyfikowania genów, noszącego nazwę „nożyczek genetycznych” CRISPR/Cas9. Innymi słowy, metoda ta pozwala na niezwykle precyzyjną zmianę DNA u zwierząt, roślin i mikroorganizmów, co z kolei umożliwia wnikliwe badania procesów życiowych w komórkach i ich celową ingerencję. Biorąc pod uwagę, że wcześniejsze próby takich operacji były czasochłonne, bardzo trudne do przeprowadzenia, a niekiedy wręcz niemożliwe, opracowanie „nożyczek genetycznych”, pozwalające na uproszczenie i skrócenie procedury zmiany kodu genetycznego do zaledwie kilku tygodni, oznaczało wręcz rewolucyjny postęp w tego rodzaju badaniach.

Jak wiele odkryć naukowych, i to nie było planowane, lecz dokonano się przy okazji badań nad bardzo niebezpieczną dla człowieka bakterią – paciorkowcem *Streptococcus pyogenes*. W ich trakcie Emmanuelle Charpentier odkryła nieznaną wcześniej cząsteczkę tracrRNA, stanowiącą element dawnego układu immunologicznego bakterii, która unieszkodliwia wirusy przez rozszczepienie ich łańcucha DNA. Pionierska praca na ten temat ukazała się w 2011 roku i wtedy rozpoczęła się współpraca E. Charpentier z bardzo doświadczoną w dziedzinie badań nad RNA biochemiczką, J. A. Doudną. Razem opracowały i zoptymalizowały technikę „genetycznych nożyczek”, które początkowo rozpoznawały tylko DNA z wirusów, ale później – po odpowiednim „przeprogramowa-



niu” – uzyskały zdolność przecinania każdego DNA i to w dowolnym, określonym miejscu, zmieniając w ten sposób kod genetyczny. Stało się to już w 2012 roku i zaowocowało wręcz eksplozją badań, mających na celu m.in. taką modyfikację genetyczną roślin, aby stały się odporne na pleśń, szkodniki, a nawet suszę.

Oczywiście ogromne nadzieje związane są także z badaniami klinicznymi mającymi na celu wykorzystanie tej metody do opracowania nowych sposobów terapii antynowotworowych, choć na postęp w tej dziedzinie trzeba jeszcze poczekać. O epokowym znaczeniu odkrycia Noblistek świadczy przyznanie im Nagrody Nobla zaledwie w 8 lat po opracowaniu „nożyczek genetycznych”. Nie jest to jednak rekordowo krótki czas. Przypomnijmy np., że J. Georg Bednorz i K. Alexander Müller otrzymali to wyróżnienie już w 1987 roku [2], za wytworzenie w 1986 r. ceramicznego materiału nadprzewodzącego o wysokiej (jak na tamte czasy), tzn. przekraczającej 30 K, krytycznej temperaturze, co wcześniej wydawało się niemożliwe także na gruncie teoretycznym i otworzyło drogę do syntez tzw. nadprzewodników wysokotemperaturowych. Była to jednak Nagroda Nobla z fizyki, choć wytworzony kryształ nadprzewodzący był niestechiometrycznym związkiem chemicznym $(\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15})\text{CuO}_4$. Gdzie zatem przebiega granica także między chemią i fizyką?

[1] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2020/summary/>

[2] <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1987/summary/>

Noblistka na froncie walki z COVID-19

Większość dotychczas stosowanych testów na koronawirusa wymaga oczekiwania na wynik czasu rzędu doby, a nawet kilku (czasem do dziesięciu) dni. Ponadto wiarygodność części testów jest niekiedy poddawana w wątpliwość. Dotyczy to nawet uznawanych za najbardziej wiarygodne testów genetycznych, wykorzystujących łańcuchową reakcję polimerazy (PCR) i opartych na namnażaniu próbek DNA lub RNA do osiągnięcia ich wykrywalnych ilości; sugeruje się, że dotyczy to nawet 30% takich testów. Istnieje więc pilna potrzeba opracowania nowych, lepszych sposobów wykrywania wirusa. Ostatnio poinformowano [1], że zespół jednej z tegorocznych laureatek Nagrody Nobla z chemii, Jennifer A. Doudny, pracującej na Uniwersytecie Kalifornijskim, opracował test diagnostyczny, pozwalający wykryć obecność

koronawirusa SARS-CoV-2 w ciągu... 5 minut. Wykorzystuje on, jak przystało na Laureatkę, technologię edycji genów CRISPR oraz... smartfon z kamerą i specjalną przenośną przystawką, zawierającą tani laser i odpowiedni układ optyczny. Wybór smartfonu jest uzasadniony nie tylko jego popularnością, ale także wysoką czułością kamer wbudowanych w obecnie produkowane urządzenia tego rodzaju. Tak skonstruowany zestaw pozwala na wykrywanie kwasu nukleinowego wirusa bez konieczności jego namnażania. Co więcej, pomiar jest tak czuły, że pozwala na określenie nie tylko samej obecności wirusa, ale i jego ilości.

[1] <https://www.scmp.com/news/china/article/3104957/coronavirus-test-can-detect-pathogen-5-minutes-developed-nobel-prize>

Antynoble 2020

17 września br. zostały przyznane kolejne tzw. antynoble, czyli *Ig® Nobel Prize* za rok 2020. Z oczywistych powodów uroczystość ich wręczenia, już trzydziesta w historii tych ciekawych wyróżnień, które „najpierw wzbudzają śmiech, ale potem skłaniają do myślenia” odbyła się wyjątkowo on-line [1, 2]. Korzyści finansowe z przyznania tej nagrody są raczej skromne, bo wynosi ona 10 bilionów dolarów Zimbabwe, co jest równoważne ok. 40 centom amerykańskim. Wyróżnionym uczonym pozostaje więc przede wszystkim satysfakcja.

Docenieni zostali przedstawiciele aż 10 dziedzin, wśród których jednak tym razem nie ma... chemii i właściwie nie wiadomo, czy należy się tym martwić, czy raczej odetchnąć z ulgą... Z kronikarskiego obowiązku zestawimy jednak krótko antynoblowskie osiągnięcia z dziedzin pokrewnych chemii, ale także innych.

W dziedzinie fizyki na laury zasłużył sobie międzynarodowy zespół badaczy, którzy z pewnego rodzaju okrucieństwem poddali żywą dżdżownicę drganiom o bardzo wysokiej częstotliwości, aby sprawdzić czy i jak zmienia swój kształt. W pokrewnej dziedzinie akustyki wyróżnienie zdobyła praca, opisująca nakłonienie (w jakiś sposób) samicy chińskiego aligatora do ryknięcia w szczelnej komorze wypełnionej powietrzem wzbogaconym helem, co przywodzi na myśl znane z festiwali nauki i innych pikników naukowych nakłanianie młodych (ludzkich) pasjonatów nauki do wdychania helu, aby uczynić ich głos wyższym. Dane uzyskane dla aligatora pozwoliły zapewne na stosowne uogólnienia co do charakterystyki zjawiska, które jednak już dawno temu zostało wyjaśnione.

W dziedzinie medycyny na laury zasłużyli badacze z krajów Beneluksu – za zdiagnozowanie nieznanego podobno dotychczas schorzenia – mizofonii (jednak opisanej po raz pierwszy już 20 lat temu [3]), ale tym razem polegającej w szczególności na odczuwaniu niepokoju pod wpływem dźwięków wydawanych przez ludzi coś przeżywających. Hm, chyba coś w tym jest. Niezwykle interesujący są laureaci w pokrewnej dziedzinie – edukacji zdrowotnej (*medical education*), którymi zostali: prezydent Brazylii Jair Bolsonaro, premier Wielkiej Brytanii Boris Johnson, premier Indii Narendra Modi, prezydent Meksyku Andrés Manuel López Obrador, prezydent Białorusi Aleksander Łukaszenka, prezydent USA Donald Trump, prezydent Turcji Recep Tayyip Erdogan, prezydent Federacji Rosyjskiej Władimir Putin oraz prezydent Turkmenistanu Gurbanguly Berdimuhamedow – za pokazanie światu, na przykładzie pandemii COVID-19, że politycy mogą mieć większy wpływ na życie i śmierć niż naukowcy i lekarze.

W dziedzinie nauki o materiałach na wyróżnienie zasłużył zespół aż siedmiu amerykańskich i brytyjskich badaczy, którzy nie wahali się wy-



kazać, że noże sporządzone z zamrożonego ludzkiego kału nie działają zbyt dobrze. Chyba rzeczywiście tak jest. W dziedzinie biologii, a dokładniej entomologii na nagrodę zasłużył tym razem samotny, lecz ambitny badacz, który poddał własne środowisko wnikliwym badaniom, dowodzącym, że wielu entomologów boi się pajaków, czyli cierpi na arachnofobię. Na szczęście entomolodzy zajmują się tylko owadami, którymi pająki nie są. Tematyce problemów tego rodzaju poświęciło swój czas także dwoje badaczy, którzy zaproponowali metodę wykrywania osobowości narcystycznych na podstawie badania ich brwi, co słusznie zostało nagrodzone Antynoblem w dziedzinie psychologii.

Nieco poza sferą działalności naukowej pozostaje, nagrodzony w dziedzinie zarządzania, „zespół” pięciu zawodowych płatnych zabójców z Guangxi (Chiny), którzy zlecili sobie wzajemnie morderstwa, ale żaden z nich go nie popełnił i w konsekwencji każdy z nich nadal żyje. Wśród pozostałych wyróżnień odnotujemy sukces dwojga naszych rodaków, którzy – jako członkowie 9-osobowego międzynarodowego zespołu – podjęli się określenia ilościowej korelacji między wysokością dochodu narodowego brutto w różnych krajach a średnią liczbą pocałunków usta w usta. Można sądzić, że wnioski z tej analizy dają do myślenia, skoro zostały dostrzeżone i nagrodzone, choć przy tej okazji warto wspomnieć słynną, całkiem dobrą korelację liczby lokalnych urodzeń z liczbą przylotów bocianów [4].

[1] <https://www.improbable.com/ig-about/the-30th-first-annual-ig-nobel-prize-ceremony/>

[2] <https://kobieta.onet.pl/antynoble-2020-rozdane-kto-otrzymal-wyroznienie-zanajdzwiwniejsze-badania-naukowe/snkqdg3>

[3] <https://www.medonet.pl/zdrowie,mizofonia---objawy--przyczyny--leczenie,artykul,1729878.html>

[4] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/1467-9639.00013>

Lit „nową ropą”

Lit jest pierwiastkiem wykorzystywanym w produkcji baterii litowo-jonowych i litowo-polimerowych. Są one stosowane w laptopach, smartfonach i pojazdach elektrycznych, dlatego też nazywany jest „nową ropą”.

Tesla, jeden z producentów aut elektrycznych zamierza pozyskiwać lit z gliny, stosując nową metodę ekstrakcji litu z użyciem... chlorku sodu, czyli podstawowego składnika soli kuchennej.

Wraz ze wzrostem popularności e-aut zapotrzebowanie na lit w ciągu najbliższych 10 lat będzie szybko rosnąć. Według raportu Roskill, do 2030 r. globalne zapotrzebowanie ma rosnąć o 19,7 proc. rocznie.

Lit jest zasobem nieodnawialnym, więc każdy producent chce sobie zabezpieczyć dostawy tego metalu. W Tesli Model S, o mocy 70 kWh, znajduje się ok. 63 kg litu.



Źródło – onet.pl, tesla.com.pl

Oprac. Marek Orlik, Fot. Dreamstime

Chemia złotej polskiej jesieni

Rokrocznie o podobnej porze, w zależności od panującej na zewnątrz temperatury, stopnia nasłonecznienia i nawodnienia, w przyrodzie zachodzą określone i złożone procesy biochemiczne, które sterują aktywnością różnorodnej roślinności.

Joanna Kurek

Na wiosnę, gdy rośliny zaczynają kiełkować, ich naziemne części pod wpływem światła słonecznego, w wyniku odpowiednich procesów biochemicznych zachodzących na poziomie komórkowym, zaczynają się zielenić. Podobnie jest w przypadku krzewów i drzew, u których zaczynają powstawać pąki liściowe, a z nich następnie wyłaniają się liście o zielonej barwie.

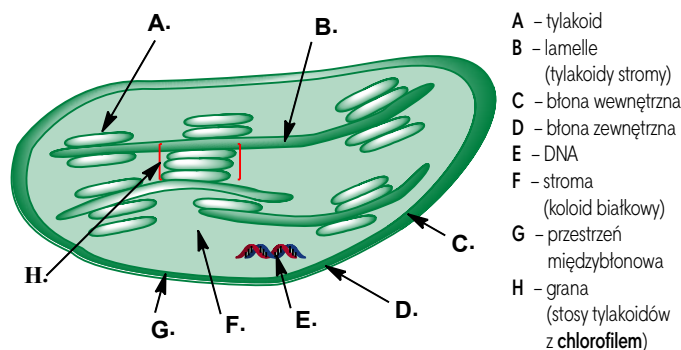
Młode liście zazwyczaj są jasnozielone, natomiast z czasem stają się ciemniejsze. W czasie kwitnienia i owocowania krzewów i drzew liście pozostają zielone, jednak po owocowaniu i z nastaniem krótszych jesiennych dni, kiedy dawka promieni słonecznych jest znacznie mniejsza, powoli zaczynają żółknąć, a w niektórych przypadkach stają się bordowe czy pomarańczowe.

Przez dziesiątki lat zagadka tych zjawisk pozostawała niewyjaśniona. Początkowo sądzono, że chlorofil ulega podobnemu katabolizmowi jak hem – czerwony barwnik u zwierząt, kiedy to w wyniku rozkładu tego drugiego powstają metabolity o żółtej barwie. Intensywne badania doprowadziły w 1991 roku do rozwikłania tego dotąd tajemniczego zjawiska. Zmiana zabarwienia liści spowodowana jest powolnym rozkładem zielonych barwników w liściach, co powoduje, iż uwidaczniają się barwniki o żółtym, pomarańczowym, a nawet bordowo-czerwonym kolorze. Dzięki temu zjawisku można podziwiać w słoneczne jesiennie dni żółto-pomarańczową gamę kolorystyczną, tak charakterystyczną dla polskiej złotej jesieni.

Barwniki roślinne interesowały badaczy już od dawna. W 1812 roku Pelletier i Caventou wyodrębnili po raz

pierwszy zielone barwniki roślinne. Ogólnie do barwników naturalnych zaliczane są te związki występujące u roślin i zwierząt, które mają zdolność pochłaniania światła w zakresie promieniowania 400-700 nm.

W roślinach zielone barwniki – **chlorofile** zlokalizowane są w chloroplastach (**Rysunek 1**), gdzie występują, wraz z karotenoidami w postaci kompleksu ze specyficznym białkiem – *chloroplastyną*. Otoczka chloroplastu zbudowana jest z dwóch błon lipidowo-białkowych: błony zewnętrznej i wewnętrznej oraz przestrzeni międzybłonowej. Wewnątrz chloroplastu znajduje się białkowy koloid – stroma. W stromie znajdują się tylakoidy – pęcherzykowate struktury, w których zlokalizowany jest chlorofil. Z kolei tylakoidy ułożone są w stosy – grana. To w chloroplastach zachodzi, z wykorzystaniem energii słonecznej, przemiana dwutlenku węgla i wody w glukozę i tlen.



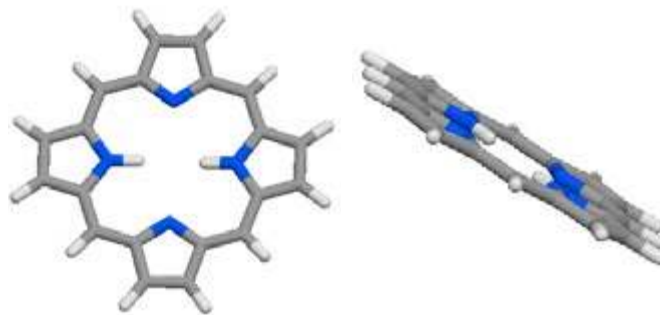
Rysunek 1. Budowa chloroplastu.

Porfina i chlorofile

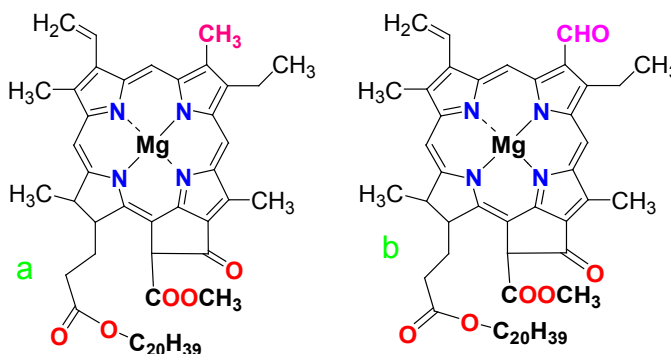
Zasadniczym elementem budowy cząsteczek chlorofili jest zawierający jon magnezu układ porfirynowy, obecny również w strukturze **heminy** (składnika hemoglobiny z jonami żelaza) i **witaminy B₁₂** (z jonami kobaltu). Do bardziej egzotycznych przykładów należy czerwony barwnik skrzydeł afrykańskiego ptaka – **turacyna**. Wyjaśnienie budowy porfiryń, zarówno w chlorofilach, jak i w hemie jest zasługą polskich naukowców: M. Nenckiego, J. Zaleskiego i L. Marchlewskiego. Podstawowym elementem strukturalnym tych układów jest **porfina** (Rys. 2) zaliczana do związków makrocyklicznych.

Jej cząsteczka składa się z czterech pierścieni pirolowych (zbudowanych z czterech atomów węgla i jednego atomu azotu) połączonych za pomocą mostków metinowych $-CH=$. Wiązania podwójne w tych układach występują naprzemiennie, czyli są sprzężone i dzięki temu układ porfirynowy ma charakter aromatyczny – można mu przypisać dwie formy rezonansowe. Układ porfiry jest wspólnym elementem strukturalnym **porfiryń**, związków intensywnie absorbujących promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie widzialnym i ultrafioletowym. Odłączenie protonów od dwóch atomów azotu porfiry powoduje, iż wszystkie cztery atomy azotu stają się równocenne i mogą tworzyć wiązania koordynacyjne z jonami metali wchodzącymi do centrum takich struktur; mogą to być jony magnezu, żelaza czy kobaltu oraz wielu innych. Takie związki kompleksowe wykazują także zdolność absorbowania światła o określonej długości fali, w zależności m.in. od jonu centralnego, którym w przypadku chlorofili jest jon Mg^{2+} .

Biosynteza barwników chlorofilowych u roślin, glonów i cyjanobakterii jest obecnie bardzo dobrze poznana. Por-



Rysunek 2. Struktura cząsteczki porfiry, uwidocznienie płaskości układu (po prawej).



Rysunek 3. Budowa cząsteczki chlorofilu a (po lewej) i chlorofilu b (po prawej).

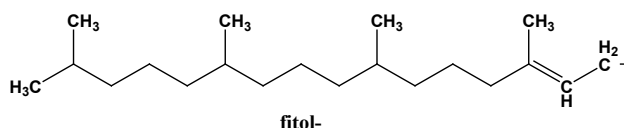
firyń jako bioaktywne organiczne cząsteczki muszą być syntetyzowane oraz rozkładane w organizmach przez odpowiednie białka. Układ porfirynowy tworzy się w wyniku wieloetapowej biosyntezy z udziałem aminokwasu glicyny, a w ostatnim etapie dochodzi do chelatowania odpowiedniego jonu metalu, co następuje w wyniku specyficznej reakcji enzymatycznej.

Obecnie znane są następujące odmiany chlorofili: **a**, **b**, **c1**, **c2**, **d** i **f** (Tabela 1). **Chlorofile a i b** (Rysunek 3)

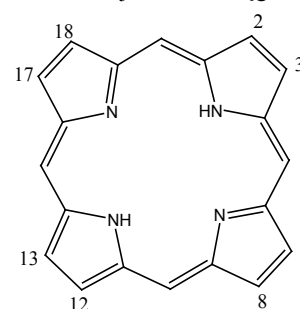
Tabela 1. Zestawienie cech budowy poszczególnych typów chlorofili.

typ	wzór	Podstawniki					Wiązanie C17-C18	Występowanie
		w C-2	w C-3	w C-7	w C-8	w C-17		
a	$C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$	$-CH_3$	$-CH=CH_2$	$-CH_3$	$-CH_2CH_3$	$-CH_2CH_2COO-\text{fitol}$	C-C	rośliny i sinice
b	$C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$	$-CH_3$	$-CH=CH_2$	$-CHO$	$-CH_2CH_3$	$-CH_2CH_2COO-\text{fitol}$	C-C	rośliny i część glonów np. zielenice właściwe
c1	$C_{35}H_{30}O_5N_4Mg$	$-CH_3$	$-CH=CH_2$	$-CH_3$	$-CH_2CH_3$	$-CH=CHCOOH$	C=C	stramenopile, okrzemki, bruzdnice i brunatnice
c2	$C_{35}H_{28}O_5N_4Mg$	$-CH_3$	$-CH=CH_2$	$-CH_3$	$-CH=CH_2$	$-CH=CHCOOH$	C=C	okrzemki, bruzdnice i brunatnice, stramenopile
d	$C_{54}H_{70}O_6N_4Mg$	$-CH_3$	$-CHO$	$-CH_3$	$-CH_2CH_3$	$-CH_2CH_2COO-\text{fitol}$	C-C	krasnorosty
f	$C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$	$-CHO$	$-CH=CH_2$	$-CH_3$	$-CH_2CH_3$	$-CH_2CH_2COO-\text{fitol}$	C-C	cyjanobakterie

W tabeli – **fitol** oznacza długi łańcuch hydrofobowy $-C_{20}H_{39}$



numeracja atomów węgla





występują u wszystkich roślin fotosyntetyzujących i absorbują głównie światło widzialne w zakresie niebieskim (o długości fali ok. 465 nm) oraz żółtopomarańczowym/czerwonym (ok. 665 nm). Zatem w świetle od nich odbitym przeważa kolor zielony, przy czym **chlorofil a** jest niebiesko-zielony, a **chlorofil b** jest żółto-zielony. Obie te formy współistnieją w roślinach w stosunku 3:1, a więc **chlorofil a** jest składnikiem dominującym. Roślinami szczególnie bogatymi w chlorofile są: szpinak, sałata oraz brokuły.

Chlorofil a może ulec w komórce przekształceniu w **chlorofil b** w procesie katalizowanym przez enzym oksygenazę. Możliwy jest również proces odwrotny, który zachodzi w dwuetapowej reakcji pod wpływem innego enzymu – odpowiedniej reduktazy. Pozwala to na regulowanie poziomu obu barwników w komórkach roślinnych.

Chlorofile: c i d występują głównie u glonów. **Chlorofil c** pochłania światło podobnie jak **chlorofil a** i **chlorofil b**, lecz z nieco przesuniętym spektrum. **Chlorofil d** pochłania natomiast głównie światło czerwone o długości fali 697 nm. Z kolei **chlorofil f** absorbuje światło o długości niewykorzystywanej przez inne rodzaje chlorofilu – tuż spoza czerwonego końca widma widzialnego, czyli bliską podczerwień. Ta cecha sprawia, że pomimo bardzo podobnej do pozostałych chlorofilu budowy, może być wykorzystywany przez specyficzne organizmy żyjące w miejscach, do których nie dociera światło słoneczne.

Biodegradacja chlorofili i innych układów porfiryńowych

Barwniki chlorofilowe są uważane za najmniej trwałe barwniki roślinne. Charakterystyczną zieloną barwę zachowują tylko w żywych nieuszkodzonych tkankach. Zmiana zielonego zabarwienia dojrzewających owoców oraz starzejących się liści spowodowana jest po pierwsze rozkładem chlorofili do niefluorescencyjnych katabolitów, co określane jest jako *ścieżka oksygenazy feoforbidu a*. Degradacja zachodzi w dwóch etapach: pierwszy to enzymatyczne pro-

cesy mające miejsce w obrębie chloroplastów, a drugi to głównie nieenzymatyczne procesy zachodzące w cytozolu.

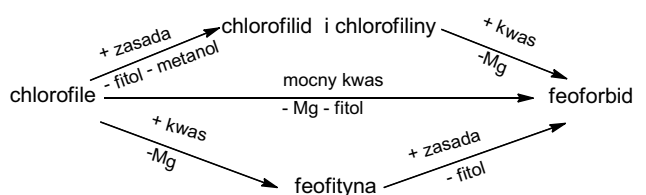
Rozpad zostaje zapoczątkowany w chloroplastach, gdzie **chlorofil b** ulega najpierw przekształceniu w **chlorofil a**. W kolejnym etapie enzym esteraza usuwa fragment struktury porfiryny – fitol, a chelataza jon magnezu, czego efektem jest powstanie feoforbidu a. W kolejnych etapach następuje otwarcie makrocyklicznego układu porfyrinowego, a w wyniku dalszych przemian zachodzących u roślin wyższych powstają bezbarwne metabolity **filobiliny**, będące końcowym etapem rozkładu chlorofilu.

Na przemiany chlorofili, poza enzymami, mają wpływ następujące czynniki: temperatura, pH, obecność tlenu i jonów metali (Rys. 5).

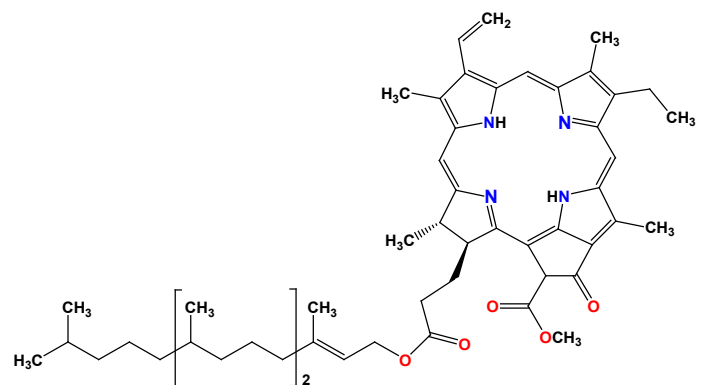
W szczególności, w środowisku zasadowym powstają intensywnie zielone **chlorofiliny** odznaczające się dobrą rozpuszczalnością w wodzie, gdyż w wyniku hydrolizy zasadowej następuje odłączenie estrowo związanej fitolu. W przypadku ekspozycji chlorofilu na środowisko mocno kwaśne następuje natomiast jego degradacja do **feoforbidu**, który ma brunatne zabarwienie, a jest to wynikiem utracenia jonu magnezowego i fragmentu fitolowego z cząsteczki.

Z kolei pod wpływem działania wysokiej temperatury na chlorofil ulega na degradacji do oliwkowo-brązowej **feofityny** (Rysunek 6), a zmiana zabarwienia związana jest także z utratą jonu magnezu będącego w centrum aktywnym cząsteczki chlorofilu. Z punktu widzenia konsumenta jest to sygnał, że dany zielony produkt spożywczy, np. warzywo, był zbyt długo gotowany, a zarazem utraciły też wiele cennych składników odżywczych.

Feofityna jest też naturalnie obecna także w częściach zielonych roślin, gdzie bierze udział w przenoszeniu elektronów w fazie jasnej fotosyntezy.



Rysunek 5. Schematyczne zestawienie przemian chlorofilu.



Rysunek 6. Wzór strukturalny cząsteczki feofityny.

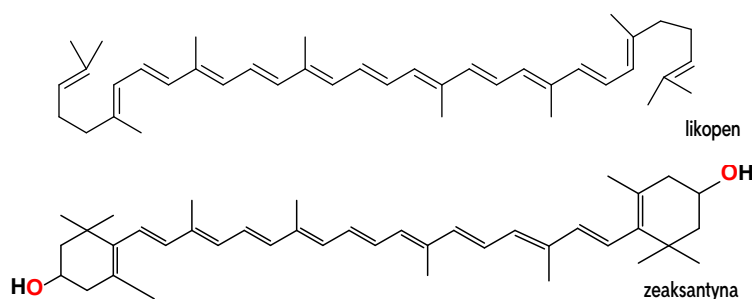
Przemiany te mają związek z barwą różnych typów herbat. W młodych pędach herbacianych chlorofil jest nieobecny, co powoduje, że z zebranych szczytów liści, po ich odpowiednim przygotowaniu, wytwarzana jest biała herbata. Ogólnie chlorofil w liściach herbacianych jest obecny w niższym stężeniu niż w innych zielonych roślinach. W świeżo zebranych liściach zawartość **chlorofilu a** wynosi około 1,5-5,4mg/g i **chlorofilu b** wynosi 0,7-2,1 mg/g), jednak jest wystarczająca dla nadania zielonkawego zabarwienia zielonej herbacie. Charakterystyczne zabarwienie tzw. czarnej herbacie wynika z tego, że chlorofile pod wpływem procesów przetwórczych ulegają degradacji do opisanych wyżej, brązowych barwników: **feofityny** i **feoforbidu**.

Podsumowując tę część opracowania, zielone zabarwienie liści jest wynikiem obecności chlorofilu. Pojawiające się jesienią ich żółto-pomarańczowo-bordowe zabarwienie stanowi natomiast konsekwencję rozkładu chlorofilu w starzejących się komórkach roślinnych do bezbarwnych katabolitów, przez co za barwę odpowiadają wówczas pozostałe w liściach barwniki, takie jak karotenoidy i ksantofile, a także antocyjany.

Karotenoidy

Karotenoidy są żółtymi, pomarańczowymi oraz czerwonymi barwnikami roślinnymi występującymi w chloroplastach i chromoplastach, także u zwierząt. Ich rola w komórce roślinnej polega między innymi na wspomaganiu procesu fotosyntezy. Pełnią też funkcję antyoksydacyjną zapobiegając utlenianiu lipidów budujących chloroplasty. Są także źródłem barw korzeni warzyw podziemnych, czego przykładem jest marchew oraz bataty (słodkie ziemniaki) oraz warzyw naziemnych i owoców, takich jak papryka, dynie, pomidory, dynie czy morele. Znajdują się także w płatkach kwiatów.

Do typowych karotenoidów należą: α -karoten, β -karoten i γ -karoten oraz likopen zawarty w pomidorach) czy β -kryptoksantyna. Obecnie znanych jest już ponad 600 związków z tej grupy. Karotenoidy zbudowane są z jednostek izoprenowych, najczęściej składających z 40 atomów węgla i układu co najmniej siedmiu sprzężonych wiązań



Rysunek 7. Budowa cząsteczek – karotenoidu likopenu i ksantofilu – zeaksantyny.

podwójnych, których układ od strony jego charakterystyki energetycznej warunkuje ich charakterystyczne zabarwienie. Cząsteczki te mają charakter hydrofobowy, zatem w organizmach zwierzęcych kumulują się w tkance tłuszczowej. Zdolność rozpuszczania się w tłuszczach ma jednak znaczenie także we wspomnianym już procesie fotosyntezy, a także w procesie widzenia. Jako związki pochodzenia naturalnego stosowane są też jako barwniki spożywcze.

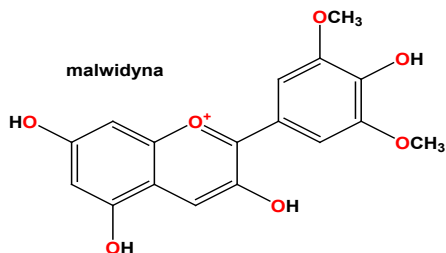
Podgrupę karotenoidów stanowią **ksantofile**, wspomagające proces fotosyntezy i współdecydujące o jesiennej barwie liści. W cząsteczkach ksantofilu poza atomami węgla i wodoru są też obecne atomy tlenu zlokalizowane najczęściej w grupach hydroksylowych. Do barwników z tej grupy związków należą: wiołaksantyna, luteina, rubiksantyna, zeaksantyna (zawarta w ziarnach kukurydzy) czy flawok-santyna, stosowana też jako barwnik spożywczy E-161a.

Antocyjany

Kolejna grupa barwników decydujących o jesiennej barwie liści, a także kwiatów i owoców to **antocyjany** – liczna grupa związków odznaczających się barwą pomarańczową, czerwoną, niebieską, a nawet fioletową. Do najważniejszych z nich należą: cyjanidyna, delfinidyna, malwidyna (Rys. 8), pelargonidyna, peonidyna i petunidyna. To one są przede wszystkim widoczne w liściach o purpurowej czy czerwonej barwie, przysłaniając barwnik zielony. Gdy jednak, przykładowo, klon japoński zostanie mocno nasłoneczniony, jego liście staną się dla nas zielone.

Antocyjany nie biorą udziału w fotosyntezie, ale pełnią funkcję ochronną dla chlorofilu przed nadmiernym





Rysunek 8. Budowa cząsteczki barwnika antocyjanowego – malwidyny.

nasłonecznieniem. Odmienność od karotenoidów budowa cząsteczek antocyjanów powoduje, że są one dobrze rozpuszczalne w wodzie. Ponadto są stosowane w przemyśle spożywczym jako barwniki o symbolu E-163a-f.

Podsumowanie

Dzięki cyklicznym zmianom w przyrodzie możemy podziwiać rozwój roślinności w poszczególnych miesiącach oraz ich charakterystyczne zabarwienie tak kojące dla człowieka. Okazało się, że zielony barwnik liści drzew, krzewów i kwiatów w jesiennych miesiącach ulega rozkładowi do bezbarwnych katabolitów, a żółto-pomarańczowe zabarwienie tych roślinnych elementów jest wynikiem obecności karotenoidów i ksantofili.



Zadania

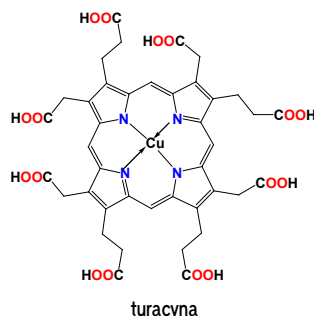
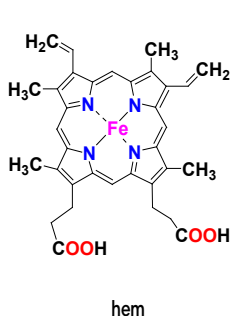
Zadanie 1.

Wiedząc, że masa cząsteczkowa chlorofilu a wynosi 893,5 g/mol, a na jedną cząsteczkę przypada jeden jon magnezu ($M=24$ g/mol), oblicz, ile gramów tego chlorofilu potrzeba, aby próbka tego barwnika zawierała 25 mg magnezu?

Odpowiedź: Należy odważyć 0,93 g chlorofilu a.

Zadanie 2.

W podanej niżej tabeli zaznacz prawidłowe informacje dotyczące wzorów sumarycznych dla poszczególnych układów porfiryńowych¹⁾:



1	Wzór hemu	2	Wzór turacyny	3	Wzór chlorofilu b
1A	$C_{32}H_{32}O_4N_4Fe$	2A	$C_{40}H_{36}N_4O_{16}Cu$	3A	$C_{50}H_{70}N_4O_6Mg$
1B	$C_{34}H_{32}O_4N_4Fe$	2B	$C_{35}H_{36}N_4O_{16}Cu$	3B	$C_{60}H_{70}N_4O_6Mg$
1C	$C_{36}H_{32}O_4N_4Fe$	2C	$C_{38}H_{36}N_4O_{16}Cu$	3C	$C_{55}H_{70}N_4O_6Mg$

Odpowiedź: 1B, 2A, 3C.

Zadanie 3.

Na podstawie prawidłowo zaznaczonych informacji z zadania 2., oblicz zawartość % (mas.) poszczególnych pierwiastków w tych 3 związkach porfiryńowych. Wyniki podaj z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku.

Odpowiedź:

1) **hem** ($M = 616,5$ g/mol) 66,18 %C, 5,19 %H, 9,08 %N, 10,53 %O, 9,05 %Fe,

2) **turacyna** ($M = 891,5$ g/mol) 53,84 %C, 4,03 %H, 6,28 %N, 28,73 %O, 7,12 %Cu,

3) **chlorofil b** ($M = 907,5$ g/mol) 72,72 %C, 7,71 %H, 6,17 %N, 10,75 %O, 2,64 %Mg.

1) Czytelnik z pewnością zauważył w tym opracowaniu różne (spotykane w literaturze), oznaczenia wiązań między jonem centralnym metalu a atomami azotu w układach porfiryńowych – jako linie ciągłe, przerywane lub strzałki (te ostatnie sugerujące koordynacyjną naturę wiązań), co oznacza niejednoznaczny, dyskusyjny charakter tego zagadnienia. Różne oznaczenia w ramach jednego wzoru sugerują niejednakową naturę wiązań, ale należy przypomnieć, że po odłączeniu 2 protonów od 2 atomów azotu, cztery atomy azotu powinny stać się równocenne i jako takie w jednakowym stopniu uczestniczyć w tworzeniu 4 wiązań koordynacyjnych z centralnym jonem metalu na odpowiednim stopniu utlenienia (*przyp red.*)

Doświadczenie

Badanie wpływu czynników chemicznych na zabarwienie chlorofilu.

Na podstawie informacji dotyczących wpływu odczynu roztworu (Rysunek 5), czyli dodatku odpowiedniej zasady lub kwasu do maceratów z mieszaniną chlorofilu należy wykonać eksperymenty i porównać zachowanie maceratu ze szpinaku i natki pietruszki. Można też zastosować inny surowiec zawierający chlorofil i dający się dość łatwo ugnieść w moździerz np. sezonowe zielone liście drzew, miękkie surowe warzywa o intensywniej zielonej barwie – jarmuż czy trawę.

Odczynniki

- 10 g liści szpinaku
- 10 g liści natki pietruszki
- aceton
- 0,1 mol/dm³ roztwór kwasu solnego
- 1 mol/dm³ roztwór kwasu solnego
- 0,1 mol/dm³ roztwór wodorotlenku sodu

Sprzęt

- probówki (po 6 na każdy surowiec roślinny)

- moździerz
- papierki wskaźnikowe pH 1-14
- pipetki Pasteura

W moździerzu rozgnieść świeże liście szpinaku (lub mrożone, ale dobrze odcisnięte z wody), dodając w trakcie 10 ml acetonu. Odsączyć ciecz i rozcieńczyć wodą do objętości 30 ml, tak by do probówek o numerach **1-4** wlać po 5 ml. Pierwsza probówka powinna zawierać rozcieńczony macerat, będący mieszaniną chlorofilu jako wzór barwy początkowej. Do probówek **5 i 6** należy pobrać, odpowiednio, po 5 ml roztworów z probówek **2 i 4**, a następnie zastosować wskazane w tabeli reagenty dodawane kroplami z pipetki Pasteura do osiągnięcia wskazanego pH roztworu. Obserwacje i wyniki pomiarów pH należy zestawiać w poniższej tabeli. Probówki 2-6 dla obu maceratów należy podgrzać na łaźni wodnej i podać w Tabeli 3, jakim zmianom uległo zabarwienie roztworów. Zaproponować wnioski z przeprowadzonych eksperymentów.

Tabela 2. Obserwacje dla maceratu:

Probówka	Barwa roztworu po dodaniu odpowiedniego odczynnika	
	1 – macerat szpinakowy	2 – macerat z natki pietruszki
1 wzór barwy		
2 pH 5-6 po dodaniu 0,1 mol/dm ³ HCl		
3 pH 3-4 po dodaniu 1 mol/dm ³ HCl		
4 pH 8-9 po dodaniu 0,1 mol/dm ³ NaOH		
5 pH 3-4 do roztworu z probówki 2 dodać 0,1 mol/dm ³ NaOH		
6 pH 5-6 do roztworu z probówki 4 dodać 0,1 mol/dm ³ HCl		
uwagi		

Tabela 3. Obserwacje po podgrzaniu probówek z maceratami:

Probówka	Barwa roztworu po dodaniu odpowiedniego odczynnika	
	1 – macerat szpinakowy	2 – macerat z natki pietruszki
1 wzór barwy		
2		
3		
4		
5		
6		
uwagi		

Literatura:

- [1] Mizerski W., Tablice chemiczne, Wydawnictwo Adamantan. Warszawa 2003.
- [2] Lodish H., Berk A., Kaiser C.A., Krieger M., Scott M.P., Bretscher A., Matsudaira P. Molecular Cell Biology, wyd. 6. New York 2008., W.H. Freeman and Company.
- [3] McMahon M.J., Kofranek A. M., Rubatzky V. E. Plant Science: Growth, Development, and Utilization of Cultivated Plants. wyd. 5, Boston 2011. Prentice Hall.
- [4] Nelson D. L., Cox M. M. Principles of Biochemistry. New York 2008. W.H. Freeman and Company.
- [5] Mastalerz P., Chemia organiczna, wyd. 1, Wydawnictwo Chemiczne Wrocław 2000.
- [6] Baranowski T., Podręcznik biochemii dla studentów medycyny i lekarzy, wyd. 2, Państwowy Zakład wydawnictw Lekarskich, Warszawa 1963.
- [7] Kączkowski J., Podstawy biochemii, wyd. XIV uzupełnione, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2004.
- [8] García-Sánchez M. A., Rojas-González F., Menchaca-Campos E.C., Tello-Solis S. R., Quiroz-Seviano, R.I.Y. Diaz-Alejo L.A., Salas-Bañales E., Campero A. Crossed and Linked Histories of Tetrapyrrole Macrocycles and Their Use for Engineering Pores within Sol-Gel Matrices, Molecules, 2013, 18, 1, 588-653.
- [9] Karlson P., Zarys biochemii, cz.2, Państwowe Wydawnictwa Naukowe, Warszawa 1987.
- [10] Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa, Chemia żywności, Ćwiczenie 10. Zielone barwniki.
- [11] Grimm B., Porra R.J., Rüdiger W., Scheer H., Chlorophylls and bacteriochlorophylls. Vol. 25 of Advances in Photosynthesis and Respiration, 2006, Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- [12] Zalewska M., Tukaj Z., Biochemiczne i fizjologiczne aspekty rozkładu barwników chlorofilowych, Postępy biochemii, 2019, 2, 65, 128-134.
- [13] Stryer L., Biochemia, Warszawa 1981, Państwowe Wydawnictwa Naukowe
- [14] Zhang X.H., Zhang L.J., Sun J.J., Yan Y.J., Zhang L.X., Chen N., Chen Z.L. Photodynamic efficiency of a chlorophyll-a derivative *in vitro* and *in vivo*. Biomed Pharmacother 2016, 81: 265-272
- [15] Q. Zhang, J. Ruan, Tea: Analysis and Tasting Color Origin Compounds in Tea Encyclopedia of Food and Health, 2016.
- [16] Kopcewicz J., Lewak S., Fizjologia roślin, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [17] A. Gryszczyńska, B. Gryszczyńska, B. Opala, Karotenoidy. Naturalne źródła, biosynteza, wpływ na organizm ludzki. Postępy Fitoterapii, 2011, 2, 127-143.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza



Hydroksyapatyt – nowa nadzieja medycyny regeneracyjnej

Magdalena Warczak, Agnieszka Pregowska, Magdalena Osiał

1. Wstęp

Układ szkieletowy, zwany także kośćcem lub szkieletem to konstrukcja anatomiczna pełniąca funkcję rusztowania dla tkanek miękkich w organizmie. Mają go ludzie, zwierzęta, a nawet rośliny. Szkielet koralowców, mięczaków, organizmów jajorodnych powstaje ze składników mineralnych znajdujących się w otoczeniu. U człowieka tkanka kostna składa się głównie z hydroksyapatytu. Kości zawierają około 60-70% tego niezwykłego związku, a resztę stanowią substancje organiczne, dzięki czemu zachowana jest równowaga między ich wytrzymałością a sprężystością. Jednak skład chemiczny kości nie jest stały, wraz z wiekiem ulega zmianie, a największy wpływ na jego zmiany ma dieta i metabolizm. Wzorując się na naturze naukowcy opracowali syntetyczny hydroksyapatyt. Największą zaletą tego związku jest jego biokompatybilność, dzięki czemu jest coraz chętniej stosowany nie tylko w medycynie (wzmacnianie tkanki kostnej, implanty, suplementy diety), ale również w kosmetologii.

2. Apatyty

Nazwa „apatyt” pochodzi od greckiego słowa „apatao” oznaczającego „oszukiwać, wprowadzać w błąd”, ponie-

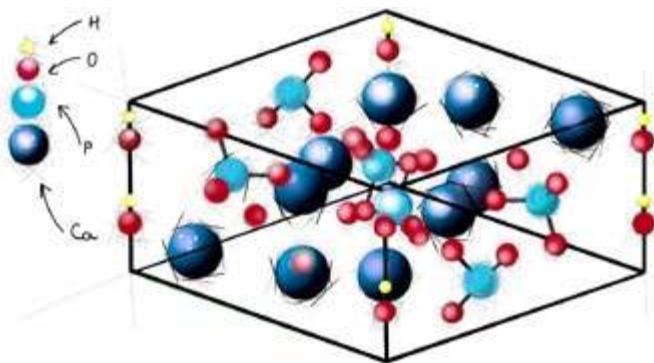
waż z uwagi na wygląd apatyt często jest mylony z innymi minerałami, np. berylem. W przyrodzie apatyty występują w skałach różnego typu, m.in. magmowych, metamorficznych i osadowych. Z chemicznego punktu widzenia apatyty stanowią różnorodną grupę minerałów o ogólnym wzorze chemicznym: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{X})_2$ (gdzie $\text{X}=\text{F}$, Cl lub OH). Oznacza to, że zasadniczy szkielet budowy apatytów opiera się na fosforanie wapnia. Możliwe są również jego modyfikacje przez wbudowanie w strukturę innych składników.

Gęstości apatytów zawierają się w granicach $3,16\text{--}3,22\text{ g/cm}^3$; dla porównania, np. szkło potasowe i marmur mają gęstość ok. $2,7\text{ g/cm}^3$, szkło okienne $2,5\text{ g/cm}^3$, a diament $3,52\text{ g/cm}^3$. Apatyty wykazują twardość ok. 5 w skali Mohsa, co przekłada się na to, że przy użyciu odpowiednich narzędzi lub wykorzystaniu materiałów twardszych od nich (np. szkła o twardości ok. 5,5) można je szlifować i polerować.

3. Hydroksyapatyt

Największe zainteresowanie pod kątem wykorzystania w medycynie budzą występujące w żywych organizmach: fluoroapatyt (fluorofosforan wapnia) i hydroksyapatyt (hydroksyfosforan wapnia). Syntetyczny hydroksyapatyt chętnie stosowany jest m.in. w stomatologii do wypełniania ubytków zębowych i w medycynie estetycznej [1].

Fluoroapatyt to główny budulec szkliwa. Jego niedobór zwiększa podatność zębów na uszkodzenia mechaniczne,



Rys. 1. Struktura ułożenia atomów (jonów) w stechiometrycznym hydroksyapatycie.

takie jak kruszenie i zwiększa ryzyko wystąpienia próchnicy. Z kolei podstawowym, nieorganicznym składnikiem budowy kości jest wspomniany wyżej **hydroksyapatyt (HA)** [2]. Może on występować w postaci stechiometrycznej oraz niestechiometrycznej. Stechiometryczny HA (tj. wolny od zanieczyszczeń) zawiera tylko związki wapnia i fosforu. Jego wzór to $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, a stosunek molowy Ca/P wynosi 1,667. Struktura stechiometrycznego hydroksyapatytu została przedstawiona na **Rys. 1**.

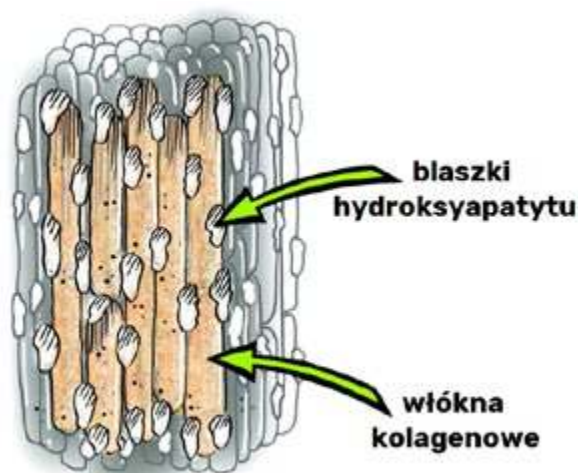
Stechiometryczny HA krystalizuje w układzie jednoskośnym, jednak w takiej postaci nie występuje w organizmie, lecz wytwarzany jest w warunkach laboratoryjnych. Z kolei niestechiometryczny HA, będący podstawowym budulcem kości, krystalizuje w układzie heksagonalnym. Jego struktura opiera się na szkielecie zbudowanym z jonów fosforanowych PO_4^{3-} , pomiędzy którym znajdują się grupy wodorotlenowe OH^- i jony wapnia Ca^{2+} . Podstawowa komórka HA niestechiometrycznego ma postać graniastosłupa rombowego i wymiary: $a = b = 9,418 \text{ \AA}$, $c = 6,884 \text{ \AA}$ [3]. Dzięki takiej strukturze komórki hydroksyapatytu w organizmie ludzkim mogą wymieniać jony wapnia na jony innych metali i ulegać dynamicznym zmianom.

Kości zawierają jednak nie tylko hydroksyapatyt, ale także inne związki nieorganiczne tj. pirofosforan dwuwapniowy ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), fosforan trójwapniowy ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), dwuzasadowy fosforan wapnia (CaHPO_4). Ponadto w strukturze kostnej mogą znajdować się jony cytrynianowe ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$) i węglanowe (CO_3^{2-}). Jednak tylko hydroksyapatyt i dwuzasadowy fosforan wapnia są związkami trwałymi chemicznie w temperaturze powyżej 37°C i pH ludzkiego ciała (ok. 7) [3].

4. Hydroksyapatyt jako naturalny budulec kości

Niemal jedną piątą masy ciała człowieka stanowi jego szkielet. Nie tylko nadaje kształt ciału, ale również jest miejscem przyczepu mięśni, podtrzymuje organy i inne tkanki miękkie w określonym miejscu i stanowi ich naturalną ochronę mechaniczną. Jego składowe, tj. kości są lżejsze od aluminium i o wiele wytrzymalsze od stali.

Z chemicznego punktu widzenia, swoje niezwykle właściwości kości zawdzięczają współgraniu organicznych i nieorganicznych komponentów, wśród których



Rys. 2. Blaszki hydroksyapatytu opłaszczające włókna kolagenowe.

kluczowym składnikiem jest właśnie hydroksyapatyt [4]. W kościach minerał ten przyjmuje postać blaszek oraz igieł, które wraz z włóknami z białka zwanego kolagenem kształtują twardą tkankę łączną. Kryształy apatytu ułożone są równoległe do siebie dookoła pęku skręconych cząsteczek kolagenu sprawiając, że kość staje się wytrzymała na miejscowy nacisk, co pokazano na **Rys. 2**. Hydroksyapatyt nadaje kościom wytrzymałość mechaniczną i twardość, a kolagen elastyczność.

Mechanizm tworzenia i wzrostu kości jest procesem złożonym, który zależy od wielu czynników, co sprawia, że jego istota nie została w pełni poznana. Prawdopodobnie na cząsteczkach kolagenu zachodzi zarodkowanie (nukleacja) i wzrost kryształów fosforanu wapnia o rozmiarach nieprzekraczających kilka nanometrów (nanostruktury). Przyjmuje się także, iż rozmiar, kształt i umiejscowienie kryształów hydroksyapatytu w pewien sposób zależą od struktury kolagenu, np. odległości między reagującymi cząsteczkami wokół włókna lub w przestrzeni pomiędzy włóknami [5]. Na wielkość kryształów hydroksyapatytu wpływa również wiek. W okresie dziecięcym poniżej 6 lat średnia wielkość kryształów hydroksyapatytu to około 215 nm, w okresie młodzieńczym ok. 240 nm, a w okresie dorosłym ok. 270 nm, jednak wraz ze wzrostem stają się one coraz bardziej porowate i osłabione [6]. Aby zapobiegać degeneracji hydroksyapatytu, konieczne jest dostarczanie do organizmu odpowiedniej ilości składników mineralnych.

5. Hydroksyapatyt jako materiał w implantach

Jak podano wyżej, w ludzkim ciele hydroksyapatyt nie występuje w formie stechiometrycznej, gdyż w toku dynamicznych zmian, uzależnionych od wielu czynników, w tym – wieku, diety, zmian hormonalnych, a także aktywności fizycznej, dochodzi do modyfikacji jego struktury, wbudowania jonów węglanowych, a także różnych pierwiastków tj. Na, K, Mg, w tym także pierwiastków śladowych m.in. Fe, Cu, Sr. Ponadto hydroksyapatyt ulega

Tabela 1. Porównanie składu hydroksyapatytu znajdującego się w ludzkim ciele (szkliwo, zębina, kość) i otrzymanym chemicznie (czystym, stechiometrycznym) [5].

Parametr	Skład chemiczny hydroksyapatytu HA (% masowy)			
	szkliwo	zębina	kość	stechiometryczny HA
wapń (Ca) ^a	36,5	35,1	34,8	39,6
fosfor (P) ^a	17,7	16,9	15,2	18,5
stosunek molowy Ca/P	1,63	1,61	1,71	1,67
sód (Na) ^a	0,5	0,6	0,9	–
magnez (Mg) ^a	0,44	1,23	0,72	–
potas (K) ^a	0,08	0,05	0,03	–
węglany ^b	3,5	5,6	7,4	–
chlor (Cl) ^a	0,30	0,01	0,13	–
fluor (F) ^a	0,01	0,06	0,03	–
pirofosforany (P ₂ O ₇) ^b	0,022	0,10	0,07	–
woda ^b	1,5	10	10	–
część nieorganiczna (ogólnie) ^b	97	60-70	60-70	100
część organiczna (ogólnie) ^b	1,5	20-30	20-30	–

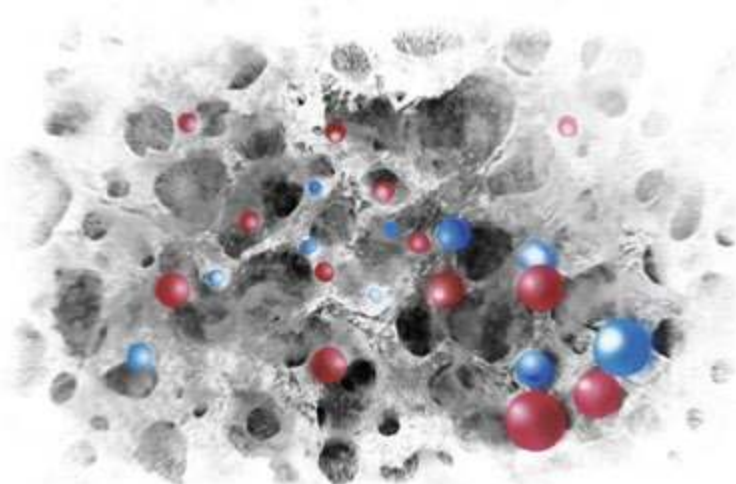
a – próbki wygrzane w piecu

b – próbki niewygrzewane w piecu

powierzchniowej hydrolizie, naprzemiennie rozpuszczając się i odtwarzając strukturę krystaliczną, co może osłabiać strukturę kości. W Tabeli 1 pokazano różnice w składzie hydroksyapatytu między naturalnie występującym w ciele ludzkim (szkliwo, zębina, kość) a otrzymanym chemicznie (czystym, stechiometrycznym HA).

Z powyższego zestawienia wynika, że hydroksyapatyt występujący w szkliwie ma skład najbardziej zbliżony do czystego, stechiometrycznego HA. W porównaniu do zębiny i kości szkliwo zawiera tylko niewielkie ilości fazy organicznej (ok. 1,5%), co czyni je najtwardszą częścią ludzkiego organizmu.

Na Rys. 3 przedstawiono schematycznie wbudowywanie składników syntetycznego hydroksyapatytu do kości.



Rys. 3 Schemat wbudowywania hydroksyapatytu do kości.

6. Metody syntezy hydroksyapatytu

Syntetyczny hydroksyapatyt można uzyskać na wiele sposobów [7]. Co ciekawe, zmiana parametrów w trakcie syntezy pozwala na modyfikację jego składu i właściwości. Najczęściej stosowane są metody chemiczne, głównie ze względu na możliwość wytwarzania dużych ilości produktu oraz niski stopień skomplikowania, takie jak:

- metody mokre, w których proces jego otrzymywania prowadzony jest w roztworach wodnych lub wodno-alkoholowych z wykorzystaniem odpowiednich związków wapnia (wodorotlenki, tlenki, sole) i fosforu (kwas),
- metody hydrotermalne, w których synteza zachodzi w roztworze wodnym w warunkach podwyższonego ciśnienia i podwyższonej temperatury w szczelnym reaktorze,
- metody zol-żel, w których reakcja przebiega w roztworach koloidalnych w niskiej temperaturze,
- metody suche, w których reakcja przebiega w fazie stałej w wysokich temperaturach w odpowiednich reaktorach.

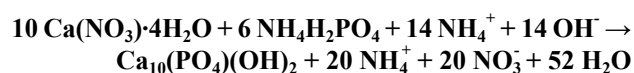
Każda z tych metod ma swoje zalety i ograniczenia, jednak największą popularność zyskała metoda syntezy typu zol-żel, ze względu na niski koszt syntezy i możliwość uzyskania dużych ilości produktu. Jako źródło fosforu i wapnia wykorzystuje się rozpuszczalne sole wapnia i fosforany. Polega ona na powolnym odparowaniu zastosowanego rozpuszczalnika z zolu, czyli roztworu koloidalnego, a otrzymany tą metodą żel poddaje się suszeniu, a następnie jest wypiekany (wypalany), dzięki czemu powstaje produkt końcowy (zachodzi proces łączenia produktu w najtrwalszej postaci krystalicznej). Metoda zol-żel jest często stosowana ze względu na niski koszt syntezy i możliwość uzyskania dużych ilości produktu.

W zależności od zastosowanej metody, a także jej parametrów tj. temperatury w trakcie syntezy, ciśnienia w reaktorze, źródła jonów, rodzaju rozpuszczalnika, stopnia mieszania w trakcie syntezy, pH itd. można otrzymać hydroksyapatyty o różnej morfologii, porowatości oraz wielkości kryształitów.

6.1. Synteza hydroksyapatytu metodą zol-żel w profesjonalnym laboratorium chemicznym

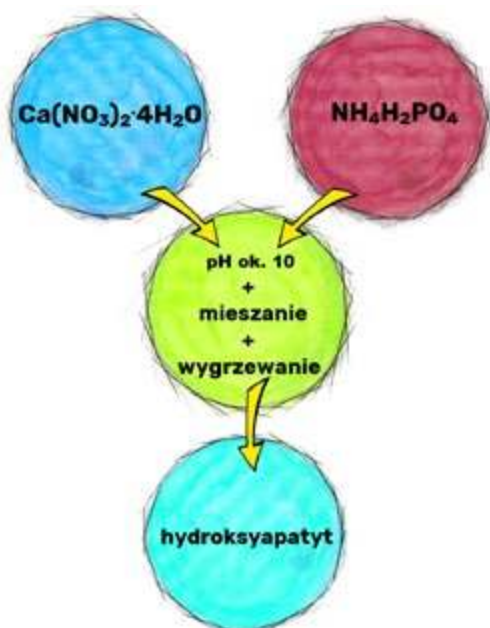
Poniżej opisano przykładową syntezę hydroksyapatytu metodą zol-żel w temperaturze pokojowej [8], w której jako źródło wapnia i fosforu wykorzystuje się sole: uwodniony azotan wapnia Ca(NO₃)₂·4H₂O oraz wodorofosforan amonu NH₄H₂PO₄.

Synteza hydroksyapatytu przebiega zgodnie z ogólnym równaniem reakcji:



Schemat postępowania pokazuje Rys. 4.

Odpowiednią ilość Ca(NO₃)₂·4H₂O rozpuszcza się w etanolu tak, aby otrzymać roztwór o stężeniu 1,67 M i dodaje się roztwór amoniaku, aby pH roztworu wyniosło 10. Następnie tak przygotowany roztwór dodaje się



Rysunek 4. Schemat syntezy hydroksyapatytu metodą zol-żel.

do 1 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ w takiej ilości, aby stosunek molowy wapnia do fosforu wynosił $\text{Ca/P}=1,67$ i energicznie miesza w temperaturze pokojowej. Po wytrąceniu się białego osadu fosforanu wapnia, mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej na kilkanaście lub nawet kilkadziesiąt godzin. Następnie otrzymany żel odsącza się i przemywa wielokrotnie wodą destylowaną, aby usunąć pozostałe w mieszaninie poreakcyjnej jony NH_4^+ i NO_3^- . Żel przemywa się potem także acetonem, by pozbyć się wody i tym samym zapobiec tworzeniu się skupisk kryształów (aglomeracji). Tak otrzymany hydroksyapatyt poddaje się suszeniu, najpierw aby odparować rozpuszczalnik w temperaturze około 80°C , a potem wstępnie wysuszony proszek wygrzewa w 750°C (temperatura zbliżona do temperatury topnienia szkła) w celu spojenia kryształitów w najtrwalszą formę regularnych kryształów.

6.2. Prosty przepis na syntezę hydroksyapatytu w warunkach szkolnych

Hydroksyapatyt można również stosunkowo łatwo otrzymać w szkolnym laboratorium, oczywiście pod nadzorem nauczyciela i przy zastosowaniu odpowiednich środków ochrony osobistej (okulary i rękawice ochronne, fartuch laboratoryjny). Wystarczy odrobina wapna palonego, czyli tlenku wapnia oraz niewielka ilość rozcieńczonego kwasu ortofosforowego. Czy wiesz, że skorupki jaj kurzyczych można wykorzystać jako źródło wapnia? Składają się one w ponad 94% z węglanu wapnia, który pod wpływem wysokiej temperatury (ok. 800°C) ulega rozkładowi do tlenku wapnia, który może być następnie wykorzystany do syntezy hydroksyapatytu. W syntezie tej konieczne jest wygrzewanie produktów, w celu pozbycia się węglanów z roztworu.

Prace powinny być prowadzone pod wyciągiem i w odpowiednim rozcieńczeniu reagentów, z zachowaniem odpowiedniego stosunku molowego jonów wapnia do fosforu. Po otrzymaniu produktu można przeprowadzić analizę mikroskopową (za pomocą szkolnego mikroskopu optycznego), aby sprawdzić jaki kształt mają powstałe struktury krystaliczne.

7. Hydroksyapatyt w implantologii

Zanim powstały implanty biomimetyczne (czyli materiały naśladujące procesy zachodzące naturalnie w organizmie) do odbudowy tkanki kostnej, przeprowadzono wiele eksperymentów w poszukiwaniu nieszkodliwych dla organizmu materiałów. Były one wykonywane z różnych materiałów, w tym ceramiki i stopów metali, co sprawiało, że organizm traktował je jako ciało obce. Optymalnym metalem stosowanym w implantach jest tytan, który przed wprowadzeniem do organizmu pokrywany jest warstwą ochronną tlenku tytanu. Jednak ze względu na wysoką cenę tytanu, poszukiwano lepszych, a zarazem tańszych rozwiązań. Pokrycie powierzchni implantów zarówno metalicznych, ceramicznych jak i węglowych hydroksyapatytem zwiększa ich biogodność, dzięki czemu tkanka kostna zaczyna wrosnąć w warstwę hydroksyapatytu.

Istnieje wiele metod nanoszenia warstw hydroksyapatytowych na implanty, w tym m.in. fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD – *physical vapour deposition*), czyli napyłanie proszku hydroksyapatytowego na powierzchnię implantu, chemiczne osadzanie z fazy gazowej, czyli napyłanie roztworu z zachodzącą reakcją chemiczną (CVD – *chemical vapour deposition*), wcześniej wspomniana metoda zol-żel czy elektroforeza, czyli osadzanie hydroksyapatytu z roztworu alkoholowego pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Jednak, metodą osadzania hydroksyapatytu na skalę przemysłową jest napyłanie plazmowe, polegające na jego nanoszeniu w formie drobnego proszku, który pod wpływem wysokiej temperatury w strumieniu plazmy (zjonizowanego gazu będącego mieszaniną jonów dodatnich i elektronów), wytworzonym przez palnik plazmowy, ulega stopieniu i w wyniku ochłodzenia w kontakcie z implantem osadzeniu na powierzchni implantu [9].

8. Nie tylko implanty – hydroksyapatyt jako źródło „wiecznej młodości”

Hydroksyapatyt jest szeroko stosowany w medycynie, nie tylko jako składnik cementów kostnych wykorzystywanych w implantologii. Zawierają go nie tylko emalie ochronne, które uzupełniają zniszczone szkliwo zębów i masy stomatologiczne wypełniające kanaliki w ubytkach zębowych, ale również emalie do paznokci, które wzmacniają uszkodzoną tkankę łączną płytek. Coraz częściej dodawany jest on także do past do zębów oraz płukanek do jamy ustnej w celu naprawy szkliwa. Hydroksyapatyt jest też powszechniej stosowany również w medycynie estetycznej, m.in. do modelowania konturów twarzy np. poprawy kształtu nosa, wypełniania (spłycania) zmarszczek lub rewitalizacji skóry.

W kosmetykach do opalania może z powodzeniem zastępować dwutlenek tytanu, gdyż wykazuje podobne właściwości przeciwsłoneczne, nie pozostawiając za to białej warstewki TiO_2 na skórze, typowej dla kosmetyków przeciwsłonecznych opartych na składnikach mineralnych.

Co istotne, najnowsze badania wykazują, że dwutlenek tytanu stosowany jako barwnik w kosmetykach, lekach i suplementach może mieć właściwości kancerogenne (rakotwórcze), a hydroksyapatyt pozbawiony cytotoksyczności wydaje się idealnym alternatywnym rozwiązaniem zastępującym szkodliwy dwutlenek tytanu.

Dr inż. Magdalena Warczak,
Instytut Chemii Fizycznej PAN

Dr inż. Agnieszka Pregowska,
Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Dr Magdalena Osiał,
mosial@chem.uw.edu.pl
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Literatura

- [1] I.R. Bordea, S. Candrea, G.T. Alexescu, S. Bran, M. Băciut, G. Băciut, O. Lucaciu, C. M. Dinu, D. A. Todea, Nano-hydroxyapatite use in dentistry: a systematic review, *Drug Metab. Rev.* 52(2) 2020; DOI: 10.1080/03602532.2020.1758713
- [2] M. Prakasam, J. Locs, K. Salama-Ancane, D. Loca, A. Largeau, L. Berzina-Cimdina, Fabrication, Properties and Applications of Dense Hydroxyapatite: A Review, *J. Funct. Biomater.* 6(4) 2015; DOI: 10.3390/jfb6041099
- [3] E. M. Rivera-Muñoz, Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization, *Biomedical Engineering – Frontiers and Challenges*, Edit. Reza Fazel-Rezaei, IntechOpen, 2011; DOI: 10.5772/19123
- [4] G. Molino, M.Ch. Palmieri, G. Montalbano, S. Fiorilli, Ch. Vitale-Brovarone, Biomimetic and mesoporous nano-hydroxyapatite for bone tissue application: a short review *Biomed. Mater.* 15(2) 2020; DOI:10.1088/1748-605X/ab5f1a
- [5] S.V. Dorozhkin, Calcium Phosphates and Human Beings, *J.Chem. Educ.* 83(5) 2006, DOI: 10.1021/ed083p713
- [6] A. Sobczak, Z. Kowalski, Materiały hydroksyapatytowe stosowane w implantologii, *Czasopismo Techniczne. Chemia R.104 (z. 1-Ch) 2007.*
- [7] N.A.S. Mohd Pu'ad, R.H. Abdul Haq, H. Mohd Noh, H.Z. Abdullah, M.I. Idris, T.C. Lee, Synthesis method of hydroxyapatite: A review, *Mater. Today: Proceedings* 29(1) 202; DOI: 10.1016/j.matpr.2020.05.536
- [8] F. Bacan, O. Lacin, H. Sarac, A novel low-temperature sol-gel synthesis process for thermally stable nano crystalline hydroxyapatite, *Powder Technol.* 233 2013; DOI: 10.1016/j.powtec.2012.08.030
- [9] B. Świeczko-Zurek, Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2009.

„Drzewo początków życia”

Kilka następujących po sobie reakcji chemicznych wystarczy, by z kilku prostych związków, jakie występowały miliardy lat temu na Ziemi, powstały pierwsze cegiełki życia – choćby aminokwasy. Opracowany przez polskich naukowców program wskazał chemiczne „drzewo początków życia” – zbiór reakcji, które brały udział w powstaniu życia.

Miliardy lat temu, zanim na Ziemi pojawili się pierwsi mieszkańcy, obecne były na niej tylko proste związki chemiczne, jak choćby woda, azot czy metan. Laikowi może się nie mieścić w głowie, jak z takich prostych składników mogło się wyłonić życie. Naukowcy od dekad starają się jednak pokazać, że jest to możliwe: że za pomocą małych kroków z prostych składników zaczęły powstawać coraz bardziej skomplikowane związki, a z nich – w efekcie – życie.

Polscy naukowcy spróbowali usystematyzować wiedzę dotyczącą możliwości chemicznej ewolucji życia. Prześledzili, jakie związki chemiczne mogły rzeczywiście powstawać z kilku składników, które najprawdopodobniej były obecne na naszej planecie. Publikacja polskiego zespołu na ten temat ukazała się w prestiżowym „Science”.

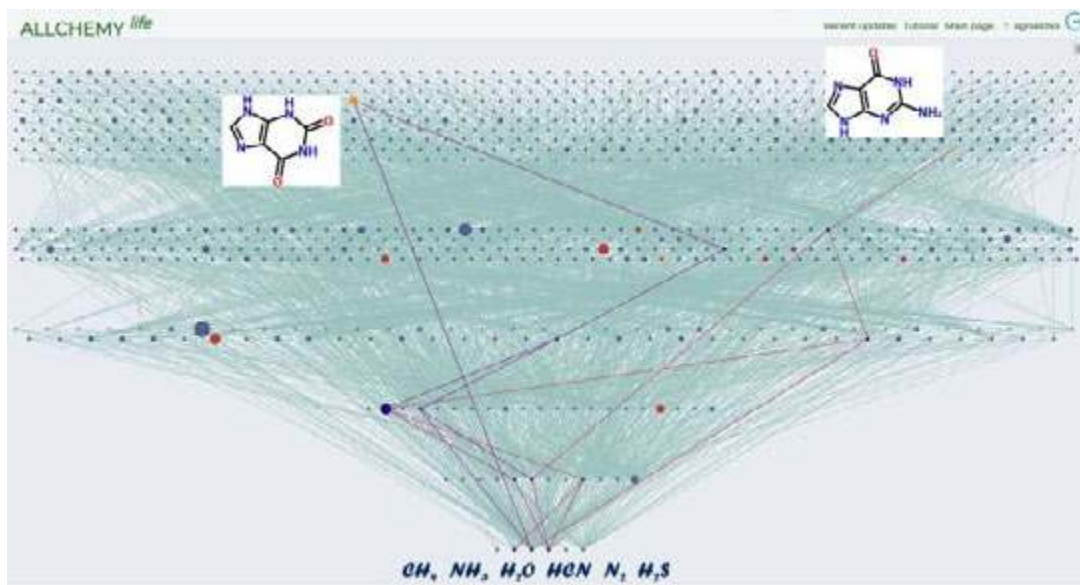
Już kilka lat temu badacze z zespołu prof. Bartosza Grzybowskiego (z Instytutu Chemii Organicznej PAN i Uniwersytetu UNIST w Korei Płd.) i dr Sary Szymkuć opracowali program Allchemy. Pozwala on symulować reakcje chemiczne zachodzące w określonych warunkach pomiędzy zadanymi związkami chemicznymi. Aby przygotować program Allchemy, trzeba było wykorzystać zaawansowaną wiedzę chemiczną, użyć olbrzymich baz danych i wykorzystać możliwości sztucznej inteligencji.

„Tym razem zaprzęgliśmy komputer do tego, by pomógł nam zrozumieć, jak powstały cząsteczki ważne dla życia” – podsumowuje w rozmowie z PAP badania w „Science” współkierująca zespołem dr Sara Szymkuć.

Naukowcy wzięli na warsztat sześć związków chemicznych: wodę, cząsteczkę azotu, metan, siarkowodor, wodę, amoniak i cyjanowodor. Jakie związki mogą z nich powstać, gdy pozwolimy im reagować ze sobą we wszystkich możliwych kombinacjach? Okazało się, że wystarczy dosłownie kilka kolejnych kroków reakcji, aby wśród produktów zaczęły się pojawiać aminokwasy (składniki białek), zasady azotowe (składniki DNA), lipidy czy enzymy. Komputerowe symulacje pokazały też, że już tych kilka kroków wystarczy, by zaczęły się pojawiać związki, które... powielają same siebie.

I tak np. naukowcy pokazują, że jedna reakcja chemiczna wystarczy, by z tych sześciu początkowych związków powstało kolejnych 12. Jeśli teraz pozwoli się reagować dalej tym wszystkim dostępnym wtedy 18 związków – może powstać 20 kolejnych związków chemicznych. W następnym kroku pojawi się 60 nowych związków, a później - aż 300. Po piątym kroku reakcji dochodzi do zaskakująco bogatej bazy 1500 nowych substancji. Co ciekawe, tylko dwie reakcje chemiczne wystarczą, by powstał pierwszy aminokwas – glicyna. A jeśli pozwolić na 5 kroków reakcji, powstanie już 27 związków chemicznych, charakterystycznych dla życia (wśród nich choćby uracyl, zasada azotowa wchodząca w skład RNA).

Źródło – Nauka w Polsce (PAP)



Rys: „Drzewo życia” – graf pokazujący związki chemiczne, które mogły powstać na prebiotycznej Ziemi. Startując z najbardziej podstawowych i rozpowszechnionych substratów startowych: metanu, amoniaku, wody, cyjanowodoru, azotu i siarkowodoru (najniższy rząd grafu), w ciągu zaledwie pięciu generacji obliczeń (kolejnych reakcji) uzyskujemy ponad 1000 związków chemicznych. Czerwone węzły grafu to cząsteczki biotyczne - zasady azotowe, aminokwasy, cukry. Dwie z nich – ksantyna i guanina – zostały podświetlone. Źródło: A. Wołos.

52nd IChO 2020

International Chemistry Olympiad

Istanbul, Turkey

Sprawozdanie z 52. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

Marek Orlik

Aleksandra Misicka-Kęsik

Niniejsze sprawozdanie opisuje przebieg i wyniki pierwszej w historii IChO Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej przeprowadzonej zdalnie (*Remote Access Exam*) w dniu 25 lipca 2020 r. pod hasłem „*Chemistry for a Better Tomorrow*”. Powodem przeprowadzenia zawodów zdalnie była panująca od marca 2020 r. pandemia COVID-19. W dniu 9.04.2020 r. tureccy organizatorzy podjęli wstępną decyzję o odwołaniu 52. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej, która miała odbyć się w dniach 6 – 15 lipca w Stambule; informowaliśmy o tym z poprzednim numerze „*Chemii w Szkole*”, w sprawozdaniu z Krajowej 66. Olimpiady Chemicznej.

Decyzja ta zapoczątkowała szerokie konsultacje, zarówno w Polsce jak i innych krajach, na temat celowości i możliwości przeprowadzenia zawodów w systemie zdalnym. Po internetowym głosowaniu, 25 maja Komitet Sterujący IChO poinformował o zamiarze przystąpienia 59 krajów do zawodów realizowanych w ten sposób, z oczywistym ich ograniczeniem do rozwiązywania problemów teoretycznych. Brak części eksperymentalnej był jednym z głównych argumentów krajów sprzeciwiających się rozegraniu zdalnych zawodów, przeważyły jednak głosy reprezentantów państw, uważających, że należy stworzyć uczniom, którzy od dawna przygotowywali się do IChO, możliwość przystąpienia do zmagania nawet w tak niepełnej formie.

Prezydium Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej, po konsultacjach z członkami KG, podjęło decyzję o umożliwieniu również naszej reprezentacji udziału w zdalnej IChO. Wobec decyzji Ministerstwa Edukacji Narodowej, pozostawiającej organizatorom krajowych Olimpiad przedmiotowych sposób kwalifikacji na olimpiady międzynarodowe w warunkach braku finałowego etapu zawodów, regulamin 66. Olimpiady Chemicznej został przez Komitet Główny zmodyfikowany – zmieniony został algorytm wstępnej kwalifikacji na IChO i wprowadzona została dodatkowa kwalifikacja po zakończeniu dwutygodniowego kursu przygotowawczego. Kurs ten został przeprowadzony zdalnie w okresie od 30.06. do 11.07.2020 r. przez autorów zadań konkursowych z Wydziału Chemii UW i Wydziału Chemicznego PW na podstawie przesłanych wcześniej zadań przygotowawczych na IChO.

W kursie wzięło udział 8 najlepszych finalistów, którzy wyrazili zgodę na kandydowanie do składu drużyny na IChO: Mateusz Pielok, Michał Lipiec, Tomasz Ślusarczyk, Tomasz Motyczyński, Adam Sukiennik, Wojciech Michalski, Radosław Matuszczyk i Paweł Bonarek. W dniu 13 lipca, pod nadzorem Komitetów Okręgowych w Katowicach, Łodzi, Krakowie oraz Komitetu Głównego w Warszawie, odbył się egzamin kwalifikujący do udziału w zawodach międzynarodowych, polegający na rozwiązywaniu w ciągu pięciu godzin sześciu zadań z różnych działów chemii, tematycznie nawiązujących do Olimpiady Krajowej na poziomie finału i zadań przygotowawczych do IChO. Na podstawie wyników uzyskanych w tym egzaminie do udziału w 52. IChO zostali zakwalifikowani:

1. Tomasz Ślusarczyk, uczeń III klasy V LO im. Augusta Witkowskiego w Krakowie, finalista 66. Olimpiady Chemicznej (5. lokata), laureat 64. i 65. Olimpiady Chemicznej oraz licznych innych konkursów i olimpiad krajowych i międzynarodowych, w tym – matematycznych, fizycznych i polonistycznych; nauczyciele chemii: mgr Iwona Król i dr Wojciech Przybylski
2. Wojciech Michalski, uczeń III klasy IX LO im. Klementyny Hoffmanowej w Warszawie, finalista 66. Olimpiady Chemicznej (7. lokata); nauczyciele: Wojciech Łyczek, mgr Anna Kończyk, mgr Anna Jagielska
3. Adam Sukiennik, uczeń I klasy Publicznego LO Politechniki Łódzkiej w Łodzi, finalista 66. Olimpiady Chemicznej (2. lokata), laureat 65. Olimpiady Chemicznej (14. lokata); nauczyciele: dr inż. Elżbieta Szubiakiewicz, dr Krzysztof Klimaszewski
4. Michał Lipiec, uczeń VIII klasy SSP nr 1 im. Ewarysta Estkowskiego w Łodzi, finalista 66. Olimpiady Chemicznej (2. lokata), nauczyciele: mgr Maciej Sienkiewicz, dr Justyna Staluszka, mgr Dorota Taźbierska

Rolę opiekunów polskiej reprezentacji pełnili: prof. dr hab. Marek Orlik, przewodniczący i prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik, wiceprzewodnicząca Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej.

Ostatecznie do zawodów 52. IChO przystąpiło 231 zawodników reprezentujących następujące kraje: Arabię Saudyjską, Armenię, Australię, Austrię, Azerbejdżan, Belgię, Brazylię, Bułgarię, Chiny, Czarnogórę, Danię, Estonię, Filipiny, Finlandię, Francję, Gruzję, Grecję, Holandię, Islandię, Indonezję, Iran, Irlandię, Izrael, Japonię, Kanadę, Kazachstan, Kirgistan, Koreę Płd., Litwę, Łotwę, Macedonię

Północną, Meksyk, Niemcy, Nigerię, Norwegię, Pakistan, Polskę, Portugalie, Republikę Czeską, Rosję, Salwador, Serbię, Singapur, Słowację, Słowenię, Szwajcarię, Syrię, Tadżykistan, Tajlandię, Tajwan, Turkmenistan, Turcję, Urugwaj, USA, Uzbekistan, Wenezuelę, Węgry, Wielką Brytanię i Wietnam. Rolę obserwatorów, ubiegających się o udział w przyszłych IChO, pełnili przedstawiciele Afganistanu, Albanii, Ekwadoru, Mali, Nepalu, Omanu, Paragwaju oraz Trynidadu i Tobago.

Od strony merytorycznej i organizacyjnej Olimpiada była realizowana przez zespół złożony z członków Tureckiej Rady Badań Naukowych i Technologicznych (TUBITAK) oraz pracowników Politechniki w Stambule, pracujących pod kierunkiem prof. Hasana Mandala, przewodniczącego TUBITAK, pod patronatem zapewniającego finansowe wsparcie tureckiego Ministerstwa Przemysłu i Technologii.

Tematyka teoretycznych zadań konkursowych była następująca:

Zadanie 1 (chemia organiczna)	Dwie piękności Turcji: kot van i angora turecka – synteza totalna i reakcje nepetalaktonu jako kociego antydepresanta
Zadanie 2 (chemia organiczna)	Reaktywne związki pośrednie – budowa i reakcje aryńów
Zadanie 3 (chemia organiczna)	Synteza ($\pm$)-koerulescyny – aktywnego biologicznie związku
Zadanie 4 (chemia organiczna)	Kinetyka i stereochemia reakcji pericyklicznych
Zadanie 5 (chemia kwantowa)	Beta-karoten: zastosowanie modelu cząstki w pudle potencjału do opisu barwy związków π -elektronowych
Zadanie 6 (chemia fizyczna)	Energetyka procesów w przestrzeni międzygwiazdowej – podstawowe pojęcia termodynamiki
Zadanie 7 (chemia związków kompleksowych)	Ftalocyjaniny i metalofthalocyjaniny – struktura elektronowa i właściwości kompleksów metali
Zadanie 8 (chemia nieorganiczna)	Związki boru i magazynowanie wodoru
Zadanie 9 (chemia analityczna)	Ilościowe oznaczanie zawartości metali ciężkich w ściekach

Niektóre zadania zawierały zagadnienia związane z różnymi dziedzinami chemii, zatem powyższe przyporządkowanie ma charakter przybliżony. Zgodnie z dokładniejszą, przedstawioną przez organizatorów IChO oficjalną klasyfikacją, zawarte w zadaniach problemy dotyczyły w 36% chemii organicznej, w 26% – chemii fizycznej, w 26% – chemii nieorganicznej i w 12% – chemii analitycznej, co należy ocenić jako proporcje wyważone od strony ilościowej. Ponadto zadania należy ocenić jako merytorycznie ciekawe i przygotowane na odpowiednim poziomie trudności.

Poza czysto merytoryczną stroną zawodów, kluczową kwestię stanowiło sprawne opracowanie zdalnej procedury, na którą składały się: udostępnienie zadań konkursowych opiekunom delegacji narodowych za pomocą bezpiecznych łącz internetowych, umożliwienie przedyskutowania

ich treści, ustalenie w drodze głosowania finalnej wersji, przetłumaczenie zadań na poszczególne języki narodowe, przeprowadzenie zawodów w warunkach zapewniających samodzielność i uczciwość pracy zawodników, udostępnienie opiekunom rozwiązań zawodników i uzgodnienie finalnych ocen z tureckimi autorami zadań.

Należy podkreślić, że decydującą rolę odegrało wykorzystanie przez organizatorów opracowanego w Szwajcarii w 2016 roku oprogramowania do optymalizacji rozgrywania międzynarodowych olimpiad przedmiotowych Oly-Exams, zaadaptowanego jedynie obecnie do zawodów realizowanych w sposób całkowicie zdalny.

Z punktu widzenia opiekunów i organizatorów 52. IChO trwała od 21 do 29 lipca według następującego harmonogramu. 21 lipca za pomocą komunikatora ZOOM opiekunowie drużyn i osoby bezpośrednio nadzorujące zawody z poszczególnych krajów odbyli internetowe przeszkolenie w posługiwaniu się oprogramowaniem Oly-Exams.

23 lipca za pomocą tego oprogramowania wyłącznie opiekunowie narodowi uzyskali dostęp do pierwotnych wersji zadań konkursowych, po czym za pomocą komunikatora ZOOM zostały przeprowadzone kilkugodzinne dyskusje, zakończone zatwierdzeniem finalnych wersji zadań. Jednocześnie możliwe było rozpoczęcie ich tłumaczeń na języki narodowe z użyciem oprogramowania Oly-Exams, dzięki któremu tłumaczenia były w czasie rzeczywistym umieszczane na serwerze organizatorów, otwartym do określonej godziny 24 lipca.

Opiekunowie tłumaczący zadania nie mieli prawa kontaktować się z zawodnikami w dniu zawodów – 25 lipca, podobnie jak w trakcie tradycyjnie prowadzonej Olimpiady. Dopiero tego dnia linki do plików pdf z zadaniami uzyskiwały specjalnie wyznaczone osoby (*invigilators*), które były odpowiedzialne za: pobranie odpowiednich plików i ich wydrukowanie, nadzorowanie pracy zawodników pod kontrolą kamer przekazujących obraz w czasie rzeczywistym do serwera w Turcji, zeskanowanie prac i przesłanie plików pdf do Turcji za pomocą programu Oly-Exams. Pilne, bieżące informacje były przekazywane opiekunom delegacji i osobom nadzorującym za pomocą komunikatora Telegram.

Ze względu na zagrożenie pandemiczne w Polsce, dla uniknięcia ryzykownego przemieszczania się zawodników z odległych miejsc do Warszawy, zawody zostały rozegrane równocześnie w trzech lokalizacjach bliskich ich miejscom zamieszkania: na terenie Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego (Wojciech Michalski – pod nadzorem dr hab. Ewy Poboży, Sekretarza Naukowego KG Olimpiady Chemicznej), Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego (Adam Sukiennik, Michał Lipiec – pod nadzorem dr. Pawła Urbaniaka, Sekretarza Komitetu Okręgowego w Łodzi) i Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego (Tomasz Ślusarczyk – pod nadzorem dr hab. Elżbiety Szostak i dr Ewy Odrowąż – Przewodniczącej i Sekretarza Komitetu Okręgowego w Krakowie).

W dniu 26 lipca opiekunowie narodowi uzyskali zdalny dostęp do skanów prac swoich zawodników i następne-



Fot. 1. Polska reprezentacja na 52. IChO. Od lewej: Tomasz Ślusarczyk (srebrny medal), Michał Lipiec (brązowy medal), Adam Sukiennik (brązowy medal), Wojciech Michalski (brązowy medal).

go dnia mogli porównać swoje oceny z proponowanymi przez organizatorów. Ostateczne zatwierdzenie wyników, po ewentualnej bezpośredniej dyskusji za pomocą komunikatora ZOOM, odbywało się za pośrednictwem oprogramowania Oly-Exams. Zgodnie z przyjętymi na 50. IChO regulacjami, podziału medali dokonywało automatycznie odpowiednie oprogramowanie, przygotowane tak, aby ok. 10% najlepszych zawodników otrzymywało medale złote, ok. 20% – srebrne i ok. 30% – brązowe, z wyborem granicy między tymi grupami odpowiadającej największej lokalnej różnicy punktów w pobliżu podanych wyżej zakresów.

Oficjalne internetowe ogłoszenie wyników 52. IChO nastąpiło 29 lipca. Przyznano 26 złotych medali, 50 srebrnych i 73 brązowe. Kolejnych 15 zawodników otrzymało wyróżnienia (*honorable mentions*). Wszystkim zawodnikom zostały przesłane cyfrowe wersje certyfikatów uczestnictwa i zdobytych medali. Oryginały tych pism i medale zostały następnie wysłane pocztą na adresy przewodniczących poszczególnych delegacji.

Zwycięzcą 52. IChO został reprezentant USA, Alex Zihan Li, a następne miejsca na podium zajęli: Mugyeom Jeon z Korei Południowej i Yuntian Gu z Chin. Nasi zawodnicy osiągnęli następujące wyniki:

1. Tomasz Ślusarczyk – srebrny medal (28. miejsce)
2. Michał Lipiec – brązowy medal (77. miejsce)
3. Adam Sukiennik – brązowy medal (92. miejsce)
4. Wojciech Michalski – brązowy medal (103. miejsce).

Oceniając wyniki naszych zawodników należy zwrócić uwagę, że dwóch najlepszych z nich było bardzo blisko zdobycia, odpowiednio, złotego i srebrnego medalu. Tomasz Ślusarczyk był drugim na liście srebrnych medalistów, a od ostatniego zdobywcy medalu złotego o 26. lokacie dzieliło go zaledwie 0,4 pkt. Z kolei Michał Lipiec był pierwszym na liście brązowych medalistów, a od ostatniego srebrnego medalisty o 76. lokacie dzieliło go 1,61 pkt.

W nieoficjalnej klasyfikacji medalowej zwycięzcami 52. IChO zostały Stany Zjednoczone Ameryki Północnej oraz Wietnam, których reprezentanci zdobyli 4 złote medale. Na kolejnym miejscu uplasowały się drużyny z Chin

i Singapuru, które zdobyły 3 złote medale i jeden srebrny. Kolejne miejsca zajęły reprezentacje Turcji oraz Tajwanu (2 złote medale i 2 srebrne). Wśród krajów Unii Europejskiej jedynie Czechy zdobyły złoty medal (oraz 2 srebrne i 1 brązowy), dwa srebrne i dwa brązowe medale przypadły Austrii i Niemcom, a następne miejsca – z jednym srebrnym i trzema brązowymi medalami zajęły: Polska, Węgry, Słowacja i Bułgaria.

Podsumowując sposób organizacji i przebieg pionierskiej w formie, zdalnie zrealizowanej 52. Olimpiady Chemicznej należy stwierdzić, iż została ona bardzo starannie przygotowana od strony zarówno merytorycznej, jak i – chyba najtrudniejszej w tej sytuacji – organizacyjnej. Mimo pewnych obaw towarzyszących zapewne wielu delegacjom zawody przebiegły bardzo sprawnie, a zaangażowanie zawodników, nie mówiąc o emocjach towarzyszących także opiekunom, chyba w niczym nie ustępowało zawodom tradycyjnym. Utrzymane zostało także wydawanie tradycyjnej gazetki „Catalyzer” – w formie internetowej.

Więcej informacji o 52. IChO można znaleźć na stronie internetowej: <https://icho2020.tubitak.gov.tr/>

Można zatem sądzić, że nawet po zakończeniu pandemii przyszłe zawody IChO będą odbywały się w pewnym stopniu z wykorzystaniem oprogramowania Oly-Exams, które znacznie usprawnia niektóre etapy także bezpośredniej pracy, takie jak tłumaczenie zadań i uzgadnianie wyników. Organizacji kolejnej, 53. IChO podjęła się Japonia, proponując Osakę jako miejsce jej przeprowadzenia. W aktualnej nieprzewidywalnej sytuacji epidemicznej prowadzone są równoległe prace nad przygotowaniem zarówno tradycyjnej, jak i zdalnej wersji zawodów. Po pozytywnym doświadczeniu tegorocznej zdalnej IChO można więc sądzić, że kolejna, 53. IChO z pewnością się odbędzie, pozostanie tylko wybór jej formy, dostosowanej do realiów lata przyszłego roku.

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



52. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna

CHEMISTRY FOR A BETTER TOMORROW

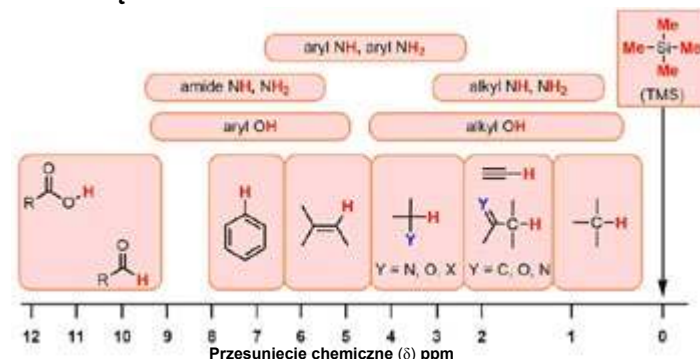
Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

ZADANIA TEORETYCZNE – część I

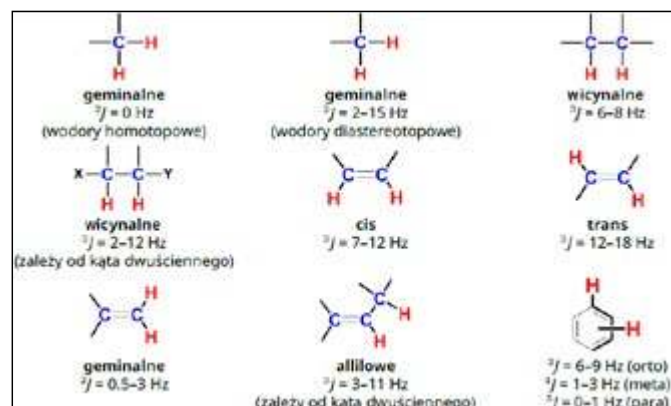
Stale fizyczne i równania

Liczba Avogadro	$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Stała Boltzmann	$k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Uniwersalna stała gazowa	$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Prędkość światła	$c = 2,9979 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
Stała Plancka	$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Stała Faradaya	$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Masa elektronu	$m_e = 9,1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Standardowe ciśnienie	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosferyczne ciśnienie	$p_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$
Zero skali Celsjusza	$273,15 \text{ K}$
1 pikometr (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometr (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1,6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Ładunek elektronu	$1,6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Równanie stanu gazu doskonałego	$PV = nRT$
Entalpia	$H = U + PV$
Energia swobodna Gibbsa	$G = H - TS$ $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$ $\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nF \cdot E^0_{\text{ogniwa}}$
Zmiana entropii	$\Delta S = q_{\text{rev}}/T$ gdzie q_{rev} jest ciepłem procesu odwracalnego
Zmiana entropii	$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$ (dla izotermicznego rozprężania gazu doskonałego)
Równanie Nernsta	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}$
Energia fotonu	$E = hc/\lambda$
Całkowe równanie kinetyczne	
Reakcja zerowego rzędu	$[A] = [A]_0 - kt$
Reakcja pierwszego rzędu	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Reakcja drugiego rzędu	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Równanie Arrheniusa	$k = A e^{-E_a/RT}$
Równanie liniowej krzywej kalibracyjnej	$y = mx + n$
Równanie Lamberta-Beera	$A = \epsilon lc$

Przesunięcia chemiczne



Typowe stałe sprzężenia



Przesunięcia chemiczne

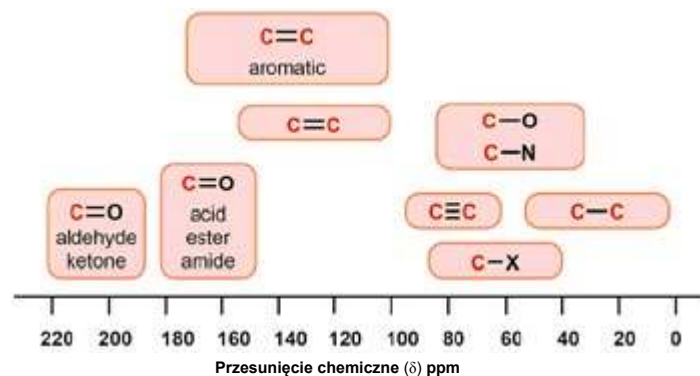


Tabela. Częstotliwości absorpcji IR

Grupy Funkcyjne	Rodzaj drgań	Zakres częstotliwości absorpcji (cm ⁻¹)	Intensywność
Alkohol			
O-H	(rozciągające, z wiązaniami H)	3600-3200	silne, szerokie
	(rozciągające, swobodne)	3700-3500	silne, ostre
C-O	(rozciągające)	1150-1050	silne
Alkan			
C-H	rozciągające	3000-2850	silne
	zginające	1480-1350	zmiennie
Alken			
=C-H	rozciągające	3100-3010	średnie
	zginające	1000-675	silne
C=C	rozciągające	1680-1620	zmiennie
Halogenek Alkylowy			
C-F	rozciągające	1400-1000	silne
C-Cl	rozciągające	800-600	silne
C-Br	rozciągające	600-500	silne
C-I	rozciągające	500	silne
Alkin			
C-H	rozciągające	3300	silne, ostre
C≡C	rozciągające	2260-2100	zmiennie, nieobecne w symetrycznych alkinach
Amina			
N-H	rozciągające	3500-3300	średnie (aminy pierwszorzędowe mają dwa pasma; drugorzędowe jedno pasmo, często bardzo słabe)
C-N	rozciągające	1360-1080	średnio-słabe
N-H	zginające	1600	średnie
Aromaty			
C-H	rozciągające	3100-3000	średnie
C=C	rozciągające	1600-1400	średnio-słabe, wiele pasm

karbonyl			
C=O	rozciągające	1820-1670	silne
Kwas			
C=O	rozciągające	1725-1700	silne
O-H	rozciągające	3300-2500	silne, bardzo szerokie
C-O	rozciągające	1320-1210	silne
Aldehyd			
C=O	rozciągające	1740-1720	silne
C-H	rozciągające	2850-2820 & 2750-2720	średnie, dwa pasma
Amid			
C=O	rozciągające	1690-1640	silne
N-H	rozciągające	3500-3100	niepodstawione mają dwa pasma
	zginające	1640-1550	
Bezwodnik			
C=O	rozciągające	1830-1800 & 1775-1740	dwa pasma
Ester			
C=O	rozciągające	1750-1735	silne
C-O	rozciągające	1300-1000	dwa pasma lub więcej
Keton			
acykliczny	rozciągające	1725-1705	silne
	rozciągające	3-członowe - 1850	silne
cykliczny	rozciągające	4-członowe - 1780	silne
	rozciągające	5-członowe - 1745	silne
	rozciągające	6-członowe - 1715	silne
	rozciągające	7-członowe - 1705	silne
α, β-nienasycony	rozciągające	1685-1665	silne
konjugacja przesuną absorpcję w stronę niższych liczb falowych			
keton arylowy	rozciągające	1700-1680	silne
Eter			
C-O	rozciągające	1300-1000 (1150-1070)	silne
Nitryl			
C≡N	rozciągające	2260-2210	średnie
Nitro			
N-O	rozciągające	1560-1515 & 1385-1345	silne, dwa pasma

ZADANIE 1. Dwie piękności z Turcji: kot van i angora turecka



Najpiękniejszy z kotów, kot van, to czysta rasa żyjąca tylko w basenie jeziora Van. Inną endemiczną rasą kotów jest kot ankara, czyli angora turecka. Ich najważniejszą cechą są dwa różne kolory oczu.

kot van

angora turecka

Nepeta cataria (kociętnika)



Podobnie jak ludzie, koty mogą czasami być zestresowane i złe. I tak jak w przypadku ludzi, którzy polepszają sobie nastrój przez zażywanie melatoniny, można zmniejszyć stres kotów dzięki naturalnemu produktowi. Nepetalakton to organiczny związek wyizolowany z rośliny – kocimiętki (*Nepeta cataria*), który działa na kota jak wabik. Nepetalakton jest wywodzącym się z izoprenu, dziesięciowęglowym bicyklicznym związkiem monoterpenoidowym z dwoma skondensowanymi pierścieniami: cyklopentanowym i laktonowym.

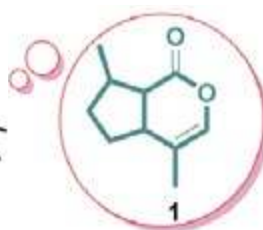
Kot jedzący kocimiętkę w ogrodzie



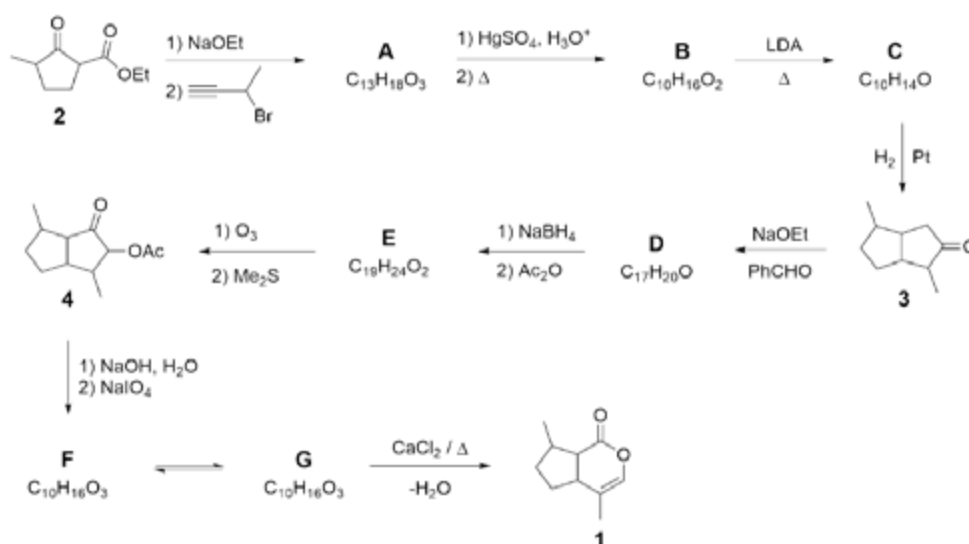
Kocie marzenie



Nepetalakton



Synteza totalna nepetalaktonu:

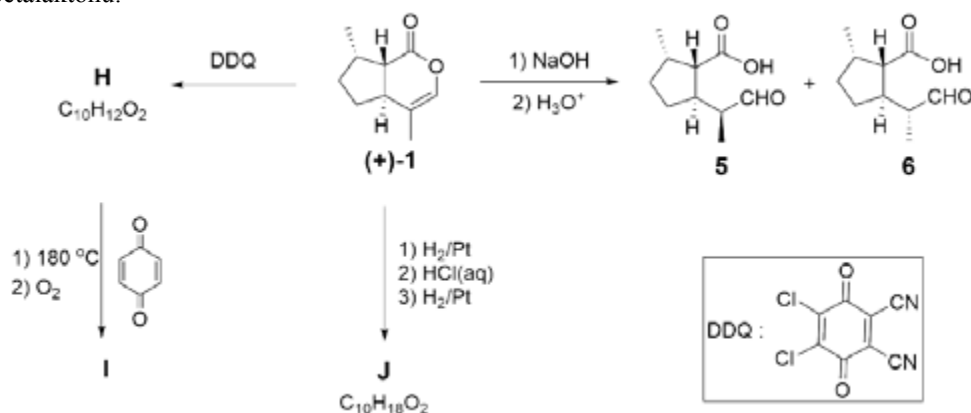


1.1. Powyższy schemat przedstawia totalną syntezę nepetalaktonu. **Narysuj** struktury związków **A-G**, bez zaznaczania stereochemii.

Wskazówki:

- Związek **A** ma w widmie IR silne i ostre pasmo przy 3300 cm^{-1} .
- **A**, **B** i **F** są związkami monocyklicznymi, podczas gdy **C**, **D**, **E** i **G** są związkami bicyklicznymi.
- **F** w widmie $^1\text{H-NMR}$ ma jeden dublet przy ok. 9,8 ppm.

Reakcje nepetalaktonu:



Powyższy schemat zawiera kilka reakcji jednego z enancjomerycznie czystych izomerów nepetalaktonu. Trzy z produktów reakcji, **5**, **6** i **J**, są stosowane w przemyśle jako środki odstraszające owady.

1.2. W odniesieniu do zależności pomiędzy 5 a 6, które z poniższych stwierdzeń jest/ są prawdziwe? **Zaznacz** kratkę obok poprawnej (poprawnych) odpowiedzi na swoich arkuszach odpowiedzi.

- | | |
|---|--|
| ☐ Enancjomery | ☐ Te same związki |
| ☐ Diastereoizomery | ☐ Stereoizomery |

Wskazówki:

- Podczas tworzenia się **I** zachodzą sekwencyjne reakcje pericykliczne i reakcja utleniania (z powodu obecności O_2), podczas której powstaje dobrze znany gaz.

- J** w widmie IR ma silne i bardzo szerokie pasmo pomiędzy 3300 and 2500 cm^{-1}

1.3. Narysuj struktury **H**, **I** i **J** zaznaczając stereochemię.

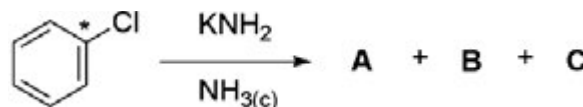
Wskazówki:

Podczas tworzenia się **I** zachodzą sekwencyjne reakcje pericykliczne i reakcja utleniania (z powodu obecności O_2), podczas której powstaje dobrze znany gaz.

- J** w widmie IR wykazuje silne i bardzo szerokie pasmo pomiędzy 3300 and 2500 cm^{-1} .

ZADANIE 2. Opowieść o reaktywnym związku pośrednim

Aryny to specjalna klasa reaktywnych związków pośrednich. Pierwszy eksperymentalny dowód budowy arynu (benzynu) został zademonstrowany w 1953 roku poprzez eleganckie eksperymenty znakowania izotopowego, przeprowadzone przez Johna D. Roberta i współpracowników. W jednym z takich eksperymentów chlorobenzen, którego atom węgla w pozycji 1 został wyznakowany radioaktywnym ^{14}C , poddano reakcji z KNH_2 w ciekłym NH_3 , uzyskując prawie równe ilości izotopowych związków organicznych **A** i **B** wraz z nieorganiczną solą **C**. Ta reakcja przebiega poprzez tworzenie arynowego związku pośredniego **D**.

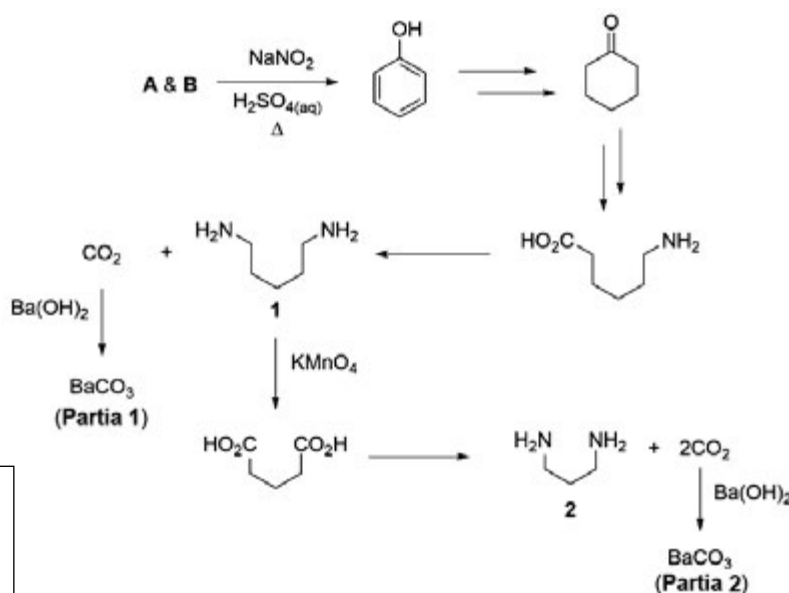


2.1. Narysuj struktury związków **A**, **B** i **D** i podaj wzór **C**. Wskaż pozycję(e) wyznakowanego atomu(ów) węgla ^{14}C – rysując w odpowiednich miejscach gwiazdkę (*).

Analizę produktu(ów) znakowanego(ych) ^{14}C przeprowadzono na drodze eksperymentów degradacji (atomy węgla znakowane ^{14}C nie są na strukturach pokazane). Zbadano radioaktywności związków pośrednich i produktów końcowych.

2.2. **Zaznacz** odpowiednie pola przy związkach pośrednich i produktach, które według Ciebie będą wykazywać radioaktywność.

Rozważając jedynie A :	Rozważając jedynie B :
☐ Związek 1	☐ Związek 1
☐ $BaCO_3$ (Partia 1)	☐ $BaCO_3$ (Partia 1)
☐ Związek 2	☐ Związek 2
☐ $BaCO_3$ (Partia 2)	☐ $BaCO_3$ (Partia 2)



W celu ułatwienia tworzenia aryn, Kobayashi i współpracownicy opracowali protokół wytwarzania arynów indukowanych fluorkami. Stosując tę metodę, pochodną benzenu **3** poddaje się reakcji z furanem (**4**) w obecności CsF , w wyniku czego powstają **E**, **F** i **G**.



- Analiza spalenkowa **E** wykazała następującą zawartość atomów: 75,8% węgla, 5,8% wodoru i 18,4% tlenu.
- E** nie ma protonu, który ulega wymianie z D_2O w spektroskopii 1H -NMR.
- F** jest związkiem jonowym.

2.3. Określ struktury **E**, **F** i **G**, bez zaznaczania stereochemii.

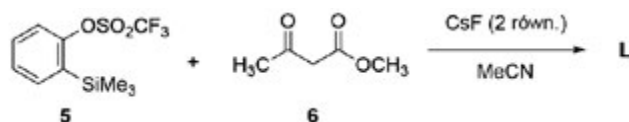
W przypadku braku nukleofila lub czynnika wyłapującego, aryny mogą w odpowiednich warunkach ulegać reakcjom cyklodimeryzacji typu [2+2] lub cyklotrimeryzacji typu [2+2+2]. Pochodna arynowa powstająca po potraktowaniu **3** jedynym równoważnikiem CsF w MeCN może zasadniczo tworzyć cztery różne produkty dimeryzacji i trimeryzacji (**H–K**).

- **H** ma dwie płaszczyzny symetrii.
- **I** – należy się spodziewać 21 sygnałów w jego widmie ^{13}C -NMR.
- oba związki **I** i **J** wykazują w swoich widmach masowych wartość $m/z = 318,1$

2.4. Określ struktury **H–K**.

Kiedy **5** poddaje się reakcji z β -ketoestrem **6** w obecności 2 równoważników CsF w 80°C , jako główny produkt otrzymuje się **L**. Dane ^1H -NMR and ^{13}C -NMR dla **L**, zmierzone w CDCl_3 , są następujące:

- ^1H -NMR: δ 7,79 (dd, $J = 7,6, 1,5$ Hz, 1H), 7,47–7,33 (m, 2H), 7,25–7,20 (m, 1H), 3,91 (s, 2H), 3,66 (s, 3H), 2,56 (s, 3H) ppm.
- ^{13}C -NMR: δ 201,3, 172,0, 137,1, 134,4, 132,8, 132,1, 130,1, 127,5, 51,9, 40,2, 28,8 ppm.



2.5. Określ strukturę **L**.

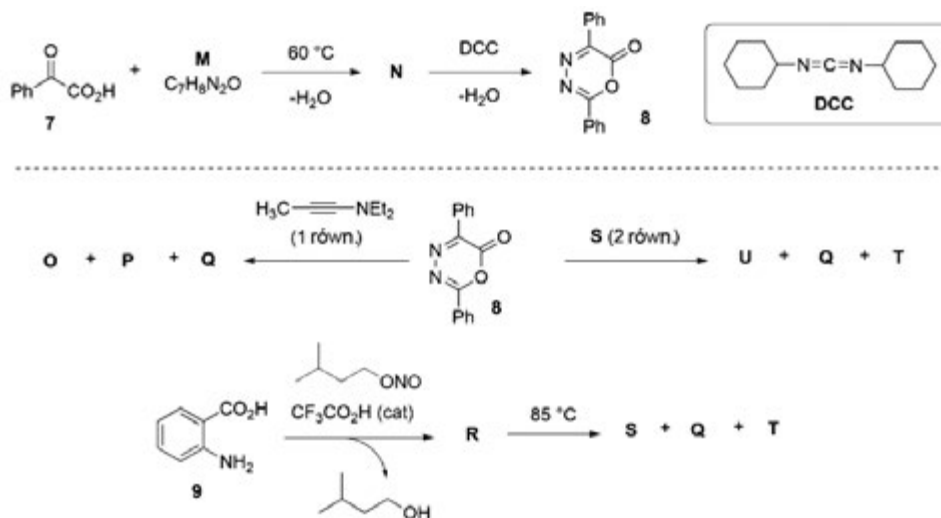
2.6. W reakcji przedstawionej w poleceniu 2.5, które ze stwierdzeń opisuje(ją) funkcję CsF?

- ☐ F^- hydrolizuje grupę trifluorometanosulfonianową (O_3SCF_3) związku **5**.
- ☐ F^- atakuje grupę $-\text{SiMe}_3$ związku **5**.
- ☐ F^- działa jako zasada deprotonująca **6**.
- ☐ F^- działa jako nukleofil i atakuje grupę estrową **6**.

- Wartości pK_a HF i β -ketoestru **6** w dimetylosulfotlenku (DMSO) wynoszą, odpowiednio, około 15 i 14.

Wykazano, że pochodna diazapyronu **8** jest użytecznym reagentem do konstruowania różnych cyklicznych struktur. Jego wytwarzanie z kwasu fenyloglioksalowego (**7**) i jego zastosowanie w dwóch różnych reakcjach opisano poniżej.

- **Q** i **T** to gazy w warunkach otoczenia.
- **O** i **P** są izomerami konstytucyjnymi.
- **Q** nie ma żadnego sygnału w swoim widmie IR.
- Ogrzewanie 1 mola **R** w 85°C powoduje powstanie 1 mola reaktywnego związku pośredniego **S**.
- Reakcja **8** z dwoma równoważnikami **S** daje **U**, **Q** i **T**.

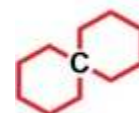


2.7. Określ struktury **M–U**.

ZADANIE 3. ($\pm$)-Koerulescyna

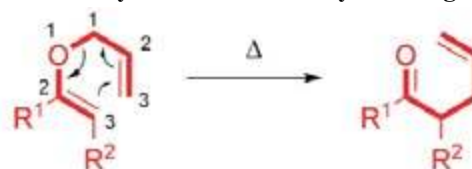
Związek spiro jest zazwyczaj związkiem organicznym zawierającym pierścienie połączone ze sobą jednym wspólnym atomem (spiroatome), takim jak atom węgla, na rysunku poniżej wyraźnie pogrubiony. Układ pierścieniowy spiro [piperolidyno-3,3'-oksindolu] jest strukturą ramową wbudowaną w kilka cytostatycznych alkaloidów

i związków nienaturalnych. Koerulescyna i horsfilina są najprostszymi prototypowymi przedstawicielami tej podrodziny, które wykazują zróżnicowaną aktywność biologiczną i mogą być syntetyzowane zgodnie z przedstawioną poniżej drogą.



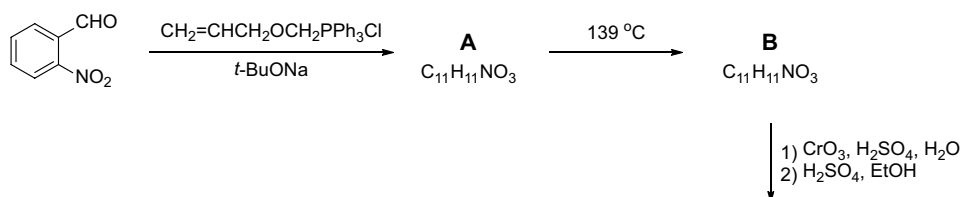
Przegrupowanie Claisena, które jest przegrupowaniem [3,3]-sigmatropowym, stanowi bardzo skuteczną reakcję tworzenia wiązań węgiel-węgiel, w której eter allilowo-winyłowy przekształca się termicznie w nienasycony związek karbonylowy, jak pokazano na schemacie poniżej. Gdy związek **A** jest podgrzewany, ulega on przegrupowaniu Claisena, tworząc związek karbonylowy **B**.

W tym zadaniu odpowiedzi można udzielać bez podawania żadnych stereochemicznych szczegółów.



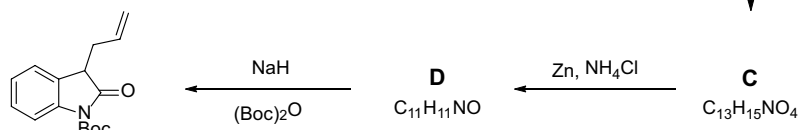
3.1. Narysuj struktury **A** i **B**.

- A** jest niemożliwą do rozdzielenia mieszaniną izomerów *cis/trans*.
- B** wykazuje pasmo absorpcji IR przy 1726 cm^{-1} .



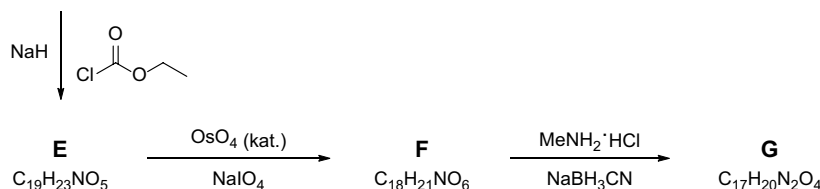
3.2. Narysuj struktury **C**, **D**, **E** i **F**.

- D–F** mają strukturę bicykliczną.



3.3. Wybierz prawidłową kolejność reakcji przekształcenia **F** w **G**.

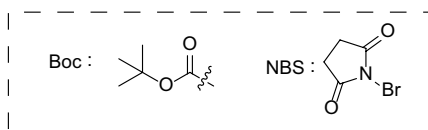
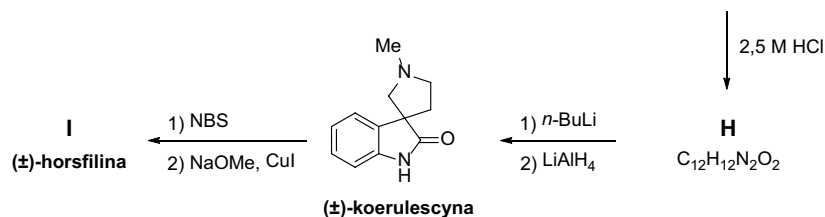
- ☐ Tworzenie iminy, następnie redukcja i następnie amidacja
- ☐ Amidacja, następnie tworzenie iminy i potem redukcja
- ☐ Redukcja, następnie amidacja, potem tworzenie iminy



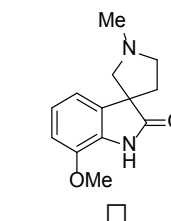
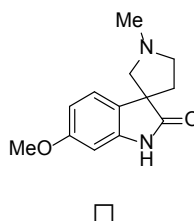
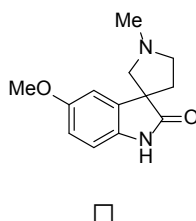
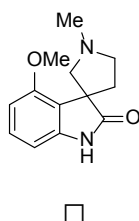
3.4. Narysuj struktury **G** i **H** (oba związki spiro).

3.5. Narysuj strukturę związku pośredniego wytworzonego przez działanie *n*-BuLi na etapie **H** → koerulescyna (**I**).

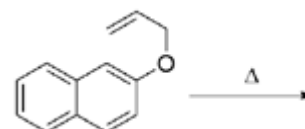
Koerulescyna (I), po potraktowaniu N-bromosukcynimidem (NBS) tworzy bromopochodną, która po ogrzaniu z metanolanem sodu w obecności jodku miedzi(I) daje **horsfilinę (I)** z 60% wydajnością.



3.6. Wybierz prawidłową strukturę dla związku **I** zgodną z następującymi wybranymi danymi $^1\text{H-NMR}$ data: δ 7,05 (d, $J = 1,4\text{ Hz}$, 1H), 6,78 (d, $J = 8,0\text{ Hz}$, 1H), 6,72 (dd, $J = 8,0, 1,4\text{ Hz}$, 1H) ppm.

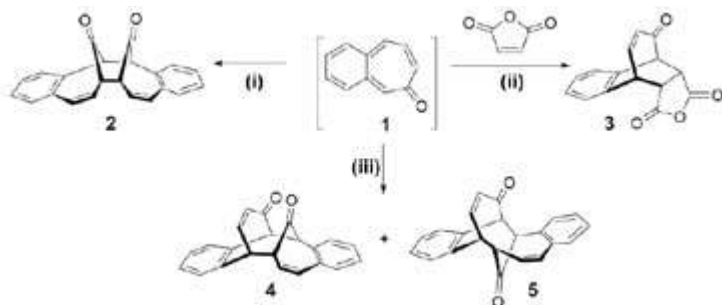


3.7. Po ogrzaniu eteru allilowego 2-naftolu zapoczątkowuje się przegrupowanie sigmatropowe. Napisz strukturę głównego produktu izolowanego w tej reakcji.



ZADANIE 4. Symetria ma znaczenie

W chemii organicznej istnieje wiele reakcji, które przechodzą przez cykliczne stany przejściowe i są one klasyfikowane jako reakcje pericykliczne. Reguły Woodwarda – Hoffmanna, opracowane przez Roberta B. Woodwarda i Roalda Hoffmanna, służą do racjonalizacji aspektów stereochemicznych i energii aktywacji reakcji pericyklicznych.



Reguły Woodwarda-Hoffmanna				
Liczba elektronów	Reakcje elektrocykliczne		Cykloaddycje	
	Termiczne (Δ)	fotocemiczne ($h\nu$)	Termiczne (Δ)	Fotocemiczne ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Konrotacyjne (con)	Dysrotacyjne	Nieuprzywilejowane	Upriwilejowane
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotacyjne (dis)	Konrotacyjne	Upriwilejowane	Nieuprzywilejowane

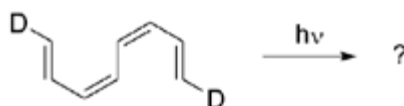
4.1. Wypełnij tabelę dla reakcji (i)–(iii) lub produktów 2–5:

Reakcja	Produkt	[? + ?] cykloaddycja	Δ lub $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

Istnieją trzy możliwe izomery benzotroponu. Chociaż wyizolowano dwa z izomerów benzotroponu, 3,4- benzotropon (**1**) nie został wyizolowany. Jego niestabilność przypisuje się *o*-chinonowej strukturze **1**, ponieważ w pierścieniu benzenowym nie ma sekstetu elektronów.

4.2. Narysuj struktury stabilnych izomerów benzotroponu A (z 6 sygnałami w jego widmie ^{13}C -NMR) i B (z 11 sygnałami w jego widmie ^{13}C -NMR).

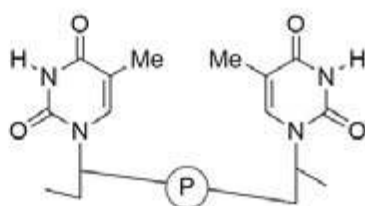
4.3. Gdy następujący tetraen jest poddawany reakcji w warunkach fotochemicznych, może (mogą) powstać produkt(y) dozwolone przez symetrię o trzech różnych rozmiarach pierścienia, zgodnie z regułami Woodwarda-Hoffmanna. **Zaznacz** poprawną odpowiedź w każdym rzędzie.



☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	



Prof. Dr. Aziz Sancar

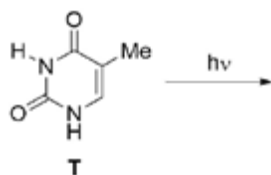


Reakcja [2+2] cykloaddycji

Nagroda Nobla w dziedzinie chemii w 2015 r. została przyznana wspólnie tureckiemu naukowcowi Azizowi Sancarowi, szwedzkiemu naukowcowi Tomasowi Lindahlowi i amerykańskiemu naukowcowi Paulowi Modrichowi za „mechanistyczne badania naprawy DNA”. Zasady pirymidynowe znajdujące się w DNA mogą podlegać fotochemicznej **reakcji cykloaddycji [2+2]** (patrz powyższy rysunek) pod wpływem promieniowania UV, które dociera do skóry człowieka, powodując uszkodze-

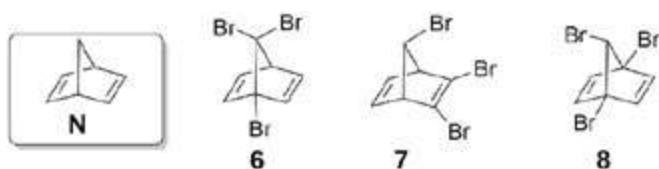
nie DNA, co może ostatecznie doprowadzić do raka skóry. Badania profesora Aziza Sancar są skoncentrowane na mechanizmie naprawy DNA w tego typu uszkodzeniach.

Tymina (**T**) jest jedną z nukleozasad, która może podlegać takiej reakcji fotochemicznej pod wpływem promieniowania UV. Załóżmy, że mamy roztwór wolnej tyminy poddany działaniu promieniowania UV.

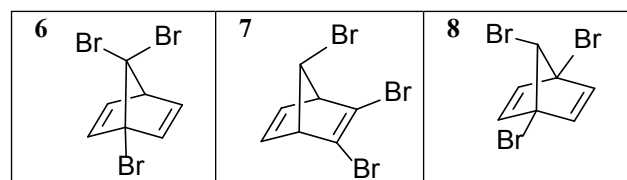


4.4. Biorąc pod uwagę stereochemię, **narysuj** struktury **wszystkich możliwych produktów** tej reakcji zachodzącej między dwoma cząsteczkami wolnej tyminy (**T**). **Zakreśl** związek(i), który(e) jest/są chiralne. Wystarczy narysować tylko jeden enancjomer z pary enancjomerów. Należy pamiętać, że w tej reakcji uczestniczą tylko wiązania C = C.

W literaturze opisanych jest wiele chlorowcopochodnych norbornadienu (**N**). Tribromo-norbornadien ($C_7H_5Br_3$) ma sześć achiralnych (mezo) izomerów. Trzy z tych izomerów (**6**, **7**, i **8**) podano poniżej.

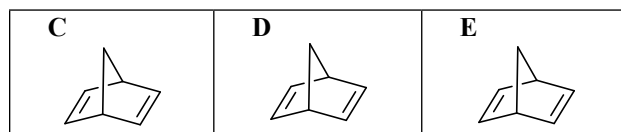


4.5. Ile sygnałów spodziewasz się w widmach ^{13}C -NMR dla izomerów **6**, **7** i **8**? **Wypełnij** odpowiednie pola.

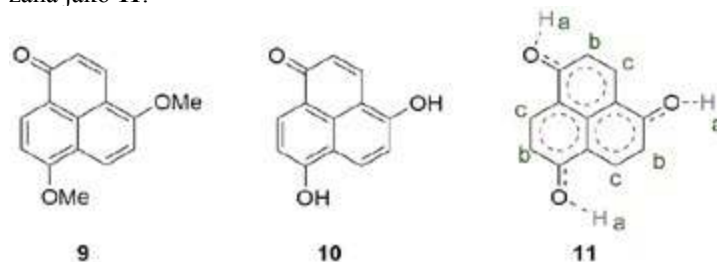


4.6. **Narysuj** struktury pozostałych achiralnych (mezo) izomerów (**C**, **D**, i **E**) tribromonorbornadienu $C_7H_5Br_3$,

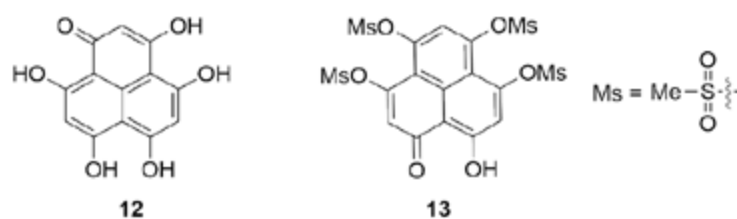
dotychczasowych do izomerów **6–8** pokazanych w ponumerowanych polach na powyższym rysunku.



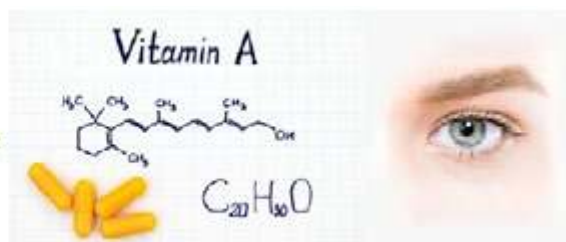
Widmo NMR eteru **9** jest złożone. Dwie grupy MeO– są różne, podobnie jak wszystkie atomy wodoru w pierścieniach. Jednak difenol **10** ma bardzo proste widmo NMR i istnieją tylko trzy typy protonów (oznaczone jako a, b i c). Rozsądna uśredniona struktura odpowiedzialna za wszystkie struktury rezonansowe i jej symetrię jest pokazana jako **11**.



4.7. Ilu sygnałów spodziewasz się w widmach ^{13}C -i 1H -NMR związków **12** i **13**?



ZADANIE 5. Konya, marchew, beta-karoten, witamina A, układ odpornościowy i wzrok



Mevlana (Rumi) był wielkim mistykiem, a Sufi poetą, którzy żyli w Konyi w XIII wieku. Pośredni związek Konyi z chemią polega na tym, że miasto to zapewnia 65% krajowej produkcji marchwi, z której otrzymuje się jedną z najważniejszych witamin - witaminę A.

Marchew jest ważnym źródłem beta-karotenu, który nadaje warzywom pomarańczową barwę. Cząsteczka ta jest czerwono-pomarańczowym barwnikiem, występującym

jako naturalny składnik w roślinach i owocach i stanowiącym karotenoidową prowitaminę A. Ulega ona przemianie do witaminy A, która jest niezbędna dla normalnego wzrostu, rozwoju i funkcji widzenia.

β -Karoten zawiera rozwinięty łańcuch polienowy, zawierający 22 atomy węgla. Jest to sprzężony układ π -elektronowy o naprzemiennych wiązaniach pojedynczych i podwójnych. Ustalona doświadczalnie długość



Rysunek 1. Kulkowo-patyczkowy model struktury β -karotenu. Szare i białe kulki oznaczają, odpowiednio, atomy węgla i wodoru. Numerowane atomy węgla należą do liniowego sprzężonego π -segmentu cząsteczki.

fali odpowiadająca maksimum absorpcji $\lambda_{\max}$ wynosi 455 nm. Zakładamy, że wszystkie wiązania między C_1 i C_{22} są wiązaniami sprzężonymi. W cząsteczce znajdują się 22 elektrony π (Rysunek 1).

W dużym uproszczeniu zakłada się, że elektrony na orbitalach $C-2p_z$, prostopadłych do płaszczyzny cząsteczki, poruszają się wzdłuż całej tej cząsteczki, nie oddziałując ze sobą. Są jak niezależne cząstki ograniczone do obszaru cząsteczki, poruszające się w jednym wymiarze – wzdłuż osi x . W ramach takiej charakterystyki elektronów π można je opisać najprostszym modelem, zwanym modelem **cząstki w jednowymiarowym pudle potencjału**.

Funkcja falowa i energie poziomów skwantowanych dla elektronu poruszającego się w jednowymiarowym pudle o nieskończonych ścianach potencjału opisane są następującymi relacjami:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (1)$$

gdzie n jest liczbą kwantową, $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$, a L oznacza długość pudła.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (2)$$

W przestrzeni dwuwymiarowej, w ramach przybliżenia o niezależnych cząstkach, funkcja falowa jest iloczynem jednowymiarowych funkcji falowych, a energia jest sumą energii jednowymiarowych. Poziomy energetyczne dwuwymiarowego prostokątnego pudła potencjału opisane są wzorem:

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (3)$$

gdzie n_x, n_y są liczbami kwantowymi, dodatnimi liczbami całkowitymi, a L_x, L_y są rozmiarami pudła w modelu 2D. Są to liczby dodatnie.

5.1. Które dwa z podanych niżej zdań są prawidłowe? **Zaznacz** tylko jedną odpowiedź, która zawiera poprawne zdania.

- | | | |
|---------------------------------------|---|--|
| ☐ a) i oraz ii | ☐ b) i oraz iii | ☐ c) i oraz iv |
| ☐ d) i oraz v | ☐ e) ii oraz iii | ☐ f) ii oraz iv |
| ☐ g) ii oraz v | ☐ h) iii oraz iv | ☐ j) iii oraz v |
| ☐ k) iv oraz v | | |

Cząsteczka β -karotenu ma kolor pomarańczowy, ponieważ:

- i) absorbuje w zakresie widzialnym widma elektromagnetycznego
- ii) przejście HOMO $\rightarrow$ LUMO następuje w wyniku absorpcji fotonu w zakresie IR
- iii) odległość między 22. i 23. poziomem energetycznym jest równa energii fotonu IR o długości fali pomarańczowego promieniowania
- iv) absorbuje zielone/niebieskie światło, a przepuszcza czerwoną /żółtą barwę
- v) absorbuje w zakresie UV-Vis, ponieważ cząsteczka nie ma wypadkowego momentu dipolowego

Aczkolwiek jest to bardzo nierealistyczne, założmy, że sprzężony segment cząsteczki jest liniowy i opiszemy go modelem cząstki w jednowymiarowym pudle potencjału, zgodnie z rys. 2. W tym przypadku długość pudła można przybliżyć wyrażeniem: $L = 1,40 \times n_c$ (w angströmach, Å), gdzie n_c jest liczbą atomów węgla w sprzężonym segmencie.

Wykorzystaj tę informację do udzielenia odpowiedzi na pytania 5.2-5.6.

5.2. Oblicz energie (w J) dwóch najniższych poziomów energetycznych.

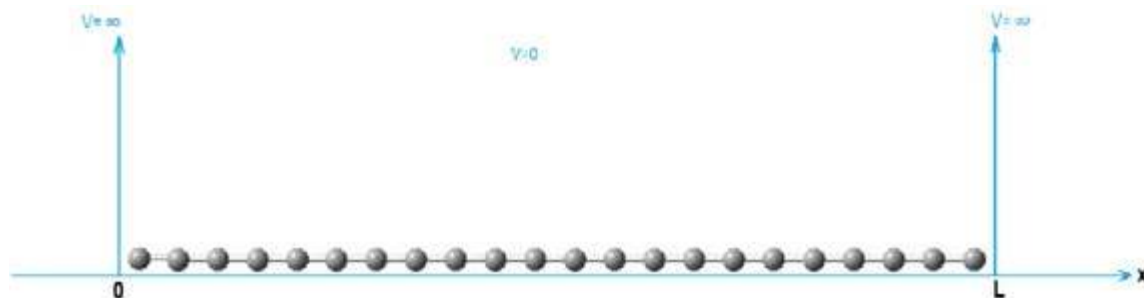
5.3. Narysuj przebiegi funkcji falowych dla dwóch najniższych poziomów energetycznych, pamiętając o prawidłowych oznaczeniach osi x .

5.4. Narysuj diagram poziomów energetycznych do wartości $n=4$, pokazując prawidłowe względne odległości między nimi.

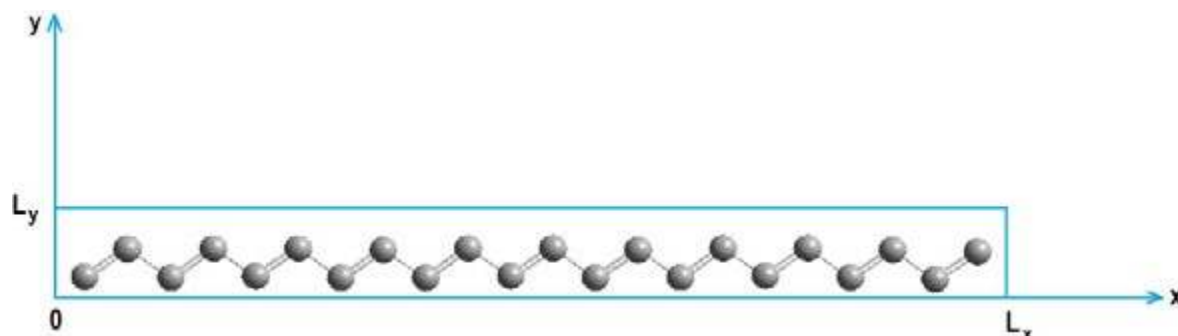
5.5. Ile wynosi całkowita energia elektronów π (w J) w cząsteczce?

5.6. Oblicz długość fali (w nm), dla której następuje przejście między najwyższym obsadzonym i najniższym nieobsadzonym poziomem energetycznym.

Na podstawie modelu cząstki w dwuwymiarowym pudle odpowiedz na pytania 5.7-5.8.



Rysunek 2. Schematyczne przedstawienie liniowego sprzężonego segmentu złożonego z atomów węgla cząsteczki β -karotenu w jednowymiarowym pudle o długości L .



Rysunek 3. Schematyczne przedstawienie sprzężonych atomów węgla β -karotenu w dwuwymiarowym pudle.

Założ, że sprzężony segment złożony jest z atomów węgla, które wszystkie znajdują się względem siebie w położeniach *trans*. Ruch elektronów π analizowany jest w dwuwymiarowym prostokątnym pudle o rozmiarach $L_x = 26,0 \text{ \AA}$ i $L_y = 3,0 \text{ \AA}$ (rysunek 3).

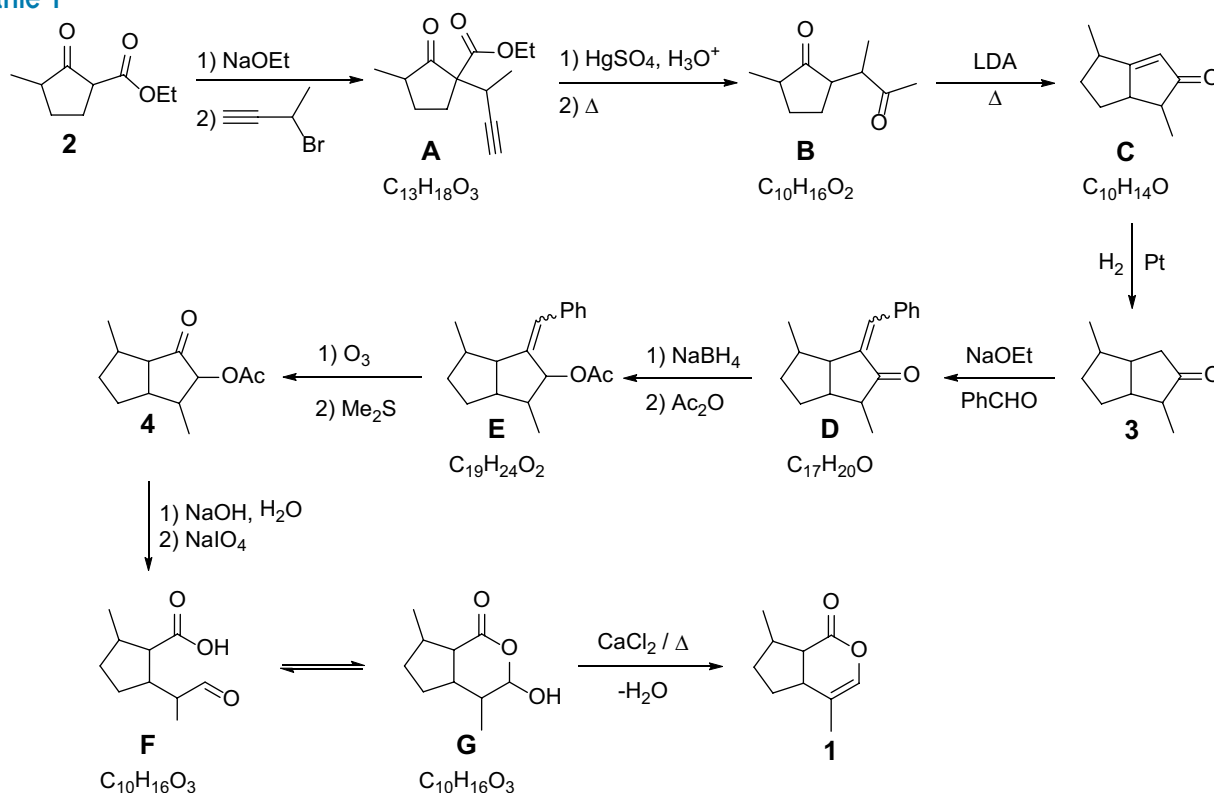
5.7. Oblicz energie (w J) najwyższego obsadzonego i najniższego nieobsadzonego poziomu energetycznego

oraz długość fali (w nm), dla której następuje przejście między tymi poziomami energetycznymi.

5.8 Jaka powinna być wartość L_x (w $\text{\AA}$), aby cząsteczka absorbowała światło o eksperymentalnie określonej wartości $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ nm}$, jeżeli L_y utrzymywane jest na stałej wartości $3,0 \text{ \AA}$? (Założ, że liczby kwantowe dla HOMO i LUMO są takie same jak w pytaniu 5.7)

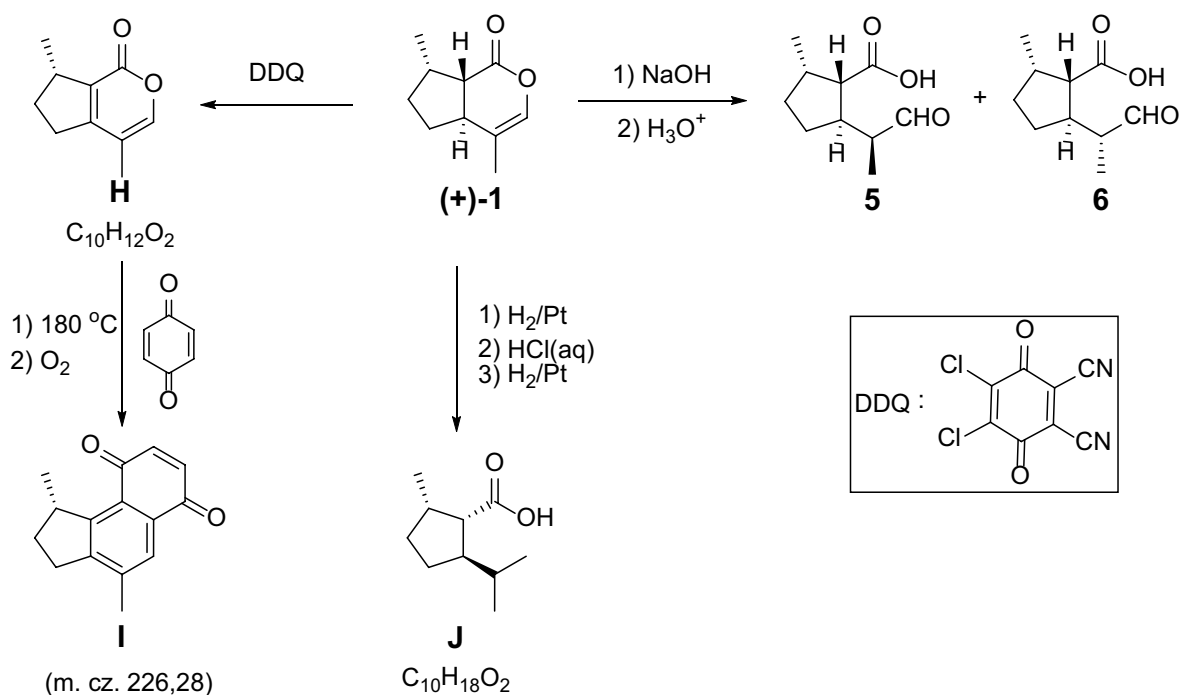
ROZWIĄZANIA ZADAŃ TEORETYCZNYCH

Zadanie 1



1.1.

A		B		C		D	
E		F		G			



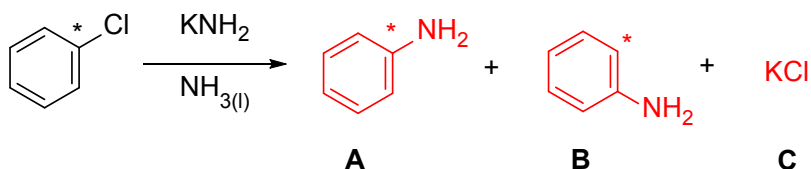
1.2.

☐	Enancjomery
☒	Diastereoizomery
☐	Te same związki
☒	Stereoizomery

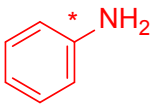
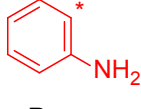
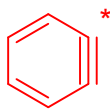
1.3.

H	I	J
Przyznawano połowę punktów za sprzężony produkt utleniania przez pierścień pięcioczłonowy		

Zadanie 2

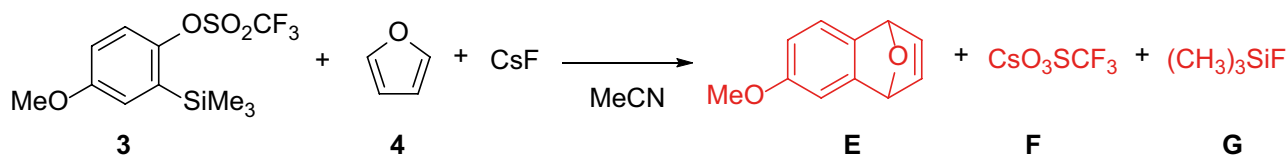


2.1.

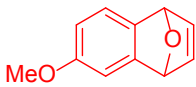
A	B	C	D
		KCl lub $K^+ : \ddot{Cl} : ^-$	

2.2.

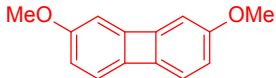
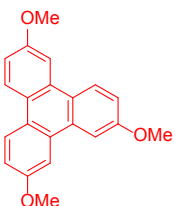
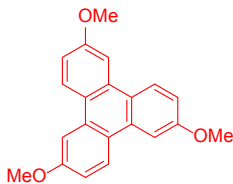
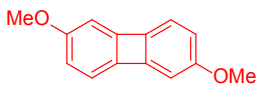
Rozważając jedynie A : ☐ Związek 1 ☒ BaCO ₃ (Partia 1) ☐ Związek 2 ☐ BaCO ₃ (Partia 2)	Rozważając jedynie B : ☒ Związek 1 ☐ BaCO ₃ (Partia 1) ☐ Związek 2 ☒ BaCO ₃ (Partia 2)
--	---



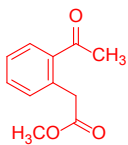
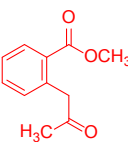
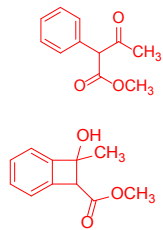
2.3.

E	F	G
	CsO ₃ SCF ₃ lub Cs ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻ lub CsOTf	(CH ₃) ₃ SiF lub Me ₃ SiF

2.4.

H	I	J	K
			

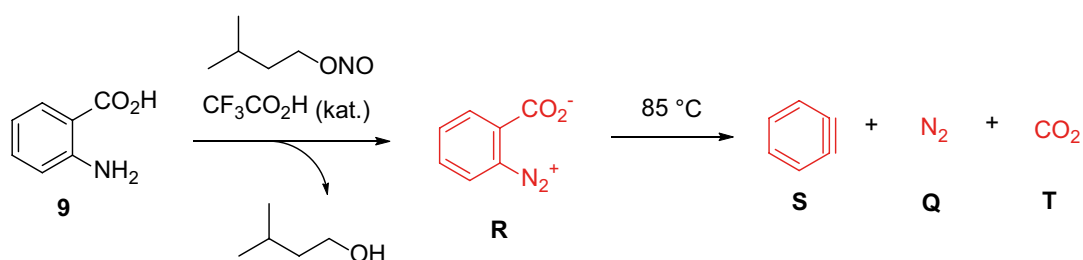
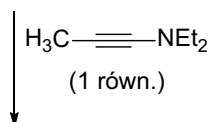
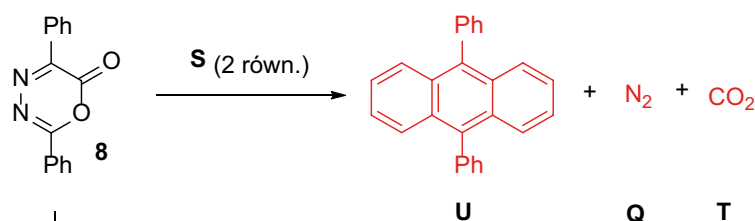
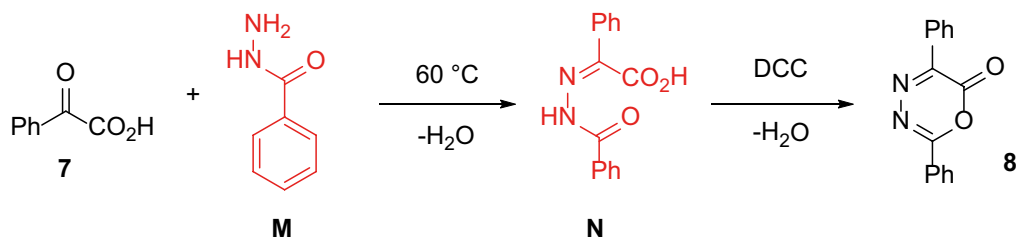
2.5.

L	 	Uznawano także za częściowo prawidłowe następujące struktury: lub 
----------	--	---

Maksymalną liczbę punktów przyznawano także za izomer:

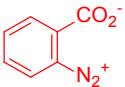
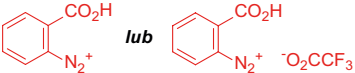
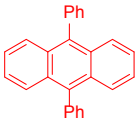
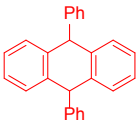
2.6.

- ☐ F⁻ hydrolizuje grupę trifluorometanosulfonianową (O₃SCF₃) związku 5.
☒ F⁻ atakuje grupę -SiMe₃ związku 5.
☒ F⁻ działa jako zasada deprotonująca 6.
☐ F⁻ działa jako nukleofil i atakuje grupę estrową 6.

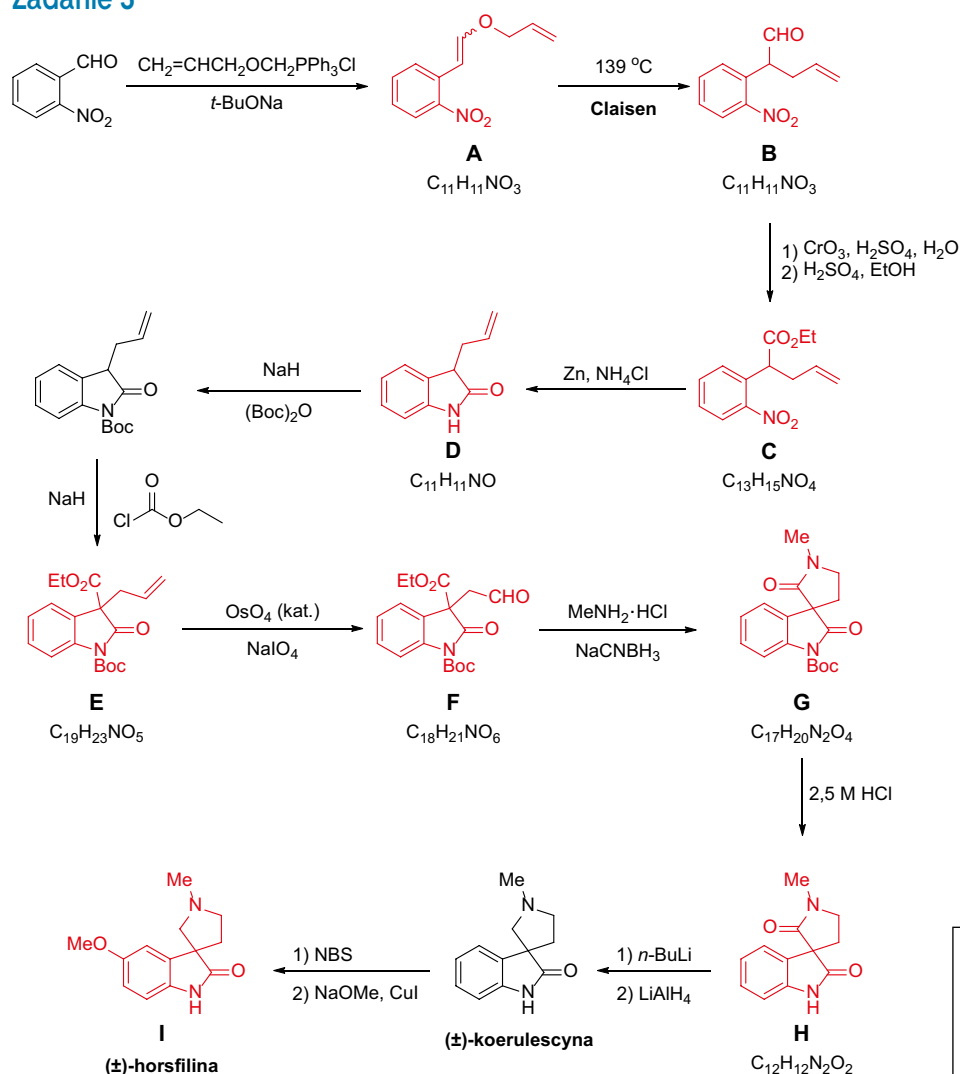


2.7

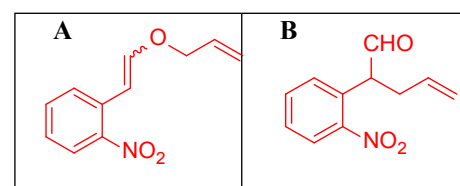
M	N	O i P	Q
Przyznawano maksymalną liczbę punktów również za tautomer:	Przyznawano maksymalną liczbę punktów również za tautomer:	i	N₂

R  <i>Uznawano także struktury:</i> 	S 	T CO₂	U  <i>Półowę punktów przyznawano za strukturę:</i> 
---	---	---------------------------------------	--

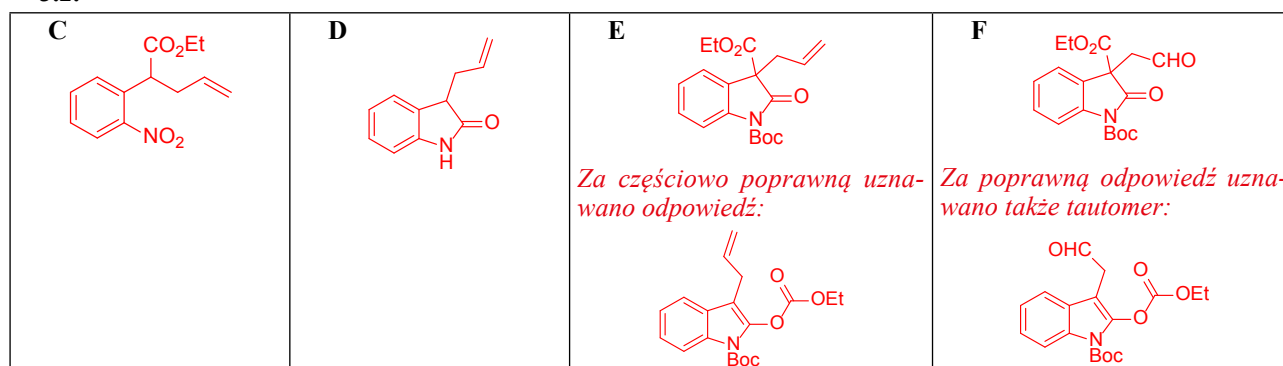
Zadanie 3



3.1.



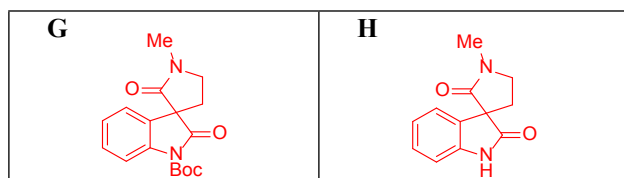
3.2.



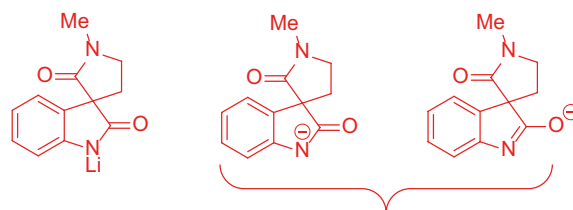
3.3.

- ☒ Tworzenie iminy, następnie redukcja i następnie amidacja
☐ Amidacja, następnie tworzenie iminy i potem redukcja
☐ Redukcja, następnie amidacja, potem tworzenie iminy

3.4.



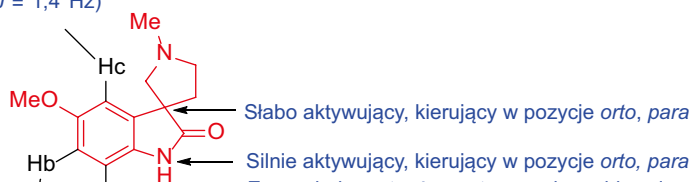
3.5.



Akceptowalne struktury
 Regioselektywną redukcję grupy karbonylowej
 można osiągnąć przez reakcję litowania wolnego NH

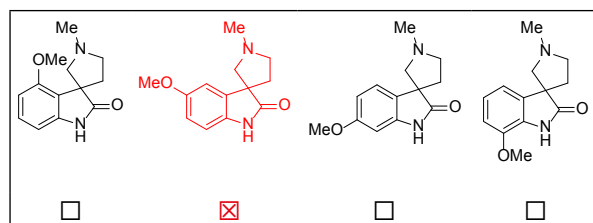
3.6.

7,05 ppm
 (d, $J = 1,4$ Hz)

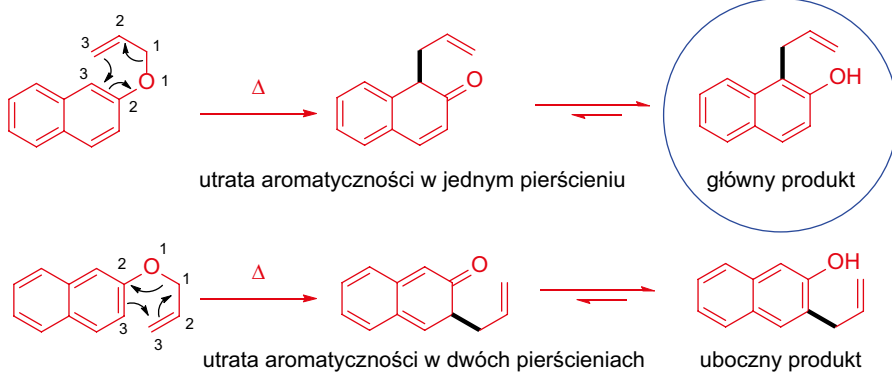


Protony Ha i Hb stanowią układ AB przy 6,78 ppm (d, $J = 8,0$ Hz) i przy 6,72 ppm (dd, $J = 8,0, 1,4$ Hz)

Dane NMR są zgodne z tą strukturą, ale niezgodne z możliwym produktem podstawienia w pozycji *orto*.

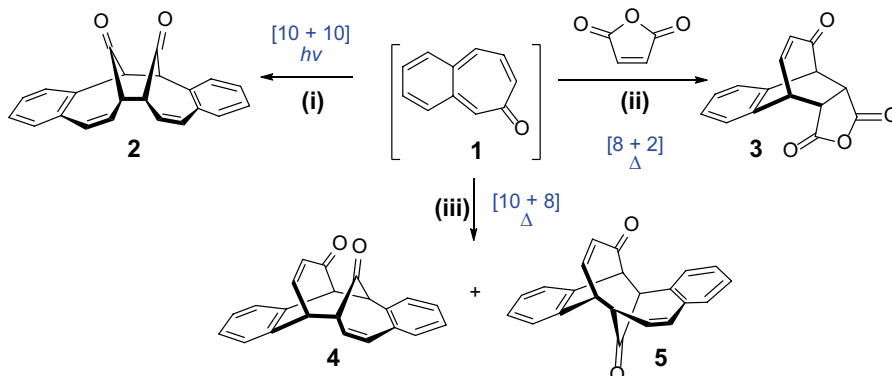


3.7.



Tautomeryczna forma enonowa, w której aromatyczność tracąca jest w jednym pierścieniu głównego produktu jest mniej uprzywilejowana niż tautomeryczna forma enolowa

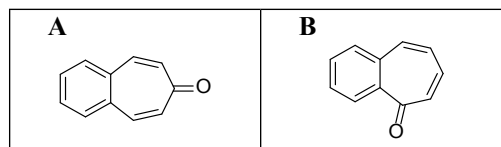
Zadanie 4



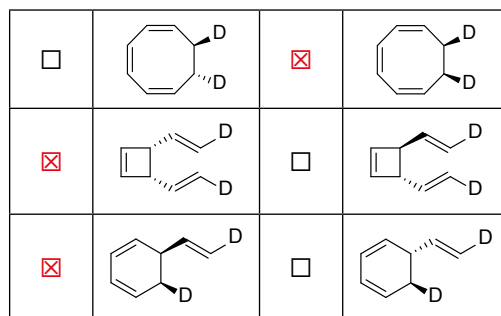
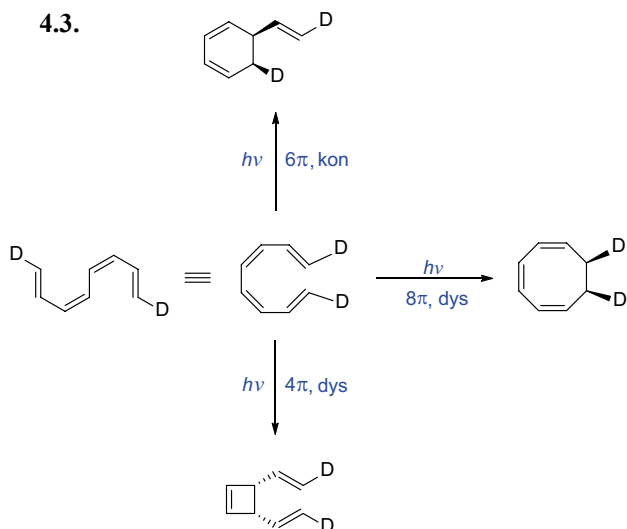
4.1.

Reakcja	Produkt	[? + ?] cykloaddycja	Δ lub $h\nu$
i	2	[10 + 10] ([6 + 6] także uznawane).	$h\nu$
ii	3	[8 + 2] ([4 + 2] także uznawane).	Δ
iii	4	[10 + 8] ([6 + 4] także uznawane).	Δ
	5	[10 + 8] ([6 + 4] także uznawane).	Δ

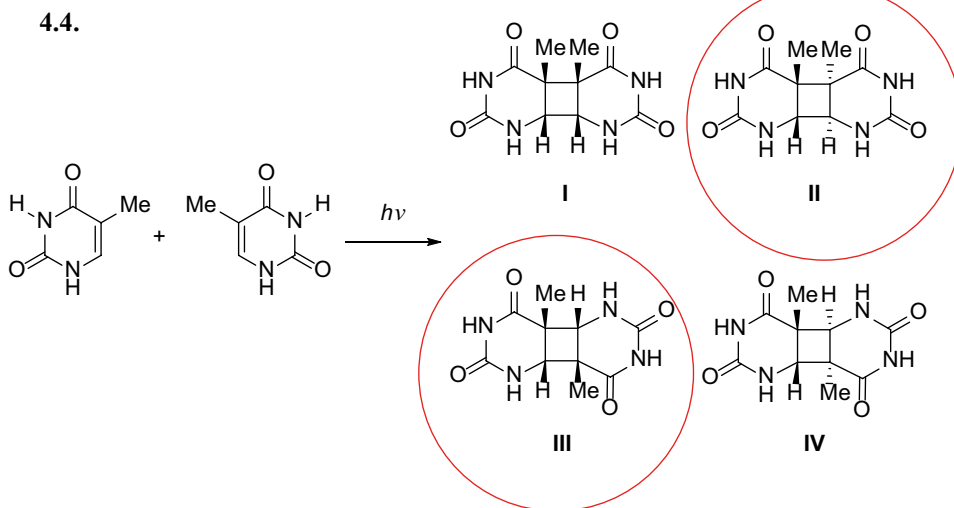
4.2.



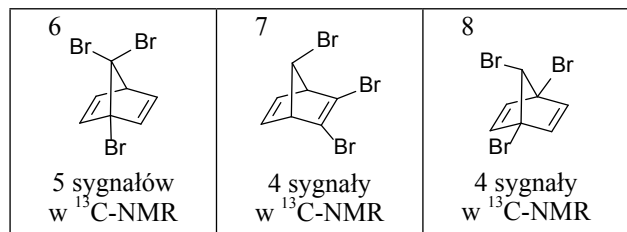
4.3.



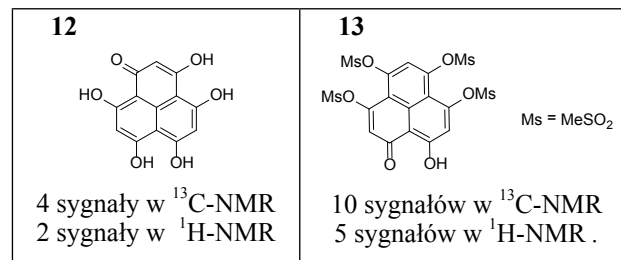
4.4.



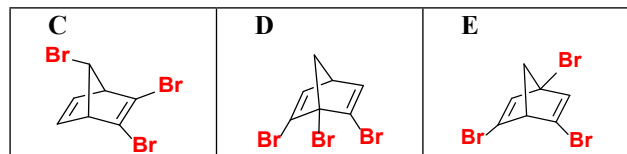
4.5.



4.7.



4.6.



Zadanie 5

5.1.

- ☐ a) i oraz ii ☐ b) i oraz iii ☒ c) i oraz iv
☐ d) i oraz v ☐ e) ii oraz iii ☐ f) ii oraz iv
☐ g) ii oraz v ☐ h) iii oraz iv ☐ j) iii oraz v
☐ k) iv oraz v

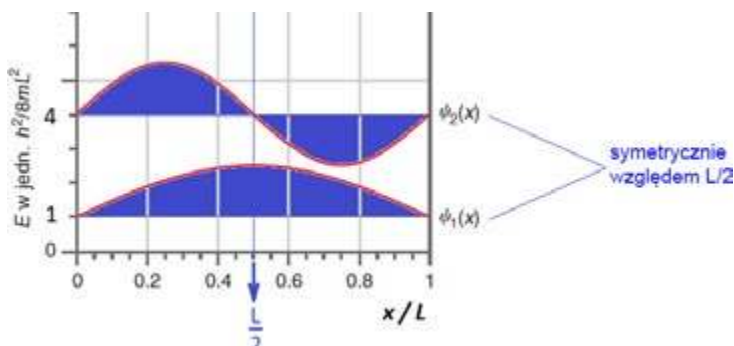
5.2.

$$L = 1,40 \times 22 = 30,8 \text{ \AA}$$

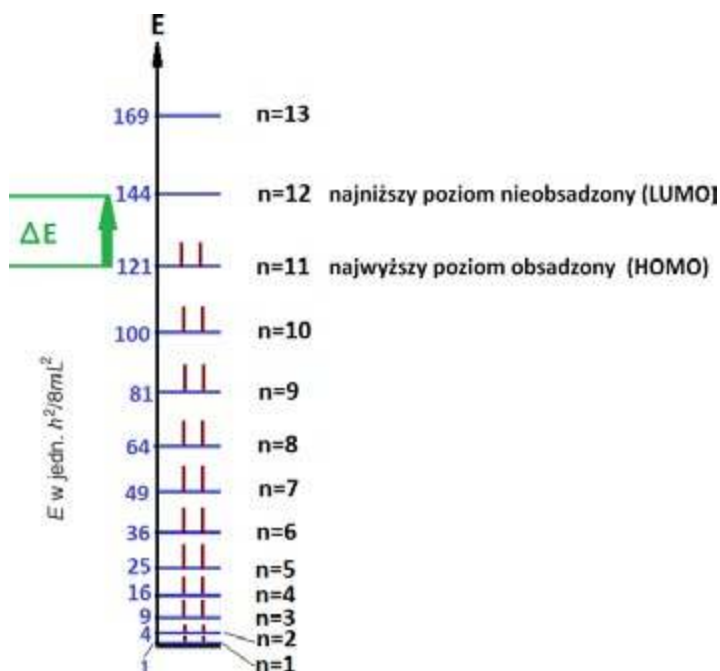
$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} = n^2 (0,6351 \times 10^{-21}) \text{ J}$$

$$E_1 = 6,351 \times 10^{-21} \text{ J} \quad E_2 = 2,540 \times 10^{-20} \text{ J}$$

5.3.



5.4.



5.5. Obliczenia:

$$E_{\pi(\text{całk})} = 2 \sum_{i=1}^{\text{zajęte poziomy}} E_i$$

$$E_{\pi}(\text{całk}) = 2 \times (E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 + E_6 + E_7 + E_8 + E_9 + E_{10} + E_{11}) = 6,427 \times 10^{-18} \text{ J}$$

5.6. Obliczenia:

Liczby kwantowe dla najwyższego obsadzonego i najniższego nieobsadzonego poziomu energetycznego wynoszą, odpowiednio, 11 i 12:

$$\Delta E = E_{12} - E_{11} = E_n = \frac{12^2 h^2}{8m_e L^2} - \frac{11^2 h^2}{8m_e L^2} = \frac{23h^2}{8m_e L^2} = \frac{hc}{\lambda}$$

zatem

$$\lambda = \frac{8m_e c L^2}{23h} = 1360 \text{ nm}$$

5.7. Obliczenia

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} = \left[\frac{n_x^2}{26^2} + \frac{n_y^2}{3^2} \right] 6,025 \times 10^{-18} \text{ J},$$

gdzie L_x i L_y powinny być podane w Å.

Liczby kwantowe i energie najwyższego obsadzonego i najniższego nieobsadzonego poziomu energetycznego wynoszą:

$$n_x = 11, n_y = 1 \quad n_x = 12, n_y = 1$$

$$E_{11,1} = \left[\frac{11^2}{26^2} + \frac{1^2}{3^2} \right] 6,025 \times 10^{-18} \text{ J} = 17,48 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{12,1} = \left[\frac{12^2}{26^2} + \frac{1^2}{3^2} \right] 6,025 \times 10^{-18} \text{ J} = 19,53 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Długość fali dla przejścia energetycznego wynosi:

$$\Delta E = E_{12,1} - E_{11,1} = (19,53 - 17,48) \times 10^{-19} \text{ J} = 2,050 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Delta E = E_{\text{foton}} = (hc)/\lambda \quad \text{ i } \quad \lambda = (hc)/\Delta E = 9,69 \times 10^{-7} \text{ m}, \quad \lambda = 969 \text{ nm}$$

5.8. Obliczenia

$$\Delta E = \left[\frac{12^2}{L_x^2} + \frac{1^2}{L_y^2} - \frac{11^2}{L_x^2} - \frac{1^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} = \left[\frac{23}{L_x^2} \right] 6,025 \times 10^{-18} = \frac{1,386 \times 10^{-18}}{L_x^2} \quad (L_x \text{ w } \text{\AA})$$

$$\Delta E = E_{\text{foton}} = (hc)/\lambda \rightarrow$$

$$\frac{1,386 \times 10^{-18}}{L_x^2} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 2,998 \times 10^8}{455 \times 10^{-9}}$$

$$L_x = 1,782 \times 10^{-9} \text{ m} \quad L_x = 17,82 \text{ \AA}$$

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



Kuzyni żelaza

Iwona Orlińska
Krzysztof Orliński

Kobalt i nikiel to pierwiastki interesujące z punktu widzenia nauczyciela chemii: mają ciekawą historię, duże znaczenie we współczesnej gospodarce i technice oraz umożliwiają przeprowadzenie atrakcyjnych wizualnie reakcji. Ustawodawca wprost nie wprowadził do podstawy programowej opisu i badania ich właściwości, ale podczas zajęć pozalekcyjnych możemy przedstawić uczniom eksperymenty z ich udziałem. Nie wymagają one trudno dostępnych czy też niebezpiecznych odczynników, a efekty doświadczeń pozwolą na lepsze zrozumienie chemii. Oczywiście podczas lekcji wspomnimy o kobaltcie i niklu jako nieprawidłowej parze w układzie okresowym lub zastosowaniu tego drugiego metalu jako katalizatora, np. podczas uwodornienia związków nienasyconych.

Długa historia ... [1]

Związki kobaltu stosowano na długo przed ich oficjalnym odkryciem. Już w starożytności wysoko ceniono niebieski pigment używany jako trwały składnik farb oraz środek barwiący szkło.

Jednak wraz z upadkiem Cesarstwa Rzymskiego umiejętność wyrobu barwnika zaginęła, podobnie jak wiele innych wynalazków i technologii (w tym czasie w Chinach nadal wytwarzano porcelanę zdobioną niebieskim barwnikiem kobaltowym). Europa ponownie poznała związki kobaltu w późnym średniowieczu, gdy Wenecjanie zaczęli stosować je do barwienia szkła. Odkrycie to utrzymywano w ścisłej tajemnicy, co było spowodowane chęcią zachowania monopolu na wytwarzanie wysoko cenionego niebieskiego szkła.

Szpiegostwo przemysłowe nie jest jednak wynalazkiem współczesności i z upływem lat inni również poznali tajniki wyrobu kobaltowego barwnika. Surowce do jego produkcji znajdowały się w Górach Kruszcowych (Rudawach na pograniczu dzisiejszych Czech i Niemiec). Górnictwo na tamtych terenach kwitło od dawna i czasem zdarzało się, że gwarkowie znajdowali minerał podobny do rud innych metali. W procesie wytopu nie udawało się z niego otrzymać srebra, miedzi czy cyny. Winę za niepowodzenie przypisywano złośliwym górskim duchom – koboldom, a samemu minerałowi nadano nazwę **kobolt** (lub w innej wersji **kobald**). Reputację rudy poprawiło użycie jej jako surowca do produkcji niebieskiego pigmentu.

Nikiel ma równie długą historię i – podobnie jak kobalt – związany jest z Górą Kruszcową. Zanim jednak poznano go w Europie, już w starożytności wchodził w skład stopów używanych głównie do bicia monet (stanowił domieszkę rud miedzi i żelaza). Jego nazwa pochodzi od gwarowego *nicken*, co znaczy m.in. oszukiwać (ponadto słowem Nickel określano diabła). Rudawscy górnicy często znajdowali minerał o czerwonej barwie, z którego spodziewali się otrzymać miedź. Jednak, tak jak w przypadku kobaltu, wytop się nie udawał, za co obwiniano siły nieczyste. Zawiedzeni gwarkowie nadali minerałowi nazwę **Kupfernicker**, co oznacza oszukańczą lub diabelską miedź.

O pierwiastkach znajdujących się w feralnych rudach świat dowiedział się w XVIII wieku. Odkrywcami zostali szwedzcy chemicy. W roku 1735 **Georg Brandt** (1694-1768) dokładnie przeanalizował minerał używany do produkcji niebieskiego pigmentu i wydzielił z niego dość zanieczyszczony metal, któremu od nazwy rudy nadał imię **kobalt**. W końcu wieku udało się otrzymać już czysty metal, a w następnym stuleciu zastosowano go jako składnik stopów. Równocześnie doskonalono produkcję pigmentów kobaltowych, np. błękitu Thénarda (glinianu

kobaltu(II) $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$, zieleni Rinmanna (mieszanego tlenku kobaltu i cynku) czy też niebieskiej smalty (krzemianu kobaltowo-potasowego, szkła kobaltowego).

W połowie XVIII wieku **Axel von Cronstedt** (1722-65) zbadał kupfernickel i potwierdził, że w mineralu rzeczywiście nie ma miedzi, ale za to zawiera on nieznaną dotąd pierwiastek. Udało mu się go wyizolować w roku 1751, a srebrzystemu metalowi nadał nazwę **nikiel**. Początkowo nie spotkał się on z zainteresowaniem, ponieważ zanieczyszczenia powodowały kruchość metalu. Dopiero po uzyskaniu czystego niklu doceniono jego zalety: odporność na korozję i kowalność. W XIX wieku zastosowano go jako składnik stopów, najpierw używanych – jak przed wiekami – do produkcji bilonu.

...i czasy obecne. [2]

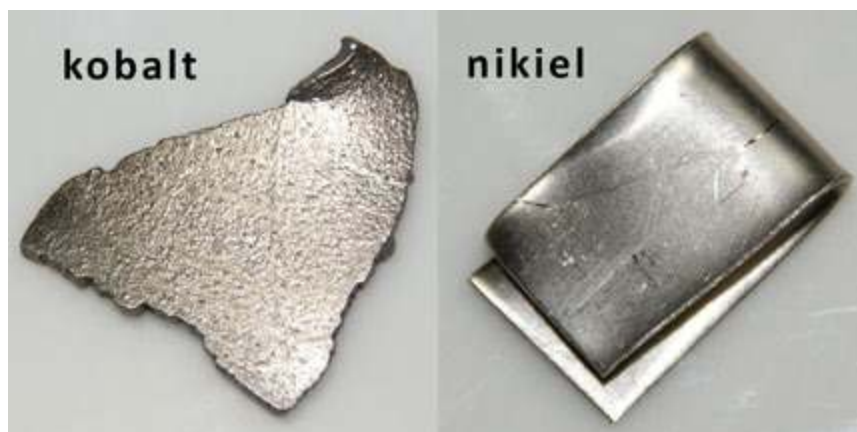
Główne zastosowanie kobaltu i niklu to wytwarzanie stopów metali. Kobalt jest składnikiem stopów specjalnych, np. bardzo twardych stelliów (zawierających chrom i wolfram), stali szybkołączących, odpornych na ścieranie i korozję. W popularnej widii (z niem. *wie Diamant*, czyli [twardy] jak diament) kobalt pełni rolę spoiwa dla ziaren węgla wolframu. Kobalt poprawia magnetyczne właściwości stali i sam służy do produkcji magnesów (żelazo, kobalt, nikiel oraz lantanowiec gadolin to jedyne pierwiastki ferromagnetyczne w temperaturze pokojowej). Stopy zawierające nikiel używane są do produkcji monet (np. bilon o nominałach 10, 20, 50 gr, 1 zł oraz elementy monet 2- i 5 złotych wykonane są z miedzioniklu MN25 zawierającego 75 % Cu i 25 % Ni) oraz jako stopy oporowe (nikielin, konstantan, chromonikielina) w elektrycznych elementach grzejnych i opornikach. Ponieważ dodatek niklu znacznie zwiększa odporność chemiczną, metal ten stanowi składnik stopów używanych do produkcji aparatury dla przemysłu chemicznego. Z udziałem tego metalu wytwarzane są także stopy podobne do srebra, np. nowe srebro (ozdoby, sztuce, elementy sprzętu medycznego i aparatury naukowej).

Powłoki z niklu są odporne na działanie czynników atmosferycznych i długo zachowują ceniony przez użytkowników srebrzysty, metaliczny połysk. Ze względu na to,

że nikiel bardzo dobrze wiąże się z miedzią, przedmioty stalowe oraz specjalnie przygotowane tworzywa sztuczne najpierw pokrywane są galwanicznie warstwą miedzi, a dopiero potem niklem. W przypadku stali trzeba pamiętać, że powłoka niklowa chroni przedmiot tylko wtedy, gdy jest nieuszkodzona. W przeciwnym razie zarówno nikiel, jak i miedziany podkład powodują przyspieszoną korozję odsłoniętej powierzchni stalowej.

Oba metale wykorzystywane są w roli katalizatorów w przemyśle chemicznym. Nikiel, podobnie jak pozostałe pierwiastki grupy 10. – pallad i platyna – przyspiesza reakcje z udziałem wodoru, dlatego często stosowany jest jako zamiennik tych drogich metali, np. przy produkcji margaryny z ciekłych tłuszczów roślinnych. Związki niklu stanowią podstawę wielu typów akumulatorów, w tym często spotykanych w naszych domach akumulatorów niklowo-kadmowych NiCd oraz niklowo-wodorkowych NiH. Zastosowanie związków kobaltu to głównie wspomniane wyżej pigmenty.

Naturalny kobalt składa się w całości z izotopu o liczbie masowej 59. W wyniku naświetlania neutronami powstaje promieniotwórczy izotop Co-60 o okresie połowicznego rozpadu wynoszącym około 5,3 roku. Podczas rozpadu emitowane jest silne promieniowanie gamma (rozpad typu beta minus do stabilnego izotopu Ni-60) o energiach umożliwiających głębokie przenikanie przez tkanki organizmów żywych. Dzięki tym właściwościom izotop stosowany jest w radioterapii nowotworów (promieniowanie nie uszkadza tkanek powierzchniowych), defektoskopii („prześwietlanie” umożliwiające lokalizację wad materiałowych, np. niewidocznych wewnętrznych pęknięć przedmiotów metalowych) czy też do sterylizacji sprzętu medycznego i żywności. Aparatura zawierająca izotop, osłony przeciwpromienne oraz mechanizm sterujący popularnie określana jest jako **bomba kobaltowa**. Dlaczego właśnie tak? Pierwsze egzemplarze miały obudowę podobną do korpusów bomb lotniczych. Ale bomba kobaltowa to również prawdziwa broń, należąca to tzw. brudnych bomb jądrowych. Podczas wybuchu ładunku jądrowego z pancerza bomby czy pocisku wykonanego ze stopu zawierającego kobalt powstaje kobalt-60, który silnie skaża teren eksplozji.



Rys. 1. Kobalt i nikiel (<https://images-of-elements.com/>)



Rys. 2. Szkło kobaltowe. Licencja Wikimedia Commons

W świecie przyrody

Rośliny, bakterie i grzyby wykorzystują właściwości niklu i użyły go w postaci kationu w centrach aktywnych wielu enzymów. Przykładem jest powszechnie występująca ureaza – enzym katalizujący hydrolizę mocznika do amoniaku i dwutlenku węgla. Organizmy wyższe natomiast unikają niklu. U ludzi często występuje alergia na ten metal, która objawia się zapaleniem skóry w miejscach kontaktu z przedmiotami zawierającymi nikiel, np. biżuterią czy oprawkami okularów. Trudno uniknąć tego alergen, ponieważ wiele przedmiotów stalowych jest niklowanych. Lekarze ostrzegają również przed niklem obecnym w produktach żywnościowych, np. utwardzonych tłuszczach roślinnych (znalezł się on tam z katalizatora użytego do uwodornienia) lub też potraw przygotowywanych w stalowych naczyniach.

Kobalt natomiast to ważny biopierwiastek. Roślinom motylkowym umożliwia wiązanie azotu atmosferycznego, co ma kluczowe znaczenie dla życia na Ziemi. Najistotniejszą rolę w organizmach zwierząt jest udział kobaltu w tworzeniu witaminy B₁₂ (**kobalaminy**). Jest ona koenzymem biorącym udział w procesach metabolicznych oraz przy syntezie erytrocytów (czerwonych krwinek). Wpływa także na syntezę kwasów nukleinowych i funkcjonowanie układu nerwowego (tworzenie otoczek mielinowych nerwów). Jej niedobór objawia się niedokrwistością (anemią), zaburzeniami metabolizmu oraz objawami neurologicznymi (upośledzenie koncentracji i uwagi, apatia, depresja).

Witamina B₁₂ to molekula o dość złożonej budowie, w ogólnych zarysach zbliżonej do struktury cząsteczki chlorofilu lub hemu z hemoglobiny. Wewnątrz układu korynowego (podobnego do układu porfiryнового chlorofilu lub hemu) znajduje się jon kobaltu(III). Kobalamina występuje w czterech odmianach różniących się jedną z grup związanych z jonem metalu. Witamina ta jest syntetyzowana w przewodzie pokarmowym przez bakterie. Ze względu na to, że część produktu zostaje wydalona przed przyswojeniem, musi być on również dostarczany z pożywieniem (zapotrzebowanie dzienne jest rzędu mikrogramów). Źródłem witaminy B₁₂ są produkty pochodzenia zwierzęcego (mięso, ryby, jajka, mleko i jego przetwory), a także pieczarki. W przypadku zaburzeń wchłaniania lub stosowania diety wegańskiej i wegetariańskiej zalecana jest suplementacja jej preparatami. [3]

Zasoby i produkcja

Nikiel stanowi około 0,01 % masy powierzchniowej warstwy Ziemi, co daje mu 23. miejsce na liście rozpowszechnienia pierwiastków. Kobaltu jest mniej – 0,004 % masy tej części planety i 28. miejsce. Jeżeli uwzględnić całą Ziemię, nikiel znajdzie się aż na 6. miejscu z ponad 1,8 % udziałem w masie globu (najwięcej jest żelaza – około jednej trzeciej). To oczywiście konsekwencja obecności żelazno-niklowego jądra Ziemi o średnicy prawie 7000 km. Skład Ziemi to odbicie proporcji pierwiastków we Wszechświecie: pomijając

wodór i hel, żelazo i nikiel należą do najbardziej rozpowszechnionych. Powodem jest to, że maksimum trwałości jąder atomowych przypada dla żelaza (zatem jądra leżące w jego sąsiedztwie łatwo się tworzą i trudno ulegają rozpadowi). Nikiel to także typowy składnik meteorytów żelaznych, np. ogromne złoża rud tego metalu w kanadyjskim okręgu Sudbury powstało na skutek upadku gigantycznego meteorytu około 2 mld lat temu. Kobalt jest rzadszy, ale pierwiastki o nieparzystej liczbie atomowej są mniej rozpowszechnione niż ich „parzyści” sąsiedzi (to z kolei efekt mechanizmu nukleosyntezy, w której zazwyczaj cegiełkami budulcowymi pierwiastków są jądra helu-4). [4]

Kobalt i nikiel tworzą własne minerały, ale często występują jako domieszki w rudach sąsiadów z lewej i prawej strony układu okresowego, czyli żelaza i miedzi. Proces produkcji jest dość skomplikowany i obejmuje szereg operacji chemicznych związanych z wydzieleniem metali z rud, a następnie rozdzieleniem obu podobnych chemicznie pierwiastków. Czyste metale otrzymuje się przez elektrolizę ich soli. Nikiel jest produkowany również **metodą Mondy**, w której wykorzystano łatwe tworzenie, a następnie rozkład tetrakarbonyliku niklu(0) Ni(CO)₄. Żelazo i kobalt również tworzą karbonyliki, ale warunki reakcji są tak dobrane, że praktycznie powstaje tylko połączenie niklu. [2]

Największymi producentami niklu są Indonezja i Filipiny, a kobaltu – Demokratyczna Republika Konga (ponad 2/3 światowej produkcji). W roku 2019 wyprodukowano 2,7 mln ton niklu i 140 tys. ton kobaltu. Ponieważ nikiel stanowi domieszkę rud miedzi, również KGHM podczas elektorafinacji miedzi wytwarza siarczan(VI) niklu(II). [5]

Kuzyni żelaza [2]

Kobalt to czołowy pierwiastek grupy 9. układu okresowego, a nikiel – 10. Chemiczna tradycja przez wiele lat łączyła je wraz żelazem w triadę **żelazowców**, stanowiącą pierwszy szereg dawnej grupy VIII. Pod nimi znajdowały się **platynowce lekkie** (ruten, rod i pallad), a jeszcze niżej **platynowce ciężkie** (osm, iryd, platyna). Taka budowa grupy VIII układu okresowego spowodowana była podobieństwem pierwiastków leżących obok siebie w jednym okresie, większym niż położonych w tej samej grupie. W ostatnich latach, wraz z otrzymaniem pierwiastków okresu ósmego, można wyodrębnić kolejną triadę: has, meitner i darmstadt to **superplatynowce** (ale jak dotąd nic nie wiadomo o ich właściwościach chemicznych).

Kobalt i nikiel to pierwiastki, które sprawiły kłopot twórcy układu okresowego (czyżby za sprawą złych duchów, na cześć których je nazwano?). Stanowią one jedną z „nieprawidłowych” par, czyli pierwiastków, które są położone w tablicy niezgodnie ze wzrostem masy atomowej. Obecnie kryterium porządkującym pierwiastki jest liczba atomowa. W XIX wieku była nim masa atomowa, która – na szczęście dla Mendelejewa – jest przeważnie proporcjonalna do liczby protonów w jądrze.

W roku 1869 znane były tylko dwa takie przypadki: telur i jod oraz właśnie kobalt i nikiel (trzecia para to znany

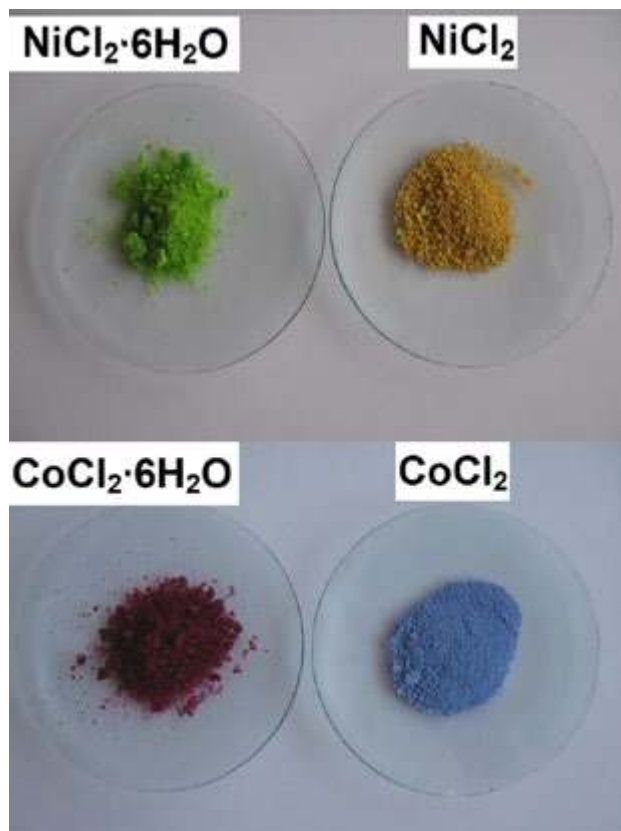


Rys. 3. Barwy wodnych roztworów żelazowców

w tym czasie potas oraz odkryty w końcu XIX wieku argon). Mendelejew nie trzymał się kurczowo masy atomowej jako kryterium porządkującego, lecz ustawił pierwiastki zgodnie z ich właściwościami chemicznymi. I tak kobalt trafił do grupy z rodem i irydem (wszystkie one tworzą wielobarwne połączenia), a nikiel z palladem i platyną (te metale to z kolei doskonale katalizatory uwodornienia).

Sam Mendelejew uważał, że masy atomowe są błędnie wyznaczone, ale licznie podejmowane w następnych latach próby ich rewizji nie przyniosły rezultatów. Wyniki eksperymentów Moseley'a z roku 1913, pozwalające określić liczbę protonów w jądrze atomowym pierwiastka, rozstrzygnęły problem nieprawidłowych par w układzie okresowym.

Kobalt i nikiel to pierwiastki o właściwościach podobnych do żelaza. Są dość odporne na działanie czynników środowiskowych (rdzewieje stal, czyste żelazo nie ulega łatwo korozji), zazwyczaj występują na II i III stopniu utlenienia. Roztworzą się w kwasach nieutleniających, a stężony roztwór HNO_3 powoduje ich pasywację. W roztworach wodnych trwale są proste kationy o ładunku $2+$ (w przypadku żelaza trwalszy jest kation Fe^{3+}). Sole krystaliczne i roztwory tych kationów są barwne: zielone w przypadku niklu i różowe dla kobaltu. Sole bez-



Rys. 4. Barwy uwodnionych i bezwodnych soli kobaltu i niklu

wodne mają inne zabarwienie: niklu są żółte, a kobaltu niebieskie.

Poniżej proponujemy kilka doświadczeń, które pozwolą lepiej poznać wybrane właściwości chemiczne bohaterów artykułu. Zachęcamy do wykonania prób przez uczniów, oczywiście pod nadzorem nauczyciela. Zadaniem uczniów będzie również zapisanie równań reakcji chemicznych.

Reakcje z roztworem zasady ...

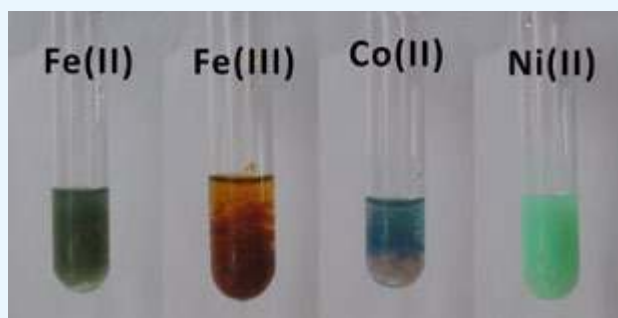
W eksperymentach (opis według [6, 7, 8]) polecamy stosowanie roztworów o stężeniach wynoszących około $0,1 \text{ mol/dm}^3$ (stężenie często stosowane w klasycznej analizie jakościowej). Najłatwiej dostępne sole kobaltu(II) i niklu(II) to uwodnione chlorki lub siarczany(VI) tych metali. Jeżeli chcemy ponadto pokazać podobieństwo chemiczne kobaltu i niklu do żelaza (naszym zdaniem należy tak postąpić), trzeba także przygotować roztwory FeSO_4 (źródło jonów Fe^{2+}) oraz FeCl_3 (źródło jonów Fe^{3+}). Możemy użyć również innych rozpuszczalnych soli zawierających powyższe kationy. Do doświadczeń potrzebny będzie także roztwór wodorotlenku sodu NaOH i utleniacze: woda utleniona (3% roztwór H_2O_2) lub perhydrol (30-36 % roztwór H_2O_2) oraz roztwór nadmanganianu potasu (manganianu(VII) potasu) KMnO_4 lub nadsiarczany amonu (nadtlenosiarczany(VI) diamonu) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Po zmieszaniu roztworów soli z roztworem zasady obserwujemy wytrącanie osadów:

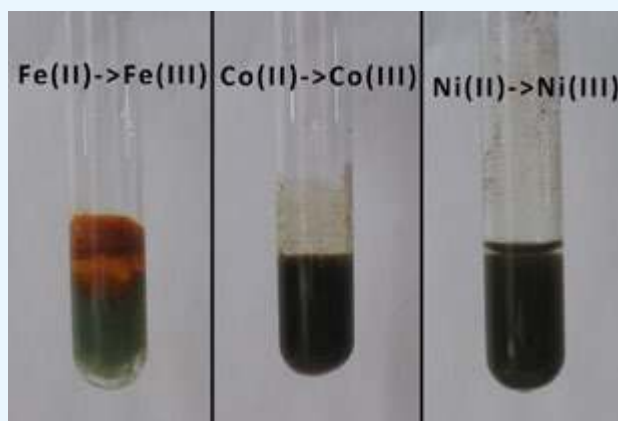
- brudnozielonkawego w próbówce zawierającej kationy Fe^{2+} ;
- czerwono-brunatnego w próbówce z kationami Fe^{3+} ;
- niebieskiego (lub niebiesko-różowego) w próbówce z kationami Co^{2+} (w przeciwieństwie po pozostałych kationów powstaje osad wodorotlenosoli, który dopiero po pewnym czasie lub ogrzaniu przechodzi we właściwy wodorotlenek o różowej barwie);
- jasnozielonego w próbówce z kationami Ni^{2+} .

Po dodaniu nadmiaru roztworu NaOH nie stwierdza się rozpuszczania osadów (w przeciwieństwie do znanych uczniom reakcji jonów Al^{3+} i Zn^{2+} przeprowadzonych w analogicznych warunkach). Stąd wniosek, który uczniowie powinni wyciągnąć sami: **wodorotlenki żelazowców nie są amfoteryczne^(*)**.

Na powietrzu wodorotlenek żelaza(II) utlenia się do czerwono-brunatnego $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Podobną reakcję można zauważyć w probówce z osadem wodorotlenosoli kobaltu(II) – zawartość powoli zmienia barwę na brunatną pochodzącą od $\text{Co}(\text{OH})_3$. Wodorotlenek niklu(II) jest trwały w obecności powietrza. Reakcje możemy przyspieszyć przez działanie roztworami utleniaczy. Dodatek wody utlenionej lub perhydrolu (ostrożnie!) do probówki z osadem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ spowoduje natychmiastową zmianę barwy na brunatnoczerwoną, charakterystyczną dla połączenia żelaza(III). Analogicznie zachowa się osad wytrącony w probówce z jonami Co^{2+} – po dodaniu roztworu H_2O_2 zmieni on barwę z niebieskiej na brunatną, pochodzącą od związku kobaltu(III). W przypadku osadu wodorotlenku niklu(II) nadtlenek wodoru nie spowoduje zmian zabarwienia, czyli nie jest w stanie utlenić połączenia niklu(II) do niklu(III)^(**). Dodatek roztworu KMnO_4 lub $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ powoduje jednak szybką reakcję – osad w probówce zmienia barwę na czarną, co jest oznaką powstawania wodorotlenku niklu(III). Polecamy zwłaszcza ten drugi utleniacz (wypróbowaliśmy obydwa), w ten sposób unikniemy zarzutów bardziej dociekliwych uczniów, którzy mogą stwierdzić, że w przypadku użycia roztworu KMnO_4 czarna barwa pochodzi od powstającego w warunkach reakcji tlenku manganu(IV) MnO_2 . Rzeczywiście w słabo zasadowym środowisku produktem redukcji nadmanganianu jest MnO_2 (uczniowie już wiedzą o tym fakcie), ale z jego powstawaniem związane jest równoczesne utlenienie innej drobin – w mieszaninie reakcyjnej mogą to być jedynie jony $\text{Ni}(\text{II})$. Gdy nie chcemy wdawać się w powyższe rozważania, „bezpieczniejsze” będzie użycie roztworu nadsiarczanu amonu. Literatura poleca także roztwór bromu do utlenienia $\text{Ni}(\text{OH})_2$.



Rys. 5. Wytrącanie wodorotlenków żelazowców



Rys. 6. Działanie utleniaczami na wodorotlenki żelazowców

Wykonane doświadczenia powinny zakończyć się podsumowaniem. Poniżej przykładowe wnioski uczniów.

Kationy żelazowców reagują w zbliżony sposób: tworzą trudno rozpuszczalne w wodzie, barwne osady wodorotlenków, które nie wykazują właściwości amfoterycznych. Wodorotlenki utworzone przez jony dwuwartościowe mają tendencję do przechodzenia w wodorotlenki, w których jon metalu jest trójwartościowy. W przypadku żelaza(II) i kobaltu(II) wystarczy kontakt z powietrzem lub łagodnym utleniaczem, dla niklu(II) potrzebny jest silniejszy utleniacz.

(*) Niektóre podręczniki szkolne podają, że wodorotlenek żelaza(II) jest amfoteryczny. Według danych z [9] w roztworze o pH wynoszącym 13 stężenie anionów (produktów dysocjacji kwasowej wodorotlenku) zawierających jony żelaza(II) jest rzędu 10^{-6} mola. Ponieważ używane w zwykłej praktyce laboratoryjnej roztwory mają stężenia wynoszące około $0,1 \text{ mol/dm}^3$, stwierdzenie, że $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nie jest amfoteryczny jest nadal poprawne. Wodorotlenki kobaltu(II), niklu(II) i żelaza(III) mają jeszcze mniejsze stałe dysocjacji kwasowej, zatem ich stężenia w $0,1$ -molewym roztworze NaOH będą jeszcze mniejsze. W roztworach bardzo rozcieńczonych (o stężeniach rzędu $10^{-6} \text{ mola/dm}^3$) wodorotlenki te można jednak uważać za amfoteryczne. Sądymy, że zdanie profesora Hulanickiego z cytowanej pozycji wyjaśni powstałe wątpliwości:

[...] podział na związki amfoteryczne i nieamfoteryczne nie jest podziałem ostrym, lecz opiera się w dużej mierze na praktycznych przesłankach analitycznych.

W polecanych przez nas zakresie stężeń roztworów nie stwierdzimy zatem amfoteryczności wodorotlenków żelazowców. Należy być jednak przygotowanym na pytania uczniów, którzy mogą odwołać się do informacji z podręczników, sprzecznych z wynikami prób.

(**) Podczas wykonywania doświadczeń natrafiliśmy na problem. Autorzy pozycji [2] i [6] podają, że wodorotlenek niklu(II) ulega utlenieniu do wodorotlenku niklu(III) pod wpływem nadtlenku wodoru. Jednak przeprowadzone przez nas próby nie dały pozytywnego rezultatu, tzn. nie obserwowaliśmy powstawania czarnego zabarwienia. W pozycjach [7] i [8] autorzy twierdzą, że $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nie reaguje z H_2O_2 . Zachęcamy Koleżanki i Kolegów do sprawdzenia podanych informacji. Być może reakcja wymaga specyficznych warunków.

...i roztworem amoniaku.

Wodny roztwór amoniaku ma odczyn zasadowy i również może służyć do wytrącania osadów wodorotlenków (opis doświadczeń według [6, 7, 8]). Należy przygotować roztwory soli żelazowców (jak w poprzednich eksperymentach) oraz roztwór amoniaku (dostępny w handlu ma stężenie ok. 25 %), roztwór chlorku amonu NH_4Cl i roztwór wodorotlenku sodu NaOH .

Działanie wodą amoniakalną na roztwory soli żelazowców początkowo potwierdza wnioski wyciągnięte z już wykonanych prób: powstają osady wodorotlenków (w przypadku kobaltu i tym razem niklu są to osady wodorotlenosoli). Dodawanie nadmiaru odczynnika nie powoduje zmian w przypadku wodorotlenków żelaza (nie ulegają rozpuszczeniu), ale dla kobaltu i niklu obserwujemy, że:

- niebieski osad wodorotlenosoli kobaltu(II) rozpuszcza się i powstaje roztwór o różowej barwie. Roztwór ten dość szybko zmienia zabarwienie na brunatne.
- zielony osad wodorotlenosoli niklu(II) rozpuszcza się i powstaje roztwór o zabarwieniu szafirowioletowym. Wynik reakcji stanowi zaskoczenie dla uczniów. Czyżby wodorotlenki kobaltu(II) i niklu(II) były jednak amfoteryczne? Oczywiście jony wodorotlenkowe są identyczne, zarówno w roztworze NaOH , jak i NH_3 , zatem nie one spowodowały rozpuszczenie osadu. Za wynik doświadczenia odpowiadają cząsteczki amoniaku, które utworzyły rozpuszczalne połączenia kompleksowe (heksaaminowe) z jonami Co^{2+} i Ni^{2+} . Amoniakalne kompleksy jonów żelaza są nietrwałe i nie dochodzi do rozpuszczania osadów wodorotlenków (żelazo łatwiej koordynuje z ligandami mającymi donorowy atom tlenu niż z posiadającymi donorowy atom azotu [2]). Aminakompleks kobaltu(II) szybko utlenia się do kompleksu kobaltu trójwartościowego, co jest widoczne jako zmiana barwy roztworu na brunatną. Aminakompleks niklu(II) jest mniej trwały od analogicznego połączenia kobaltu(II) i ulega rozkładowi po dodaniu roztworu NaOH (wykonajmy i te próby).

Podczas otrzymywania aminakompleksów często do roztworu soli metalu dodaje się roztwór chlorku amonu. Czynność ta ma na celu uniknięcie powstawania osadów wydzielających się pod wpływem roztworu amoniaku o odczynie zasadowym. Chlorek amonu cofa dysocjację amoniaku tak, że nie dochodzi do wytrącania osadów, natomiast cząsteczki amoniaku nadal są aktywnymi ligandami. Wykonajmy poprzednie próby, tym razem dodając roztwór NH_4Cl do roztworów soli metali przed działaniem na nie wodą amoniakalną. Wyniki są następujące:

- w roztworze zawierającym jony Fe^{2+} najprawdopodobniej nie zaobserwujemy zmian – nie dochodzi do wytrącenia osadu wodorotlenku, ponieważ iloczyn rozpuszczalności nie zostaje przekroczony (jony amonowe cofnęły dysocjację amoniaku). Jeżeli część soli utleniła się do połączenia żelaza(III), można dostrzec brunatny osad.
- w roztworze zawierającym jony Fe^{3+} powstaje obfity brunatnoczerwony osad. Wodorotlenek żelaza(III) jest bardzo słabo rozpuszczalny (osad powstaje już przy pH roztworu większym od 2,5) i stężenie jonów wodorotlenkowych jest wystarczające do wytrącenia osadu.
- w roztworach zawierających jony Co^{2+} i Ni^{2+} od razu tworzą się rozpuszczalne połączenia kompleksowe.

Wnioski wyciągnięte z poprzednich doświadczeń były zatem prawidłowe, można je uzupełnić spostrzeżeniem o łatwym tworzeniu połączeń kompleksowych z amoniakiem przez jony kobaltu(II) i niklu(II).



Rys. 7. Aminakompleks kobaltu(II) (z lewej) i kompleks utleniony (z prawej)



Rys. 8. Aminakompleks niklu(II) (z lewej); kompleks rozkłada się pod wpływem wodorotlenku sodu (z prawej)

Reakcje związków kobaltu(II)

Wodne roztwory soli kobaltu(II) mają różowe zabarwienie związane z obecnością heksahydratu jonu tego metalu. Utrata cząsteczek wody lub ich wymiana na inne ligandy powoduje zmianę barwy na niebieską. Efekt wykorzystywany jest m.in. w najbardziej znanym z atramentów sympatycznych. Napis wykonany rozcieńczonym, ok. 1 % roztworem chlorku kobaltu(II) jest praktycznie niewidoczny po wyschnięciu na białej kartce papieru. Ogrzanie do temperatury powyżej 35 °C (np. przy pomocy suszarki do włosów) powoduje utratę wody krystalizacyjnej i pojawienie się niebieskich liter napisu. Bezwodny związek chłonie wilgoć z otoczenia i napis stopniowo staje się niewidoczny. Zmiany barwy CoCl_2 wykorzystano również do konstrukcji prostych higrometrów oraz do sprawdzenia, czy żel krzemionkowy w eksykatorze nie stracił swoich właściwości sorpcyjnych. W tym ostatnim przypadku silikażel nasycony jest chlorkiem kobaltu(II), który zmienia barwę na różową po pochłonięciu przez żel dużej ilości wilgoci z osuszanego preparatu. Ogrzanie adsorbenta powoduje jego odwodnienie (sygnalizowane zmianą barwy z różowej na niebieską) i regenerację środka suszącego.

Zmianę barwy na niebieską wykorzystano w bardzo prostym teście analitycznym pozwalającym wykryć jony kobaltu(II). Wystarczy zwilżyć kryształ tiosiarczanu sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kroplą badanego roztworu. Jeżeli zawierał on jony Co^{2+} , kryształ zabarwi się na kolor niebieski. [7]

Niebieską barwę zauważymy również podczas działania roztworem tiocyjanianu (rodanku) potasu KSCN na roztwór zawierający jony kobaltu(II). Jednak w mieszaninie zawierającej również jony żelaza(III) identyfikacja tym sposobem będzie niemożliwa. Powodem jest powstawanie intensywnego czerwonego zabarwienia pochodzącego od kompleksów żelaza(III) z jonami rodankowymi (doświadczenie znane jako „chemiczna krew”). Analitycy znaleźli sposób na wykrycie kobaltu obok żelaza (metale te często razem występują w minerałach). Rozwiązaniem jest dodanie roztworu fluorku sodu NaF przed działaniem roztworem rodanku. Jony fluorkowe tworzą bardzo trwały kompleks z jonami żelaza(III) i czerwona barwa kompleksu rodankowego nie pojawia się, co umożliwi dostrzeżenie niebieskiego koloru połączenia kobaltu. Opisana czynność – często stosowana w praktyce laboratoryjnej – nosi nazwę maskowania. [7]



Rys. 9. Niebieskie zabarwienie kryształu tiosiarczanu sodu potwierdza obecność jonów kobaltu(II)



Rys. 10. Niebieska barwa rodankowego kompleksu kobaltu(II)

Sądźmy, że przedstawione w artykule informacje i wybór doświadczeń okażą się pomocne dla naszych Koleżanek i Kolegów podczas ich zajęć lekcyjnych oraz pozalekcyjnych. Ciekawostkami można ubarwić lekcje i wzbudzić zainteresowanie przedmiotem, przydadzą się one również jako odpowiedzi na pytania dociekliwych uczniów. Podczas wykonywania eksperymentów uczniowie poznają elementy klasycznej analizy jakościowej, uczą się wyciągać wnioski z wyników prób, interpretować obserwacje pozornie

nie pasujące do teorii (reakcje jonów niklu(II) i kobaltu(II) z roztworem amoniaku) i poszukiwać informacji w literaturze (w tym przypadku podręcznikach chemii analitycznej). Tak zdobyte umiejętności zaprocentują podczas zajęć na przyszłych studiach chemicznych i związanych z chemią.

Mgr Iwona Orlińska

I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich

Mgr Krzysztof Orliński

Zespół Szkół Ponadpodstawowych nr 3 w Końskich

Literatura

- [1] Eichstaedt I., *Księga pierwiastków*, wyd. II, Wiedza Powszechna, Warszawa, 1970, str. 217-223.
- [2] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, tom 2, wyd. szóste zaktualizowane i uzupełnione, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013, s. 943-974.
- [3] Zejca A., Gorczyca M. (red.), *Chemia leków*, wyd. II zmienione, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2004, s. 570-572.
- [4] Mizerski W., *Tablice chemiczne*, wyd. V zaktualizowane, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 2008.
- [5] *Mineral Commodity Summaries 2020*, U.S. Geological Survey. Dostęp online: <https://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2020>
- [6] Minczewski J., Marzenko Z., *Chemia analityczna. Tom 1. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa*, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa, 2001, s. 220-226, 269-273, 276-279.
- [7] Szmaj Z., Lipiec T., *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*, wyd. VI poprawione i uzupełnione, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa, 1998, s. 240-249, 254-255.
- [8] Kocjan R. (red.), *Chemia analityczna*, tom 1, wyd. II poprawione, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2002, s. 266-275, 280-281.
- [9] Hulanicki A., *Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej*, wyd. drugie zmienione, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1979, s. 66-76.

Synteza i chemiluminescencja lofiny

- zimne światło, muzyka i migdały

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

Marek Ples

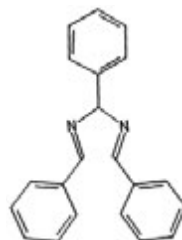
Wiele substancji wykazuje zdolność do chemiluminescencji, jednak ich praktyczne wykorzystanie jest często problematyczne. Lucyferyna z lucyferazą są drogie i trudnodostępne, proces produkcji singletowej odmiany tlenu może być niebezpieczny z racji używania w nim silnie trujących i żrących substancji,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

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

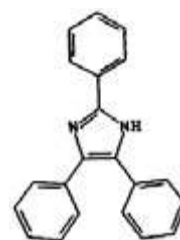
Zaskakujące związki

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

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



Rys. 1. Wzór strukturalny hydrobenzamidu



Rys. 2. Wzór strukturalny lofiny

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

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

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

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

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

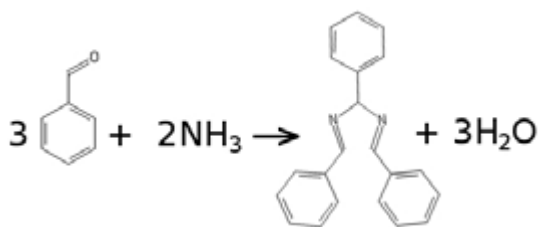
Otrzymywanie

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

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

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

Przygotowanie reakcji jest proste. Do kolby wlewamy około 12 cm³ aldehydu benzoesowego oraz około 40 cm³



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



45



Fot. 3. Stopiony hydrobenzamid.



Fot. 5. Surowa lofina.



Fot. 4. Zmiana barwy ciekłego hydrobenzamid.



Fot. 6. Lofina oczyszczona przez krystalizację.

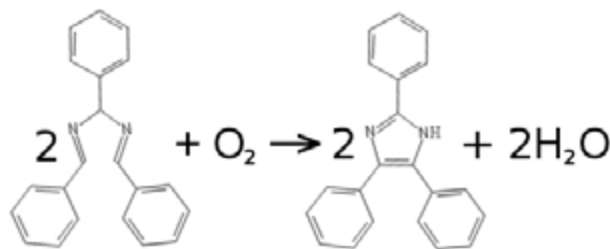
Strumień powietrza dostarcza do roztworu większą ilość tlenu, a także efektywnie miesza ciecz. W czasie prowadzenia reakcji uwalnia się spora ilość drażniących par. Napowietrzanie należy prowadzić przez kilka minut, czas trzeba dobrać eksperymentalnie. Otrzymaną substancję pozostawiamy do ochłodzenia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

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

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

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

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



Rys. 4. Cyklizacja hydrobenzamid do lofiny.

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

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

Finał!

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

- wodorotlenek sodu NaOH ,
- nadtlenek wodoru H_2O_2 30% (perhydrol) lub 3% (apteczna woda utleniona),
- chloran(I) sodu NaClO lub heksacyjanożelazian(III) potasu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
- woda destylowana.

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



Fot. 7. Chemiluminescencja lofiny.

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

Musimy przygotować roztwory:

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

Roztwory są trwałe, można je dosyć długo przechowywać.

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

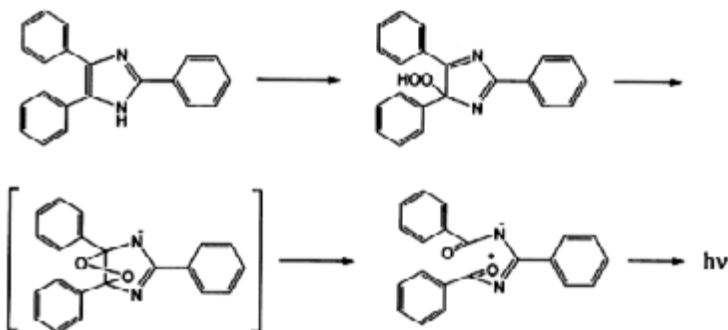
Podczas dodawania ostatniego roztworu ciecz rozbłykuje pięknym zielonkavo-żółtym światłem! Jest to doskonale widoczne także na zdjęciach o wydłużonym czasie ekspozycji (Fot. 7).

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

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

Wyjaśnienie

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



Rys. 5. Schemat reakcji chemiluminescencji lofiny.

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

W środowisku alkalicznym, w obecności jonów podchlorynowych ClO^- lub cyjanożelazanowych(III) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ lofina jest utleniana przez nadtlenek wodoru. Jeden z atomów azotu jest luźno związany z atomem wodoru o właściwościach kwasowych. Z kolei drugi atom azotu ma właściwości zasadowe, więc lofina jako całość jest związkiem amfoterycznym. Podczas utleniania dochodzi do powstania mostka nadtlenu; utworzony cykliczny nadtlenek jest bardzo nietrwały. Występuje on w stanie wzbudzonym, czyli o wyższej energii niż stan podstawowy. Szybko dochodzi do jego rozpadu – zgodnie z zasadą zachowania nadwyżka energii zostaje oddana do środowiska, tutaj pod postacią światła o długości fali $\lambda = 525 \text{ nm}$. Światło takie ma barwę zielonkavo-żółtą.

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

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

Mgr Marek Ples

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

Katedra Biomechatroniki, Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska

Wszystkie fotografie zostały wykonane przez autora.

Literatura:

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

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

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

Chemistry in English:

What does it really mean: antibiotics?

Anna-Maria Tryba

Antibiotics are chemical compounds that inhibit or terminate the growth of microorganisms. The term was originally referred to any agent with biological activity against living organisms. Antibiotics that have been approved for use as medications, are relatively harmless to the host and therefore can be used to treat infections. The first antibiotic compounds used in modern medicine were produced and isolated from living organisms, such as the penicillin class produced by fungi in the genus *Penicillium* or streptomycin from bacteria of the genus *Streptomyces*.

Unlike previous treatments of infections, which often involved administering chemical compounds such as strychnine or arsenic compounds, which exhibited high toxicity also against mammals, antibiotics obtained from microbes may have no or only few side effects, with high effective target activity.

The effectiveness of individual antibiotics depends on the location of an infection, the ability of an antibiotic to reach its site and also on the ability of a microbe to inactivate or excrete the antibiotic. Some antibiotics destroy bacteria (they are referred to as bactericidal), whereas others prevent bacteria from multiplying (hence they are called bacteriostatic), so that the host's immune system can fight off them.

History and production

The first known use of antibiotics was by the ancient Chinese over 2,500 years ago. Many other ancient cultures, including the ancient Egyptians and ancient Greeks already used mould and plants to treat infections. At that time, however, they couldn't recognize or isolate the active component from the mould. The antibiotic properties of *Penicillium* were first described in France by Ernest Duchesne in 1897. His work went by without much notice from the scientific community until Alexander Fleming's rediscovery of penicillin in 1928. More than ten years later, Ernst Chain and Howard Florey became interested in his work, went on to purify and extract penicillin, thus enabling it to be produced in large amounts. These three men shared in 1945 Nobel Prize in Medicine. Therefore, the term "antibiotic" was at that time used to refer only to substances extracted from a fungus or other microorganisms. More recent antibiotics include also compounds obtained by synthetic or semi-synthetic means. The search for a new antibiotic usually involves screening of wide ranges of microorganisms, testing and modification. The production of an antibiotic involves fermentation – a process occurring in most cases in anaerobic conditions when there is no

oxidative phosphorylation to maintain the production of adenosine triphosphate (ATP) by glycolysis.

Basic anatomy of a bacterial cell

The cell wall is a tough layer that gives bacterium a characteristic shape and prevents it from osmotic and mechanical stresses. The cytoplasmic membrane prevents ions from flowing into or out of the cell and maintains the cytoplasmic and bacterial components in a strictly defined space. The Gram-positive bacteria contain cytoplasmic membrane surrounded by a tough and rigid mesh called cell wall (Fig.1). In contrast, Gram-negative bacteria contain a thin cell wall that is surrounded by second lipid membrane called outer membrane (OM). The space between the OM and cytoplasmic membrane is referred as periplasm. The OM is an additional protective layer in Gram-negative bacteria and prevents many substances from entering into the bacterium. However, this membrane contains protein channels called porins, which allow the entry of various molecules such as drugs.

Side effects of antibiotics

Possible side effects are diverse and depend on the antibiotics used and the microbial organisms targeted. Adverse effects can range from fever and nausea to major allergic reactions. One of the more common side effects is diarrhoea, which results from the disrupting of the normal balance of the intestinal flora by antibiotics. Such overgrowth of pathogenic bacteria may be alleviated by ingesting probiotics during and after a treatment with antibiotics. Other side effects can result from interaction with other drugs.

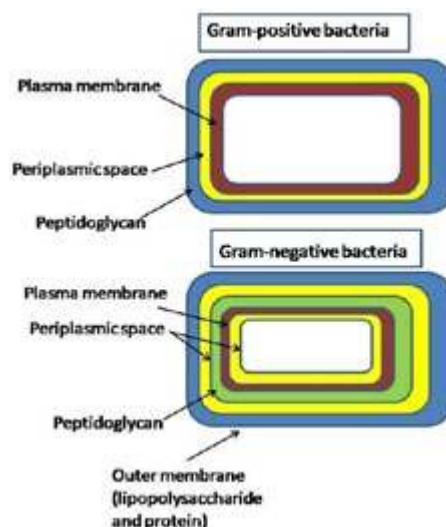


Fig. 1.

Incorrect use of antibiotics

Common forms of antibiotic misuse include failure to take the prescribed dose of antibiotics and adherence to the duration of therapy (usually because a patient feels better before the infecting organism is eradicated), or failure to wait for sufficient recovery allowing clearance from the infecting organism. These practices may cause the development of bacterial populations with antibiotic resistance. Inappropriate treatment of some diseases with antibiotics is another common form of antibiotic misuse. A common example is the use of antibacterial antibiotics to treat only viral infections such as the common cold.

It is estimated that more than 50% of the antibiotics in Poland are used to feed farm animals (poultry, pigs, cattle) even in the absence of disease to make them grow faster. The use of antibiotics in food animal production has been associated with the emergence of antibiotic-resistant strains of bacteria, including *Salmonella* or *Enterococcus*.

1. Mark the following sentences as true (T) or false (F) according to the information included in the text.

- From the very beginning the term antibiotic was used to denote substances with antibacterial, antifungal activity. _____
- Bacteriostatic antibiotics do not kill bacteria, but stop them from increasing in number. _____
- Already the ancient Egyptians and ancient Greeks were able to isolate an active antibiotic component from the mould. _____
- Failure to take the entire prescribed dose of antibiotic may cause the emergence of resistance of bacteria to the antibiotic. _____
- According to the concept of genetic selection in the theory of evolution, destruction of almost 100% of infecting microorganisms will result in the development of resistance. _____
- Many compounds that are toxic to bacteria must be toxic to human cells as well. _____

2. Complete the sentences with words taken from the text.

- Antibiotics are chemical compounds used to kill or inhibit the **g**_____ of infectious organisms.
- All antibiotics share the property of selective toxicity: they are more toxic to an invading organism than they are to an animal or human **c**_____.
- Although the mechanism of antibiotic action were not scientifically understood until the late 20th century, the use of various compounds of natural origin to fight infections has been known since **a**_____ times.
- The discovery of penicillin, the archetype of antibiotics, marked the beginning of the development of **a**_____ compounds produced by living organisms.
- In the production process an antibiotic must be tested against a wide variety of bacterial **s**_____.

Antibiotic resistance

As I wrote above, the use or misuse of antibiotics may result in the development of antibiotic resistance by the infecting organisms, similar to the development of the insect resistance to pesticides. The concept of genetic selection in the theory of evolution requires that as much as possible close to 100 percent of the infecting organisms should be killed to prevent the development of the resistance. If even a small part of the population survives the treatment and is thus allowed to multiply, the average susceptibility of this new population to the antibiotic will be much weaker than that of the original population.

As also mentioned above, the problem of resistance to antibiotics is seriously growing, when antibiotics are used to treat disorders not caused by bacteria, such as the common cold or other viral infections, and when they are widely used for prophylaxis rather than therapeutic purposes.

Glossary/Słowniczek

<i>adverse symptoms</i> – objawy	<i>host</i> – gospodarz
<i>uboczne</i>	<i>immune system</i> – układ odpornościowy
<i>alleviate</i> – łagodzić	<i>include</i> – zawierać
<i>anaerobic</i> – beztlenowy	<i>inherited</i> – dziedziczny
<i>ancient cultures</i> – starożytne kultury	<i>inhibit</i> – blokować,
<i>cattle</i> – bydło	hamować
<i>chemical compound</i> – związek chemiczny	<i>intestinal</i> – jelitowy
<i>come up with</i> – wymyślić	<i>involve</i> – pociągać za sobą
<i>depend on</i> – zależeć od	<i>maintain</i> – utrzymywać
<i>descend</i> – schodzić,	<i>misuse</i> – nieprawidłowe
obniżać się	użycie
<i>diarrhoea, diarrhea</i> – biegunka	<i>multiply</i> – pomnażać
<i>disrupt</i> – zakłócać	<i>nausea</i> – nudności
<i>drug</i> – lek	<i>overgrowth</i> – nadmiarowy
<i>efficacy</i> – skuteczność	wzrost
<i>emergence</i> – powstanie,	<i>poultry</i> – drób
wytworzenie się	<i>property</i> – właściwość
<i>emergency</i> – nagłe	<i>prophylaxis</i> – profilaktyka
zagrożenie	<i>prevent</i> – ochraniać
<i>entire</i> – cały	<i>previous</i> – uprzedni
<i>eradicate</i> – wytępić	<i>resistance</i> – oporność
<i>establish</i> – ustalić	<i>side effects</i> – skutki uboczne
<i>expose</i> – narażać, odsłaniać	<i>stride</i> – krok
<i>theory of evolution</i> – teoria ewolucji	<i>susceptibility</i> – podatność
<i>failure</i> – porażka	<i>target</i> – cel/ celować
<i>fever</i> – gorączka	<i>treatment</i> – leczenie
<i>fungi</i> – grzyby	<i>vary</i> – różnić się,
	zmieniać się
	<i>viral infection</i> – wirusowa infekcja

Mgr inż. Anna-Maria Tryba

Doktorantka Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH

Literatura:

- M. Korpak- *From Alchemy to Nanotechnology*, 2015 Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej
- Garima Kapoor, Saurabh Saigal Ashok Elongavan- *Action and resistance mechanisms of antibiotics: A guide for clinicians*, J Anaesthesiol Clin Pharmacol, Jul-Sep 2017;33(3):300-305

Prosty dowód pewnej własności mieszaniny dwóch roztworów

Marian Maciocha

Chciałbym przedstawić prosty dowód pewnej własności mieszaniny dwóch roztworów.

Własność:

W naczyniach U i V znajdują się dwa roztwory, które składają się z substancji X i Y.

Masa substancji X w naczyniu U jest równa masie substancji Y w naczyniu V.

Masa substancji Y w naczyniu U jest równa masie substancji X w naczyniu V.

Jeśli

- 1) przeniesiemy dowolną część roztworu z naczynia V do naczynia U,
- 2) dokładnie wymieszać roztwory w naczyniu U,
- 3) z naczynia U przeniesiemy do naczynia V tyle roztworu, by roztwory w obu naczyniach miały równe masy,

to

- I. Masa substancji X w naczyniu U będzie równa masie substancji Y w naczyniu V.
- II. Masa substancji Y w naczyniu U będzie równa masie substancji X w naczyniu V.

Dowód własności:

Niech w chwili początkowej:

Masa substancji X w naczyniu U wynosi a, więc masa substancji Y w naczyniu V także wynosi a. Masa substancji Y w naczyniu U wynosi b, więc masa substancji X w na-

czyniu V także wynosi b. Zawartość naczyni U i V możemy zapisać przy pomocy wektorów $\vec{u}_p$ i $\vec{v}_p$:

$$\vec{u}_p = [a, b], \quad \vec{v}_p = [b, a], \quad \text{gdzie: } a \geq 0, b \geq 0.$$

W chwili początkowej masy roztworów w naczyniach U i V są równe długościom wektorów $\vec{u}_p$ i $\vec{v}_p$ w metryce miejskiej.

W chwili końcowej (po wykonaniu czynności 1, 2, 3) zawartość naczyni U i V możemy zapisać przy pomocy wektorów $\vec{u}_k$ i $\vec{v}_k$:

$$\vec{u}_k = \frac{1}{1+w} * (\vec{u}_p + w * \vec{v}_p) = \left[\frac{a+wb}{1+w}, \frac{wa+b}{1+w} \right],$$

$$\vec{v}_k = \vec{v}_p - w * \vec{v}_p + \frac{w}{1+w} * (\vec{u}_p + w * \vec{v}_p) = \left[\frac{wa+b}{1+w}, \frac{a+wb}{1+w} \right],$$

gdzie: w – taką część roztworu z naczynia V przenosimy do naczynia U, więc $0 \leq w \leq 1$.

Porównując współrzędne wektorów $\vec{u}_k$ i $\vec{v}_k$ otrzymujemy wnioski I i II.

Spostrzeżenie: Po obliczeniu wektora $\vec{u}_k$ wektor $\vec{v}_k$ możemy wyznaczyć jeszcze w inny sposób:

$$\vec{v}_k = \vec{u}_p + \vec{v}_p - \vec{u}_k = \left[\frac{wa+b}{1+w}, \frac{a+wb}{1+w} \right].$$

I. PRENUMERATĘ NA ROK 2021 MOŻNA ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

- **Przez internet:** zakładka *Prenumerata 2021* na stronie www.aspress.com.pl i wypełniając formularz zamówienia na podstronie prenumeraty
- **e-mailem:** szewczyk24@gmail.com ■ **telefonicznie:** 606 201 244 ■ **listownie:** Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa

Cena prenumeraty w 2021 roku

Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocze)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w II półroczu
Dwumiesięczniki				
Chemia w Szkole	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00
Geografia w Szkole	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00
Fizyka w Szkole z Astronomią	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00
Wiadomości Historyczne z WOS	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00

II. PRENUMERATA DOSTARCZANA PRZEFIRMY KOLPORTERSKIE:

1. **RUCH** – zamówienia na prenumeratę w wersji papierowej i na e-wydania można składać bezpośrednio na stronie www.prenumerata.ruch.com.pl. Ewentualne pytania prosimy kierować na adres e-mail: prenumerata@ruch.com.pl lub kontaktując się z Centrum Obsługi Klienta „RUCh” pod numerami: 22 693 70 00 lub 801 800 803 – czynne w dni robocze w godzinach 7.00–17.00. Koszt połączenia wg taryfy operatora.
2. **GARMOND PRESS** – tel. 22 836 69 21 prenumerata.warszawa@garmondpress.pl.
3. **KOLPORTER S.A.** – prenumeratę instytucjonalną można zamawiać w oddziałach firmy. Informacje: www.kolporter.com.pl.
4. **POCZTA POLSKA** – zamówienia we wszystkich urzędach pocztowych lub u listonoszy, drogą elektroniczną: www.poczta-polska.pl. Infolinia w godz. 8.00–22.00: 801 333 444 (dla telefonów stacjonarnych) i 801 333 444 (dla telefonów komórkowych i z zagranicy).
- III. **NUMERY ARCHIWALNE DRUKOWANE** dostępne są w ograniczonym zakresie. Przed złożeniem zamówienia prosimy o kontakt pod adresem: szewczyk24@gmail.com.

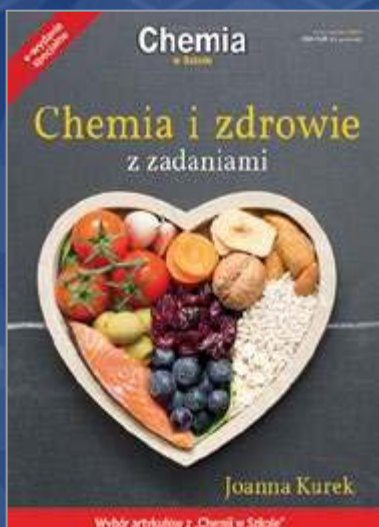
Zamów prenumeratę przez Internet

www.aspress.com.pl/prenumerata-2021/

WYDANIA SPECJALNE

w wersji elektronicznej – pliki PDF

Antybiotyki, glutaminian sodu, gluten, jady, herbata, leki. Sól, pomidory, tłuszcze, toksyny, witaminy, wino



- Co i jak wpływa na nasze zdrowie?
- Co nam pomaga?
- Co nam szkodzi?
- Co nas leczy?
- Co nas truje?

42 propozycje dla szkolnego laboratorium

- Badanie gleby
- Atramenty sympatyczne
- Żelazo i jego związki
- Wskaźniki pH
- Chemia na wesoło
- Ogniwa galwaniczne



Cena
1 wydania
już od
10 zł!

Każdy może eksperymentować! Dowiedz się:



- Jak otrzymać metaliczne, a jak chemiczne rośliny?
- Co i jak można zrobić z piasku.
- Jak wyhodować chemicznego węża?
- Czy zielona herbata może świecić?
- Do czego chemikowi przydaje się aspiryna?

283 zadania w 9 zestawach

- Zadania powtórzeniowe
- Przykładowe zestawy zadań maturalnych
- Odpowiedzi i rozwiązania
- Klucze odpowiedzi i zasady punktacji



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



PRENUMERATA 2021
W wersji drukowanej i cyfrowej!

**Przedłuż lub zamów
już teraz!**

**Pamiętaj, nie wszystko
jest w Internecie!**

Zadzwońcie
606 201 244

Napiszcie maila
szewczyk24@gmail.com

Wejdźcie na naszą stronę
www.aspress.com.pl

Formularz zamówienia – www.aspress.com.pl/prenumerata-2021/