

Zadania III etapu
69. Olimpiady Chemicznej

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia

w Szkole

Nr 2
marzec/kwiecień 2023
363 (LXV) indeks 354562
CENA 40,00 zł
(w tym 8% VAT)

„CHEMIA KLIK”

Eksperymenty
syntezy
1,2,3-triazoli

CYNA I OŁÓW

Wszechobecne
metale

BIOGENEZA

Pochodzenie
życia
na Ziemi

DOŚWIADCZENIE

Czy barwa może
mieć ciężar?

CHEMIA ZAPACHÓW

...nieprzyjemnych

Chemiczne dodatki do żywności



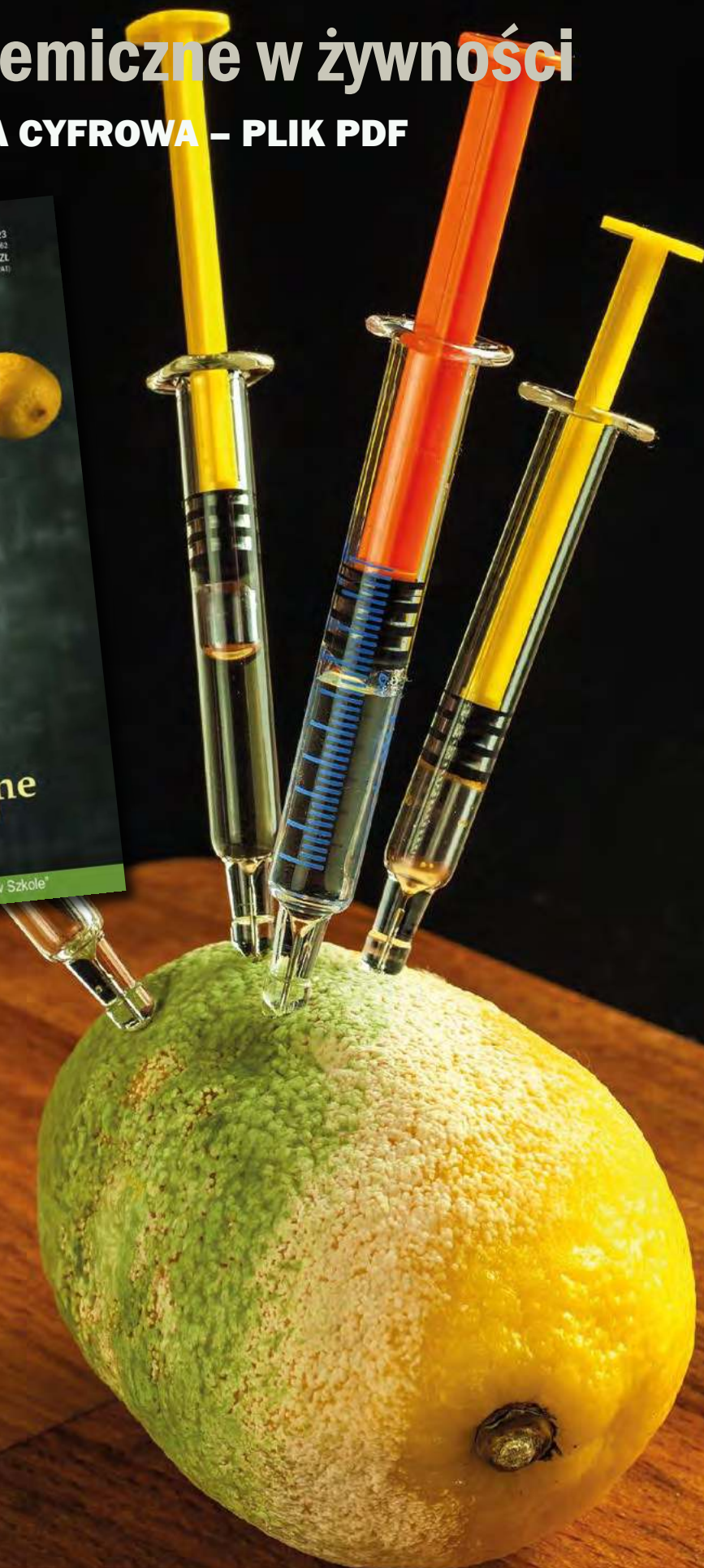
NOWOŚĆ 2023! WYDANIE SPECJALNE

Związki chemiczne w żywności

WERSJA CYFROWA – PLIK PDF



Cena 20 zł
w tym 8% VAT



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

eprasa.pl f0a7475bb1



Szanowni Państwo!

Od wielu lat staramy się opisywać w sposób możliwie przystępny istotę każdej kolejnej Nagrody Nobla z chemii. Z oczywistych względów opracowania takie mają charakter czysto teoretyczny. Jednak ostatnia Nagroda Nobla, przyznana za koncepcję syntez w chemii organicznej, określaną jako „chemia klik” jest wyjątkiem od tej reguły. Pan prof. Karol Kacprzak, autor artykułu na ten temat, opublikowanego w numerze 6/2022 naszego czasopisma, kontynuuje teraz swoją opowieść, rozbudowując ją o... część eksperymentalną, aby przekonać nauczycieli i uczniów, że godne Nagrody Nobla syntezы zgodne z filozofią „chemii klik” można odtworzyć nawet w szkolnym laboratorium! Nie było jeszcze w historii naszego czasopisma tak wyczerpującej i przekonującej prezentacji najwyższej nagrody z chemii...

Innym ważnym tematem poruszonym w niniejszym numerze jest zwięzły opis sztucznych dodatków do żywności. Jest to zagadnienie niezmiennie prowokujące pytania o ewentualną szkodliwość takich substancji, a w opracowaniu p. dr inż. Anny-Marii Tryby znajdują Państwo aktualne informacje na ten temat. Z kolei obszernie opracowanie p. dr Joanny Kurek dotyczy różnych naturalnych, niemiło pachnących substancji, które to zagadnienie – jeśli mnie pamięć nie myli – nie było dotychczas opisywane na łamach naszego czasopisma. Ważne jest, i to Pani dr Kurek jasno pokazuje, aby dostrzec pozytywną rolę w przyrodzie wielu niezbyt pięknie pachnących (dla nas) substancji. Może też zapagniemy skosztować egzotycznego owocu o nazwie durian, jeśli nie mieliśmy jeszcze ku temu okazji (w przeciwieństwie do niżej podpisanego, który mimo upływu kilku lat od tego wydarzenia do dziś nie może zapomnieć wrażenia, jakie to na nim wywarło...)

Z kolei do bezpośredniego wykorzystania na lekcjach chemii polecam Państwu dwa artykuły: pierwszą część interesującej, historyczno-eksperymentalnej sagi o cynie i ołowiu, pióra doświadczonych nauczycieli i popularyzatorów chemii – Pani mgr Iwony Orlińskiej i Pana mgr. Krzysztofa Orlińskiego oraz niezwykle prosty, a pouczający, przypominający wręcz pionierskie eksperymenty Lavoisiera, sposób ilościowego spojrzenia na proces dehydratacji soli uwodnionej, w ujęciu Pana mgr. Marka Plesa. Sądzę, że także syntetyczny, wypełniony ciekawymi informacjami opis możliwego schematu pochodzenia życia, zaprezentowany przez Pana mgr. Rafała Simona i Panią dr Martę Wąsik jest materiałem, który powinien (nie tylko) u uczniów wzbudzić zainteresowanie różnymi fascynującymi hipotezami na temat biogenezy, w tym np. ideą „świata RNA”.

Tradycyjnie zamieszczamy zadania teoretyczne i laboratoryjne z 69. Krajowej Olimpiady Chemicznej. Sądzę, że w zestawieniu z wieloma ciekawymi i aktualnymi doniesieniami ze świata nauki każdy z Państwa znajdzie w tym numerze ciekawy i pożyteczny dla siebie materiał.

Życzę Państwu przyjemnej lektury!

Nauka i technika

4 Ciekawostki • Marek Orlik

- Fotokatalityczna produkcja H_2O_2 • Chemiczna strona ekranów dotykowych • Nowe superkwasы a ochrona środowiska • Taniec wody w kosmosie

6 „Chemia klik” z Nagrodą Nobla 2022 –

część eksperymentalna • Karol Kacprzak

Chociaż „chemia klik” obejmuje liczną grupę różnych reakcji organicznych, najwięcej uwagi zyskała katalizowana jonami $Cu(I)$ 1,3-dipolarna cykloaddycja Huisgena azydów i alkinów.

13 Biobójcze nanokompozyty • opracowanie redakcyjne

14 Smaczno – czyli o chemicznych

dodatkach do żywności • Anna-Maria Tryba

Polepszacze, zagęszczacze, barwniki i sztuczne konserwanty mają nadać atrakcyjny wygląd, poprawić smak, przedłużyć okres przydatności do spożycia, spulchnić, zagęścić itd., ale jaki wpływ mają na ludzki organizm i co konkretnie kryje się w nieco żargonowym sformułowaniu „chemia w żywności”?

20 Biogeneza oczami chemika • Rafał Simon, Marta Wąsik

42 Oj! Co tak brzydko pachnie? O chemii

zapachów nieprzyjemnych • Joanna Kurek

Wiele obiektów w otaczającym nas świecie wydziela mniej lub bardziej intensywne, przyjemne lub nieprzyjemne wonie. Nawet te najbardziej nieprzyjemnie pachnące, wręcz odstraszające nas związki mogą pełnić określoną, istotną funkcję w przyrodzie, w świecie roślin i zwierząt.



Olimpiady i konkursy

23 69. Olimpiada Chemiczna, etap III. Zadania teoretyczne

- Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

28 69. Olimpiada Chemiczna, etap III. Zadania laboratoryjne

- Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

Metodyka i praktyka szkolna

34 Cyna i ołów – część 1

- Iwona Orlińska, Krzysztof Orliński

Autorzy podstawy programowej nauczania chemii nie uwzględniły w jej zapisach tytułowych metali. Nie oznacza to oczywiście, że unikniemy podania informacji o cynie (wszechobecna elektronika, puszki konserwowe) i ołowiu (akumulatory, osłony przed promieniowaniem).

39 Ruszyła Akademia Wodorowa

- opracowanie redakcyjne

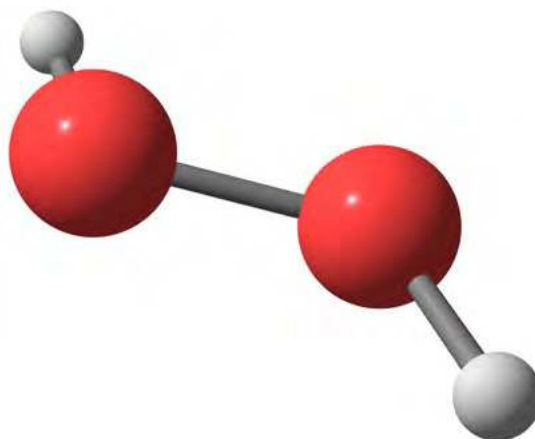
40 Ile waży błękit? Zmiany barwy w wyniku uwodnienia • Marek Ples



Fotokatalityczna produkcja H_2O_2

Nadtlenek wodoru to substancja o różnorodnych zastosowaniach – od utleniacza paliwa raketowego, poprzez wytwarzanie środków czyszczących i wybielaczy, po medyczne środki odkażające. Jednocześnie H_2O_2 jest sama w sobie ciekawa przez to, iż stanowi najmniejszą cząsteczkę o zahamowanej – z powodu odpychania międzeelektronowego – wewnętrznej rotacji. Powoduje to, iż jej kształt, mimo istnienia w niej jedynie wiązań pojedynczych (O-O, O-H) sytuuje ją jakby rozłożoną na kartach otwartej pod pewnym kątem książki. Tradycyjne metody otrzymywania nadtlenu wodoru, opisywane w praktycznie każdym podręczniku chemii nieorganicznej, obejmują m.in. utlenianie antracenodiolu i katalityczną redukcję produktów, hydrolizę elektrolitycznie wytwarzanych nadszyczanów oraz termiczny rozkład produktu utleniania izopropanolu.

Ostatnio chińscy naukowcy, w pracy opublikowanej w *Nature Energy* [1], zaproponowali nowatorską metodę syntezy nadtlenu wodoru z tlenu i wody, według sumarycznego schematu: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_2$, wykorzystującą fotokatalizę, czyli przebiegającą z udziałem katalizatora, przenoszącego energię świetlną do mieszaniny substratów. Zasadniczym elementem strukturalnym jest układ porfirynowy, a dokładniej katalityczne działanie wykazuje samoorganizująca się, supramolekularna struktura tetrakis(4-karboksyfenylo)porfirynowa. Naświetlanie katalizatora powoduje wytworzenie w nim fotoelektronów i dziur, operujących w jego różnych aktywnych miejscach – pierścieniu pirowym i w obrębie grup karboksylowych. Elektrony redukują tlen O_2



do H_2O_2 (z udziałem jonów H^+), natomiast utleniające oddziaływanie grup COOH z dziurami i następujący potem termiczno-hydrolityczny rozkład układu z ugrupowaniem nadtlenukowym prowadzi także i w tych miejscach do wytworzenia nadtlenu wodoru. W warunkach laboratoryjnych, pod wpływem symulowanego światła słonecznego, wydajność kwantowa syntezy H_2O_2 wynosiła 14,9% dla długości fali promieniowania 420 nm i 1,1% dla 940 nm.

[1] www.nature.com/articles/s41560-023-01218-7

Nowe superkwasy a ochrona środowiska



Ilościową miarą kwasowości o stosowności większej niż skala pH jest funkcja Hammetta H_0 , która dla czystego kwasu siarkowego wynosi $-H_0 = 12$. Superkwasy to grupa związków o kwasowości wyższej od tej krytycznej wartości. Szczególnie ważnym superkwasem jest tzw. kwas magiczny – układ $\text{FSO}_3\text{H} \cdot \text{SbF}_5$ o wartości $-H_0 = 26,5$, którego szczególne właściwości odkryto podobno w trakcie wigilijnego przyjęcia, gdy rozpuściła się w takiej mieszaninie parafinowa świeczka. Praktyczne znaczenie tego wydarzenia przełożyło się na badania protonowania alkoholi i alkenów z wytworzeniem hiperskoordynowanych

karbokationów o dużym stężeniu i długim czasie życia, co Georgowi Olahowi przyniosło Nagrodę Nobla z chemii w 1994 r.

Najnowsze badania, opisane w renomowanym czasopiśmie *Angewandte Chemie* [2], wykazały, że nowo otrzymane superkwasy mogą być użyte do rozkładu szczególnie trwałych, a szkodliwych związków chemicznych, np. wywołujących efekt cieplarniany. Jakkolwiek na ogół myślimy o tym zagrożeniu, przywołując dwutlenek węgla i metan, istnieje substancja znacznie od nich groźniejsza, która stopniowo akumuluje się w atmosferze – jest to heksafluorek siarki SF_6 . W praktyce szkolnej i akademickiej SF_6 służy często do wyprowadzania oktaedrycznej symetrii tej cząsteczki na podstawie metody odpychania walencyjnych par elektronowych (VSEPR). SF_6 , produkowany jako m.in. znakomity elektroizolator, pozornie zupełnie nieszkodliwy, bezbarwny, bezwonny, słabo rozpuszczalny w wodzie, nietoksyczny gaz wykazuje jednak efekt cieplarniany o natężeniu 23500 razy większym niż CO_2 , a jest przy tym bardzo trwały chemicznie. Kwestią czasu jest więc nagromadzenie szkodliwego SF_6 w atmosferze.

Istota nowego odkrycia opisanego w *Angewandte Chemie* [2] polega na opracowaniu syntezy superkwasów, opartych na połączeniach boru, z podstawnikami pochodzącymi od ferrocenu – kompleksu sandwichowego. Takie superkwasy są zdolne do katalitycznego działania, rozszczepiającego nawet tak trwałe wiązania, jak C-F i właśnie S-F. Przypomnijmy, że wiązanie C-F występuje w strukturze freonów (chlorofluorowęglowodórów), które przyczyniają się do niszczenia warstwy ozonowej, a także wykazują efekt cieplarniany. W ten sposób superkwasy mogą przyczynić się także do ochrony naturalnego środowiska.

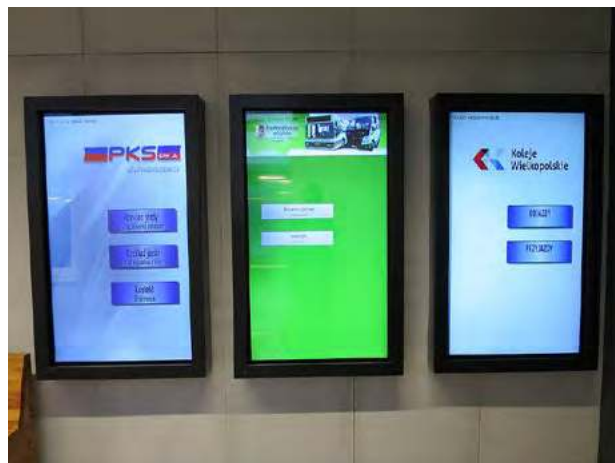
[1] <https://www.chip.pl/2023/03/superkwas-lewisa-neutralizacja-szkodliwych-zwiazkow>

[2] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202216959>

Chemiczna strona ekranów dotykowych

Dotykowe ekrany laptopów, smartfonów i tabletów wykorzystują przezroczystą warstwę przewodzącego materiału, jakim jest tlenek indy (In_2O_3) i cyny (SnO_2), oznaczany skrótem ITO (*indium-tin oxide*). Na długo przed erą takich ekranów ITO wykorzystywany był m. in. w spektroelektrochemii, łączącej możliwość przeprowadzenia reakcji elektrochemicznej z jednoczesną spektralną analizą produktów powstających na przezroczystej elektrodzie, zwykle stanowiącej płytkę szklaną pokrytą cienką warstwą ITO. Wadą ekranów z ITO jest ich wysoka cena, duża wrażliwość na uszkodzenia (o czym wie niemal każdy, komu zdarzyło się upuścić smartfon lub tablet) oraz pewna toksyczność indy.

Niemal od początku stosowania ekranów dotykowych trwają prace nad wynalezieniem alternatywnego materiału. Jednym z kandydatów stał się przewodzący związek (polimer) organiczny o symbolu PBDf, jednak także kosztowny. Ostatnio amerykańscy chemicy [1] opisali zoptymalizowaną syntezę tego związku, z udziałem takich łatwo dostępnych substancji, jak woda i składniki powietrza (lub nawet sam azot) oraz katalizator oparty na związkach miedzi. Badania wykazały, że otrzymany taką metodą cienki film powierzchniowy PBDf przepuszczał światło na poziomie 80% (podobnie jak ITO) i zachowywał swoje właściwości przez 20 dni, w warunkach temperatury zmieniającej się od -20 do 65°C . Osiągnięcie to ma wstępny charakter, ale można uznać za



prawdopodobne, że w nieodległej przyszłości nowej generacji ekrany dotykowe będą oparte na substancji innej niż ITO.

[1] <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jacs.2c13051>

Taniec wody w kosmosie



Jedną z godnych rozwiązywania kosmicznych zagadek jest to, jak woda, tak ostatecznie istotna dla powstania życia na Ziemi, pojawiła się w naszym Układzie Słonecznym – zapewne przed miliardami lat. Pomagają w tym, prowadzone za pomocą zestawu teleskopów ALMA w Chile, obserwacje pobliskiej (odległej o „zaledwie” 1300 lat świetlnych) młodej gwiazdy V883 Orionis. Gwiazda ta otoczona jest przez dysk chmury gazu i pyłu, pozostałego po jej narodzinach. Materiał ten ulega stopniowej agregacji, w ciągu milionów lat tworząc komety, asteroidy i planety. Badacze wykryli w strukturze tego dysku gazową wodę

(parę wodną), co pozwoliło prześledzić swoistą podróż wody poczynając od chmur gazowych, które utworzyły gwiazdę, a skończywszy na utworzonych planetach. W opublikowanej w renomowanym czasopiśmie *Nature* [2] pracy dowodzą, że to komety, tworzące się z otaczającego gwiazdę dysku mogły przenieść wodę na Ziemię. Oznacza to, że woda pokrywająca znaczną powierzchnię Ziemi mogłaby być... starsza od naszego Słońca, które liczy sobie 4,6 miliarda lat.

Od strony chemicznej warto uściślić, że badania dotyczyły ciężkiej wody, z jednym atomem wodoru zastąpionym przez atom deuteru (HDO), przy czym proporcja między H_2O i HDO może być źródłem informacji o tym, kiedy i gdzie cząsteczki wody powstały. Okazuje się, że niektóre komety zawierają „zwykłą” i ciężką wodę w proporcjach takich, jaka jest właściwa dla naturalnej wody na naszej planecie (przy czym oczywiście jądro komety zbudowane jest z pyłu i lodu). Dla astronomów badania te oznaczają także wypełnienie pewnej luki między tworzeniem młodych gwiazd i komet z tych samych chmur pyłu krążących wokół nich.

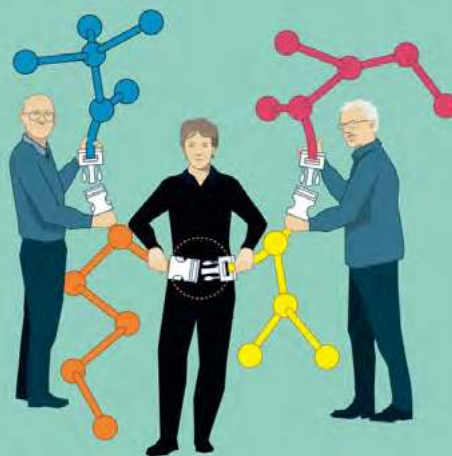
Należy dodać, że wykrywanie wody w obiektach kosmicznych jest trudne, gdy występuje ona zwykle w postaci (niewidzialnego dla nas) lodu, a jedynie w formie swobodnych cząsteczek tworzących fazę gazową emituje w trakcie ruchu wykrywalne dla nas promieniowanie. Na szczęście energia wysyłana przez gwiazdę V883 Orionis jest tak duża, że woda w otaczającym ją dysku tworzy gaz. Może więc istotnie komety, nawet jeśli nie przyniosły „zarodników życia”, o czym mówi hipoteza panspermii (p. s. 20), to może „przynajmniej” dostarczyły na Ziemię kluczowe dla jej rozwoju środowisko, czyli wodę.

[1] <https://edition.cnn.com/2023/03/08/world/solar-system-water-scni/index.html>

[2] <https://www.nature.com/articles/s41586-022-05676-z>

Oprac. Marek Orlik, Fot. Dreamstime, wikimediacommons

„Chemia klik” z Nagrodą Nobla 2022 – część eksperymentalna



Chociaż „chemia klik” obejmuje liczną grupę różnych reakcji organicznych, najwięcej uwagi zyskała katalizowana jonami Cu(I) 1,3-dipolarna cykloaddycja Huisgena azydków i alkinów. Reakcja ta spełnia wszystkie kryteria filozofii „chemii klik”, a łatwość jej wykonania w różnych wariantach zadziwia. W artykule przedstawię kilka eksperymentów obejmujących syntezy 1,2,3-triazoli będących produktami tej wszechstronnej reakcji.

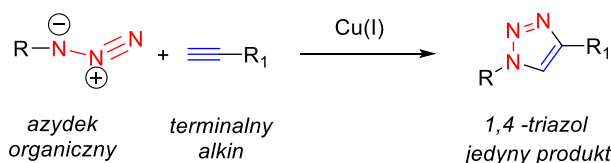
Karol Kacprzak

W ostatnim numerze „Chemii w Szkole” zaprezentowałem filozofię „chemii klik”, która została uhonorowana Nagrodą Nobla z chemii w minionym roku [1]. Termin „chemia klik” określa liczne i często niespokrewnione ze sobą reakcje, które wykazują wiele zalet w odniesieniu do łatwości ich zachodzenia oraz eksperymentalnego prowadzenia. Filozofia „chemii klik” faworyzuje zatem łatwą i efektywną syntezę strukturalnie różnorodnych związków organicznych (najczęściej *drug-like*, a więc z dedykacją do testowania ich aktywności biologicznych) bardziej niż klasyczna synteza organiczna nastawiona na z góry zadany jeden określony cel molekularny, np. złożony produkt naturalny. Myślę, że nie trzeba nikogo przekonywać, że szybciej i wydajniej jest syntetyzować związki organiczne z wykorzystaniem efektywnych reakcji z puli „chemii klik”. Przypomnijmy raz jeszcze kryteria „chemii klik”, tym razem w bardziej eksperymentalnym kontekście [1-2]. Reakcje takie charakteryzuje:

- wysoka wydajność będąca konsekwencją silnej aktywacji termodynamicznej reakcji wynoszącej zwykle powyżej 20 kcal/mol. W praktyce oznacza to korzystanie z substratów „naładowanych” energią (*spring-loaded*), które w toku reakcji przekształcają się w trwałe produkty o niższej energii.
- wysoka ogólność, co oznacza, że reakcja taka przebiega dla wszystkich substratów mających w cząsteczkach odpowiednie grupy funkcyjne, niezależnie od ich budowy (szkieletu, stereochemii) oraz obecności pozostałych grup funkcyjnych. Daje to możliwości otrzymywania dużych bibliotek związków organicznych z różnych substratów posiadających odpowiednie grupy reaktywne.

- proste warunki prowadzenia: jako środowisko reakcji preferowane są łatwo dostępne rozpuszczalniki organiczne, woda lub roztwory wodno-organiczne, natomiast zarówno substraty jak i produkty reakcji klik muszą być trwałe w warunkach fizjologicznych, w obecności wody i tlenu. Zatem odpadają żmudne przygotowania bezwodnych rozpuszczalników, reakcje w ekstremalnych warunkach (niskie i wysokie temperatury), atmosfera gazu obojętnego czy praca w komorach rękawicowych itp.
- niechromatograficzne metody oczyszczania produktów i brak trudnych do oddzielenia składników mieszanin reakcyjnych. Najchętniej preferuje się procedury, z których produkt wytrąca się i oddziela poprzez zwykłe sączenie. W niektórych przypadkach reakcji klik po usunięciu rozpuszczalnika surowy produkt jest wystarczająco czysty do dalszych reakcji. Tu manifestuje się efekt wysokiej aktywacji termodynamicznej – całkowita konsumpcja substratów do produktu. Niestety ten warunek jest nie zawsze łatwy do spełnienia, więc także i w „chemii klik” nader często proces czyszczenia musi być realizowany poprzez metody chromatograficzne.
- stereospecyficzność (ale niekoniecznie enancjoselektywność) – pojęcia te zostały wyjaśnione w poprzednim artykule [1].

Spośród wielu reakcji spełniających wyżej przedstawione kryteria, jedna, a mianowicie katalizowana jonami Cu(I) 1,3-dipolarna cykloaddycja Huisgena azydków i alkinów (CuAAC), prowadząca do 1,4-regioizomerów 1,2,3-triazoli, (Rys. 1) stała się najbardziej popularnym narzędziem syntetycznym filozofii „chemii klik”. Zakres zastosowań oraz różnych wariantów eksperymentalnych tej reakcji zadziwia [1,3], chociaż jej katalityczna wersja została opracowana dopiero w 2002 r. (niemal równocześnie przez prof. K. B. Sharplessa i prof. M. Meldal). Reakcja ta jest



Rys. 1. Katalizowana Cu(I) 1,3-dipolarna cykloadycja Huisgena azydków i alkinów prowadząca do 1,4-regioizomerycznych 1,2,3-triazoli.

bardzo prosta w wykonaniu, zatem w niniejszym artykule przedstawiam wybór trzech eksperymentów ilustrujących syntezę 1,2,3-triazoli, które można łatwo wykonać zarówno w laboratorium akademickim, jak i w pracowni szkoły średniej¹.

Spośród wielu różnych procedur eksperymentalnych syntez 1,2,3-triazoli, największą popularność zyskała procedura opracowana przez Sharplessa (Rys. 2) [4]. Polega ona na reakcji azydku i alkinu w homogenicznej mieszaninie *tert*-butanol-woda. Takie medium reakcyjne jest rzadko spotykane w syntezie organicznej, jednak w reakcji CuAAC wykazuje wiele zalet. Duża ilość alkinów i azydków organicznych jest rozpuszczalna w takiej mieszaninie, podobnie jak układ katalityczny (patrz dalej).

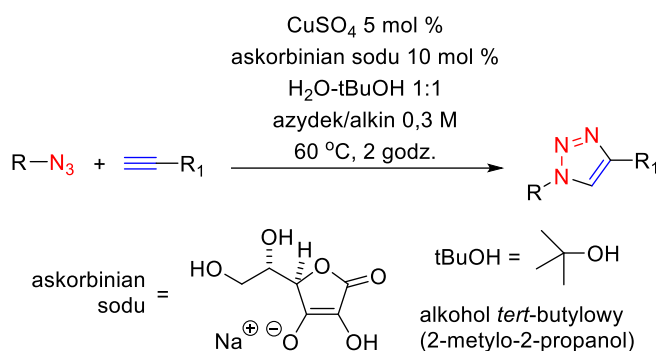
Często już w czasie reakcji wytworzony produkt wypada z roztworu, ponieważ utworzony pierścień 1,2,3-triazolowy jest niepolarny, co powoduje mniejszą rozpuszczalność produktu w stosunku do substratów. Jeżeli produkt nie wypada samodzielnie, można go dogodnie wytrącić z mieszaniny reakcyjnej nadmiarem wody. W tej procedurze izolacja 1,2,3-triazoli jako produktów sprowadza się do ich przesączenia i wysuszenia. Warto zauważyć, że ta procedura znakomicie nadaje się do syntez 1,2,3-triazoli z substratów rozpuszczalnych w wodzie, także biopolimerów (zmodyfikowane białka, kwasy nukleinowe, ligandy biologiczne, witaminy etc.).

W metodzie tej potrzebne do reakcji jony Cu(I) generuje się *in situ* poprzez redukcję CuSO₄ za pomocą askorbinianu sodu (rozpuszczalna w wodzie sól sodowa witami-

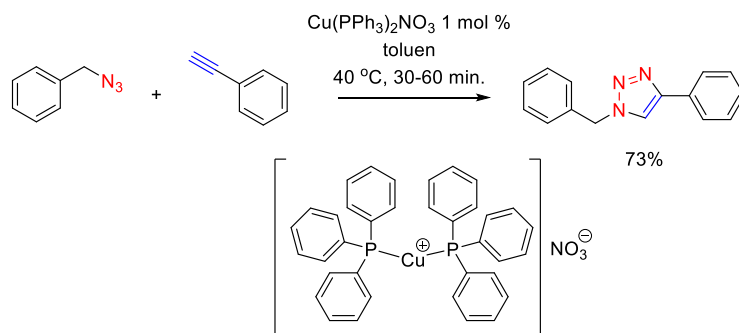
ny C). Zwykle stosuje bardzo niewielką ilość jonów miedzi (1-5 mol %) i większą ilość reduktora (10-20 mol%) dzięki czemu po zamknięciu naczynia nie ma ryzyka utlenienia się jonów Cu(I) do nieaktywnych katalitycznie w tej reakcji jonów Cu(II). Dodatkowo, podkreślić warto, że reakcja zachodzi w warunkach bardzo łagodnych (temp. pokojowa lub lekko podwyższona) i neutralnym środowisku, może być wykorzystana do syntez licznych, strukturalnie różnorodnych 1,2,3-triazoli [3, 4].

W przypadku kiedy substraty nie rozpuszczają się w mieszaninach wodno-organicznych lub nie mogą być ekspozowane na obecność wody, można jako media reakcyjne w reakcji CuAAC zastosować rozpuszczalniki organiczne oraz jako katalizatory – związki miedzi(I), które rozpuszczają się w takich rozpuszczalnikach. Należy do nich np. jodek miedzi(I) (CuI), który rozpuszcza się w acetonitrylu lub azotan bis-trifenylofosfinomiedzi(I) (Cu(PPh₃)₂NO₂) – związek koordynacyjny miedzi(I), rozpuszczalny nawet w bardzo niepolarnym toluenie czy dichlorometanie (Rys. 3). Przykład takiej reakcji pomiędzy azydkiem benzylu a fenylacetylenem katalizowanej niewielką ilością Cu(PPh₃)₂NO₃ opisuje eksperyment nr 2. W tym przypadku synteza odpowiedniego 1,2,3-triazolu może być realizowana w toluenie albo w ogóle bez użycia rozpuszczalnika (ang. *solvent free*) i zachodzi w bardzo krótkim czasie 2-25 min. [5]. Eksperyment ten został także sfilmowany i jest dostępny w serwisie youtube [6].

Trzecią grupą procedur, jeszcze bardziej rozszerzającą zakres stosowania reakcji CuAAC, są metody syntezy 1,2,3-triazoli, w których azydek organiczny jest generowany *in situ* z odpowiedniego substratu, najczęściej halogenku alkilowego lub benzylowego i azydku sodu (NaN₃, Rys. 4) [7-8]. Pozwala to uniknąć konieczności oddzielnej syntezy potrzebnego azydku i eliminuje ewentualne ryzyka z nią związane (patrz dalej „azydofobia”). Dodatkowo, w przeciwieństwie do drogiej i względnie niewielkiej oferty azydków, odpowiednie halogenki są dostępne w bardzo szerokim wyborze i znacznie niższych cenach.

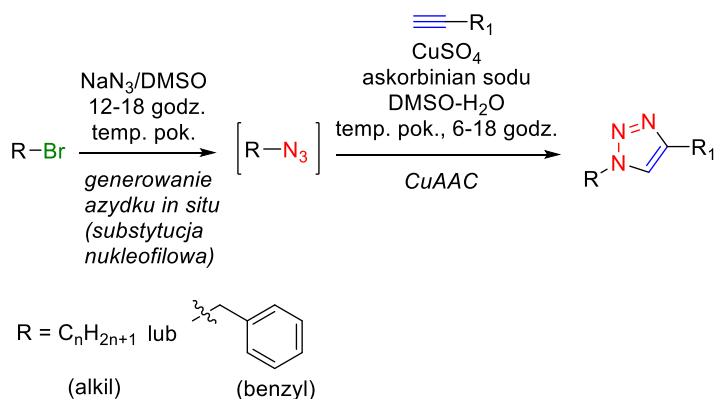


Rys. 2. Procedura Sharplessa reakcji CuAAC.



Rys. 3. Reakcja CuAAC w rozpuszczalnikach organicznych z udziałem związków miedzi(I) jako katalizatorów.

Warto zauważyć, że większość odkryć lub opracowań naukowych honorowanych Nagrodą Nobla stanowią rozwiązania wykorzystujące bardzo złożoną aparaturę lub procedury, praktycznie niedostępne dla niespecjalistów. W tym kontekście zeszłoroczna Nagroda Nobla stanowi wyjątek, ponieważ reakcje „chemii klik” nie wymagają żadnych nakładów i mogą być realizowane nawet w szkolnej pracowni

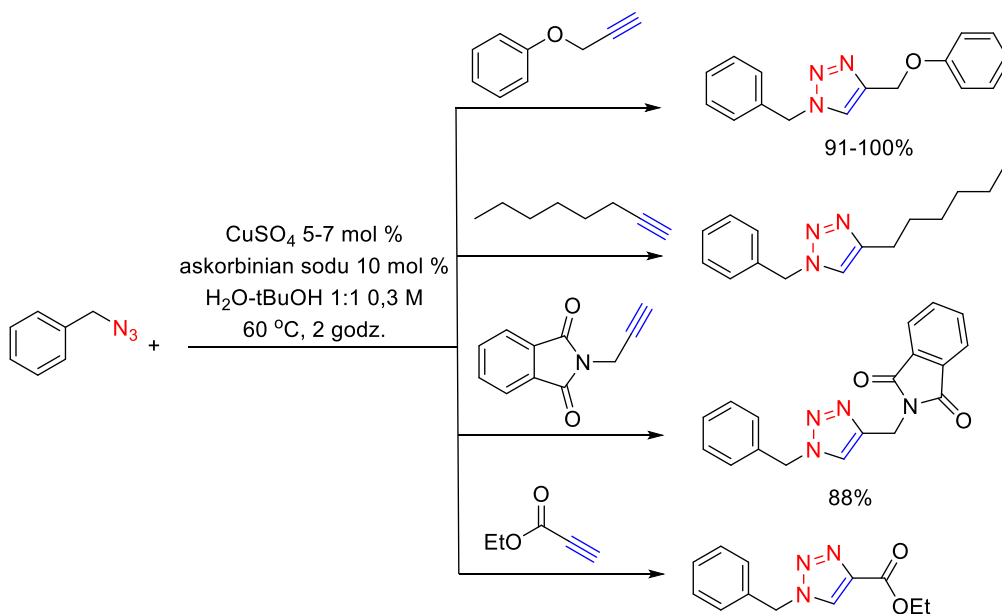


Rys. 4. Reakcja CuAAC z generowaniem azydku organicznego *in situ* w reakcji halo-genku alkilowego lub benzylowego i NaN_3 .

Taka procedura realizowana jest w dwóch etapach, lecz w jednym naczyniu reakcyjnym (ang. *one-pot*). W pierwszym kroku z halogenku organicznego i azydku sodu generuje się azydek organiczny w reakcji substytucji nukleofilowej $\text{S}_{\text{N}}2$. Po wytworzeniu azydku do naczynia podaje się alkin i katalizator, aby przeprowadzić reakcję CuAAC i otrzymać odpowiedni 1,2,3-triazol. Ta procedura jest opisana w eksperymencie nr 3 i może być wykorzystana do syntez licznych, strukturalnie rozmaitych 1,2,3-triazoli [8].

Ogólne uwagi do eksperymentów i bezpieczeństwa pracy zawiera ramka nr 1.

Eksperyment nr 1. Synteza 1,2,3-triazoli (procedura Sharplessa z generowaniem jonów Cu(I) *in situ* [4,7]).



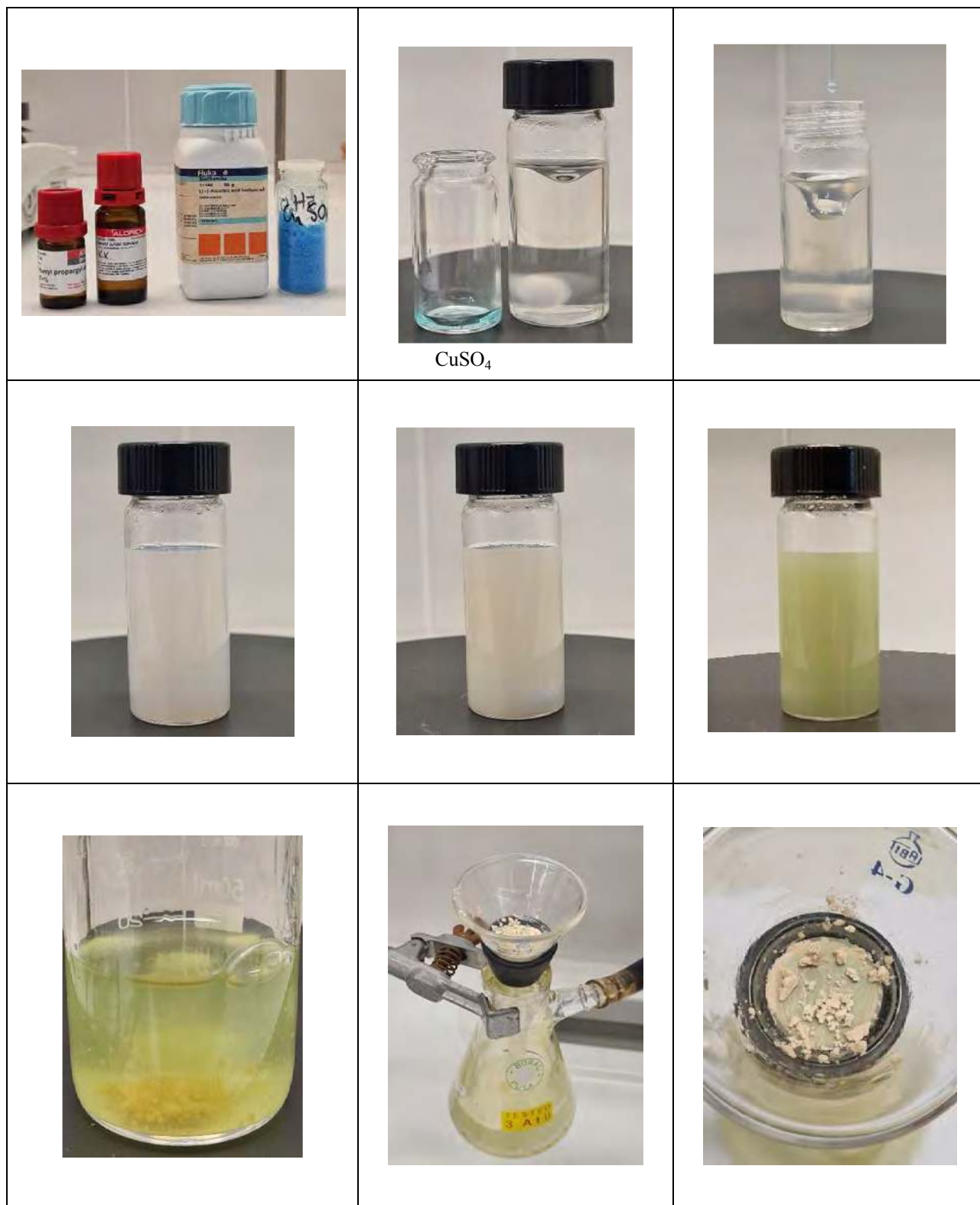
Rys. 5.

Procedura ogólna: W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 mL zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszcza się mieszaninę *tert*-butanol-woda (1:1, v/v, 12 mL). Następnie dodaje się azydek benzylu (3 mmol, 415 mg odczynnika 94%, 390 μL , 1 równ.) oraz jeden z alkinów przedstawiony na Rys. 5 (3 mmol, 1 równ.). Zawiesinę miesza się magnetycznie, następnie dodaje stały askorbinian sodu (0,3 mmol, 60 mg, 0,1 równ.), a po jego rozpuszczeniu – za pomocą pipety automatycznej lub mikrostrzykawki – wodny roztwór CuSO_4 (zawierający 15 mg CuSO_4 w 0,25 mL wody destylowanej, 0,02 mmol, 0,007 równ.) po czym kolbę szczelnie zamyka. Reakcję prowadzi się w czasie 12 godz. (przez noc, można monitorować stopień konsumpcji substratów, lecz na ogół 12 godzin wystarcza do całkowitego zajścia reakcji). Jeżeli

po upływie wskazanego czasu pozostaje jeszcze nieprereagowany substrat, można dodać kolejną porcję CuSO_4 i przedłużyć czas reakcji.

Po zakończeniu reakcji do kolby dodaje się powoli, kroplami wodę do wytrącenia stałego produktu (ok. 50 mL), a zawiesinę oziębia w lodówce lub łaźni lodowej (jeżeli początkowo pojawi się produkt w formie oleju, należy kontynuować mieszanie aż do jego zestalenia). Wytrącony 1,2,3-triazol oddziela się poprzez sączenie próżniowe na małym lejku Büchnera, przemywa wodą destylowaną, suszy na powietrzu i charakteryzuje za pomocą dostępnych metod (TLC, temp. top., FTIR).

Dokumentację reakcji CuAAC między azydkiem benzylu a eterem fenyloowo-propargilowym według tej procedury przedstawia Rys. 6.



Rys. 6. Reakcja CuAAC między azydem benzylu a eterem fenylowo-propargilowym; od góry: po dodaniu roztworu CuSO_4 rozpoczyna się reakcja, którą widać po zmętnieniu roztworu azydu i alkinu. Początkowo roztwór jest bezbarwny, co wskazuje na obecność aktywnych katalitycznie jonów Cu^+ . Po 18 godzinach roztwór staje się zielonkawy (jony Cu^{2+}) i reakcja jest zakończona. Po dodaniu wody wytrąca się produkt, który oddziela się poprzez sączenie próżniowe na lejku Büchnera.

Ramka nr 1

1. Informacje praktyczne: wykonanie eksperymentów, dostępność alkinów i azydków, bezpieczeństwo i „azydofobia”

Do wykonania eksperymentów niezbędne będą: szkło laboratoryjne ze szlifami (kolby) lub zakręcane fiołki, mieszadło magnetyczne z mieszadłem dopasowanym do naczyń laboratoryjnych, mały zestaw do sączenia próżniowego z lejkiem Büchnera. Do odważania odczynników niezbędna będzie waga z dokładnością do ok. 1 mg (najlepiej analityczna). W przypadku braku wagi o odpowiedniej czułości można przygotować roztwory odczynników odważając większe ilości (odpowiednio do dokładności wagi) i następnie podawać odpowiednią ilość roztworu zawierającego potrzebną ilość odczynnika. W przypadku katalizatorów można podawać ich niedużą ilość „na końcu szpatułki”.

Do pobierania odczynników ciekłych potrzebna jest pipeta automatyczna z tipsami (zakres 10-200 µL) lub mikrostrzykawka szklana Hamilton (można też wykorzystać strzykawki insulinowe).

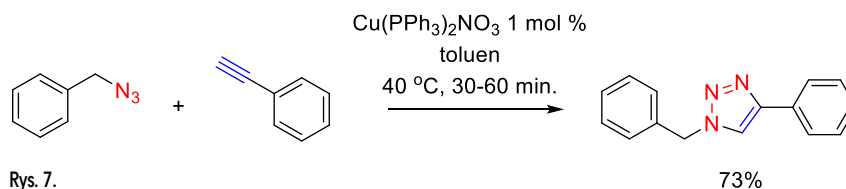
Odczynniki do eksperymentów: korzysta się z handlowych odczynników bez dodatkowych procedur oczyszczania.

Niezbędne do reakcji terminalne alkiny w dużym wyborze są oferowane przez wszystkie firmy dostarczające odczynniki chemiczne do badań. W proponowanych eksperymentach stosowane są względnie niedrogie: fenyloacetylen, eter fenylopropagilowy, 1-oktyn, propiolan metylu, *N*-propargiloftalimid.

Azydki organiczne pojawiły się wraz z rosnącą popularnością „chemii klik” i zwykle są sprzedawane jako roztwory w rozpuszczalnikach organicznych (np. toluenie lub dichlorometanie). Są one dostępne w mniejszym wyborze niż alkiny, tym niemniej kilka firm (Aldrich, Merck, TCI, Alfa Aesar oraz Fluorochem) mają je w ofercie. Najtańszy z nich – azydek benzylowy, sprzedawany jako odczynnik o czystości 94% przez firmy Fluorochem i AlfaAesar, jest rekomendowany do proponowanych syntez (eksperyment 1 i 2).

Równie łatwo jest wykorzystać względnie drogi i dość popularny azydek sodu (**uwaga silna trucizna – praca pod nadzorem opie-**

Eksperyment nr 2. Synteza 1-benzyl-4-fenyl-1*H*-1,2,3-triazolu w rozpuszczalniku organicznym z wykorzystaniem $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ jako katalizatora [5].



W fiołce o pojemności 10-20 mL zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszcza się 2 mL toluenu (najlepiej destylowanego), fenyloacetylen (1 mmol, 102 mg, 110 µL, 1 równ.) azydek benzylu (1 mmol, 133 mg, 125 µL, 1 równ.) oraz katalizator ($\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$, 10 mg, jego prosta synteza opisana jest poniżej). Fiołkę zakręca się delikatnie (nie całkowicie szczelnie), a mieszany magnetycznie roztwór ogrzewa się łagodnie do temp. 40°C w czasie 30-60 min. W tym czasie z roztworu wypada stały produkt. Do fiołki dodaje się kilka mL zimnego toluenu i otrzymany 1,2,3-triazol oddziela przez sączenie na małym lejku Büchnera. Fiołkę przemywa się kolejną porcją toluenu, aby ilościowo przenieść związek na lejek. Produkt na lejku przemywa się niewielką ilością toluenu, suszy na powietrzu i charakteryzuje za pomocą dostępnych metod (TLC, temp. top., FTIR). Wydajność: 73%. Charakterystyka produktu: temp. top. 130-131°C (lit. 126-130°C), ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ_{H} 7,79 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7,66 (s, 1H), 7,27 – 7,40 (m, 8H), 5,54 (s, 2H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ_{C} 148,13, 134,64, 130,49, 129,05, 128,71, 128,67, 128,06, 127,96, 125,61, 119,50, 54,11.

Azotan bis-(trifenylfosfino)miedzi(II) $\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ (katalizator)

W kolbie stożkowej o pojemności 100 mL zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszcza się trifenylfosfinę (2,4 g, 9,2 mmol) oraz metanol (10 mL). Mieszaninę ogrzewa się łagodnie aż do całkowitego rozpuszczenia związku, po czym do roztworu dodaje się małymi porcjami stały, handlowo dostępny azotan miedzi(II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 2,5 \text{H}_2\text{O}$, 0,72 g, 3,1 mmol). Po dodaniu całości soli miedzi(II) mieszanie magnetyczne kontynuuje się przez 30 min i w tym czasie z roztworu wypada biały osad produktu. Następnie kolbę pozostawia się do ochłodzenia do temperatury pokojowej, po czym produkt oddziela się przez sączenie próżniowe na lejku ze spiekim szklanym (można także użyć sączka i zwykłego zestawu do sączenia). Biały produkt przemywa się porcją etanolu (20 mL), a następnie eterem dietylowym (20 mL) i suszy w eksykatorze (najlepiej próżniowym). Otrzymuje się ok. 1,2 g (62%) białego produktu o temp. top. 238-240°C, który należy trzymać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

Literatura:

- | | |
|---|--|
| <p>[1] K. Kacprzak, <i>Chemia w Szkole</i> 2022, 6, 6</p> <p>[2] H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, <i>Angew. Chem.</i>, 2001, 40, 2005.</p> <p>[3] <i>Science of Synthesis: Click Chemistry</i>, Red. F. P. J. T Rutjes, Ed.; Thieme: Stuttgart, 2021.</p> <p>[4] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin K. B. Sharpless, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i>, 2002, 41, 2596.</p> <p>[5] Wang D, Zhao M, Liu X, Chen Y, Li N, Chen B. <i>Org. Biomol. Chem.</i> 2012, 10, 229.</p> | <p>[6] https://www.youtube.com/watch?v=IdZxOjCT8sg&t=852s 18.02.2023.</p> <p>[7] T. V. Hansen, P. Wu, W.D. Sharpless, J. G. Lindberg, <i>J. Chem. Edu.</i> 2005, 82, 1833.</p> <p>[8] K. Kacprzak, <i>Synlett</i> 2005, 6, 943.</p> <p>[9] Brase, S., Gil, C., Knepper, K. and Zimmermann, V., <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2005, 44, 5188.</p> <p>[10] B. Cegielska, K. M. Kacprzak, <i>Chem. Anal. (Warsaw)</i>, 2009, 54, 807.</p> |
|---|--|

kuna!) do procedur syntez 1,2,3-triazoli, w których azydek organiczny niezbędny do reakcji jest generowany *in situ* z odpowiedniego halogenku alifatycznego lub benzyłowego i bez izolacji jest wykorzystywany do reakcji CuAAC (patrz eksperyment nr 3).

Uwaga! Pozostałości azydku sodu nie mogą być mieszane z kwasami ani deponowane do kwaśnych odpadów, ponieważ w kontakcie z silnymi kwasami azydek sodu wytwarza silnie toksyczny i lotny kwas azotowodorowy HN_3 . Najlepiej resztki azydku sodu zbierać w oddzielnym wyraźnie oznaczonym pojemniku.

„Azydofobia”

Azydki kojarzą się chemikom głównie z dość niebezpiecznymi azydkami metali ciężkich, które łatwo ulegają eksplozji. Niechętny stosunek do azydków organicznych nazwany przez twórcę filozofii „chemii klik” i podwójnego laureata Nagrody Nobla – Prof. K. B. Shar-

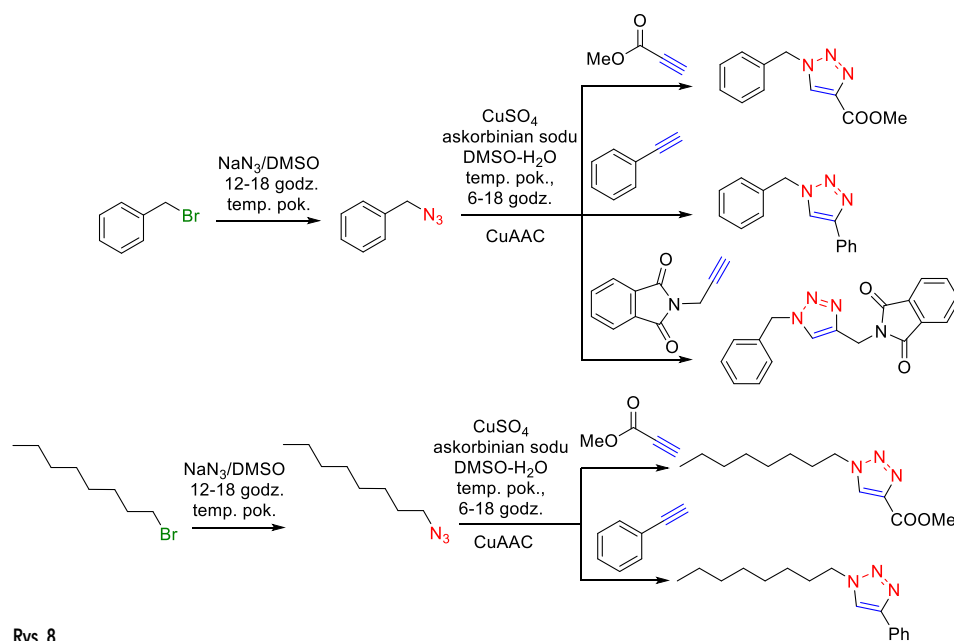
plessa „azydofobią” – rzeczywiście powodował, że związki te przed epoką „chemii klik” były traktowane z rezerwą jako potencjalnie wybuchowe i niebezpieczne do pracy. Szeroka popularność reakcji CuAAC jaka ma miejsce w ostatnich 20 latach pokazuje, że obawy te były wydatnie przesadzone.

Generalnie przyjmuje się, że azydki organiczne zawierające przynajmniej 5 atomów węgla na jedną grupę azydową N_3 są bezpieczne. Równie bezpieczne są prace z azydkami organicznymi w roztworach, obejmujące także ich ogrzewanie (również w reaktorach mikrofalowych). Nie zaleca się natomiast ogrzewania większych ilości azydków organicznych o małych masach cząsteczkowych (np. odparywania do sucha ich roztworów organicznych np. ich preparatyki na większą skalę). Więcej informacji nt. bezpieczeństwa pracy z ich udziałem znajdzie zainteresowany Czytelnik w pracach [2,9].

Eksperyment nr 3. Synteza 1,2,3-triazoli z generowaniem azydków organicznych *in situ* z odpowiednich halogenków alkilowych oraz benzyłowych [8]

Procedura ogólna: Do suchej kolby okrągłodennej o pojemności 50 mL zawierającej mieszany za pomocą mieszadła magnetycznego roztwór azydku sodu (NaN_3) w bezwodnym DMSO (1 mL, 0,5 M, 0,5 mmola jonów N_3^- , 1 równ.) dodaje się za pomocą pipety automatycznej odpowiedni halogenek organiczny – bromek benzyłu lub 1-bromooktan (0,5 mmol, 1 równ.) i mieszany roztwór pozostawia się na okres 12-24 godz. celem całkowitego przekształcenia halogenku organicznego w odpowiedni azydek. Następnie do kolby dodaje się 2-3 mL wody destylowanej oraz stały askorbinian sodu (20 mg, 20 % mol, 0,1 równ.) i odpowiedni alkin (można użyć fenyloacetyleny, *N*-propargilofthalimidu lub propiolanu metylu, patrz Rys. 7, 0,5 mmol, 1 równ.).

Reakcję zapoczątkowuje się dodatkiem 200 μL 1 mol/ dm^3 wodnego roztworu CuSO_4 , po czym kolbę szczelnie zamyka. Reakcję prowadzi się w czasie 3-12 godz. (można monitorować stopień konsumpcji substratów, lecz na ogół 12 godzin wystarcza do całkowitego zajścia reakcji). Po przereagowaniu do kolby dodaje się powoli, kroplami wodę do wytrącenia stałego produktu (ok. 5-10 mL). Wytrącony 1,2,3-triazol oddziela się poprzez sączenie próżniowe na ma-



Rys. 8.

łym lejku Büchnera, przemywa wodą destylowaną, suszy na powietrzu i charakteryzuje za pomocą dostępnych metod (TLC, temp. top., FTIR). Wydajności tak syntetyzowanych 1,2,3-triazoli podaje praca [8].

0,5 mol/ dm^3 NaN_3 w bezwodnym DMSO niezbędny w eksperymencie nr 3 przygotowuje się następująco: w suchej kolbie stożkowej o pojemności 50 mL z dobrze dopasowanym korkiem szklanym i dobranym miesza-

delkiem magnetycznym umieszcza się 25 mL bezwodnego dimetylosulfotlenku (DMSO) oraz 0,81 g rozdrobnionego azydku sodu (Uwaga: azydek rozdrabniamy delikatnie za pomocą szklanej bagietki). Kolbę zamyka się, a roztwór miesza aż do całkowitego rozpuszczenia się soli, co zwykle zajmuje kilka godzin. Tak przygotowany roztwór, przechowywany w szczelnie zamkniętym naczyniu, może być używany przez dłuższy czas (kilka miesięcy).

Ramka nr 2

2. Monitorowanie reakcji CuAAC za pomocą TLC, ^1H NMR i FTIR

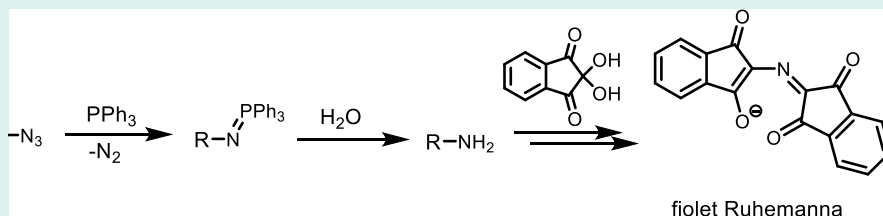
Wielką i chyba nieplanowaną zaletą reakcji CuAAC jest łatwość jej monitorowania, co pozwala na dogodną optymalizację procedury syntetycznej (czyli określenie, ile trwa reakcja?, jak szybko jest konsumpcja substratów oraz tworzenie 1,2,3-triazoli?). W tym zakresie do wykorzystania nadają się zarówno prosta chromatografia cienkowarstwowa (TLC), jak i bardziej zaawansowane techniki spektroskopowe tj. spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego i spektroskopia w podczerwieni (FTIR). Warto krótko je przedstawić, aby bardziej świadomie przeprowadzić eksperymenty, te zamieszczone w artykule, jak i inne obejmujące reakcję CuAAC.

Procedura wizualizacji azydów organicznych na płytkach TLC [10].

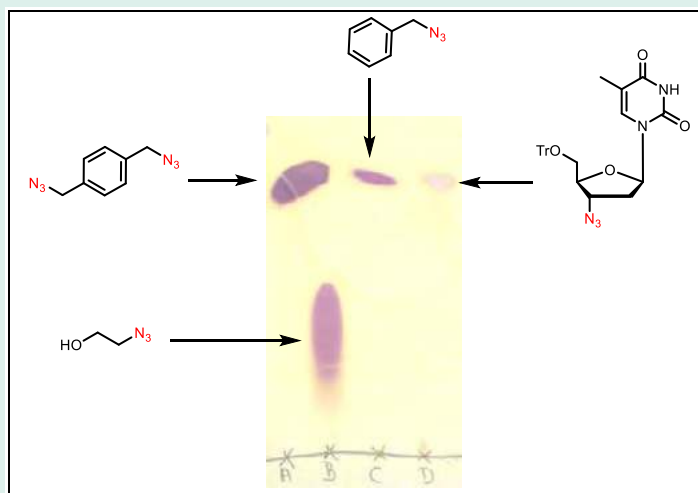
Grupa azydowa jest słabym chromoforem, w związku z czym azydki alifatyczne nie świecą w świetle UV, natomiast azydki aryłowe ze względu na niewielką absorpcję przez chromofor fenyłowy świecą słabo. Dlatego bardzo dogodną procedurą kontrastowo wybarwiających różne klasy azydów organicznych na płytkach TLC jest ich redukcja do odpowiednich amin, które reagując z ninhydryną tworzą silnie zabarwione fioletowe lub różowe plamy (Rys. 2). W ten sposób można łatwo analizować ubytek azydki w reakcji CuAAC i w ten sposób określić jej zakończenie.

Płytke z naniesioną próbką azydki (substrat) oraz mieszaniny reakcyjnej (badanie postępu reakcji) rozwija się przy użyciu odpowiedniej fazy ruchomej. Następnie po jej wyciągnięciu z komory chromatograficznej suszy do temp. ok. 80°C przez 5 min, po czym zanurza na 30 sekund do 10% roztworu tryfenylofosfiny (PPh_3) w dichlorometanie (CH_2Cl_2). Operacja ta prowadzi do redukcji azydki do iminofosforanu. Nadmiar reagenta usuwa się przy użyciu bibuły filtracyjnej. Następnie suszy się płytkę w temp. ok. 80°C przez 1-3 minuty i zanurza na 30 sekund w 0,3% roztworze ninhydryny w mieszaninie *n*-butanol/lodowaty kwas octowy (zawierającym resztkową ilość wody – należy sprawdzić specyfikację odczynnika (100:3, v/v)).

Na tym etapie otrzymany iminofosforan redukuje się do odpowiedniej aminy, która z ninhydryną daje jaskrawe fioletowe lub różowe plamy w miejscu migracji azydki. Nadmiar roztworu ninhydryny usuwa się za pomocą



Rys. 8. Detekcja azydów organicznych na płytkach TLC wykorzystująca ich redukcję do amin i następczą reakcję z ninhydryną prowadzącą do kontrastowo wybarwionych plam [10].



Rys. 9. Wynik reakcji wizualizacji azydów organicznych na płycie TLC (faza ruchoma dichlorometan)[10].

bibuły filtracyjnej, a następnie wywołuje się reakcję barwną poprzez ogrzanie płytki w temp. ok. 80°C w czasie 5 minut (można użyć suszarki laboratoryjnej lub opalarki elektrycznej).

Ta metoda nadaje się do wybarwiania różnych klas azydów organicznych obejmujących azydki alifatyczne, benzyłowe, azydy, di- i tripeptydy oraz pochodne azydowe złożonych produktów naturalnych. Rys. 9 przedstawia płytkę TLC z wybarwionymi tą metodą czterema różnymi azydami. Warto zaznaczyć, że metoda ta jest bardzo czuła i pozwala wykryć nawet 0,025 mg 2-azydoetanolu naniesionego na płytkę TLC.

Spektroskopia NMR: Widma rezonansu magnetycznego NMR zarówno protonowe (^1H NMR) jak i węglowe (^{13}C NMR) są bardzo użyteczne dla potwierdzenia struktury syntezowanych 1,2,3-triazoli a także weryfikacji selektywnego powstania 1,4-regioizomeru 1,2,3-triazolu. Proton pierścienia 1,2,3-triazolowego (rys. 3) występuje jako ostry singlet i jest zawsze dobrze widzialny w zakresie 8,5–7,5 ppm (w miejscu absorpcji protonów związków aromatycznych). Sygnały protonów grupy metylenowej pochodzące od azydki

benzyłowego występują natomiast jako singlet w zakresie 6,0–5,5 ppm.

Spektroskopia FTIR: azydki organiczne wykazują bardzo intensywne pasmo grupy azydowej, które występuje w zakresie 2090–2100 cm^{-1} zwykle wolnym od obecności innych pasm i jest bardzo użyteczne dla monitorowania postępu reakcji CuAAC. Dla azydki benzyłowej występuje ono przy 2092 cm^{-1} .

Z kolei terminalne alkiiny wykazują następujące pasma absorpcji $\equiv\text{C-H}$ (rozciągające) intensywne i wąskie w zakresie 3260–3330 cm^{-1} (w tym regionie pojawiają się szerokie pasma innych grup funkcyjnych, np. grupy OH, stąd nie zawsze jest ono jednoznacznie diagnostyczne), rozciągające pasmo wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$ o słabej intensywności w zakresie 2100–2260 cm^{-1} (region czysty, diagnostyczne, choć o słabej intensywności). Dodatkowe pasmo zginające wiązania $\equiv\text{C-H}$ pojawia się w zakresie 610–700 cm^{-1} .

1,2,3-triazole nie posiadają natomiast charakterystycznych dobrze wydzielonych i intensywnych pasm pozwalających na ich jednoznaczną identyfikację (leżą one w bogatym w pasma zakresie *fingerprint* 500–1500 cm^{-1}).

Podziękowania. Bardzo dziękuję dr Iwonie Skierze za pomoc w przeprowadzeniu eksperymentu oraz wykonanie jego dokumentacji fotograficznej.

Dr hab. Karol Kacprzak, prof. UAM
Wydział Chemii, Zakład Chemii Medycznej
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Biobójcze nanokompozyty

Zabijają molekularnymi żądlami lub szokiem oksydacyjnym, nie znają zmęczenia. Najnowsze biobójcze nanokompozyty, zaprojektowane i zsyntetyzowane przez naukowców z Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie, wytyczają nowe kierunki rozwoju inżynierii materiałowej w walce z drobnoustrojami.

Coraz większa liczba bakterii opornych na antybiotyki przysparza wyzwań nie tylko lekarzom, ale również fizykom zajmującym się inżynierią materiałową. Wydaje się, że w toczonej od pokoleń szczyfowej walce ludzkości ze światem groźnych drobnoustrojów zyskaliśmy wreszcie sojuszników gotowych sprostać wyzwaniu: materiały kompozytowe zdolne samoczynnie i nieustannie zabijać mikroorganizmy i zapobiegać rozwojowi ich kolonii. Biobójcze nanokompozyty, zaprojektowane, wytworzone i scharakteryzowane w Instytucie Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk (IFJ PAN) w Krakowie, omówiono w serii niedawno opublikowanych artykułów naukowych.

„W pracach naszego zespołu staramy się stosować ideę „odwróconej fizyki”: zaczynamy nie od substancji, którą chcemy zbadać, by znaleźć dla niej jakieś zastosowania, tylko od samych zastosowań. Gdy ustalimy potrzeby, pod ich kątem precyzyjnie projektujemy przyszły materiał, przeprowadzamy symulacje numeryczne, po czym próbujemy go syntetyzować. Dopiero gdy to się uda, przystępujemy do sprawdzenia, czy właściwości otrzymanego materiału są zgodne z naszymi oczekiwaniami”, zaczyna wyjaśniać przebieg badań dr hab. Łukasz Laskowski, kierownik zespołu w IFJ PAN, w którego skład wchodził dr Agnieszka Karczmarska, dr Magdalena Laskowska i dr Mateusz Schabikowski.

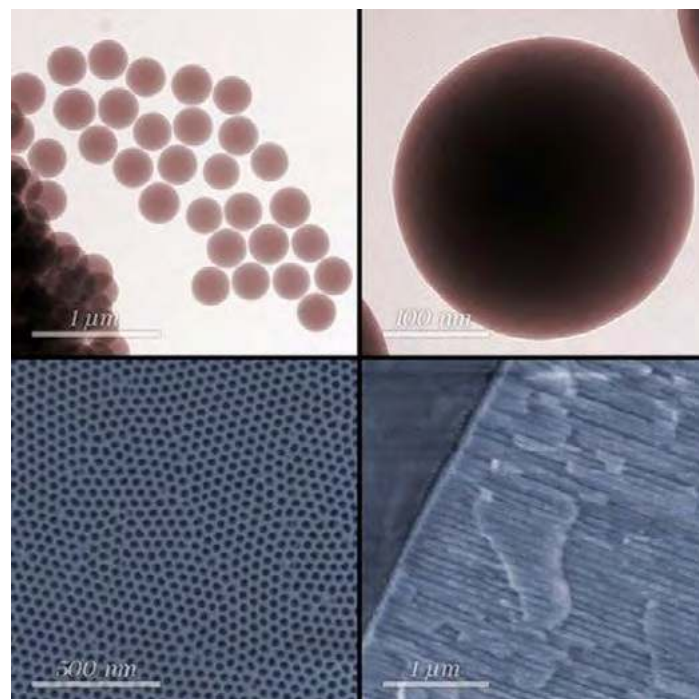
Potrzeba opracowania nowego, trwałego i bezpiecznego materiału biobójczego została zasygnalizowana przez badaczy z Instytutu Fizjologii i Żywienia Zwierząt PAN (IFIŻŻ PAN) w Jabłonce. Zwrócili oni uwagę, że jeśli znane wszystkim z czasu pandemii maseczki na twarz są zbyt rzadko wymieniane, gromadzą mikroorganizmy i jako ich siedliska mogą być źródłem wtórnego zakażenia. Potrzebny byłby więc materiał działający nie tylko jak filtr, ale również zdolny ciągle eliminować mikroorganizmy, które się na nim osadzają.

Fizycy z IFJ PAN uznali, że sposobem na rozwiązanie problemu mógłby być materiał kompozytowy zbudowany z neutralnej matrycy z odpowiednio przytwierdzonymi grupami funkcyjnymi potrafiącymi efektywnie zabijać mikroorganizmy. Trwałe mocowanie cząsteczek biobójczych i odpowiedni dobór ich właściwości gwarantowałyby, że materiał zachowywałby swoje cechy praktycznie dowolnie długo.

W przypadku kompozytów biobójczych z jonami srebra, opracowanych przez naukowców z IFJ PAN, w zależności od potrzeb można użyć matryc z tlenku glinu albo z ditlenku krzemu (czyli krzemionki). W pierwszym przypadku matryce mają postać sita z porami o średnicach około 40 nanometrów, w drugim – sfer o rozmiarach od 50 do 500 nm. Matryca porowata umożliwia filtrowanie, na przykład powietrza bądź płynów ustrojowych, podczas gdy sferyczna krzemionka pozwala wprowadzać biobójczy materiał do innych substancji, na przykład do wypełnień dentystycznych.

„Naturalnie główną rolę w naszych materiałach pełnią nie matryce, lecz w odpowiedni sposób na nich osadzone grupy funkcyjne. Kluczowy czynnik biobójczy, czyli w tym przypadku jon srebra, zostaje złapany za pomocą grupy karboksylowej umocowanej na łańcuchu propylowym. Konstrukcja ta jest wiotka i znakomicie pełni rolę żądla czy też noża, który stykając się z bakterią niszczy jej błonę komórkową”, wyjaśnia dr Laskowski.

Biobójcze cząsteczki w nowych kompozytach są związane z matrycą chemicznie, a więc trwale. Fakt ten oznacza przede wszystkim, że czą-



Matryce użyte do budowy nanokompozytowych materiałów bioaktywnych z jonami srebra: sferyczna nanokrzemionka (u góry) i porowaty tlenek aluminium (na dole; po prawej widok poprzeczny). Kolory sztuczne. (Źródło: IFJ PAN)

steczki te będą zdolne wykonywać swoje zadanie wciąż i dokładnie tam, gdzie zostały umieszczone. Z czasem więc nie stracą swoich zdolności, nie zostaną też wypłukane z plomb do organizmu ani też nie uwolnią się ze zużytej maseczki do środowiska.

Druga klasa nowych nanokompozytów z IFJ PAN wykorzystuje do walki z bakteriami inne narzędzie: grupy propylowo-fosforanowe zawierające jon miedzi. Wyłapują one z powietrza cząsteczki tlenu, który jest następnie redukowany przez wspomniany jon miedzi, działający jak jednolektronowy katalizator. W zachodzących reakcjach uczestniczy wodor pochodzący z powszechnych w naszym środowisku cząsteczek wody. W rezultacie wokół grup funkcyjnych z miedzią nieustannie tworzy się woda utleniona. W kontakcie z nią większość mikroorganizmów ginie wskutek szoku oksydacyjnego.

„Podobnie jak w przypadku nanokompozytów z dodatkiem srebra, miedź także jest trwale związana z matrycą i się nie zużywa. Zużywają się woda i tlen, ale akurat one są naturalnie dostępne w środowisku. Mamy więc do dyspozycji materiał, który w sposób praktycznie nieprzerwany wytwarza pewne ilości świeżej wody utlenionej, jednego z najsilniejszych związków biobójczych”, mówi dr Laskowski i podkreśla, że testy weryfikujące bioaktywne działanie wszystkich nowych materiałów zostały przeprowadzone w IFIŻŻ PAN i koordynowane przez dra hab. Pawła Kowalczyka.

Biobójcze nanokompozyty z jonami metali są obecnie wytwarzane w IFJ PAN na skalę laboratoryjną, z możliwością dostarczania próbników ilości w celach wdrożeniowych. Technologię produkcji, znajdującą się na etapie patentowania, można jednak bez większych problemów przeskalować do potrzeb przemysłowych.

Omówione badania sfinansowano z grantu przyznanego przez Narodowego Centrum Nauki.

Źródło: <https://press.ifj.edu.pl/news/2023/03/08/>



Smacznego – czyli o chemicznych dodatkach do żywności

O powszechnie stosowanych chemicznych dodatkach do żywności wiemy coraz więcej, choć wydaje się, iż większość osób wyznaje zasadę: „nie znam się, to chętnie się wypowiem”. Słyszac o tzw. „chemii w żywności” stajemy się od razu czujni i raczej negatywnie do tego nastawieni. Polepszacze, zagęszczacze, barwniki i sztuczne konserwanty mają nadać atrakcyjny wygląd, poprawić smak, przedłużyć okres przydatności do spożycia, spulchnić, zagęścić itd., ale jaki wpływ mają na ludzki organizm i co konkretnie kryje się w nieco żargonowym sformułowaniu „chemia w żywności”, postaram się pokrótce odpowiedzieć w niniejszym artykule.

Anna-Maria Tryba

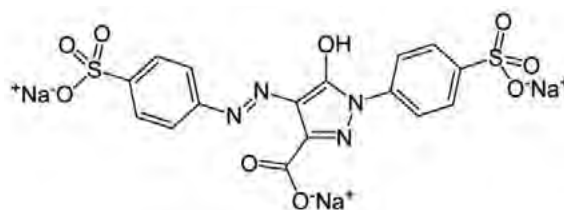
Trzeba zdawać sobie sprawę z tego, że obecnie praktycznie każda przetworzona żywność zawiera w sobie dodatkowe spożywcze substancje chemiczne. W zasadzie są one przebadane i nie powinny wywierać negatywnego wpływu na nasze zdrowie, jednak bywa z tym różnie. W końcu przedawkować można nawet wodę. Na początku chciałabym zwrócić uwagę na te substancje, które są dość powszechnie stosowane jako dodatki do żywności, a zarazem nie są obojętne dla naszego organizmu.

Zacznijmy od określenia, jakie substancje lądują na naszym stole wraz z szynką, mlekiem, keczupem czy piwem. Są to w zdecydowanej większości konserwanty, dodatki smakowe oraz barwniki, ale także substancje nadające żywności określoną konsystencję. Nie wszystkie są dodawane jako składniki potraw, ich obecność może wynikać także z procesów produkcyjnych, w tym – gotowania, fermentacji czy dojrzewania. Dzięki osiągnięciom chemii możemy także tworzyć np. wegańskie wędliny. Niestety, na ogół gubimy się w gąszczu produktów oferowanych przez przemysł spożywczy i ich składu, szczególnie że

nazwy składników mogą być niezrozumiałe i powodować dezorientację konsumentów. Dlatego w niniejszym artykule skupiam się na najważniejszych dodatkach chemicznych, które możemy spotkać w żywności, a które często kryją się za tajemniczymi oznaczeniami E.

Barwniki spożywcze

Zacznijmy od szerokiej gamy dostępnych na rynku barwników. Pierwszy z nich to **tartrazyna (E102)**, czyli tzw. żółcień spożywcza. Stanowi ona barwnik produkowany sztucznie m.in. z ropy naftowej i odpowiada za kolor cytrynowo-żółty wybranych produktów. Jest to związek wyjątkowo stabilny wobec działania kwasów i wysokiej temperatury. Możemy go spotkać m.in. w musztardach, serach żółtych,

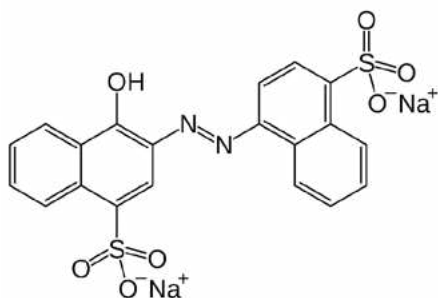


Wzór chemiczny tartrazyny

czy pasztetach. W badaniach laboratoryjnych na zwierzętach potwierdzono, że substancja ta w wysokich dawkach uszkadza genom, wywołuje raka i osłabia system immunologiczny.

Mniej szkodliwymi barwnikami, powszechnie stosowanymi w przemyśle spożywczym, są **żółcień chinolinowa (E104)**, czy **żółcień pomarańczowa FCF (E110)**. Obydwa te barwniki, dobrze rozpuszczalne w wodzie, produkowane są syntetycznie. Barwniki te najczęściej zawarte są w lodach smakowych czy żółtawych wypiekach.

Kolejnymi barwnikami, nadającymi często naszym potrawom jedzeniu czy napojom kolor czerwony są: **karmin (E120)** i **azorubina (E122)**. Karmin, nazywany także czerwienią karminową lub koszenilą to substancja pozyskiwana z żeńskich osobników owadów – czerwców kaktusowych. Barwnik ten bardzo rzadko powoduje alergie czy podrażnienia, ale inaczej sprawa wygląda w przypadku azorubiny, barwnika przybierającego kolory od czerwonego do kasztanowo-brązowego.

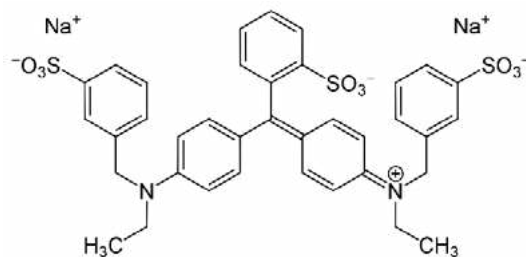


Wzór chemiczny azorubiny

Kolejny barwnik to **błękit brylantowy FCF (E133)**, który – jak sama nazwa wskazuje – nadaje produktom niebieskawy odcień. Substancja ta jest czuła na światło i podwyższoną temperaturę. Po spożyciu jest przez organizm ludzki całkowicie wydalana. Tym niemniej w badaniach na szczurach wykazano, że w wyniku nadmiernego stężenia tej substancji we krwi uszkodzone zostały geny oraz zaburzona została gospodarka energetyczna w komórkach. W kombinacjach błękitu brylantowego z tartrazyną otrzymuje się różne odcienie zieleni.

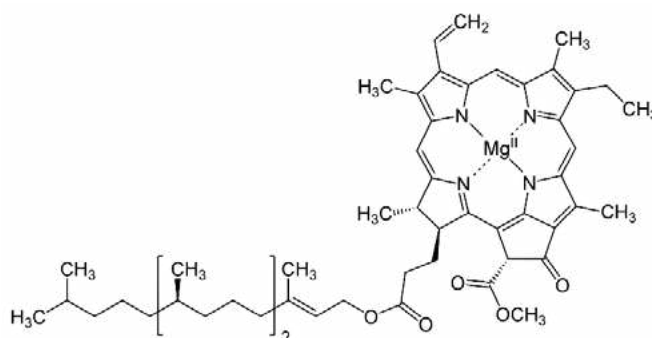


Kolorową marmurkową strukturę sera Sage-Derby uzyskuje się po dodaniu barwników. Foto – AdobeStock



Wzór chemiczny błękitu brylantowego

Z kolei popularnymi zielonymi barwnikami są dobrze znane chlorofile, np. **chlorofil A (E140)** czy **kompleks chlorofilu z jonami miedzi(II) (tzw. Cu chlorofil) (E141)**. Chlorofil pozyskiwany jest z naturalnych, roślinnych źródeł, którym nadaje atrakcyjny wygląd, za pomocą ekstrakcji rozpuszczalnikami, takimi jak aceton lub etanol. Chlorofil neutralizuje wolne rodniki i prawdopodobnie dlatego w pewnym stopniu wykazuje działanie antynowotworowe. E140 i E141 nadają kolor angielskim serom Sage-Derby.



Wzór chemiczny chlorofilu A

Brązowe barwniki karmelowe możemy wyprodukować w domu, m.in. poprzez podgrzanie produktów zawierających skrobię lub cukier do odpowiedniej temperatury, wywołując w nich reakcje chemiczne określane jako karmelizacja. Przebieg poszczególnych reakcji jest uzależniony nie tylko od temperatury, ale i (w przypadku roztworów) od pH środowiska. Najłatwiej procesowi karmelizacji ulegają cukry redukujące. W początkowych etapach karmelizacji powstają produkty lekko zabarwione, o przyjemnym karmelowym smaku, natomiast w miarę postępu reakcji zaczynają dominować związki o większej masie cząsteczkowej, intensywnie brązowym zabarwieniu, nieprzyjemnym gorzkim smaku i zapachu spalenizny. W ten właśnie sposób powstają: **karmel prosty (E150a)**, **karmel siarczynowy (E150b)**, **karmel amoniakalny (E150c)**, lub **siarczynowo-amoniakalny (E150d)**.

Szczególną grupę barwników tworzą związki należące do karotenoidów. Przykładem jest **biksyna (E160b)** – różowo-pomarańczowy barwnik, który według najnowszej technologii uzyskiwany jest za pomocą metod inżynierii genetycznej. Tradycyjnie produkowano go jednak z ciemnoczerwonych



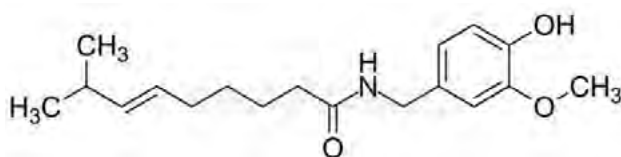
Kapsaicyna dodawana do kiełbas i sosów otrzymywana jest z papryki. Foto – Adobe Stock

skórek nasion rośliny – arnoty właściwej. Biksyna uchodzi, jak wszystkie karotenoidy, za substancję nieszkodliwą dla zdrowia i służy przede wszystkim do barwienia serów typu Gouda, a także likierów czy wypieków.

Innym związkiem z grupy karotenoidów jest znana wszystkim miłośnikom ostrych potraw **kapsaicyna**, czyli E160c – otrzymywany z papryki związek o wyjątkowo ostrym smaku, dodawany do dań pikantnych, w tym do kiełbas i sosów. Co więcej, dla poprawienia wyglądu jaj i mięsa drobiowego, jest on dodawany także do karmy kurzej.

Działanie kapsaicyny na ludzki organizm wciąż wzbudza kontrowersje. Wykazano bowiem, że co prawda niszczy ona mitochondria, czyli centra energetyczne komórek rakowych oraz prowadzi do ich apoptozy (programowanej śmierci), to jednak najnowsze badania laboratoryjne Ann Bode oraz Mun Kyung Hwanga i Zigang Donga wykazały, że kapsaicyna może wywoływać stan zapalny i działać jak kancerogen, zwłaszcza na etapie powstawania pierwotnych zmian nowotworowych (prenowotworowych). Jest to szczególnie niepokojące ze względu na to, że związek ten wchodzi w skład sprzedawanych bez recepty maści przeciwbólowych, co zwiększa ryzyko powstania nowotworów skóry.

Poza wymienionymi wyżej barwnikami – związkami organicznymi, barwę mogą nadawać żywności również proste substancje nieorganiczne. Na przykład, kolor biały żywność może zawdzięczać dodatkowi **węglanu wapnia** E170 czy **tlenku tytanu(IV)** TiO₂ E171. Substancje te są uważane za bezpieczne i dopuszczone do stosowania w artykułach spożywczych, przy czym węglan wapnia jest jedynym barwnikiem spożywczym dopuszczonym do użycia nawet w tzw. produktach ekologicznych.

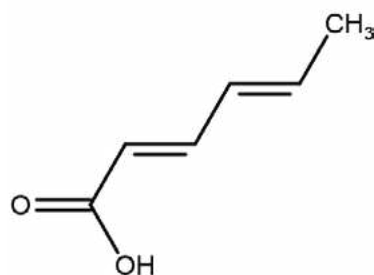


Wzór chemiczny kapsaicyny

Substancje konserwujące

Dodatkami o działaniu konserwującym mogą być związki zarówno organiczne, jak i nieorganiczne.

Pierwszy z omawianych tu konserwantów to **kwase sorbowy (sorbinowy) E200** oraz jego sole: **sorbinian potasu E202** i **sorbinian wapnia E203**. W pierwszej kolejności hamują one rozwój pleśni i bakterii, nadając przy tym produktom lekko słony smak. Kwas sorbowy występuje w naturze, m.in. w jarzębinie czy mszycach. Związki te, choć uważane za bezpieczne, mają jednak duży potencjał alergizujący. W produktach kwas sorbowy znajduje się przede wszystkim w zapakowanym krojonym chlebie, sosach do sałatek, musztardach, ketchupach czy kiszonkach. Występuje również w daniach typu instant, koncentraty zupnych, margarynach i serach, zarówno białych, jak i żółtych.

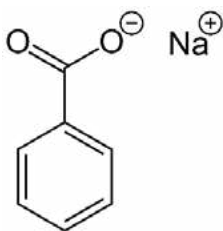


Wzór chemiczny kwasu sorbowego

Kolejnym dobrze znanym konserwantem jest **kwase benzoowy (E210)** i jego pochodne: **benzoosan sodu (E211)**, **benzoosan potasu (E212)** oraz **benzoosan wapnia (E213)**. Kwas benzoowy jest naturalnym składnikiem mleka, miodu i niektórych owoców: borówek czy czarnych jagód, jednak występuje tam w minimalnych ilościach, a przemysł spożywczy potrzebuje znacznych ilości tych związków. Chronią one przed pleśnią, ale nie przed bakteriami, dlatego są często łączone jeszcze dodatkowo z **dwutlenkiem siarki (E220)** który również zabija pleśnie i grzyby. Nie zezwala się jednak na użycie kwasu

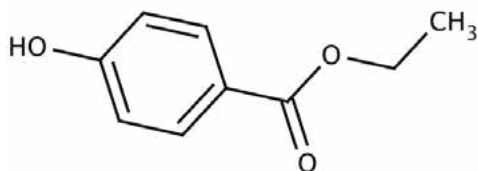
benzoesowego i jego pochodnych jako konserwantów pożywienia dla zwierząt. Już w latach 70-tych w Londynie miała miejsce sytuacja, że 28 z 40 kotów padło w wyniku konsumpcji karmy z dodatkiem tego konserwantu.

W badaniach laboratoryjnych benzoesany i kwas benzoesowy wykazywały ponadto działania uszkodzające genom i komórki. Co więcej, występująca u dzieci nadaktywność i deficyt ich uwagi może się pogłębiać po spożyciu produktów z tymi związkami. Z powodu bardzo szerokiego stosowania tych konserwantów ustawowo ustalono ich dopuszczalną dawkę w wysokości 5 mg na 1 kg ciała dziennie, ale niestety w praktyce jest ona stale przekraczana w diecie, zarówno przez dzieci jak i dorosłych. Konserwuje się nimi marynaty, przetwory owocowe i warzywne, majonezy i sosy.



Wzór chemiczny benzoatesanu sodu

Produkty reakcji kwasu benzoesowego z alkoholami tworzą estry, tzw. PHB (parabeny). Przykładem jest **p-hydroksybenzoatan etylu (paraben E214)**. Jako konserwanty parabeny wykazują działanie przeciwko grzybom i bakteriom. Ich wadą jest jednak metaliczny posmak. Estry PHB mogą także powodować reakcje alergiczne objawiające się atakami astmy czy katarzem. Produkty spożywcze nimi konserwowane są też śmiertelnie trujące dla kotów. Konserwanty te najdziemy najczęściej w plewach żelowych produktów mięsnych, płatach mięsnych i rybnych i gotowych sosach. Jednak najczęściej związki te można spotkać w kosmetykach, co budzi wiele kontrowersji. W 2007 roku parabeny trafiły bowiem na listę związków, które mają negatywny wpływ na układ hormonalny. Część specjalistów alarmuje także, że mogą powodować reakcje alergiczne.



Wzór chemiczny p-hydroksybenzoatanu etylu

Kwas propionowy (E280) jest nasyconym kwasem, który występuje w postaci rozpuszczalnego w wodzie, palnego płynu o ostrym zapachu. Konserwantami są także jego sole – propioniany (**E281, E282, E283**), naturalnie występujące w serach typu ementaler i jarsberg, choć w bardzo niewielkich ilościach. W produkcji przemysłowej kwas propionowy wytwarzany jest sztucznie z etyle-

nu. Zgodnie z ustaleniami naukowców australijskich kwas propionowy może zakłócać gospodarkę cukrową i tłuszczową organizmu, prowadząc w ten sposób do wahań poziomu cukru we krwi. Dla różnych produktów spożywczych dopuszczalna ilość tego kwasu to od 1 do 3 gramów na kilogram produktu.

Do związków nieorganicznych o działaniu konserwującym należą: **azotan(III) potasu (E249), azotan(III) sodu (E250), azotan(V) potasu (E251) oraz azotan(V) sodu (E252)**. Azotany prowadzą, w powodu wytwarzanych z nich w organizmie azotanów(III) (azotynów) do tzw. sinicy, która charakteryzuje się specyficznym niebieskim zabarwieniem śluzówek, warg i skóry. Wynika to ze wstrzymania wiązania tlenu w czerwonych krwinkach, co zwłaszcza u dzieci może prowadzić do niedotlenienia.

W układzie trawiennym azotyny powstałe z azotanów mogą przekształcać się w nitroزامiny, które podejrzewane są o powodowanie raka żołądka. Azotany mogą być stosowane do produktów spożywczych tylko w kombinacji z solą kuchenną, aby taką mieszanką peklować produkty mięsne i w ten sposób je konserwować. E251 i E252 mogą być używane także do konserwowania sera żółtego oraz do kiszonych produktów.

Dwutlenek siarki (E220) oraz inne związki zawierające siarkę: **siarczan(IV) sodu (E221), wodorosiarczan(IV) sodu (E222), wodorosiarczan(IV) potasu (E228) czy wodorosiarczan(IV) wapnia (E227)** są (niestety) bardzo częstymi dodatkami konserwującymi do żywności. We wszystkich przypadkach związki te mogą być deklarowane na etykiecie jako „dwutlenek siarki”, hamuje on procesy utleniające produktu oraz roślinne procesy brązowienia.

Dwutlenek siarki i siarczany(IV) to substancje najczęściej wywołujące skutki uboczne wśród wszystkich chemicznych dodatków spożywczych. Spożywanie tych związków, szczególnie przez alergików, może wywołać tzw. astmę siarczynową objawiającą się m.in. zwężeniem oskrzeli. Zaobserwowano także szok anafilaktyczny oraz zatrzymanie krążenia.



Azotany i azotyny dodane do mięs zmieniają ich barwę w trakcie pieczenia z szarej na różowy kolor. Foto – Dreamstime



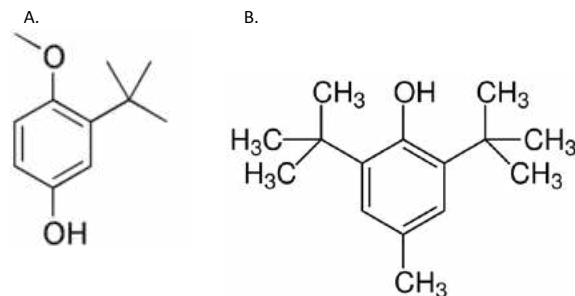
Związki zawierające siarkę można znaleźć m.in. w suszonych owocach. Foto – Dreamstime

Niektórzy naukowcy utrzymują, że substancje te są odpowiedzialne za chroniczne zapalenia jelit. Produkty, w których możemy znaleźć związki siarki to przede wszystkim gotowe dania instant. Znajdują się również w produktach ziemniaczanych, suszonych owocach (np. morelach), ale także musztardzie. Dodaje się je również powszechnie przy produkcji win, których etykiety muszą wykazywać zawartość tej substancji. W przypadku niektórych win już po wypiciu jednego czy dwóch kieliszków dziennie przekracza się dopuszczalną dawkę spożycia tej substancji.

Innym, często obecnym w produktach spożywczych związkiem nieorganicznym jest **kwask fosforowy(V) (E338)** i jego sole: **fosforan(V) sodu (E339)**, **fosforan(V) potasu (E340)**, **fosforan(V) wapnia (E341)**, **fosforan(V) magnezu (E343)**. Produkują się go przez oddziaływanie kwasu siarkowego, solnego i na minerały fosforanowe. Wprowadzanie kwasu fosforowego do organizmu, np. w postaci napojów typu Cola, może powodować usuwanie z kości wapnia, przez co kwas fosforowy uznaje się za „złodzieja wapniowego”, mogącego wywołać znaczne uszkodzenia kości. Tym samym kwas fosforowy i fosforany podnoszą ryzyko zachorowania na osteoporozę, ale uchodzą też za czynniki zwiększające ryzyko chorób nerek.

Antyoksydanty, dodatki smakowe i koagulanty

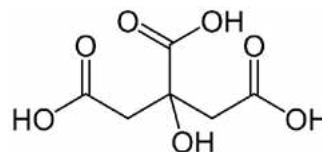
Popularnymi antyoksydantami są: **butylohydroksyanizol (BHA, E320)** oraz **butylohydroksytoluen (BHT, E321)**. Związki te są wyjątkowo odporne na wysoką temperaturę i dlatego świetnie nadają się do tłustych produktów spożywczych, poddawanych obróbce termicznej. W badaniach na zwierzętach oraz badaniach laboratoryjnych E320 podawany w znacznych ilościach zmieniał genom, zwłaszcza w komórkach układu pokarmowego. W badaniach długotrwałych przeprowadzonych na zwierzętach, obydwa te związki przyjmowane w dużych ilościach wykazywały u myszy działanie rakotwórcze. Niestety pomimo licznych wskazań dotyczących ich działania rakotwórczego Unia Europejska dopuszcza nadal ich stosowanie w ilości 1 mg na 1 kg masy ciała. E320 i E321 mogą być używane jako



Wzór chemiczny butylohydroksyanizolu (A, jeden z izomerów) oraz butylohydroksytolenu (B)

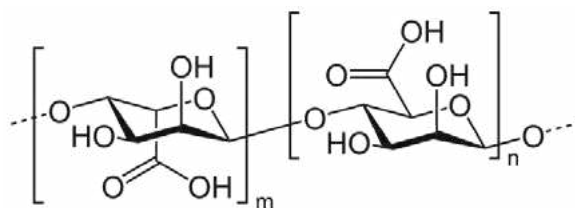
stabilizatory w tłuszczach do pieczenia, w smalcu, ponieważ zapobiegają ich jęłczeniu. E320 może występować także w zupkach instant czy sosach.

Dobrze znanym, przynajmniej z nazwy, środkiem wzmacniającym smak (a także konserwantem) jest **kwask cytrynowy (E330)**, znajdujący się w owocach cytrusowych, ale także wytwarzany jako uboczny produkt przemiany materii. W ilościach przemysłowych jest produkowany za pomocą pleśni *Aspergillus Niger*. Kwas ten jest bardzo rozpowszechniony w produktach spożywczych, możemy go spotkać w napojach typu ice tea, sokach owocowych, czy lemoniadach. Związek ten może jednak osłabiać zęby i wzmacniać wchłanianie do krwi jonów metali, takich jak ołów i glin, co może prowadzić do zaburzeń pamięci i degradacji komórek nerwowych.



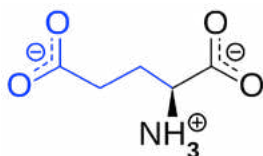
Wzór chemiczny kwasu cytrynowego

Z kolei **kwask alginowy (E400)** i jego sole: **alginiany sodu (E401)**, **potasu (E402)**, **amonu (E403)**, **wapnia (E404)**, są substancjami tworzonymi z czerwonych i brązowych alg. Substancje te wiążą wodę, dlatego nadają się do galaretowania artykułów spożywczych. Tłuszcze i woda stają się dzięki nim łatwiej mieszalne, a jednocześnie na dłużej stabilizują kolor i konsystencję danego produktu. Kwas alginowy i jego sole są substancjami balastowymi (błonnikowymi). Mogą zapobiec wchłanianiu pierwiastków w jelicie, ponieważ tworzą z nimi trudno rozpuszczalne sole. Ten dodatek do żywności jest zabroniony w pokarmach dla niemowląt i małych dzieci. Niestety w późniejszym okresie zarówno dzieci jak i dorośli spotykają te związki w prawie każdym produkcie, najczęściej serach, lodach, ciastach, produktach mrożonych, dressingach, gotowych daniach instant.



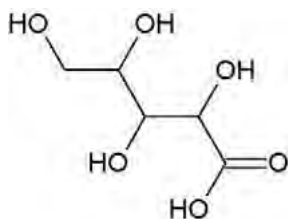
Wzór chemiczny kwasu alginowego. (może występować także jako monomer).

Konieczne należy wspomnieć o **kwasie glutaminowym (E620)**. Kwas ten, jak i jego sole nie są tylko wzmacniaczami smaku, ale i same nadają produktom smak, który po japońsku nazywany jest „umami”. W ten sposób można znacznie dopełnić np. smak mięsa. Glutaminian produkuje się biotechnologicznie za pomocą bakterii, które mogą być zmieniane genetycznie. Związki te, powszechnie dopuszczone do użytkowania jako wzmacniacze smaku, są zawarte w wielu przyprawach. Glutaminiany mogą sporadycznie powodować tzw. syndrom chińskiej restauracji, objawiający się bólami głowy i nudnościami. Współczesne nauki medyczne stwierdzają jednak, że mózg chroniony jest przed wysoką koncentracją glutamianu sodu poprzez tzw. barierę krew-mózg.



Kwas L-glutaminowy w formie zjonizowanej występującej w środowisku fizjologicznym

Guma arabska (E414) to wysuszona żywica afrykańskich gatunków akacji. Głównym składnikiem gumy arabskiej jest polisacharyd zwany arabiną, będący solą wapniową, magnezową lub potasową kwasu arabinowego. W przemyśle spożywczym służy jako emulgator i środek zagęszczający. To właśnie ta substancja troszczy się o miłe dla oka tworzenie się piany przy wlewaniu do naczyń niektórych napojów. Guma arabska zapobiega także wykryształizowaniu się cukru, np. w lodach. Ciasta i chleby mogą również dzięki niej wiązać więcej wody i wolniej stają się wysuszone.



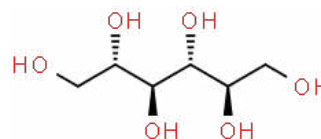
Wzór chemiczny kwasu arabinowego



Makaron instant z przyprawami w proszku z glutaminianem sodu i pastą chilli – foto Dreamstime

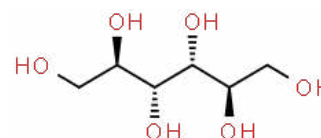
Substancje słodzące

W przemyśle spożywczym najpopularniejszymi substancjami słodzącymi są: **sorbitol (E420)** i **mannitol (E421)**. Pierwszy z nich jest produkowany sztucznie z cukru prostego glukozy, który w początkowej fazie tej reakcji pozyskiwany jest z udziałem odpowiedniego enzymu ze skrobi. Sorbitol należy do alkoholi cukrowych i w artykułach spożywczych stosuje się go jako substancję zastępującą sacharozę w produktach dla diabetyków. Sorbitol nie zagraża zdrowiu, może jedynie przy nadmiernym spożyciu powodować biegunki.



Wzór chemiczny D-sorbitolu

Z kolei mannitol, również należący do alkoholi cukrowych, jest produkowany z fruktozy. W sposób naturalny mannitol występuje w pewnym typie jesionu, jak również w grzybach. Mannitol jest tylko w połowie tak słodki jak zwykły cukier, dlatego najczęściej stosowany jest w kombinacji z innym słodzikim, np. z sacharyną. Mannitol bardzo rzadko okazuje się substancją alergizującą.



Wzór chemiczny D - mannitolu

Artykuł ten stanowi bardzo zwięzły zestaw najczęściej stosowanych dodatków do żywności, ze względu na ich ogromną ilość nie sposób opisać tu wszystkich. Sztuczne dodatki do żywności są tak powszechne, że trzeba się z ich stosowaniem pogodzić i wręcz nauczyć się z nim żyć. Dobra znajomość właściwości poszczególnych substancji chemicznych dodawanych celowo do żywności albo występujących podczas jej produkcji powinna jednak pozwolić na ograniczenie do minimum ryzyka ewentualnych negatywnych skutków ich stosowania.



Dr inż. Anna-Maria Tryba
Poczuj naukę-Anna Maria Tryba

Bibliografia:

- [1] Hans-Ulrich Grimm: **Chemia w pożywieniu. Jak działają dodatki do żywności i dlaczego nam szkodzą**, Wydawnictwo Vital, Białystok 2021
- [2] Marta Buczkowska, Kamila Szynal, Michał Górski, Anna Kapcińska: **Barwniki karminowe w świetle badań naukowych, ze szczególnym uwzględnieniem ich toksyczności (Carmine colors in terms of scientific research, with particular consideration of their toxicity)**, Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej (Advances in Hygiene and Experimental Medicine) - April 2021. DOI: 10.5604/01.3001.0014.8497

Biogeneza oczami chemika

Foto – Dreamstime

Terminem tym określa się powstanie życia i następnie jego biochemiczną ewolucję na Ziemi. *Bio* znaczy życie, a *genesis* odpowiada słowu – rodzenie się, powstawanie. Istnieje wiele hipotez pochodzenia życia na Ziemi.

Rafał Simon, Marta Wąsik

S. Arrhenius był autorem tzw. teorii panspermii, postulującej, iż „zarodniki życia”, w postaci np. bakterii dotarły na Ziemię z kosmosu, transportowane przez komety. Późniejsze koncepcje poszukiwały źródeł życia na Ziemi. Hipotezę spontanicznego powstawania związków organicznych z prostych substancji nieorganicznych po raz pierwszy w latach 20. XX wieku przedstawili dwaj badacze: rosyjski biochemik A. I. Oparin oraz szkocki fizjolog i genetyk J. B. S. Haldane.

W latach 50 XX w. hipotezę tę zbadali amerykańscy biochemicy S. Miller i H. Urey, którzy zaprojektowali aparaturę symulującą warunki przypuszczalnie panujące na Ziemi w erze prebiotycznej. Poddawali oni mieszaninę gazów (o składzie zbliżonym do pierwotnej ziemskiej atmosfery), złożoną z wodoru, metanu, wody i amoniaku wyładowaniom elektrycznym, naśladującym błyskawice. W wyniku analizy mieszaniny po reakcji dowiedziono istnienie w niej aminokwasów i innych związków organicznych.

Eksperyment powtarzano wielokrotnie z różnymi proporcjami gazów i w jego efekcie otrzymywano: 20 znanych aminokwasów, kilka rodzajów sacharydów, lipidy, nukleotydy RNA i DNA, a także ATP. Prawdopodobnie

zanim jeszcze powstało życie, takie związki organiczne akumulowały się w środowisku i tworzyły tzw. bulion pierwotny. I tak z monomerów na drodze kondensacji powstały polimery (łańcuchy). Dane geologiczne potwierdzają, że reakcje kondensacji zachodziły na rozgrzanych skałach lub łożach, zawierających jony potrzebne jako katalizatory tych reakcji polikondensacji.

Według kolejnej, tzw. hipotezy „świata żelazowo-siarkowego”, prekursorzy życia tworzyli się w szczelinach dna oceanu. To tam, w szczelinach skorupy oceanicznej, gdzie zachodzi ciągłe mieszanie się gorącej wody, tlenków węgla i minerałów, np. siarczku żelaza i niklu mogłaby zachodzić ewolucja chemiczna (polegająca w istocie na reakcjach polimeryzacji). Takie hydrotermalne kominy były ponadto mniej narażone na potężne katastrofy wynikające np. z upadków meteorytów. Doświadczenia wykonywane w laboratoriach potwierdzają powstanie w nich prostych związków organicznych np. kwasu octowego i kwasów nukleinowych.

Mamy już zatem polimery, a co dalej? Istnieją już tylko przesłanki, według których polimery spontanicznie łączyły się w bardziej skomplikowane struktury abiotyczne, tzw. protobionty. Przypominały one pierwsze „pra-komórki”, gdyż wykazywały wiele cech strukturalnych i funkcjonalnych podobnych do normalnych komórek, np. mogły

dzielić się po osiągnięciu pewnych krytycznych rozmiarów (następowało więc rozmnażanie przez podział), utrzymywać wewnętrzne środowisko (czyli homeostazę), wykazywać początki procesów katalitycznych, w tym enzymatycznych (co oznaczało w istocie pierwotny metabolizm).

Odmianą protobiontów są mikrosfery, tworzące się, kiedy polimer związku organicznego zetknie się z wodą. Na ich powierzchni powstaje napięcie międzyfazowe, przez co powstaje sytuacja przypominająca istnienie gradientu potencjału elektrochemicznego wzdłuż takiej „błony komórkowej”. Mikrosfery takie mają zdolność pobierania ze środowiska zewnętrznego związków chemicznych (prymitywna fagocytoza) oraz reagowania na zmiany ciśnienia osmotycznego (turgor).

A jak to było z kwasami nukleinowymi, replikacją, powielaniem i ciągłością życia na Ziemi? Wielu naukowców twierdzi, że to RNA był pierwszą cząsteczką niosącą informację genetyczną. Za przesłanki takiego poglądu uważa się jego prostszą (niż DNA) budowę i jednoniciowy charakter cząsteczki. Według hipotezy „świata RNA” to skład chemiczny pierwotnej Ziemi umożliwił powstanie samoreplikujących się cząsteczek RNA, które były jednocześnie katalizatorami i substratami swej własnej replikacji. W istocie niektóre RNA wykazują właściwości katalityczne i noszą nazwę rybozymów. Dopiero wiele później powstał DNA i nowy model replikacji semikonserwatywnej.

Na tym kończy się ewolucja chemiczna, a zaczyna biologiczna, oznaczająca powstanie pierwszych komórek. Ślady węgla pochodzenia organicznego w starych skałach Grenlandii wskazują, że życie istnieje tam co najmniej od 3,8 miliarda lat. Różne mikroskamieniałości – pradawne pozostałości mikroskopijnych organizmów także dowodzą, że życie mogło istnieć już 3,5 miliarda lat temu.

Pierwsze formy życia miały zapewne charakter komórek prokariotycznych (niemających wyodrębnionego jądra komórkowego). Wytworem niektórych z nich są stromato-

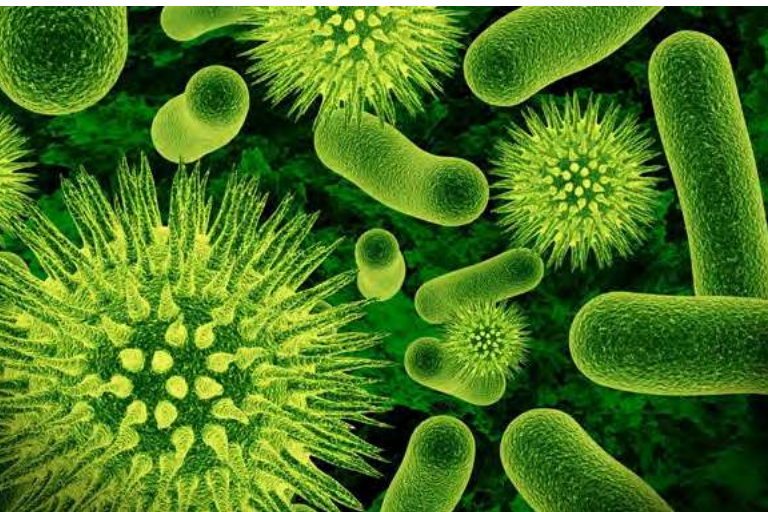
lity – struktury przypominające kolumny złożone z cienkich warstw komórek prokariotycznych. Takie kopalne stromatolity znaleziono w różnych częściach Ziemi, m.in. w rejonie Wielkiego Jeziora Niewolniczego w Kanadzie oraz w formacji Gunflint wzdłuż Jeziora Górnego w USA. Znane są także bardzo stare ich pokłady w Australii. Obecnie powstające stromatolity można znaleźć w gorących źródłach i ciepłych płytkich zbiornikach słodkiej i słonej wody (te same mechanizmy geologiczne działają po dzień dzisiejszy – co oznacza tzw. aktualizm geologiczny).

Pierwsze żywe komórki były prawdopodobnie cudzożywne (heterotroficzne). Te prymitywne heterotrofy żywiły się (fagocytowały) spontanicznie powstającymi cząsteczkami organicznymi: węglowodanami, nukleotydami i aminokwasami. Energię do procesów życiowych otrzymywały, przeprowadzając proces fermentacji (oddychania beztlenowego). Późniejsze organizmy wykorzystywały energię słoneczną, którą magazynowały w postaci związku wysokoenergetycznego – ATP. Dalsza ewolucja doprowadziła do powstania organizmów samożywnych (autotrofów) wykorzystujących energię słoneczną jako źródło (donor) elektronów, które redukują dwutlenek węgla i był to prototyp fotosyntezy. Jedyną modyfikacją było to, że zamiast wody w tym procesie brał udział siarkowodor (którego wtedy w środowisku nie brakowało). Do dziś żyją organizmy, które utrzymują taki schemat fotosyntezy – np. bakterie zielone i purpurowe. Stopniowo pojawiły się nowe organizmy prokariotyczne tzw. sinice (cyjanobakterie) i to właśnie ich zasługą było uwalnianie się do atmosfery dużych ilości tlenu powstającego w zmodyfikowanym procesie fotosyntezy. Trzeba dodać, że to wszystko działo się około 3,1 – 3,5 mld lat temu.

Jeszcze później powstały organizmy tlenowe (aerobowe). Około 2 mld lat temu stężenie tlenu w atmosferze było tak duże, że większość tzw. bezwzględnych beztlenowców niewątpliwie wymarła. Nieliczne z nich przetrwały po

Stromatolity z Laguny Bacalar w Meksyku. Foto – Dreamstime





Bakteria zielona. Foto – Dreamstime

dzień dzisiejszy w środowiskach, do których nie dochodzi tlen, a inne wyspecjalizowały się (na drodze adaptacji neutralizujących) do nowych warunków. Wtedy to powstały pierwsze tlenowce, które wytworzyły łańcuch oddechowy. Proces oddechowy stał się tym samym bardziej wydajny (powstaje więcej ATP z 1 g glukozy).

Ostatnim etapem biogenezy było powstanie form eukariotycznych z prokariotycznych. Prawdopodobnie eukarionty (komórki mające wyodrębnione jądra komórkowe) pojawiły się w zapisie kopalnym 1,5-1,6 mld. lat temu, lecz dane geochemiczne mówią, że mogły pojawić się nawet wcześniej. W Australii, w skałach datowanych na 2,7 mld lat odkryto sterany – pochodne sterydów, które

w ogóle nie występowały u bakterii (prokariotów), a były charakterystyczne wyłącznie dla komórek eukariotycznych. Komórki prokariotyczne nie mają otoczki jądrowej ani innych organelli obłonionych (mitochondria, chloroplasty). Teoria endosymbiozy Lynn Margulis tłumaczy powstanie ich u eukariontów na drodze symbiozy dwóch prokariotów – chloroplasty to pradawne bakterie fotoautotroficzne (cyjanobakterie), które wniknęły (zamieszkały) do wnętrza większych komórek cudzożywnych, a mitochondria pochodzą od bakterii tlenowych, które żyły wewnątrz komórek beztlenowców. Głównym argumentem przemawiającym za słusznością tej teorii było posiadanie własnego materiału genetycznego, mechanizmów translacji itp.

Późniejsze etapy ewolucji to już wytworzenie form kolonijnych, wielokomórkowych, tkankowych itd. A to już bardziej złożona historia...

mgr Rafał Simon

nauczyciel biologii, chemii i przyrody

Zespół Szkół S.R. K.A. K. Chorzów, Społeczna Szkoła Podstawowa Dąbrowa Górnicza, NSP „Niebieski Zakątek” Chorzów

dr Marta Wąsik

Uniwersytet Opolski, Instytut Nauk Medycznych, Zakład Biochemii Klinicznej i Diagnostyki Laboratoryjnej

Literatura:

- [1] wikipedia.pl
- [2] A. Czubaj (red.) „Biologia”, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, 1999 r.
- [3] A. Jerzmanowski „Biologia” kl. 4 lo prof. biol-chem WSIP, Warszawa 1999 r.
- [4] Olimpiada Biologiczna 1997 r. – etap II, część ustna - pytanie konkursowe.

Mech mający 2 mln lat

Jeden z gatunków mchów (*Syntrichia sarconeurum*) przetrwał na Antarktydzie co najmniej dwa miliony lat – udowodnili polscy naukowcy. „To istotny wkład w odczytanie historii bioróżnorodności Antarktyki” – powiedział w rozmowie z PAP dr Michał Ronikier z Instytutu Botaniki PAN w Krakowie.

Wyniki prac zespołu polskich naukowców zostały opublikowane w *Journal of Biogeography*. Pomogą one w tworzeniu prognoz, dotyczących reagowania bioróżnorodności na zmiany klimatu.

Mchy stanowią główny komponent pokrywy roślinnej Antarktyki. Od dawna wiadomo, że mają duże fizjologiczne zdolności przetrwania stresu związanego z niskimi temperaturami i suchością środowiska. Mimo delikatnej budowy mogą pozostać żywe przez setki lat.

Jednak – jak mówi w rozmowie z PAP dr Michał Ronikier – naukowców „nurtowało pytanie, jak daleko sięgają ich możliwości przetrwania w Antarktyce, a przede wszystkim na kontynencie Antarktydy”. Współcześnie powierzchnia wolnych od lodu obszarów lądowych Antarktyki jest szacowana na około 0,5 proc., a w okresie zlodowaceń była jeszcze mniejsza.

„Do niedawna dominowała hipoteza całkowitego wymarcia antarktycznej bioty (wszystkich organizmów, obecnych w regionie geograficznym w określonym czasie – PAP) w historycznych okresach zlodowaceń, ale badania na bezkręgowcach dawały nadzieję, że nawet w okresach maksimów zlodowaceń – kiedy warunki klimatyczne były najbardziej



Źródło: dr Michał Ronikier

ekstremalne – pewne organizmy znalazły swoje refugia, czyli ostoje, w których przetrwały najtrudniejszy czas” – tłumaczy dr Michał Ronikier, szef zespołu badającego historię antarktycznych mchów



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

69. Olimpiada Chemiczna

Etap III

Zadania teoretyczne

ZADANIE 1**Równowagi kwasowo-zasadowe**

W laboratorium zmieszano ze sobą roztwory dwóch kwasów: $V_1 = 50$ ml roztworu kwasu octowego o stężeniu $c_1 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $\text{pH}_1 = 3,38$ oraz $V_2 = 100$ ml roztworu kwasu mlekowego $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ o stężeniu $c_2 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $\text{pH}_2 = 2,95$.

Polecenia:

- Oblicz wartości $\text{p}K_{\text{ak}1}$ oraz $\text{p}K_{\text{ak}2}$ dla tych słabych kwasów
- Wyprowadź ogólny wzór na stężenie jonów H^+ ($[\text{H}^+]$) w mieszaninie roztworów dwóch słabych kwasów jako funkcji stężeń początkowych roztworów c_1 i c_2 , objętości początkowych roztworów V_1 i V_2 , stałych dysocjacji kwasowych $K_{\text{ak}1}$ i $K_{\text{ak}2}$ oraz iloczynu jonowego wody K_w .
- Zaproponuj co najmniej dwa uzasadnione uproszczenia otrzymanego wzoru, które można zastosować w ogólnym przypadku i które prowadzą do prostszego wyrażenia (wielomianu drugiego stopnia). Podaj ogólne warunki stosowalności tych uproszczeń. Czy w tym konkretnym przypadku można zastosować te uproszczenia? Odpowiedź uzasadnij za pomocą obliczeń.
- Oblicz pH otrzymanego roztworu.

Przygotowano również drugą mieszaninę roztworów dwóch kwasów: pierwszy roztwór pozostawiono bez zmian, a drugim roztworem był roztwór kwasu solnego o takiej samej objętości oraz stężeniu jak kwas mlekowy ($V_2 = 100$ ml, $c_2 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Polecenia:

- Wyprowadź wzór na stężenie jonów H^+ ($[\text{H}^+]$) jako funkcji stężeń początkowych roztworów c_1 i c_2 , objętości początkowych roztworów V_1 i V_2 oraz stałej dysocjacji kwasu $K_{\text{ak}1}$ dla tej konkretnej mieszaniny stosując wszystkie możliwe do zastosowania uzasadnione uproszczenia.
- Oblicz pH otrzymanego roztworu.

W obliczeniach załóż brak zmiany łącznej objętości roztworu przy mieszaniu roztworów kwasów.

ZADANIE 2**Kompleksy platynowców**

Jeden z platynowców (**M**), którego nazwa pochodzi od łacińskiego słowa „tęcza” należy do najmniej reaktywnych pierwiastków chemicznych, nie reagujących nawet z wodą królewską. Pozwala to na jego oddzielenie od innych metali szlachetnych.

W wyniku ogrzewania mieszaniny **M** i NaCl w gazowym chlorze otrzymuje się czarną sól sodową oktaedrycznego kompleksu tego metalu (związek **A**), zawierającą $10,19\%_{\text{mas.}}$ sodu. Związek **A** dobrze rozpuszcza się w wodzie, natomiast w środowisku stężonego roztworu NaOH ulega szybkiej i ilościowej redukcji, tworząc kompleks kationu metalu **M(III)** z tym samym ligandem jaki występuje w związku **A**.

Kation **M(III)** tworzy również liczną grupę kompleksów z organicznymi ligandami. Przykładem takiego kompleksu jest $[\text{M}(\text{L}1)_2(\text{L}2)_2]\text{BF}_4$ (związek **B**), którego analiza wykazała obecność dwóch organicznych ligandów. Ligand **L1** zawiera $87,73\%_{\text{mas.}}$ węgla i $12,27\%_{\text{mas.}}$ wodoru oraz charakteryzuje się budową pozwalającą na tworzenie różnych połączeń z kationami platynowców. Do badań geometrii połączenia: ligand **L1** – metal w roztworze można wykorzystać spektroskopię ^1H NMR. W widmie ^1H NMR (w CDCl_3) tego kompleksu, dla ligandu **L1** obserwujemy trzy sygnały, dwa dublety-dubletów i jeden multiplet, a stosunek pól powierzchni pod tymi sygnałami wynosi odpowiednio $2 : 2 : 1$. Dla ligandu **L2** zawierającego $17,7\%_{\text{mas.}}$ azotu w tym samym widmie ^1H NMR obserwujemy trzy sygnały, a stosunek pól powierzchni pod tymi sygnałami wynosi: $1 : 2 : 2$. Badania tego kompleksu prowadzono w latach 60-tych ubiegłego wieku. Obecnie prace dotyczące kompleksów **M(III)** prowadzi się w celu pozyskania wydajnych emiterów dla diod emitujących światło (*organic light-emitting diodes*, OLEDs) wykorzystywanych w różnego typu wyświetlaczach. Podstawowa koncepcja prac prowadzona w tym zakresie dotyczy odpowiedniego doboru ligandów w celu modyfikacji długości fali emitowanego promieniowania, tak jak w przypadku kompleksów $[\text{M}(\text{L}3)_2\text{L}4]\text{PF}_6$ (związek **C**) i $[\text{M}(\text{L}5)_2\text{L}6]\text{PF}_6$ (związek **D**), dla których obserwujemy odpowiednio emisję zielonego (518 nm) i czerwonego (650 nm) światła. Oba kompleksy zalicza się do cyklometalowych kompleksów, czyli związków koordynacyjnych, w których atom centralny razem z ligandem

tworzy metalocykl. W rozpatrywanych kompleksach, ligand **L3** (lub odpowiednio ligand **L5**) i kation **M(III)** tworzy dwa wiązania, pierwsze **M(III)-C** z pierścieniem fenylowym, fragmentem (formalnie) anionowym ligandu i drugie wiązanie **M(III)-N** z obojętnym pirydynowym fragmentem ligandu. Tego typu ligand w kompleksie to karboanion. Rozpatrując sprotonowane formy tych karboanionów, **L3-H** stanowi niepodstawiony rdzeń **L5-H**. Natomiast **L5-H** otrzymuje się w wyniku reakcji sprzęgania C-C (reakcja Suzuki), bromopochodnej ligandu **L2** i kwasu 2,4-difluorofenyl-boronowego. Ligandy **L4** i **L6** to w obu przypadkach dipodstawione pochodne 4,4' tego samego ligandu zawierającego dwa atomy azotu w strukturze rdzenia, który można otrzymać wykorzystując taką samą bromopochodną ligandu **L2**, stosowaną w przypadku syntezy ligandu **L5**. Dla obu ligandów (**L4** i **L6**) w widmach ^1H NMR, w zakresie aromatycznym, obserwujemy trzy sygnały, dla których stosunek pól powierzchni pod tymi sygnałami wynosi: 1 : 1 : 1. Analiza z zastosowaniem spektrometrii mas pozwoliła na określenie masy cząsteczkowej kompleksów wchodzących w skład związków **C** i **D**, która wynosiła odpowiednio 686,78 u i 778,73 u. Pozwoliło to na określenie wzorów sumarycznych kompleksów: $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{M}$ i $\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{F}_4\text{M}$.

Polecenia:

- Zidentyfikuj na podstawie odpowiednich obliczeń pierwiastek **M**.
- Narysuj strukturę przestrzenną kompleksu stanowiącego anion soli **A**.
- Zapisz w formie jonowej, sumaryczne równanie reakcji redukcji anionu związku **A** wobec stężonego roztworu wodorotlenku sodu.
- Na podstawie odpowiednich obliczeń ustal sumaryczne wzory ligandów **L1** i **L2**.
- Narysuj struktury ligandów **L1** i **L2**. Dodatkowo dla ligandu **L1** opisz geometrię wiązania ligand **L1** – Metal, wynikającą z danych NMR.
- Narysuj struktury sprotonowanych ligandów **L3-H** i **L5-H** oraz ligandów **L4** i **L6**.
- Na podstawie struktur ligandów wchodzących w skład związków **C** i **D** podaj krótkie wyjaśnienie obserwowanych zmian właściwości optycznych kompleksów.

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

H – 1,008; C – 12,01; N – 14,006; O – 15,99; F – 18,998; Na – 22,98; P – 30,973; Cl – 35,45; Ru – 101,07; Rh – 102,9; Pd – 106,42; Os – 190,23; Ir – 192,22; Pt – 195,08.

ZADANIE 3

Metan

Metan jest jednym z najważniejszych gazów przemysłowych. Jest on wykorzystywany w wielu procesach technologicznych. Trwają prace nad opracowaniem efektywnej metody jego adsorpcji i desorpcji z zastosowaniem róż-

negu rodzaju sorbentów. Sam proces adsorpcji/desorpcji opisuje się stosując wybrane izotermę, w tym:

- izotermę adsorpcji Langmuira, opisaną równaniem:

$$\frac{n}{n_{\max}} = \frac{dp}{1 + d \cdot p} \quad (\text{równanie 1})$$

gdzie: n oznacza liczbę moli substancji zaadsorbowanej na powierzchni adsorbenta o danej masie ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) przy ciśnieniu p (np. w MPa), $n_{\max}$ oznacza maksymalną liczbę moli substancji, która może być zaadsorbowana na tym podłożu ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), d jest stałą.

- lub izotermę adsorpcji Freundlicha opisaną równaniem:

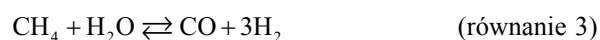
$$n = w \cdot p^{1/k} \quad (\text{równanie 2})$$

gdzie: n oznacza liczbę moli substancji zaadsorbowanej na powierzchni adsorbenta o danej masie ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) przy ciśnieniu p (np. w MPa), w jest stałą, a k – eksperymentalnie wyznaczanym parametrem w wykładniku potęgi.

Przebadano pewien materiał węglowy pod kątem adsorpcji metanu w temperaturze 303 K. Otrzymano następujące wyniki (Tabela 1):

ciśnienie / MPa	0,1	0,5	2	4
$n / \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	0,07	0,32	0,85	1,16

Zdesorbowany z ww. złoża węglowego metan mógłby posłużyć do pozyskiwania wodoru w metodzie parowego reformingu. Proces ten realizowany jest w wysokiej temperaturze, w obecności katalizatora. Najważniejsze reakcje zachodzące w układzie, w którym wszystkie reagenty są w stanie gazowym, można zobrazować równaniami i podanym przybliżonym wyrażeniem na ciśnieniową stałą K_p , gdzie temperatura T podana jest w K:



$$\text{dla którego } \log_{10}(K_p) = -\frac{11650}{T} + 13,04$$



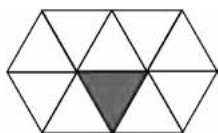
Zmieszano 1 mol metanu z 1 molem pary wodnej. Badano proces reformingu parowego tego węglowodoru pod stałym ciśnieniem równym 0,1 MPa i w określonej, stałej, wysokiej temperaturze. W warunkach równowagi otrzymano 2,30 mola wodoru, a proporcja ułamków molowych wodoru do tlenku węgla(II) wynosiła 5.

Polecenia:

- Na podstawie analizy danych zawartych w Tabeli 1 i obliczeń metodą regresji liniowej rozstrzygnij, który z modeli – izoterma adsorpcji Langmuira czy Freundlicha – lepiej opisuje przedstawione dane eksperymentalne.
- Stosując dane z pkt. **a.**, oblicz wartości parametrów (d , $n_{\max}$ lub w , k) występujących w wybranym przez Ciebie równaniu izotermę adsorpcji. Podaj wymiary (jednostki) tych parametrów.
- Oblicz, ile gramów metanu zaadsorbowano na podłożu węglowym o masie 1,232 kg pod ciśnieniem 1,5 MPa i w temperaturze 303 K.

d. Wiedząc, że długość wiązania C-H w cząsteczce metanu jest równa 109 pm oraz **nie wykorzystując** przybliżonej wartości ($\sim 109,5^\circ$) kąta pomiędzy wiązaniami wodorowęgiel, wyprowadź wyrażenie umożliwiające obliczenie pola powierzchni zajmowanej przez szczelną monowarstwę utworzoną przez 1 mol cząsteczek tego węglowodoru. Oblicz wartość tego pola powierzchni.

Dla uproszczenia przyjmij, że każda cząsteczka adsorbuje się w taki sposób, że 3 atomy wodoru mają kontakt z podłożem. Powierzchnia zajmowana przez pojedynczą cząsteczkę zależy tylko od geometrycznego kształtu tej cząsteczki i długości wiązań C-H a atomy traktujemy jako punkty materialne. Schemat fragmentu takiej monowarstwy (widzianej „od góry”) przedstawiono obok. Powierzchnię zajmowaną przez jedną cząsteczkę zaznaczono na szaro.



e. Oblicz wartość ΔG_r^0 dla procesu opisywanego równaniem 3 w temperaturze 1000 K, w warunkach równowagi.

f. Na podstawie treści zadania oblicz liczby moli wszystkich reagentów w badanym procesie, w warunkach równowagi.

Uwaga: Temperatura jest różna od tej wskazanej w pkt. e.

g. Oblicz, w jakiej temperaturze badano proces reformingu metanu.

Pamiętaj, aby przedstawić w rozwiązaniach swój tok rozumowania!

Przyjmij, że gazy zachowują się jak układy idealne.

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): O – 16,00; C – 12,01; H – 1,008

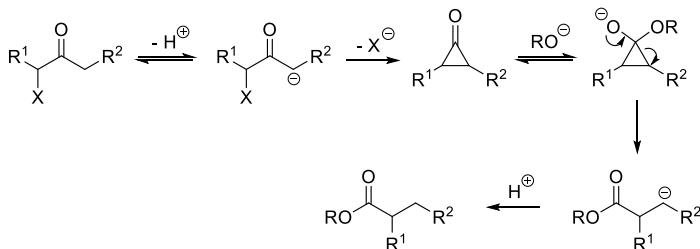
$R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$

ZADANIE 4

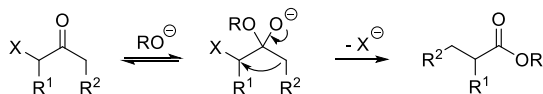
Przegrupowania i fragmentacje

1) Przegrupowanie Faworskiego jest reakcją z udziałem ketonów zawierających w pozycji α dobrą grupę odchodzącą X (np. Cl, Br), która zachodzi pod wpływem zasad (najczęściej OH^- , RO^- , R_2N^-). Przebiega ono poprzez

Przegrupowanie Faworskiego:



Przegrupowanie quasi-Faworskiego:



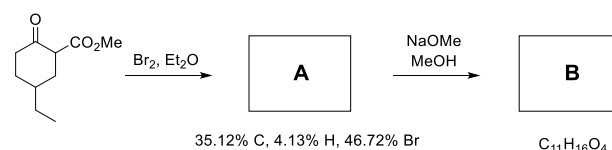
nietrwały cyklopropanon, chyba że utworzenie takiego związku przejściowego jest niemożliwe ze względu na zbyt duże naprężenia steryczne lub brak dostatecznie kwasowych (lub jakichkolwiek) atomów wodoru w pozycji α substratu. Można wtedy obserwować tzw. przegrupowanie quasi-Faworskiego. Mechanizm obu procesów z (udziałem alkoholany RO^- jako zasady) przedstawiono powyżej.

Podstawienie grupy opuszczającej X zachodzi z inwersją konfiguracji, podobnie jak w substytucji nukleofilowej $\text{S}_{\text{N}}2$.

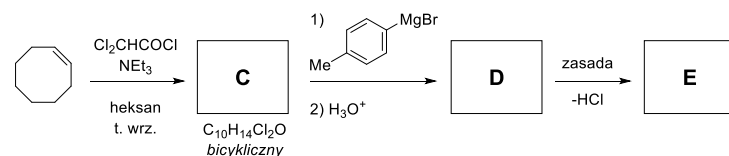
Polecenie:

a. Podaj wzory związków **A – I** w poniższych przekształceniach.

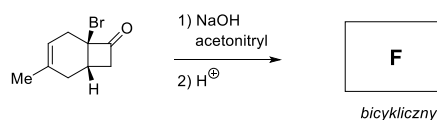
(I) Na podstawie widma ^1H NMR stwierdzono, że związek **B** nie zawiera protonów winylowych:



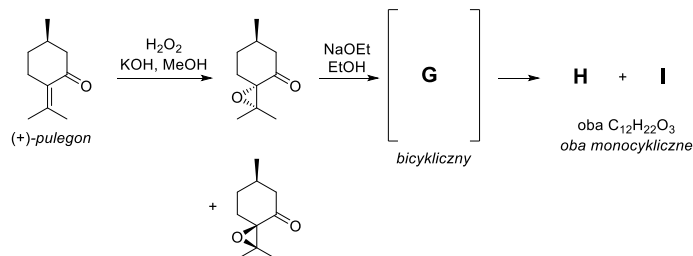
(II) Związek **E** zawiera dwa skondensowane pierścienie (łącznie trzy pierścienie wliczając aromatyczny):



(III) W tym przykładzie **uwzględnij stereochemię** we wzorze produktu:

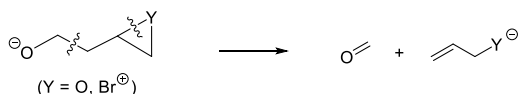
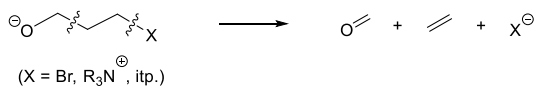


(IV) W tym przykładzie **uwzględnij stereochemię** we wzorach produktów pośrednich i końcowych. Po pierwszym etapie (epoksydowanie), tylko jeden diastereoizomer (górny) został użyty do dalszych reakcji.

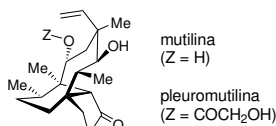


2. Przekształceniem, które pod względem mechanistycznym przypomina reakcję quasi-Faworskiego, jest tzw. fragmentacja Groba. Jest ona znana w wielu wariantach, m.in. może przebiegać w sposób przedstawiony poniżej, czyli od anionu alkoksylanowego z odpowiednio umieszczoną grupą odchodzącą do związku karbonylowego, alkenu i anionu halogenkowego albo do związku

karbonylowego i alkoholu bądź bromku allylowego, w zależności od natury grupy odchodzącej X, Y:



Chociaż reakcje tego typu wiążą się z rozrywaniem, a nie tworzeniem wiązań chemicznych, to jednak znalazły one ważne zastosowanie w syntezie złożonych związków naturalnych. Dobrym przykładem jest jeden z końcowych etapów syntezy pleuromutiliny, antybiotyku będącego pochodną tricyklicznego terpenu mutiliny.



Polecenie:

b. Poniżej przedstawiono kluczowe etapy pierwszej opisaney syntezy totalnej obu tych związków. Zaproponuj struktury pośrednich związków **J** – **M**, uwzględniając stereochemię oraz wiedząc, że:

- W pierwszym etapie zachodzi dwukrotna addycja Michaela, najpierw do α,β-nienasyconego ketonu **J**, a następnie wewnątrzcząsteczkowa; reakcję tę można również rozpatrywać jako cykloaddycję [4+2] sześcioczłonowego enolanu litowego do ketonu **J**.
- W całej poniższej syntezie, R = CH₂OCH₃, czyli metoksymetyl – grupa zabezpieczająca stosowana do zabezpieczania grup hydroksylowych, usuwana w warunkach kwaśnych.
- Przekształcenie **K** → **L** zachodzi od bardziej dostępnej przestrzennie strony cząsteczki; związek **L** nie zawiera wiązań podwójnych węgiel-węgiel.
- CH₃CONHBr, czyli *N*-bromoacetamid, to elektrofilowy czynnik bromujący (źródło Br⁺); w prze-

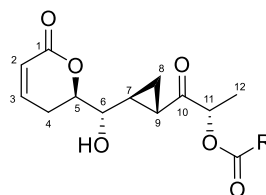
kształceniu prowadzącym do **M** należy rozpatrywać początkowe utworzenie cyklicznego kationu bromoniowego, utworzonego w wyniku ataku na wiązanie podwójne węgiel-węgiel.

W obliczeniach przyjmij podane wartości mas molowych (g·mol⁻¹): C – 12,011; H – 1,008; O – 15,999; Br – 79,904.

ZADANIE 5

Synteza totalna brevipolidów

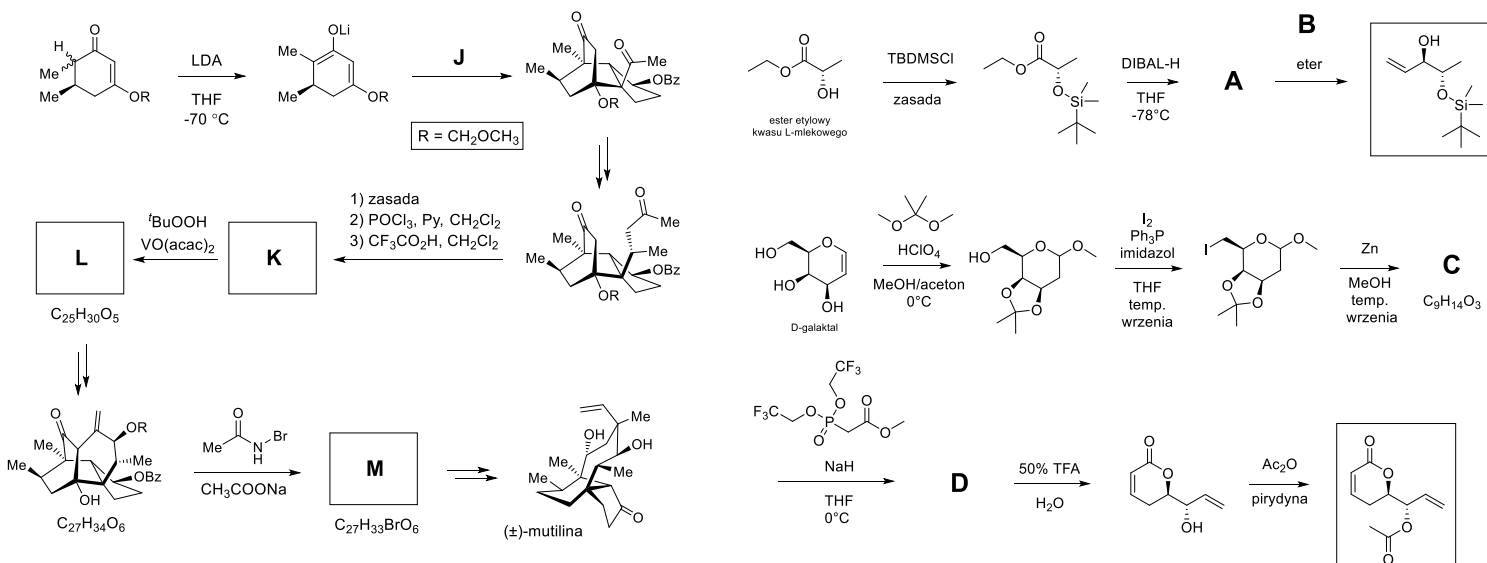
Brevipolidy to rodzina związków naturalnych wyizolowana z tropikalnych roślin *Lippia alva* i *Hyptis Brevipes*. Wykazują one właściwości przeciwnowotworowe i są obecnie intensywnie badane pod kątem zastosowań w chemoterapii. Ogólną strukturę brevipolidów, wraz z przyjętą numeracją głównego szkieletu węglowego przedstawia rysunek 1.



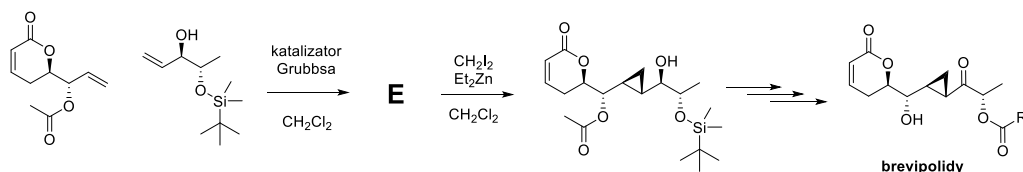
Rysunek 1. Ogólna struktura brevipolidów

Chemiczna synteza tych związków została zrealizowana na kilka sposobów. Jeden z nich, przedstawiony na schematach 1 i 2, wykorzystuje D-galaktaal oraz ester etylowy kwasu L-mlekowego jako substraty do syntezy fragmentów zawierających szkielet węglowy odpowiednio: 1-7 i 9-12 brevipolidów (Schemat 1).

Kluczowe związki (zaznaczone w ramkach) są następnie łączone w reakcji metatezy, a w kolejnym etapie wprowadzany jest pierścień cyklopropylowy na drodze diastereoselektywnej reakcji Simmons-Smitha (Schemat 2). Ostatnie etapy to standardowe przekształcenia odpowiednich brevipolidów.

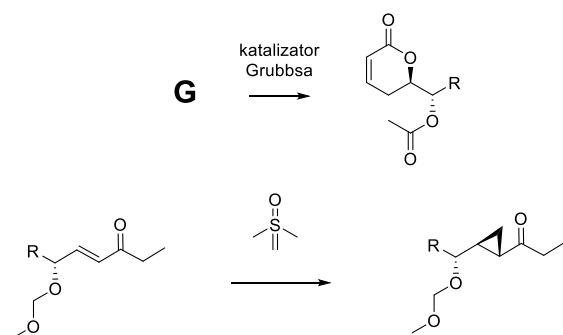


Schemat 1. Synteza kluczowych związków w syntezie brevipolidów.



Schemat 2. Synteza brevipolidów

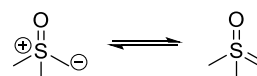
W innej strategii syntezy różnych związków z rodziny brevipolidów wykorzystano odmienne postępowanie. Kluczowe przekształcenia przedstawia Schemat 3. Pierwsza reakcja przedstawia wykorzystanie reakcji metatezy do syntezy pierścienia laktamowego (fragmentu 1-6 w strukturze brevipolidów), druga – reakcję cyklopropanowania Coreya-Chaykovskiego do syntezy fragmentu 7-12 (R oznacza pozostały fragment związku, który nie ma wpływu na przebieg reakcji przedstawionych na schemacie).



Schemat 1. Zastosowanie metatezy i cyklopropanowania Coreya-Chaykovskiego w alternatywnych syntezach brevipolidów.

Informacje dodatkowe:

- DIBAL-H = $(i\text{-Bu}_2\text{AlH})_2$, TFA = kwas trifluorooctowy
- Związek D nie zawiera w swojej strukturze atomów fluoru i fosforu.
- Katalizator Grubbsa jest kompleksem rutenu, katalizatorem reakcji metatezy olefin. W reakcji metatezy wydziela się etylen.
- Odczynnik Coreya-Chaykovsky'ego używany do cyklopropanowania ma charakter ylidu sulfoniowego:



Polecenia:

- Narysuj struktury związków A – E ze schematów 1 i 2. Pamiętaj o określeniu ich stereochemii.
- We wzorach strukturalnych D-galakталu i estru etylowego kwasu L-mlekowego zaznacz, które atomy węgla znalazły się w finalnej cząsteczce, podaj ich numery zgodnie z numeracją atomów węgla w brevipolidach.
- Narysuj strukturę związku G ze schematu 3.
- Podaj mechanizm reakcji cyklopropanowania Coreya-Chaykovsky'ego ze schematu 3 (na schemacie tego mechanizmu możesz zaniedbać stereochemię związków).

Autorzy zadań:

zadanie 1 – Bartosz Trzaskowski, zadanie 2 – Piotr Bujak, zadanie 3 – Maciej Chotkowski, zadanie 4 – Rafał Loska, zadanie 5 – Mikołaj Chromiński

Instrukcja obsługi kalkulatora CASIO fx-991CE X

W celu obliczenia parametrów linii prostej wraz ze współczynnikiem korelacji na podstawie podanych wartości X i Y należy po włączeniu kalkulatora:

- Nacisnąć przycisk „MENU”
- Wybrać/nacisnąć przycisk „6” (pojawi się napis: STATYSTYKA)
- Wybrać/nacisnąć przycisk „2” (pojawi się napis: $y=a+bx$)
- Pojawia się tabela:

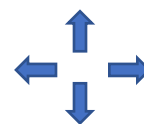
	X	Y
1		
2		
3		
4		

do której wpisujemy wartości w danej komórce.

Zatwierdzenie następuje poprzez naciśnięcie przycisku „=”.

Rozwiązania zadań zamieścimy w następnym wydaniu.

Przesuwanie się między komórkami Tabeli jest możliwe za pomocą przycisków: Znajdują się one między przyciskami „ALPHA” a „MENU”



- W celu wyznaczenia parametrów prostej na podstawie wprowadzonych wartości X i Y, należy wybrać/nacisnąć przycisk „OPTN” a następnie wybrać/nacisnąć „4” (pojawi się napis: Oblicz regresję).

Na ekranie pojawi się równanie prostej $y=a+bx$ a poniżej obliczone wartości dla $a=...$; $b=...$; oraz $r=...$

Naciśnięcie przycisku „AC” powoduje powrót do Tabeli (punkt 4).

Kolejne naciśnięcie przycisku „AC” powoduje powrót do menu „Statystyka”/ $y=a+bx$

Naciśnięcie przycisku „MENU” i wybranie „1” umożliwia powrót do funkcji: „Obliczenia”



Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

69. Olimpiada Chemiczna

Etap III

Zadania laboratoryjne

ZADANIE LABORATORYJNE I**Miareczkowanie konduktometryczne**

Miareczkowanie z konduktometryczną detekcją punktu końcowego stosowane jest w przypadku miareczkowania roztworów barwnych, gdzie użycie właściwego wskaźnika nie jest możliwe lub w miareczkowaniu dwóch analitów (np. kwasów różnej mocy). Pomiar przewodności miareczkowanego roztworu jest podstawą do określenia rodzaju i stężenia jonów w roztworze, w tym szczególnie jonów wodorowych i jonów wodorotlenowych. Miareczkowanie konduktometryczne daje możliwość wyznaczenia punktu końcowego (PK) na podstawie pomiaru przewodności dwóch roztworów przed PK i dwóch po PK (wykreślenie dwóch linii i wyznaczenie współrzędnych punktu ich przecięcia odpowiadającego PK). Unika się tym samym błędowi miareczkowania wynikającego z subiektywnej obserwacji zmiany barwy roztworu.

W kolbie miarowej o pojemności 250 cm³, opisanej literą **P**, znajduje się mieszanina kwasu chlorowodorowego i kwasu octowego. W pojemniku opisanym „NaOH” jest przygotowany roztwór NaOH o stężeniu podanym na opakowaniu.

Zadanie polega na wyznaczeniu zawartości kwasu chlorowodorowego i kwasu octowego w kolbie P poprzez pomiar przewodności odpowiednio przygotowanych roztworów zgodnie z przepisem wykonawczym.

<u>Na swoim stanowisku masz do dyspozycji:</u>	<u>Na stanowisku zbiorczym masz do dyspozycji:</u>
Biuretę z lejkiem	Fenoloftaleinę
2 kolby stożkowe	Błękit tymolowy
Pipetę jednomiarową o pojemności 20 cm ³ i gruszkę	
Kolbę miarową o pojemności 50 cm ³	
Zlewkę	
2 pojemniki polietylenowe do pomiaru przewodności	
Tryskawkę z wodą destylowaną	

Błękit tymolowy jest wskaźnikiem pH, zmieniającym zabarwienie w dwóch zakresach pH: z czerwonego na żółte w zakresie pH 1,2 – 2,8 oraz z żółtego na niebieskie w zakresie pH 8,0 – 9,6.

Przepisy wykonawcze**Oznaczanie ilości kwasu chlorowodorowego i octowego w próbce**

Odmierzyć do kolby stożkowej 20,00 cm³ roztworu z kolby **P**, rozcieńczyć do ok. 50 cm³. Dodać kilka kropli błękitu tymolowego i zmiareczkować (dodając porcje titranta po ok. 2 cm³) do zmiany zabarwienia z pomarańczowej na żółtą. Zanotować objętość zużytego titranta V_A . Kontynuować miareczkowanie do zmiany zabarwienia na niebieskie, zapisać objętość zużytego titranta V_B . Miareczkowanie powtórzyć dodając małe porcje titranta w pobliżu zmiany barwy (skorygować wartości V_A i V_B na V_{Ak} i V_{Bk}).

Następnie należy przygotować sześć roztworów do pomiarów przewodności, wykorzystując kolbkę miarową o pojemności 50,00 cm³ i dodając do porcji roztworu kwasów z kolby **P** odpowiednie ilości mianowanego roztworu NaOH. Zanotować objętości dodanego NaOH, przy czym V_1 , V_2 powinny być mniejsze od V_A , objętości V_3 i V_4 większe od V_A , ale mniejsze od V_B , natomiast V_5 i V_6 większe od V_B .

Kolbę miarową należy uzupełnić wodą do kreski, po czym przelać roztwory do pojemników polietylenowych i zmierzyć ich przewodność.

Polecenia

- a1. W karcie odpowiedzi zapisz wyniki miareczkowania zgodnie z przepisem wykonawczym oraz pomiary przewodności odpowiednio przygotowanych roztworów.
- a2. Naszkicuj krzywą miareczkowania konduktometrycznego mieszaniny kwasu mocnego i słabego, zaznaczając punkty uzyskane z pomiarów przewodności i opisz przebieg poszczególnych fragmentów krzywej miareczkowania. Podaj, z czego wynikają wartości przewodności roztworów.
- a3. Dla każdej pary punktów: 1 i 2, 3 i 4 oraz 5 i 6 wyprowadź równania prostych przechodzących przez dwa punkty. Znajdź punkty przecięcia prostych i objętości roztworu NaOH zużytych na zmiareczkowanie kwasu chlorowodorowego i kwasu octowego.
- b. Oblicz liczbę milimoli kwasu chlorowodorowego i kwasu octowego w kolbie P na podstawie pomiarów przewodności odpowiednio przygotowanych roztwo-

- rów i wyznaczonych współrzędnych punktów przecięcia prostych.
- Określ błąd (w %) wyznaczania liczby moli każdego z kwasów na podstawie miareczkowania wobec błękitu tymolowego, w porównaniu do miareczkowania konduktometrycznego.
 - Wyznacz łączną liczbę milimoli kwasów, dysponując odczynnikami podanymi w treści zadania metodą z wizualną detekcją punktu końcowego. Uzasadnij dobór wskaźnika.
 - Naszkicuj hipotetyczną krzywą miareczkowania konduktometrycznego mieszaniny kwasu mocnego i kwasu słabego (jak w zadaniu) stosując jako titrant roztwór wody amoniakalnej o stężeniu molowym takim samym jak roztwór NaOH. Przedstaw procesy mające wpływ na zmiany przewodności roztworu w zakresie odpowiednich fragmentów krzywej. Jakie mogą być źródła błędu takiego miareczkowania?

Uwaga! Wyniki obliczeń podaj z dokładnością dwóch miejsc po przecinku.

ZADANIE LABORATORYJNE 2

Identyfikacja związków organicznych z wykorzystaniem spektrometrii mas

W ampulkach **1 – 3** znajdują się proste związki organiczne zawierające w swej budowie pierścień aromatyczny. Ich widma mas typu ESI MS/MS, otrzymane w trybie jonów ujemnych i dodatnich przedstawione są w tabeli jako widma związków **A, B i C**.

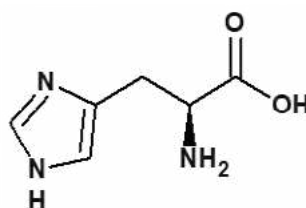
W ampulkach **4 – 6** znajdują się 3 związki wybrane z następującej listy:

- 2-bromofenol,
- kwas salicylowy (kwas 2-hydroksybenzoesowy),
- kwas sulfanilowy (kwas 4-aminobenzenosulfonowy),
- kwas 5-sulfosalicylowy (kwas 2-hydroksy-5-sulfobenzoowy),
- 4-nitroanilina,
- 3-nitrofenol,
- 1-nitronaftalen,
- paracetamol (*N*-(4-hydroksyfenylo)acetamid),
- salicylan metylu (2-hydroksobenzoesan metylu),
- wanilina (4-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd).

Dla związków **D, E i F** znajdujących się w ampulkach **4 – 6** podane są widma mas typu ESI MS/MS otrzymane w trybie jonów ujemnych i dodatnich.

Na swoim stanowisku masz do dyspozycji:	Na stanowisku zbiorczym masz do dyspozycji:
Roztwór chlorku żelaza(III)	Dziesięć probówek
Roztwór azotanu(III) sodu	Sześć szpatulek
Roztwór azotanu(V) cynku	Ośiem pipetek polietylenowych
Amoniakalny roztwór tlenku srebra(I)	Etanol skażony
Zakwaszony roztwór manganianu(VII) potasu	

Roztwór histydyny



Rys. 1. Wzór strukturalny histydyny

Łaźnię wodną

Możesz również wykorzystać roztwory z zadania 1

Polecenia

- Zidentyfikuj substancje z ampulek **1, 2 i 3** (określenie położenia grup funkcyjnych nie jest wymagane w przypadku możliwości wystąpienia kilku izomerów pozycyjnych).
Uzasadnij identyfikację na podstawie przypisanych do **A, B i C** widm mas, podając **3 niezbędne i kluczowe** wnioski z nich płynące.
Określ zdolność substancji do rozpuszczania się.
Poprzyj identyfikację obserwacjami charakterystycznych reakcji (lub ich braku) przeprowadzonych z dostępnymi odczynnikami (podaj rodzaj zachodzącej reakcji i powstające produkty; równania reakcji nie są wymagane).
- Dysponując widmami mas związków **D, E i F** dopasuj do nich związki z przedstawionej listy i uzasadnij identyfikację na podstawie tych widm podając **3 niezbędne i kluczowe** wnioski z nich płynące.
Określ zdolność substancji do rozpuszczania się.
Poprzyj identyfikację obserwacjami charakterystycznych reakcji (lub ich braku) przeprowadzonych z dostępnymi odczynnikami (podaj rodzaj zachodzącej reakcji i powstające produkty; równania reakcji nie są wymagane).
- Na stanowisku znajduje się rysunek przedstawiający widma absorpcji 2-nitrofenolu (**X**), 4-nitrofenolu (**Y**) oraz 2,4,6-trinitrofenolu (**Z**) – odpowiednio krzywa 1, 2 i 3. Stężenie substancji w roztworach wynosiło 20 mg/dm³. Podano także widmo mieszaniny tych związków – krzywa 4. Widma wykonano w kuwetach o długości drogi optycznej 1,0 cm. Zaproponuj sposób wyznaczenia stężeń nitrofenoli w roztworze mieszaniny i oblicz te stężenia.

Gospodaruj oszczędnie roztworami, dolewki nie są możliwe.

Obejrzyj uważnie arkusz odpowiedzi. Zaplanuj i wpisz rozwiązanie tak, by mieściło się w wyznaczonym miejscu. Podaj skróty stosowane w arkuszu odpowiedzi.

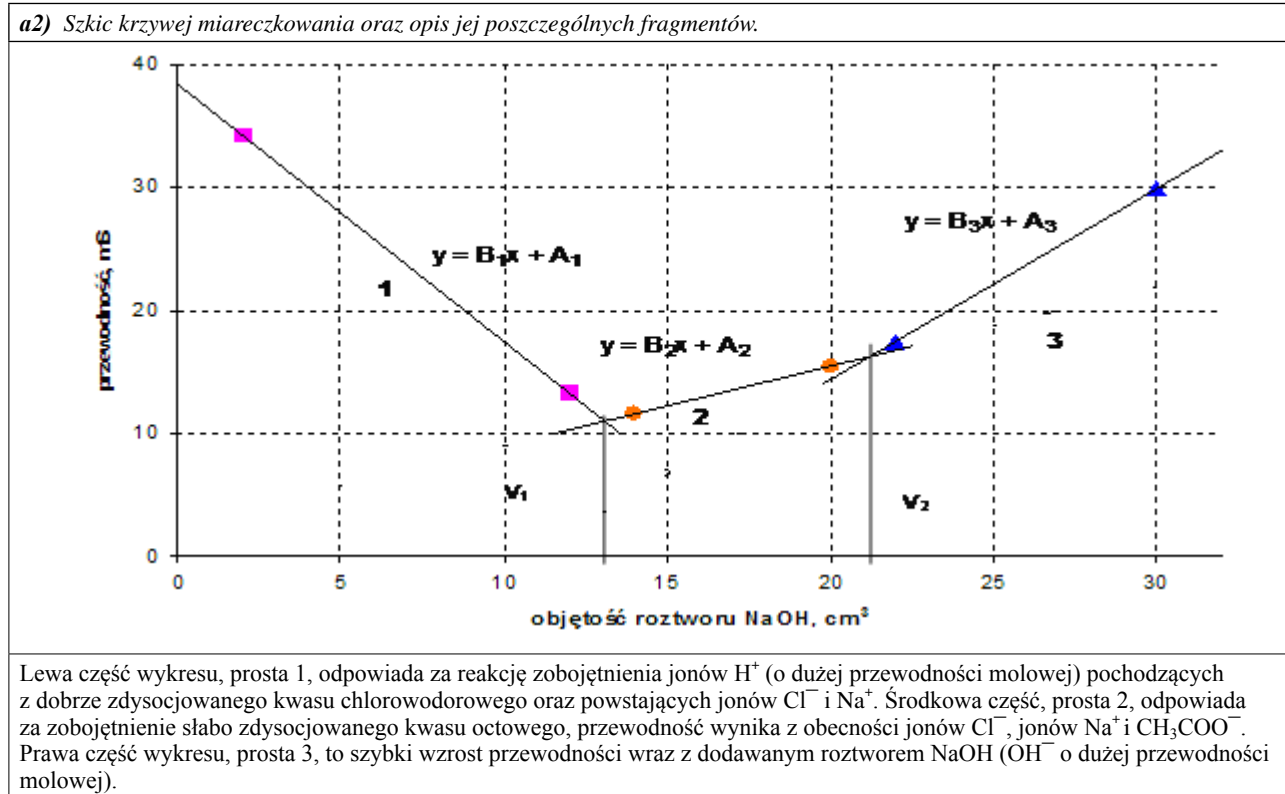
Tekst oraz równania reakcji chemicznych napisane poza wyznaczonym miejscem nie będą sprawdzane!

Pamiętaj o zachowaniu zasad bezpieczeństwa podczas wykonywania analiz!

ROZWIĄZANIA ZADAŃ LABORATORYJNYCH

Zadanie laboratoryjne 1¹

a1) Wyniki miareczkowania wobec wskaźnika, przygotowanie roztworów i pomiary ich przewodności.						
$V_A = 14,0 \text{ cm}^3$, po korekcie $V_{Ak} = 12,7 \text{ cm}^3$ $V_B = 22,0 \text{ cm}^3$, po korekcie $V_{Bk} = 21,3 \text{ cm}^3$						
	Roztwór 1.	Roztwór 2.	Roztwór 3.	Roztwór 4.	Roztwór 5.	Roztwór 6.
$V \text{ NaOH, cm}^3$	2	12	14	20	22	30
Przewodn. mS	34,2	13,30	11,62	15,50	17,48	29,9



a3) Wyprowadzenie wzorów na parametry prostej oraz wyznaczenie punktu przecięcia dwóch prostych. Obliczenie parametrów prostych i punktów przecięcia.	
Punkty $P_1(x_1, y_1)$, $P_2(x_2, y_2)$ prosta $y = Bx + A$ Równanie prostej $B = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \quad A = \frac{y_2 \cdot x_1 - y_1 \cdot x_2}{x_1 - x_2}$	Proste $y = B_1x + A_1$ i $y = B_2x + A_2$ Współrzędna x punktu przecięcia $x = \frac{A_2 - A_1}{B_1 - B_2}$
Obliczone parametry prostych z pomiarów przewodnictwa roztworów Prosta 1; $y = -2,09x + 38,38$ Prosta 2; $y = 0,65x + 2,57$ Prosta 3; $y = 1,55x - 16,68$	Obliczone współrzędne punktów przecięcia prostych wyznaczonych z pomiarów Przecięcie prostych 1 i 2; $V_1 = 13,07 \text{ cm}^3$ Przecięcie prostych 2 i 3; $V_2 = 21,39 \text{ cm}^3$

b) Oznaczenie liczby milimoli kwasu chlorowodorowego i kwasu octowego w kolbie P.	
Stężenie NaOH = $0,2000 \text{ mol/dm}^3$	
Liczba milimoli HCl $n = 12,5 \cdot 0,2000 \cdot 13,07 = 32,68 \text{ mmol}$	Liczba milimoli CH_3COOH $n = 12,5 \cdot 0,2000 \cdot (21,39 - 13,07) = 20,80 \text{ mmol}$

c) Wyznaczenie błędu oznaczenia kwasów oraz sposób obliczania.	
Błąd wyznaczenia HCl $V_{Ak} = 12,7 \text{ cm}^3$ $(12,70 - 13,07) \cdot 100\% / 13,07 = -2,83\%$	Błąd wyznaczenia CH_3COOH $V_{Bk} = 21,3 \text{ cm}^3$ $(21,3 - 12,7 - 21,39 + 13,07) \cdot 100\% / (21,39 - 13,07) = 3,37\%$

¹⁾ rozwiązanie ma charakter przykładowy dla $0,2000 \text{ mol/dm}^3$ NaOH. Wyniki odpowiadające użytemu w trakcie zawodów stężeniu NaOH podane są w zaktualizowanej wersji rozwiązania na stronie: www.olchem.edu.pl (przyp. red.)

d) Oznaczenie łącznej liczby milimoli kwasu chlorowodorowego i kwasu octowego, uzasadnienie wyboru wskaźnika, określenie błędu

Wskaźnik **fenoloftaleina** Objętość NaOH **21,40 cm³**

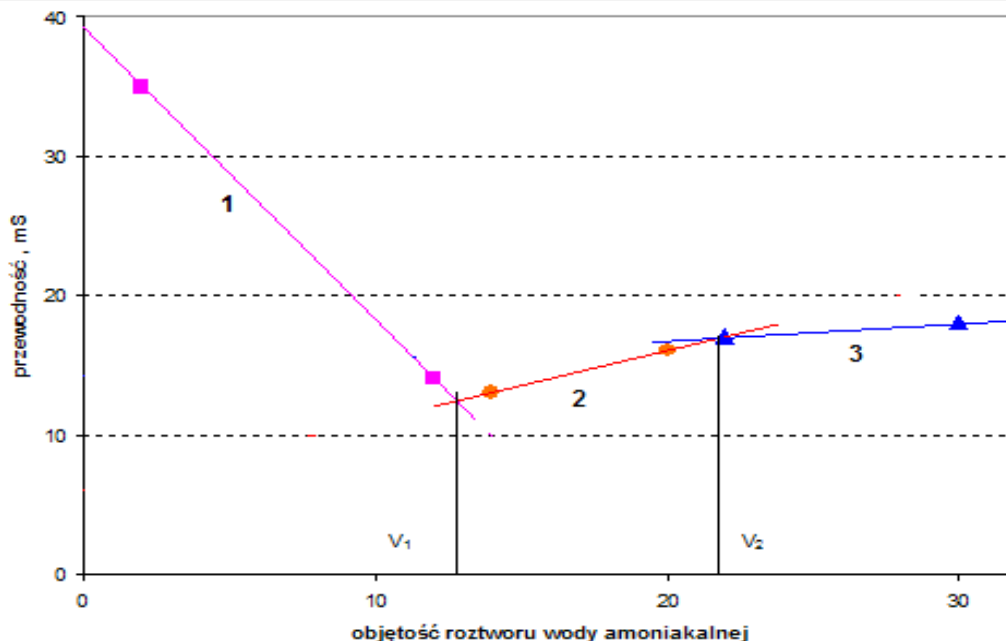
Liczba milimoli kwasów w kolbie **P**

$n = 12,5 \cdot 0,2000 \cdot 21,50 = 53,75 \text{ mmol}$ Błąd **$(21,40 - 21,39) \cdot 100\% / 21,39 = 0,05\%$**

Uzasadnienie wyboru wskaźnika

Zakres zmiany barwy jest lepiej dopasowany do wartości PK miareczkowania kwasu octowego roztworem NaOH, poza tym fenoloftaleina jest wskaźnikiem jednobarwnym, łatwiej dostrzec pierwszą zmianę barwy i uniknąć przemiareczkowania.

e) Szkic hipotetycznej krzywa miareczkowania mieszaniny kwasów roztworem wody amoniakalnej, uwzględnienie zachodzących zmian przewodności.



Lewa część wykresu, prosta 1, odpowiada za reakcję zobojętnienia jonów H^+ (o dużej przewodności molowej) pochodzących z dobrze zdysocjowanego kwasu chlorowodorowego, jonów Cl^- oraz powstających jonów NH_4^+ . Środkowa część, prosta 2, odpowiada za zobojętnienie słabo zdysocjowanego kwasu octowego, przewodność wynika z obecności jonów Cl^- , NH_4^+ i CH_3COO^- . Prawa część wykresu to minimalny wzrost przewodności wraz z dodawanym roztworem słabo zdysocjowanego $NH_3 \cdot H_2O$. Wyznaczenie objętości V_2 może być obarczone znacznym błędem, z uwagi na przebieg prostej w trzeciej części wykresu (minimalne nachylenie prostej).

Zadanie laboratoryjne 2

Ad 2 a.) Identyfikacja substancji z ampulek 1, 2 i 3

Ampulka: 1		Identyfikacja: Związek A – aldehyd hydroksybenzoesowy
Uzasadnienie	interpretacja widm mas: 1) Związek ma masę nominalną 122 Da (jon ujemny $[M-H]^-$ o m/z 121, jon dodatni $[M+H]^+$ o m/z 123) 2) Związek ma parzystą masę nominalną (122 Da), a zatem ma parzystą liczbę atomów azotu w cząsteczce lub nie ma ich wcale (zgodnie z regułą azotową) 3) Fragmentacja jest bardziej wydajna w trybie ujemnym, a zatem związek wykazuje właściwości kwasowe (oddaje proton) 4) W trybie dodatnim jon macierzysty traci fragment o masie 18 Da, a potem 28 Da, co odpowiada H_2O i CO – typowe m.in. dla kwasów karboksylowych, ale... 5) ...w trybie jonów ujemnych traci 29 Da, co odpowiada rodnikowi CHO i nie występuje w przypadku kwasów karboksylowych 6) Masa benzeno to 78 Da, a zatem $122 - 78 = 44$ Da, co odpowiada sumarycznie 1C i 2O 7) Sumując wszystkie informacje można stwierdzić, że „dodatkowe” atomy C i 2O odpowiadają grupie aldehydowej (CO) i hydroksylowej (O)	właściwości: 1) Rozpuszcza się w etanolu 2) Nie rozpuszcza się w wodzie wyniki reakcji charakterystycznych: 1) Po dodaniu go do fenoloftaleiny, a następnie dodaniu kropli NaOH roztwór z początkowo różowej barwy w miejscu, gdzie wpadła kropla NaOH odbarwia się, co świadczy o obecności lekko kwaśnej grupy (hydroksylowej) 2) W reakcji z amoniakalnym roztworem tlenku srebra(I) wytrąca się lustro srebrne (po ogrzaniu) – redukcja $Ag(I)$ do metalicznego srebra – reakcja charakterystyczna dla związków łatwo ulegających utlenianiu, w tym aldehydów aromatycznych (utlenianie do kwasów karb.) – pr. Tollensa 3) W środowisku kwaśnym odbarwia $KMnO_4$ (kolor żółty, redukcja do Mn^{2+}) – utlenianie aldehydu do kwasu karboksylowego

	Ampułka: 2	Identyfikacja: Związek B – kwas benzoesowy
Uzasadnienie	interpretacja widm mas: 1) Związek ma masę nominalną 122 Da (jon ujemny $[M-H]^-$ o m/z 121, jon dodatni $[M+H]^+$ o m/z 123) 2) Związek ma parzystą masę nominalną (122 Da), a zatem ma parzystą liczbę atomów azotu w cząsteczce lub nie ma ich wcale (zgodnie z regułą azotową) 3) Fragmentacja jest bardziej wydajna w trybie ujemnym, a zatem wykazuje właściwości kwasowe (związek chętniej oddaje proton) 4) W trybie ujemnym zachodzi fragmentuje przez utratę fragmentu o masie 44 Da, co odpowiada CO_2 5) Masa benzeno to 78 Da, a zatem $122-78=44$ Da, co odpowiada sumarycznie 1C i 2O, czyli dodatkowa grupa to grupa karboksylowa	właściwości: 1) Rozpuszcza się w etanolu 2) Nie rozpuszcza się w wodzie 2) Rozpuszcza się w roztworze NaOH (powoli) wyniki reakcji charakterystycznych: 1) Po dodaniu go do fenoloftaleiny, a następnie dodaniu kropli NaOH roztwór z początkowo różowej barwy w miejscu, gdzie wpadła kropla NaOH odbarwia się, co świadczy o obecności lekko kwaśnej grupy <u>Brak typowych reakcji charakterystycznych</u>
	Ampułka: 3	Identyfikacja: Związek C - kwas aminobenzoesowy
Uzasadnienie	interpretacja widm mas: 1) Związek ma masę nominalną 137 Da (jon ujemny $[M-H]^-$ o m/z 136, jon dodatni $[M+H]^+$ o m/z 138) 2) Związek ma nieparzystą masę nominalną (137 Da), a zatem ma nieparzystą liczbę atomów azotu w cząsteczce (zgodnie z regułą azotową) 3) Wydajność fragmentacji w obu trybach jest podobna, a zatem związek wykazuje zarówno właściwości protonoakceptorowe, jak i protonodonorowe 4) Widmo w trybie ujemnym wskazuje na utratę fragmentu o masie 44 Da, co odpowiada CO_2; w trybie dodatnim związek traci cząsteczkę o masie 18 Da, a potem 28 Da, co odpowiada H_2O i CO (typowe dla kwasów karboksylowych) 5) A zatem dane wskazują na obecność grupy karboksylowej; masa benzeno to 78 Da, w związku z tym z różnicy $137-78-44=15$ Da, co może odpowiadać jedynie 1N i 1H, czyli wskazuje na obecność pierwszorzędowej grupy aminowej 6) W dalszej kolejności w trybie dodatnim związek traci 27 Da, czyli HCN (masa nieparzysta, a zatem ta cząsteczka zawiera azot) oraz 26 Da, czyli C_2H_2	właściwości: 1) Rozpuszcza się w etanolu 2) W roztworze kwasu (chlorowodorowego i octowego z zad.1) i w roztworze NaOH (z zad.1) wyniki reakcji charakterystycznych: 1) Tworzy białe osady z jonami cynku(II) (w pH ≤ 3) 2) Po dodaniu azotanu(III) sodu, a następnie zalkalizowaniu roztworem NaOH i dodaniu roztworu histydyny pojawia się żółte zabarwienie – ulega reakcji sprzęgania z histydyną

Ad 2 b.) Identyfikacja substancji z ampulek 4, 5 i 6

	Ampułka: 4	Identyfikacja: Związek D – kwas salicylowy (kwas 2-hydroksybenzoesowy)
Uzasadnienie	interpretacja widm mas: 1) Związek ma masę nominalną 138 Da (jon ujemny $[M-H]^-$ o m/z 137, jon dodatni $[M+H]^+$ o m/z 139) 2) Związek ma parzystą masę nominalną (138 Da), a zatem ma parzystą liczbę atomów azotu w cząsteczce lub nie ma ich wcale (zgodnie z regułą azotową) 3) Fragmentacja jest bardziej wydajna w trybie ujemnym, a zatem wykazuje właściwości kwasowe (oddaje proton) 4) W trybie ujemnym zachodzi fragmentuje przez utratę fragmentu o masie 44 Da, co odpowiada CO_2; w trybie dodatnim traci cząsteczkę o masie 18 Da, a potem 28 Da, co odpowiada H_2O i CO – typowe dla kwasów karboksylowych 5) Masa benzeno to 78 Da, a zatem $138-78-44=16$ Da, co odpowiada atomowi O, czyli grupie hydroksylowej	właściwości: 1) Dość trudno rozpuszcza się w wodzie, łatwo rozpuszcza się w etanolu i w roztworze NaOH wyniki reakcji charakterystycznych: 1) Z roztworem $FeCl_3$ daje fioletowe zabarwienie (pH 1) – kompleks – po dodaniu NaOH może się zmieniać przez czerwone do żółtego

	Ampułka: 5	Identyfikacja: Związek E – wanilina (4-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd)
Uzasadnienie	interpretacja widm mas: 1) Związek ma masę nominalną 152 Da (jon ujemny $[M-H]^-$ o m/z 151, jon dodatni $[M+H]^+$ o m/z 153) 2) Związek ma parzystą masę nominalną (152 Da), a zatem ma parzystą liczbę atomów azotu w cząsteczce lub nie ma ich wcale (zgodnie z regułą azotową) 3) W trybie ujemnym występuje utrata fragmentu o masie 15 Da, co odpowiada rodnikowi CH_3 (charakterystyczna fragmentacja grupy metoksylowej w trybie ujemnym), a następnie 28 Da, czyli CO (z fenolu lub grupy aldehydowej) 5) W trybie dodatnim – obserwujemy kolejno utratę 28, 32 i 28 Da, co odpowiada oderwaniu CO (z grupy aldehydowej), CH_3OH (z grupy metoksylowej) i ponownie CO (z fenolu)	właściwości: 1) Charakterystyczny waniliowy zapach 2) Słabo rozpuszcza się w wodzie, łatwo rozpuszcza się w etanolu oraz w roztworze NaOH wyniki reakcji charakterystycznych: 1) W reakcji z amoniakalnym roztworem tlenku srebra(I) wytrąca się lustro srebrne (po ogrzaniu) – redukcja $Ag(I)$ do metalicznego srebra – reakcja charakterystyczna dla związków łatwo ulegających utlenianiu, w tym aldehydów aromatycznych – próba Tollensa 2) W środowisku kwaśnym odbarwia $KMnO_4$ (kolor żółty, do Mn^{2+}) – utlenianie aldehydu do kwasu karboksylowego
	Ampułka: 6	Identyfikacja: Związek F – kwas sulfanilowy (4-aminobenzenosulfonowy)
Uzasadnienie	interpretacja widm mas: 1) Związek ma masę nominalną 173 Da (jon ujemny $[M-H]^-$ o m/z 172, jon dodatni $[M+H]^+$ o m/z 174) 2) Związek ma nieparzystą masę nominalną (173 Da), a zatem ma nieparzystą liczbę atomów azotu w cząsteczce (zgodnie z regułą azotową) 3) Fragmentacja jest znacznie bardziej wydajna w trybie ujemnym, a zatem wykazuje silne właściwości kwasowe (oddaje proton) 4) W trybie ujemnym zachodzi utrata fragmentu o masie 64 Da (co odpowiada oderwaniu się cząsteczki SO_2), a dodatkowo można obserwować intensywny sygnał o m/z 80 (anionorodnik SO_3^-) – jest to fragmentacja typowa dla związków z grupą sulfonową; w trybie dodatnim fragmentacja jest słaba i prawie nie zachodzi 5) Dane wskazują na obecność grupy sulfonowej; masa benzenu to 78 Da, w związku z tym $173-78-80(SO_3)=15$ Da, co odpowiadałoby NH, czyli pierwszorzędowej grupie aminowej	właściwości: 1) Dość trudno rozpuszcza się w wodzie (trzeba ogrzać) 2) Praktycznie nie rozpuszcza się w etanolu wyniki reakcji charakterystycznych: 1) Po dodaniu azotanu(III) sodu, a następnie zalkalizowaniu roztworem NaOH i dodaniu roztworu histydyny pojawia się pomarańczowo-czerwone zabarwienie – ulega reakcji sprzęgania z histydyną (reakcja Pauliego)

Ad 2 c.) Stężenie nitrofenoli w roztworze mieszaniny

Podaj nazwę prawa, z którego korzystasz:

Rozwiązanie zadania polega na wykorzystaniu addytywności absorbancji.

Podaj wyjściowe formuły matematyczne (bez przekształceń) stosowane do obliczenia stężenia nitrofenoli i objaśnienia użytych symboli (wraz z jednostkami):

Dla wybranych trzech długości fali, przy trzech składnikach mieszaniny (X, Y i Z) i absorbancji mierzonej w kuwecie o długości drogi optycznej 1,00 cm można zapisać:

$$A_{m,280} = a_{X,280} \cdot c_X + a_{Y,280} \cdot c_Y + a_{Z,280} \cdot c_Z$$

$$A_{m,352} = a_{X,352} \cdot c_X + a_{Y,352} \cdot c_Y + a_{Z,352} \cdot c_Z$$

$$A_{m,396} = a_{X,396} \cdot c_X + a_{Y,396} \cdot c_Y + a_{Z,396} \cdot c_Z$$

gdzie $a_{Q,\lambda}$ – to współczynnik absorpcji właściwej substancji Q dla długości fali λ w $dm^3/(mg \cdot cm)$, $A_{m,\lambda}$ – to absorbancja mieszaniny dla długości fali λ , a c_Q – to stężenie substancji Q w mg/dm^3 .

Uzupełnij tabelę danymi potrzebnymi do obliczeń:

Krzywe 1, 2 i 3 odpowiadające odpowiednio substancjom X, Y i Z posłużą do odczytania absorbancji przy trzech długościach fali (280, 352 i 396 nm). Dla absorbancji mierzonej w kuwecie o długości drogi optycznej 1,00 cm współczynniki absorpcji właściwej ($a_{Q,\lambda}$) oblicza się dzieląc absorbancję (odczytaną z widm dla danej substancji przy wybranej długości fali) przez stężenie. Stężenie substancji jest jednakowe i wynosi $20 mg/dm^3$.

substancja	$A_{m,280}$	$A_{m,352}$	$A_{m,396}$
X	0,56	0,19	0,57
Y	0,08	0,54	1,37
Z	0,19	1,14	0,82
Mieszanina	0,21	0,66	0,85

Dla absorbancji mierzonej w kuwecie o długości drogi optycznej 1,00 cm współczynniki absorpcji właściwej ($a_{Q,\lambda}$) oblicza się dzieląc absorbancję (odczytaną z widm dla danej substancji przy wybranej długości fali) przez stężenie. Stężenie substancji jest jednakowe i wynosi $20 mg/dm^3$.

substancja	$a_{Q,280}$	$a_{Q,352}$	$a_{Q,396}$
X	0,0280	0,0950	0,0285
Y	0,0040	0,0270	0,0685
Z	0,0095	0,0570	0,0410

Stężenie nitrofenoli w mieszaninie (wraz z jednostkami):

Po podstawieniu wartości do kalkulatora (opcja ROWNANIE lub EQN, równanie z trzema niewiadomymi) dostaje się:

X – 2-nitrofenol
 $c_X = 3,90 mg/dm^3$

Y – 4-nitrofenol
 $c_Y = 5,93 mg/dm^3$

Z – 2,4,6-trinitrofenol
 $c_Z = 8,12 mg/dm^3$

Autorzy zadań laboratoryjnych:

zadanie 1 – Stanisław Kuś, zadanie 2 – Katarzyna Lech

Cyna i ołów

– część 1

Autorzy podstawy programowej nauczania chemii nie uwzględnili w jej zapisach tytułowych metali. Nie oznacza to oczywiście, że unikniemy podania informacji o cynie (wszechobecna elektronika, puszki konserwowe) i ołowiu (akumulatory, osłony przed promieniowaniem).

Iwona Orlińska
Krzysztof Orliński

Omawiając zagadnienia ochrony środowiska nie sposób również pominąć przyczyn, które wymusiły eliminację ołowiu jako dodatku przeciwstukowego do paliw płynnych. Podręczniki szkolne zawierają wiadomości o obu metalach, sądzymy jednak, że jest ich zbyt mało wobec roli jaką pełniły i nadal pełnią w rozwoju cywilizacji. Znajomość właściwości cyny i ołowiu to istotny składnik wykształcenia nie tylko chemicznego.

Oba metale – jak na członków jednej grupy przystało – wykazują dużo podobieństw. Różnice pomiędzy nimi są jednak znaczące. W artykule postaramy się pokazać zarówno jedno, jak i drugie, a zaproponowane doświadczenia zilustrują przebieg lekcji lub zajęć pozalekcyjnych. Podczas pokazów należy zwracać uwagę na przestrzeganie zasad BHP w laboratorium: obowiązuje bezwzględny zakaz jedzenia i picia w pracowni, zalecane jest osłonięcie oczu okularami lub jeszcze lepiej przyłbicą chroniącą całą twarz, na rękach powinny znaleźć się gumowe rękawice. W przeciwieństwie do powszechnie znanych toksycznych właściwości związków ołowiu, związki cyny nie są szkodliwe. W pracowni chemicznej jednak każdy odczynnik należy traktować jako potencjalne zagrożenie dla zdrowia.

Portret na tle rodziny

Grupa węglowców to bardzo ważne pierwiastki: węgiel – podstawa życia i energetyki konwencjonalnej; krzem

jest obok tlenu budulcem skorupy i płaszcza Ziemi, nieodzownym składnikiem materiałów budowlanych, a wraz z germanem stanowi podstawę dzisiejszej cywilizacji cyfrowej; natomiast cyna i ołów to cenione metale użytkowe.

W grupie 14 obserwuje się wyraźną zmianę charakteru chemicznego pierwiastków: węgiel jest typowym niemetalem, krzem i german zalicza się do półmetali (krzem z przewagą właściwości niemetalicznych, german – metalicznych), zaś cyna i ołów to metale podobne do metali przejściowych, czyli posiadających właściwości amfoteryczne (silniej zaznaczone w przypadku cyny). Za to formy krystaliczne wykazują podobieństwa: węgiel, krzem i german występują w strukturach typu diamentu (węgiel również grafitu), jedna z odmian alotropowych cyny ma taką samą strukturę (druga zdeformowaną), natomiast najbardziej metaliczny z węglowców ołów, krystalizuje w typowej dla metali strukturze najgęstszego upakowania (sieć regularna ściennie centrowana).

Gęstości węglowców rosną wraz ze wzrostem masy atomowej: dla cyny gęstość wynosi $7,28 \text{ g/cm}^3$ (odmiana metaliczna), dla ołowiu – $11,34 \text{ g/cm}^3$. Temperatury topnienia obu metali są niskie: dla cyny zaledwie 232°C , dla ołowiu – 327°C . Jednak po stopieniu atomy przyciągają się dość mocno – cyna wrze aż w 2600°C , a ołów w około 1750°C . Cyna w postaci metalicznej i ołów są z wyglądu typowymi metalami: srebrzyste z wyraźnym połyskiem (ołów, dopóki nie pokryje się ciemnym nalotem), kowalne, miękkie, ich przewodnictwo cieplne i elektryczne również jest dość wysokie. [1, 2]

Położenie w środku układu okresowego pozwoli przewidzieć właściwości chemiczne węglowców. Ze wzglę-

dów energetycznych jest mało prawdopodobne, aby ich atomy utraciły lub przyjęły 4 elektrony (konieczność dla osiągnięcia oktetu). Do tego elektroujemności w przedziale od 2,5 do 1,8 (według Paulinga) powodują, że lżejsze węglowce tworzą wiązania kowalencyjne (uwspólniają elektrony, jedynie w węglkach o charakterze soli przyjmuje się obecność w nich jonów C^{4-} i C_2^{2-}).

W przypadku cyny i ołowiu wolne jony występują na niższym stopniu utlenienia (Sn^{2+} i Pb^{2+}), natomiast w celu wyznaczenia promieni jonowych w związkach typu PbO_2 , jedynie formalnie zakładane jest istnienie czterododatniego kationu w sieci krystalicznej. Potwierdzeniem kowalencyjnego charakteru połączeń węglowców na najwyższym stopniu utlenienia są właściwości tetrachlorków – lotne ciecze w przypadku wszystkich pierwiastków tej rodziny (natomiast chlorki cyny(II) i ołowiu(II) to krystaliczne sole).

Podczas przechodzenia w dół grupy maleje trwałość połączeń IV-wartościowych, natomiast rośnie II-wartości-

wych. Coraz wyraźniejszy jest zatem **efekt biernej pary elektronowej s^2** (najbardziej widoczny w przypadku ołowiu). Oprócz węgla, nie dysponującego orbitalami typu d w powłoce walencyjnej, pozostałe pierwiastki tworzą do 6 wiązań kowalencyjnych w połączeniach kompleksowych.

Cyna na powietrzu nie ulega zmianie, natomiast ołów powoli reaguje z wodą, tlenem i dwutlenkiem węgla, co powoduje ciemnienie jego powierzchni. Przy silnym ogrzewaniu cyna tworzy dwutlenek SnO_2 , natomiast ołów tlenek PbO , przechodzący następnie w Pb_3O_4 . Cyna jest odporna na działanie słabych kwasów i zasad, ale rozpuszczają ją mocne kwasy i zasady, zwłaszcza stężone. Ołów w obecności kwasów, z którymi tworzy trudno rozpuszczalne sole, pokrywa się ochronnymi warstwami tych związków (stąd zastosowanie naczyń ołowianych do operacji z kwasem fluorowodorowym), natomiast ulega działaniu kwasu azotowego(V) i octowego (w obecności tlenu). Ołów jest za to odporny na działanie zasad.

Doświadczenie 1. Wytop ołowiu.

Do doświadczenia potrzebne są tlenek ołowiu(II) PbO oraz węgiel drzewny (paliwo do grilla). Nie należy stosować minii Pb_3O_4 ani dwutlenku PbO_2 , ponieważ w ich przypadku reakcja może przebiegać zbyt gwałtownie. Tlenek i sproszkowany węgiel dokładnie mieszamy i wysypujemy do próbówki. Wymagane jest staranne przygotowanie stanowiska: używamy otwartego ognia, zatem w pobliżu nie mogą znajdować się łatwopalne przedmioty i substancje, a w zasięgu ręki powinien leżeć koc gaśniczy. Oczywiście obowiązuje również osłonięcie twarzy i rękawice ochronne na rękach. Zalecamy przeprowadzenie eksperymentu pod sprawnym wyciągiem.

Pamiętajmy o środkach ostrożności podczas ogrzewania próbówki w płomieniu palnika: nie kierujemy jej wylotu w swoją stronę ani w stronę innych osób i poruszamy naczyniem lub palnikiem w celu równomiernego ogrzewania zawartości. Gdy mieszanina w próbówce się rozżarzy, ogrzewamy naczynie jeszcze przez minutę lub dwie, a następnie wylewamy zawartość na płytkę ceramiczną lub do metalowej puszki wypełnionej wodą (naczynie szklane może pęknąć w kontakcie z roztopionym ołowiem). Po ostygnięciu wydobywamy zakrzepły metal i poddajemy go oględzinom.



Wytop ołowiu.

Doświadczenie 2. Wykonanie odlewu z ołowiu.

Zalecenia dotyczące bezpieczeństwa są takie same jak w poprzednim eksperymencie. Przed rozpoczęciem doświadczenia należy wykonać gipsową formę, np. odciskając kształt w wilgotnym gipsie. W parownicze lub puszcze metalowej umieszczamy kawałki ołowiu i ogrzewamy naczynie w płomieniu palnika. Wkrótce dochodzi do stopienia metalu, a na jego srebrzystej powierzchni powstaje szarożółty nalot tworzący się w podwyższonej temperaturze tlenku PbO . Po całkowitym stopieniu ołowiu zawartość naczynia wlewamy do gipsowej formy, a po ostygnięciu (całość można schłodzić w wodzie) wydobywamy ją z niej.



Na powierzchni stopionego ołowiu powstaje nalot tlenku.



Odlewanie stopionego ołowiu.

Oba doświadczenia są dość nietypowe w praktyce szkolnej, ale udowadniają, że zarówno otrzymywanie, jak i odlewanie ołowiu (również cyny) nie wymaga wysokich temperatur, ani skomplikowanych urządzeń, obie czynności były zatem możliwe już w początkach cywilizacji. Eksperymenty stanowią wstęp do przedstawienia ciekawej historii obu metali.



Akumulator ołowiowo-kwasowy to obecnie najważniejsze zastosowanie ołowiu. Licencja Pixabay.

Długa historia ołowiu ...

Łatwe otrzymywanie i odlewanie ołowiu sprawiło, że wyroby z tego metalu pojawiły się już około 8 tysięcy lat temu. Był to zresztą pierwszy metal otrzymywany z rudy (złoto, srebro i miedź znano jako samородki). Miękki i ciemniejący na powietrzu ołów nie nadawał się na ozdoby ani narzędzia. Używano go do wyrobu pocisków do proc, obciążników czy też rur. Ze względu na to, że ołów łatwo się ściera, wytwarzano z niego pałeczki do pisania (stąd obecne ołówki, w których już od wieków znajduje się grafit).

Związków ołowiu jako pierwsi użyli starożytni Egipcjanie. Tamtejsze elegantki i eleganci upiększali się czarnym siarczkiem ołowiu i bielą ołowianą (mieszanina węgla

i wodorotlenku). Tych samych pigmentów używano jako farby, a inne związki do wytwarzania glazury na ceramice. Przełomem w historii ołowiu było odkrycie, że galena PbS , jego najczęściej spotykany minerał, zawiera domieszkę srebra w ilości dochodzącej nawet do 1 %.

Gdy nauczono się rozdzielać te dwa metale, ołów pojawił się na rynku w dużych ilościach, co na największą skalę wykorzystano w starożytnym Rzymie. Dzięki ołowianym rurom Wieczne Miasto miało bieżącą wodę, spłukiwane toalety, kanalizację i centralne ogrzewanie, na prawie dwa tysiące lat przed upowszechnieniem się tych luksusów w nowożytnej Europie. Jednak właśnie z powodu ołowianych rur imperium miało upaść. Woda sprowadzana akweduktami z apenińskich źródeł była nasycona powietrzem – tlen i dwutlenek węgla reagowały z ołowiem, tworząc rozpuszczalny w wodzie wodorowęglan. Powszechne użycie ołowianych naczyń do przechowywania wina, octu i żywności również wywoływało chroniczne zatrucie tym metalem.

Czy ołów był powodem zagłady Rzymu? Cywilizacja rzymska przetrwała ponad tysiąc lat (czy nasza cywilizacja techniczna dożyje takiego wieku?), kiedyś zatem jej możliwości wreszcie się wyczerpały, a ołów stanowił tylko jeden z czynników zagłady. Poziom produkcji ołowiu z czasów rzymskich osiągnięto dopiero w XIX stuleciu.

Czasy nowożytne zapisały w historii ołowiu nadzwyczaj ważne karty. Pierwszą z nich było wynalezienie druku w Europie (czcionki ze stopu ołowiu i cyny), drugą produkcja prochu i broni palnej, co pociągnęło użycie ołowiu do odlewania kul. Wieki XIX i XX przyniosły kolejne zastosowania, do dziś wpływające na naszą cywilizację. Ważnym krokiem w rozwoju motoryzacji stał się akumulator ołowiowy, a dodatki przeciwstukowe do benzyn, podnoszące jej liczbę oktanową, pozwoliły stworzyć nowoczesne paliwa. Ołowiane osłony kabli umożliwiły rozwój telekomunikacji, stopy lutownicze – elektroniki, rury ka-



Pociski w amunicji strzeleckiej wykonane są z ołowiu. Licencja Pixabay.



Ciężarki wędkarskie, jak przed wiekami, nadal odlewa się z ołowiu.



Czcionki ze stopu ołowiu-cynowego przyspieszyły rozwój cywilizacji. Licencja Pixabay

nalizacyjne zapewniły higieniczne warunki życia. Minione stulecie nazwano wiekiem atomu, do czego przyczyniły się wykonane z ołowiu osłony reaktorów, pojemniki do przechowywania substancji radioaktywnych, fartuchy i ekrany do prześwietleń rentgenowskich. [3]

...i cyny ...

Homer w *Iliadzie* (VIII wiek p.n.e.) wspomina o cynie jako pospolitym metalu, ale znano ją znacznie wcześniej. Epoka brązu – stopu miedzi i cyny – rozpoczęła się w 4 tysiącleciu p.n.e. i była przełomem w rozwoju cywilizacji. Jednak w basenie Morza Śródziemnego i na Bliskim Wschodzie brak jest cyny, sprowadzano ją więc z krańców ówczesnego świata: Indii (do których trafiała z Półwyspu Malajskiego) i Wysp Brytyjskich.

Pojawienie się powszechnie dostępnego żelaza nie wyparło całkowicie brązu i spiżu, nadal używano ich do wyrobu przedmiotów codziennego użytku (np. naczyń), broni (armaty zastąpiły spiżowe miecze i tarcze spod Troi), dzwonów i pomników. Przedmioty z czystej cyny znane są już od starożytności. Niska temperatura topnienia i łatwa obróbka miękkiego metalu umożliwiły w kolejnych wiekach produkcję monet, blachy, folii cynowej, puszczalek organów, luster, naczyń i sztućców.

Ludziom starożytności i średniowiecza brakowało wiedzy teoretycznej, którą posiadamy obecnie, ale byli dobrymi obserwatorami i ze swych spostrzeżeń wyciągnęli prawidłowe wnioski. Zauważyli, że cyna w kontakcie z produktami żywnościowymi nie koroduje, nie zmienia ich smaku i jest nietoksyczna. Stąd też jej powszechne zastosowanie do wyrobu zastawy stołowej. Już w staroży-

tności nauczono się także lutować przedmioty miedziane i pokrywać je warstwą cyny, co zabezpiecza miedź przed korozją oraz izoluje ją od wpływu na żywność przygotowywaną w naczyniach z tego metalu.

W analogicznej roli cyna występuje w wynalazku z początku XIX wieku: jako powłoka na blasze stalowej używanej do wyrobu konserw. Cyna daje się bardzo dobrze walcować, a otrzymana w ten sposób cynfolia (staniol) jeszcze do połowy ubiegłego stulecia pełniła taką samą rolę, jak obecnie folia aluminiowa. Jako ciekawostkę podamy, że ołowiany żołnierz z baśni Andersena w rzeczywistości był cynowy – odlano go ze starej łyżki, a tych nie wykonywano przecież z ołowiu (zawinił błąd tłumacza, w tytule duńskiego oryginału znajduje się *tinsoldat*). [3]

...oraz ich współczesność.

Czasy powszechnej obecności ołowiu w naszym otoczeniu odeszły do historii. Nie stosuje się już kosmetyków ze związkami ołowiu oraz unika jego kontaktu z wodą pitną i produktami żywnościowymi. Także biel ołowiana nie jest już pigmentem do farb używanych w domu, ale czerwona minia nadal stanowi bardzo dobry podkład antykorozyjny do malowania stali.

Tetraetylołów w paliwach został zastąpiony przez antydetonatory nie zawierające toksycznego pierwiastka (katalizatory w dopalaczach spalin ulegają zatruciu w kontakcie ze związkami ołowiu) i coraz rzadziej stosuje się ołowiane obciążniki do wyważania kół samochodowych (zastępują je ciężarki ze stali i stopów cynku). Również sprzęt elektroniczny jest budowany z użyciem lutów bez-
ołowiwych, co jednak wiąże się z pogorszeniem jakości



Zabytkowe naczynia z cyny. Licencja Pixabay.



Cynę można odzyskiwać ze zużytych puszek konserwowych. Licencja Pixabay.

połączeń w porównaniu z tradycyjnymi stopami lutowniczymi (o tym szerzej w dalszej części artykułu).

Najważniejsze obecnie zastosowanie ołowiu to produkcja akumulatorów. Mimo że na rynku istnieje wielu innych typów tych urządzeń, akumulator Plantégo nadal jest niezastąpiony do rozruchu silników spalinowych i jako element awaryjnego zasilania. Możliwość czerpania prądu o dużym natężeniu, wysoka wydajność energetyczna (sięgająca 75 % – tyle energii zużytej do naładowania można odzyskać podczas pracy), prosta konstrukcja i niskie koszty produkcji powodują, że konkurencja wciąż pozostaje w tyle.

Ołów nadal ma się dobrze w roli obciążników (wysoka gęstość zapewnia dużą masę przy zachowaniu niewielkich wymiarów) oraz pocisków. Pigmenty i związki ołowiu stosowane są do produkcji niektórych tworzyw sztucznych, farb, lakierów, kitów i uszczelnień. Ołów jako dodatek stopowy powoduje zmniejszenia tarcia, co wykorzystuje się w stopach łożyskowych. Odporność na korozję sprawia zaś, że metal ten jest wciąż używany jako osłona podmorskich kabli energetycznych i telekomunikacyjnych.

Szkló ołowiowe (kryształowe) to materiał o wysokim współczynniku załamania światła. Produkuje się z niego nie tylko wyroby dekoracyjne, ale stosuje również jako okna dla przemysłu jądrowego, który zresztą nie mógłby istnieć bez ołowianych ekranów i osłon. Na rzecz ołowiu przemawia nieubłagana ekonomia: metal tani, łatwo dostępny, o znanej od wieków technologii produkcji i właściwościach istotnych w niektórych dziedzinach.

Cyna współcześnie to stopy lutownicze, powłoki antykorozyjne na stali (tzw. białej blachy używa się, jak dwa wieki temu, do produkcji konserw) oraz dodatki stopowe. Do dziś brząsy są cenionymi materiałami konstrukcyjnymi używanymi jako tuleje i łożyska. Luf armatnich nie odlewa

się już ze spiżu, ale nadal jest on najlepszym materiałem na dzwony.

Powierzchniowa warstwa skorupy ziemskiej zawiera około 0,004 % cyny (30. miejsce na liście rozpowszechnienia pierwiastków), ołowiu zaś około dwukrotnie mniej (35. miejsce). [4] Jej złoża są jednak rozłożone bardzo nierównomiernie. W roku 2022 wyprodukowano 310 tys. ton tego metalu. Główni dostawcy to Chiny (30 %), Indonezja i kilka innych krajów Azji Południowo-Wschodniej (razem ok. 38 %) oraz państwa Ameryki Południowej (Brazylia, Boliwia, Peru – ok. 20 %). Rozpoznane zasoby sięgają zaledwie 5-10 mln ton, wiele krajów stawia zatem na odzyskiwanie cyny ze zużytych przedmiotów. Ołowiem świat jest obdzielony bardziej równomiernie i produkuje go wiele krajów. W roku 2022 wytopiono 4,5 mln ton ołowiu z rud (przodują Chiny z ponad 45 % udziałem), natomiast prawie dwa razy tyle otrzymano z recyklingu. [5]

Mgr Iwona Orlińska

I Liceum Ogólnokształcące im. KEN w Końskich

Mgr Krzysztof Orliński

Zespół Szkół Ponadpodstawowych Nr 3 w Końskich

Literatura

- [1] Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, tom 2, wydanie szóste zaktualizowane i uzupełnione, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013, s. 712-713 (węglowce), 775785 (cyna i ołów).
 - [2] Mizerski W., *Tablice chemiczne*, wydanie V zaktualizowane, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 2008.
- Wszystkie dane liczbowe oraz informacje o właściwościach pierwiastków pochodzą z pozycji [1] i [2].
- [3] Eichstaedt I., *Księga pierwiastków*, wydanie II, Państwowe Wydawnictwo Wiedza Powszechna, Warszawa, 1970, s. 306-311 (cyna), 398-405 (ołów).
 - [4] Soloniewicz R., *Pierwiastki chemiczne grup głównych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1989, s. 56, 170-177 (cyna i ołów).
 - [5] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2023*, s. 104-105 (ołów), 182183 (cyna).
 - [6] Dostęp online (plik PDF do pobrania): <https://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2023>

Ruszyła Akademia Wodorowa

Pierwszy w Polsce program edukacyjny dotyczący produkcji i wykorzystania wodoru uruchomił w marcu PKN Orlen. Akademia Wodorowa to projekt skierowany do studentów i absolwentów uczelni wyższych. Do udziału w nim zaproszono 30 osób. Zajęcia odbywać się będą m.in. w PKN Orlen. Potrwają do czerwca.

Informując o inauguracji Akademii Wodorowej, PKN Orlen podkreślił, że projekt ten wpisuje się w strategiczne plany koncernu, który – jak zaznaczono – „ma ambicje zdobyć pozycję lidera gospodarki wodorowej w Europie Środkowo-Wschodniej”. Dla najlepszych uczestników programu przygotowano płatne staże.

„KN Orlen uruchomił pierwszy w Polsce program edukacyjny dotyczący wodoru, skierowany do studentów i absolwentów uczelni wyższych. Do udziału w Akademii Wodorowej zostało zaproszonych 30 uczestników, którzy będą zdobywać wiedzę i praktyczne umiejętności w dziedzinie produkcji wodoru i jego wykorzystania m.in. jako paliwa transportowego” – ogłosił koncern.

Według PKN Orlen, głównym celem Akademii Wodorowej „jest szkolenie i rozwój kadr wyspecjalizowanych w innowacyjnych technologiach wodorowych oraz ich praktycznym wykorzystaniu w biznesie” – uczestnicy poznają np. działanie instalacji związanych z produkcją wodoru odnawialnego i niskoemisyjnego, a także rozwiązania wynikające z wykorzystania wodoru w transporcie kołowym i kolejowym.

„Wodór to paliwo przyszłości, jeden z ważnych obszarów strategii Grupy Orlen, na którego rozwój do 2030 r. planujemy wydać prawie 7,5 mld zł. Dlatego stawiamy na młodych, zdolnych i ambitnych ludzi, którzy pomogą nam realizować tę strategię” – powiedział prezes PKN Orlen Daniel Obajtek, cytowany w komunikacie koncernu. Jak zaznaczył, Akademia Wodorowa to pierwsza tego rodzaju inicjatywa w Polsce. – „Udział w projekcie będzie dla uczestników przepustką do zaangażowania się w konkretne działania na rzecz transformacji energetycznej naszego regionu. Najlepsi absolwenci będą mogli odbyć płatne staże w PKN Orlen, który jako pierwszy koncern w tej części Europy ogłosił plan osiągnięcia neutralności klimatycznej do 2050 r.”

PKN Orlen wyjaśnił, że Akademia Wodorowa to program edukacyjny skierowany do studentów trzeciego, czwartego i piątego roku oraz absolwentów uczelni wyższych. W 30-osobowej grupie, która obecnie została zaproszona do udziału w projekcie, znaleźli się reprezentanci m.in. politechnik z Łodzi, Rzeszowa, Warszawy i Gdańska, oraz z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, a także z Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, Akademii Leona Koźmińskiego i Uniwersytetu Technologicznego w holenderskim Delft.

Zajęcia w ramach Akademii Wodorowej potrwają do czerwca i będą odbywać się m.in. w siedzibie PKN Orlen w Płocku, gdzie znajduje się największy w Polsce kompleks rafineryjno-petrochemiczny oraz Centrum Badawczo-Rozwo-



jowe, jak również na Uniwersytecie Warszawskim, Politechnice Gdańskiej czy w siedzibie firmy Toyota w Wałbrzychu.

Akademia Wodorowa to inicjatywa, która powstała w ramach Mazowieckiej Doliny Wodorowej – programu, który ma pomóc w realizacji projektów badawczo-rozwojowych dotyczących wodoru, kształcenie wyspecjalizowanych kadr i działań wspierających procesy regulacyjne. Organizatorem Akademii Wodorowej jest PKN Orlen, natomiast partnerzy to m.in. przedstawiciele przemysłu motoryzacyjnego, jak Toyota, czy kolejowego – PESA Bydgoszcz oraz uczelnie wyższe: Politechnika Łódzka, Politechnika Warszawska i Politechnika Gdańska oraz Centrum Badawcze PAN – Konwersja Energii i Źródła Odnawialne.

Celem Grupy Orlen jest uzyskanie pozycji regionalnego lidera w zakresie wdrażania technologii wodoru nisko i zeroemisyjnego.

Według PKN Orlen, w Europie Centralnej, zgodnie ze Strategią Wodorową Grupy Orlen, do 2030 r. udostępnionych zostanie łącznie ponad 100 stacji tankowania wodoru dla transportu drogowego czy kolejowego. „Będziemy produkować odnawialny wodór ze zdywersyfikowanych źródeł w postaci elektrolizerów. Przygotowaliśmy też własny projekt pod nazwą „Hydrogen Eagle”, który pozwoli na zbudowanie w Polsce kompleksowej infrastruktury do wytwarzania i dystrybucji nisko i zeroemisyjnego wodoru” – oświadczył członek zarządu ds. operacyjnych PKN Orlen Józef Węgrecki.

W ramach Grupy Orlen stacje tankowania wodoru do 2030 r. mają powstać w Polsce – 57 obiektów, w Czechach – 28 i na Słowacji – 26. W czerwcu 2022 r. koncern uruchomił w Krakowie pierwszą w Polsce ogólnodostępną mobilną stację tankowania wodoru, a kolejne ruszą jeszcze w tym roku w Poznaniu i Katowicach, natomiast w Bielsku-Białej, Gorzowie Wielkopolskim, Wałbrzychu, Krakowie, Pile i Warszawie do połowy 2025 r.

PAP, Nauka w Polsce – Michał Budkiewicz

Ile waży błękit?

Zmiany barwy w wyniku uwodnienia

Marek Ples

Czy barwa może mieć jakiś ciężar? Dziwne to pytanie; nie jest więc dla czytelnika zapewne zdziwieniem, że odpowiedź może nie być oczywista.

Zastanówmy się czym jest barwa. W ściśle fizycznym znaczeniu barwa jest reprezentacją długości fali promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widzialnego. Człowiek widzi światło w zakresie długości fal mniej więcej 380-780 nanometrów, przy czym najkrótsze długości fal są przez nas dostrzegane jako światło niebieskie i fioletowe, najdłuższe zaś jako czerwone (reszta barw ma długości fali pośrednie między tymi dwiema). W tym sensie zastanawianie się nad ciężarem barwy jest bezsensowne, ponieważ fotony nie wykazują masy spoczynkowej, a tym bardziej nie posiada jej fala elektromagnetyczna.

Mimo wszystko chemik potrafiłby jednak wygrać zakład, że uda mu się zważyć kolor niebieski. W tym celu wykorzystamy właściwości pentahydratu siarczanu(VI) miedzi(II).

Siny kamień

Siarczan(VI) miedzi(II) jest solą często i powszechnie wykorzystywaną w laboratoriach chemicznych i przemyśle [1]. Można ją stosować na przykład jako donor jonów miedzi dwuwartościowej w próbie Fehlinga i innych reakcjach charakterystycznych. Substancja ta w normalnych warunkach formuje piękne, duże kryształy o barwie niebieskiej (Fot. 1).

Siarczan ten bywa z racji swojej barwy nazywany sinym lub niebieskim kamieniem, występuje także w naturze jako minerał chalkantyt. Z czasów alchemików pochodzi też



Fot. 1 – Kryształy siarczanu(VI) miedzi(II)

jego inna nazwa, a mianowicie *witriol* [2]. Witriolami nazywano wiele różnych substancji i ciekawostką może być fakt, że nazwa ta jest w istocie alchemicznym akronimem łacińskim, który brzmi:

„*Visita Interiora Terrae Rectificando Invenies Occultum Lapidem*”,

co mogę przetłumaczyć jako:

„Zwiedź wnętrze Ziemi, dzięki oczyszczeniu znajdziesz tam ukryty kamień”.

Jest to oczywiste nawiązanie do poszukiwań kamienia filozoficznego, na czym wielu alchemików strawiło swe życie. Było to oczywiście z góry skazane na porażkę, należy jednak oddać niektórym alchemikom szacunek, ponieważ w czasie swoich prac odkryli oni wiele praw i substancji, co położyło kamień węgielny pod rozwój nowej, prawdziwej nauki, którą nazywamy dziś chemią.

Siarczan(VI) miedzi(II) nie jest silną trucizną, ale wykazuje działanie toksyczne. Należy zachować ostrożność i przedsięwziąć odpowiednie środki bezpieczeństwa. Przy ogrzewaniu substancji trzeba uważać, ponieważ oparzenia termiczne są bolesne i goją się dosyć długo.

Ważymy!

Do przeprowadzenia doświadczenia potrzebujemy właściwie tylko siarczanu(VI) miedzi(II) w postaci pentahydratu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Kryształy sproszkujemy, ucierając je w moździerzu. Otrzymany proszek ma nieco jaśniejszy kolor niż kryształy, jednak z całą pewnością w dalszym ciągu jest niebieski. Następnie musimy wyznaczyć masę posiadanej substancji, dokonując ważenia (Fot. 2).

Możemy zauważyć, że użyłem 10,04 grama $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w postaci niebieskiego proszku. Wykorzystanie substancji sproszkowanej przyspiesza proces odwadniania.

Teraz musimy ogrzewać substancję do temperatury około 200°C przez kilkanaście minut. W tym czasie dochodzi do wyraźnie widocznej zmiany: znika błękitna barwa substancji, a proszek staje się teraz biały. Podczas ogrzewania warto kilkakrotnie przemieszać substancję. Po całkowitej zmianie barwy na białą studzimy substancję dosyć szybko do temperatury pokojowej, w miarę możliwości izolując ją od wpływu wilgoci atmosferycznej. Dokonujemy ponownego ważenia (Fot. 3).

Waga wskazuje teraz 6,44 grama. W czasie ogrzewania znikła barwa niebieska, zaś masa próbki zmalała o 3,60 g (10,04 g – 6,44 g). Stąd możemy wyciągnąć wniosek, że właśnie tyle waży kolor niebieski. Czy słusznie?



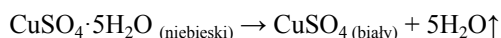
Fot. 2 – Pomiar masy uwodnionego siarczanu(VI) miedzi(II)



Fot. 3 – Pomiar masy wysuszonego siarczanu(VI) miedzi(II)

Wyjaśnienie

Siarczan(VI) miedzi(II) CuSO_4 w zwykłych warunkach występuje pod postacią hydratu, czyli soli uwodnionej. W takich substancjach cząsteczki wody zostają zamknięte w obrębie sieci krystalicznej innego związku. Hydraty mają to do siebie, że na jedną formalną¹ cząsteczkę soli przypada ściśle określona ilość cząsteczek wody, w przypadku omawianego siarczanu jest ich pięć. Jest to więc pentahydrat o wzorze $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [3]. W wyniku ogrzewania hydrat traci wodę, która wyparowuje; w temperaturze 197°C sól staje się bezwodna i zmienia kolor na biały:



Ulatująca z układu reakcyjnego woda powoduje ubytek masy. Droga prostych obliczeń możemy dojść wielkości tej zmiany. Potrzebna nam będzie masa molowa hydratu i wody:

$$M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249,69 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$$

Znając zależności molowe wynikające z równania reakcji, a także ilość wziętego do doświadczenia hydratu, możemy sformułować poniższą proporcję (w przeliczeniu na mol):

$$249,69 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ --- } 5 \cdot 18 \text{ g H}_2\text{O} \text{ (dane z równania reakcji)}$$

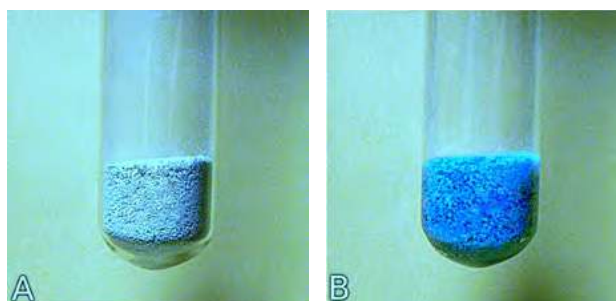
$$10,04 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ --- } x \text{ g H}_2\text{O} \text{ (ile było w rzeczywistości)}$$

Wynika stąd równanie pozwalające na wyliczenie ilości wody, jaka powinna odparować w tym doświadczeniu:

$$x \text{ g H}_2\text{O} = 3,62 \text{ g}$$

W ten sposób wyznaczyliśmy ilość wody, jaka odparowała w trakcie prażenia hydratu. Otrzymany wynik jest bardzo zbliżony do uzyskanego empirycznie dzięki wważeniu (3,60 g). W ten sposób możemy stwierdzić z całą pewnością, że zważyliśmy nie sam kolor niebieski, lecz wodę – na skutek ogrzewania usunęliśmy ją z sieci krystalicznej, co pociągnęło za sobą zmianę barwy.

Formalny charakter cząsteczki oznacza, że w kryształach pentahydratu siarczanu(VI) miedzi(II) nie ma wyróżnionych cząsteczek CuSO_4 , lecz obecne są łańcuchy złożone z jonów SO_4^{2-} i ośmiościennych grup koordynacyjnych $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ (O_2 pochodzi z jonów siarczanowych(VI)), z piątą cząsteczką wody pomiędzy tymi łańcuchami (por. A. F. Wells, Strukturalna Chemia Nieorganiczna, WNT, Warszawa 1993), s. 599 (przyp. red).



Fot. 4 – Zmiana barwy siarczanu(VI) miedzi(II); A – substancja bezwodna (biała), B – substancja uwodniona (niebieska)

Trzeba też wspomnieć, że możliwy jest proces odwrotny: otrzymana sól bezwodna jest bardzo higroskopijna i łatwo chłonie wilgoć nawet z powietrza. Efektem tego jest fakt, że wystawiony na kontakt z powietrzem biały CuSO_4 (Fot. 4A) po pewnym czasie przejdzie w $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a niebieska barwa zostanie przywrócona (Fot. 4B).

Warto zauważyć, że proces odwadniania hydratu jest endoergiczny (endotermiczny), ponieważ w jego czasie musimy dostarczać do układu energię na sposób ciepła. Prawa termodynamiki wymagają, aby proces odwrotny – to znaczy uwodnienie pociągające za sobą zmianę barwy na niebieską – był egzoergiczny (egzotermiczny). I rzeczywiście, jeśli doprowadzimy do nagłego uwodnienia, np. zalewając sól bezwodną niewielką ilością wody, to substancja zauważalnie ogrzeje się.

Mgr Marek Ples

Katedra Biomechatroniki, Wydział Inżynierii Biomedycznej
Politechnika Śląska

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

Wszystkie fotografie i rysunki zostały wykonane przez autora

Literatura:

- [1] Bacon G.E., Titterton D.H., *Neutron-diffraction studies of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{D}_2\text{O}$* , Zeitschrift für Kristallographie, 1975, 141(5-6), str. 330-341
- [2] Doroszewski W., Witriol, w: *Słownik języka polskiego PWN*, PWN, Warszawa, 1958-1969
- [3] Kokkoros P.A., Rentzeperis P.J., *The crystal structure of the anhydrous sulphates of copper and zinc*, Acta Crystallographica, 1958, 11(5), str. 361-364



Oj! Co tak brzydko pachnie?

O chemii zapachów nieprzyjemnych

Foto – Dreamstime

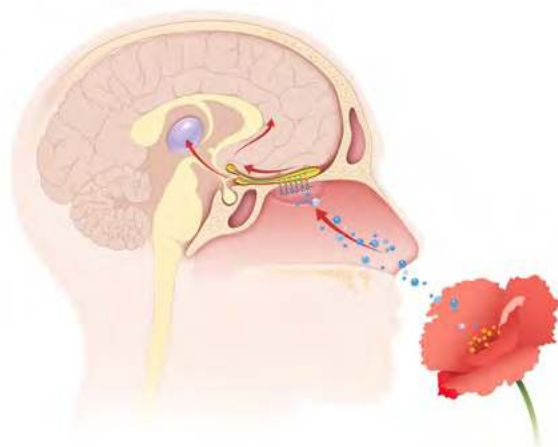
Wokół nas są substancje bezzapachowe, choćby gazy występujące w powietrzu: tlen, azot, hel czy para wodna. Jednak wiele obiektów w otaczającym nas świecie wydziela mniej lub bardziej intensywne, przyjemne lub nieprzyjemne wonie. Nawet te najbardziej nieprzyjemnie pachnące, wręcz odstraszaające nas związki mogą pełnić określoną, istotną funkcję w przyrodzie, w świecie roślin i zwierząt.

Joanna Kurek

Przyjemnie jest powąchać kwiaty czy soczyste letnie owoce, poczuć zapach prania latem czy rześkie leśne powietrze, morską bryzę, powietrze po burzy albo zapach pieczonego ciasta bądź chleba. Ludzie lubią otaczać się przyjemnymi emocjami, również na poziomie takich doznań jak zapach. Zapewne dlatego stworzyli już setki lat temu mieszaniny znane współcześnie jako perfumy, mające nadawać skórze ciała niepowtarzalną gamę zapachową, a także inne: pachnące płyny i żele do kąpieeli czy do prania, pałeczki zapachowe nasączone olejkami eterycznymi, różnorodne odświeżacze do powietrza wewnątrz pomieszczeń itp.

Powstawanie przykrych zapachów zasadniczo związane jest z istnieniem różnego rodzaju związków organicznych, z procesami ich rozkładu oraz obecnością określonych związków nieorganicznych. Często związki te zawierają w cząsteczkach atomy azotu lub siarki. Do wywoływanych przez te substancje szczególnie uciążliwych zapachów zaliczyć można: woń psującej się żywności, kału, potu, stężonego moczu, wymiocin czy zgnilizny. Jednak z uwagi na fakt, że odczucia (nie tylko) zapachowe są sprawą

subiektywną, niektóre zapachy, takie jak woń dojrzewających serów pleśniowych, świeżych ryb, skoszonej trawy, świeżo rozgnieczonego czosnku czy rozkrojonej cebuli, dla jednych osób mogą być przykre, a dla innych wręcz przyjemne. Jednoznacznie nieprzyjemne dla ludzi są związki wydzielane przez skunksa, niektóre kwiaty egzotycznych roślin czy owoce, takie jak azjatycki durian.



Rys. 1. Receptory węchowe. Foto – Dreamstime

1. Czym jest doznanie zapachowe?

W języku polskim zazwyczaj ‘słowo ‘zapach’ przypisuje się odczuciom przyjemnym, natomiast nieprzyjemne wrażenia węchowe opisywane są jako ‘odór’, ‘smród’ czy też ‘fetor’. Ogólnie wrażenie węchowe jest odczuciem wywołanym poprzez bodziec w postaci związku chemicznego lub ich mieszaniny, czyli odoranta, oddziałującego na narząd węchu z wywołaniem przyjemnego bądź nieprzyjemnego odczucia. Kiedy lotny związek chemiczny bądź ich mieszanina o odpowiednio dużym, wyczuwalnym stężeniu dociera do wnętrza nosa, musi być zdolny do przeniknięcia przez jego błonę śluzową, która znajduje się na powierzchni nabłonka węchowego, a także do utworzenia odpowiednich kompleksów z białkami receptorowymi, mieszczącymi się w błonie komórek węchowych, czyli receptorowych nabłonka (Rys. 1). Komórki te przekazują informacje o odebranych bodźcu do węchomózgowia i następnie wyższych pięter centralnego układu nerwowego. Dzięki temu mechanizmowi nabłonek węchowy pełni rolę detektora informacji o otoczeniu, np. o obecności w nim śladowych ilości substancji semiochemicznych, używanych przez zwierzęta i rośliny do komunikacji zarówno międzygatunkowych, jak i wewnątrzgatunkowych we wszystkich ziemskich ekosystemach. Oczywiście inną bardzo ważną funkcją jest rola ostrzegawcza poprzez generowanie sygnałów o toksycznych zanieczyszczeniach powietrza czy informująca o jakości pożywienia.

2. Cechy związków zapachowych

Wszystkie związki zapachowe odznaczają się kilkoma charakterystycznymi parametrami, takimi jak: duża **lotność**, **palność**, zdolność przenikania molekuł przez błony śluzowe, przy zwykle **bardzo niskich wartościach progów wyczuwalności węchowej**. **Lotność** związków chemicznych związana jest z prężnością ich pary w temperaturze pokojowej.

Dla zapachowych związków chemicznych będących gazami oraz cieczami ustalone zostały progi, czyli minimalne stężenia wyczuwalne przez człowieka (Tabela 1).

3. Proste związki chemiczne o nieprzyjemnych woniach

Jak wspomniano wyżej, związki chemiczne odznaczające się przykrym zapachem często zawierają w cząsteczkach atom/atomy azotu lub siarki.

3.1. Proste związki azotu.

Najprostszym związkiem azotu odznaczającym się nieprzyjemnym zapachem jest **amoniak** NH_3 , o bardzo charakterystycznym, ostrym, kłująco-dławiącym zapachu, wyczuwalnym już przy jego bardzo niskim stężeniu (Tabela 1). W środowisku naturalnym powstaje w wyniku procesów gnilnych pod wpływem określonych bakterii i grzybów oraz z rozkładu moczu zwierząt. W związku z tym, że amoniak jest gazem lżejszym od powietrza, po uwolnieniu unosi się do górnych warstw atmosfery.

Tabela 1. Próg wykrywania zapachu wybranych substancji

Substancja – gazy	x^a , ppm	Substancja – roztwory	x^b , ppm
Etan	0,01	Etanol	100
Propan	0,002	Kwas metanowy (mrówkowy)	30-50
Butan	0,0002	Heksanol	2,5
Heksan	0,0001	Kwas etanowy (octowy)	0,2-0,5
Cyjanowodór	0,02	(R)-(+)-limonen	0,2
NO_2	0,01	Benzen	0,05
Chlor	0,01	Fenol	0,04
Amoniak	0,004	Aceton	0,03
Fosforowodór	0,002	Wanilina	0,02
Diboran (B_2H_6)	0,001	Kwas butanowy (masłowy)	0,004
Dekan	1-2	H_2S	0,0005
Ozon	0,00002	Skatol	0,0001

x – graniczne stężenie, dla którego przeciętnie wyczuwa się zapach danej substancji

a – stężenie objętościowe w powietrzu

b – stężenie roztworu wodnego, którego zapach jeszcze się wyczuwa
ppm – jednostka używana w analizie śladowej (parts per milion = 10^{-6})
do wyrażania stężenia danego składnika

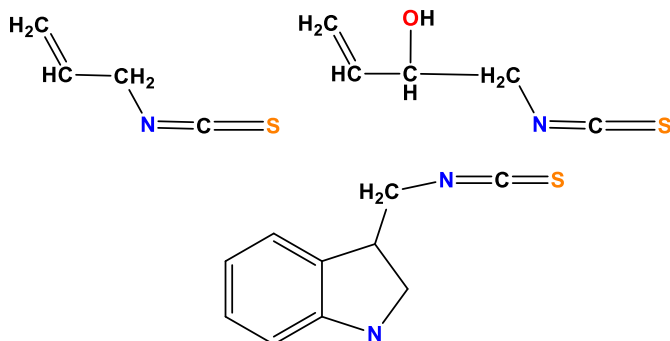
Dla zobrazowania wpływu poszczególnych dawek poniżej zestawione zostały wartości stężeń wolnego amoniaku w powietrzu (w ppm) z opisem oddziaływania na organizm człowieka: 5 ppm – wyczuwalny zapach, 25 ppm – zapach zaczyna być drażniący, 50 ppm – dochodzi do podrażnienia nosa, oczu i gardła, mniej jednak odczuwalnego po dłuższym czasie ekspozycji, 100 ppm – następuje drażnienie dróg oddechowych, oskrzeli, oczu, zwłaszcza spojówek, 500 ppm – oddychanie zaczyna być trudne, 600 ppm – łzawienie oczu po 30 sekundach ekspozycji, oddychanie jest jeszcze możliwe, 700 ppm – w ciągu kilku sekund następuje załzawienie oczu, oddychanie utrudnione, 1000 ppm – łzawienie pojawia się natychmiastowo, a widzenie staje się niemożliwe, oddychanie uciążliwe, po kilku minutach występuje podrażnienie skóry, 1500 ppm – takie stężenie wywołuje reakcję natychmiastowej ucieczki, 3500-5000 ppm – oznacza zagrożenie śmiertelne po dłuższym czasie ekspozycji. Granica tolerancji amoniaku dla organizmu człowieka zawiera się pomiędzy 500-1000 ppm.



Fot. 1. Hodowla zwierząt jest źródłem nieprzyjemnych zapachów. Foto – Dreamstime

Kolejnymi związkami z atomami azotu są różnorodne **aminy** będące w naturze produktami rozkładu aminokwasów (które są bezwonne) budujących różne złożone związki chemiczne (białka), wchodzące w skład organizmów żywych.

Izotiocyjaniiny z chrzanu, rzepy i kapusty, odznaczające się ostrym, nieprzyjemnym zapachem, powstają z tioglikozydów obok tiocyjanianów i cyjanków (**Rysunek 2**).



Rysunek 2. Organiczne izotiocyjaniiny z chrzanu, rzepy i kapusty.

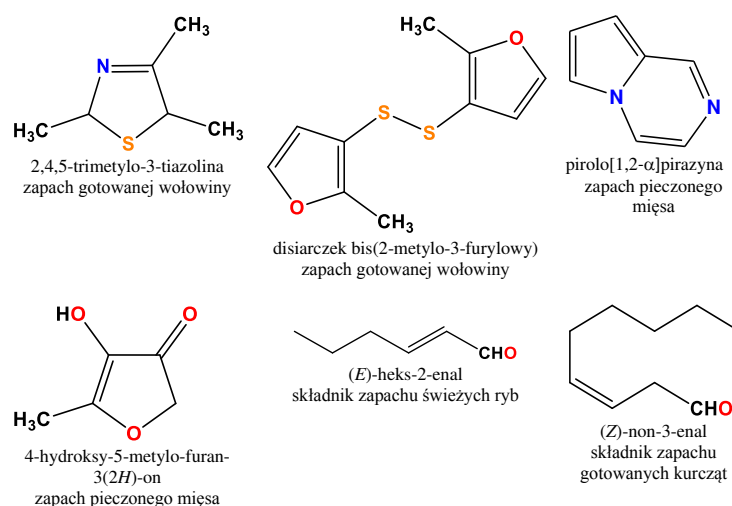
3.2. Proste związki siarki

Do najprostszych związków zawierających w swoim składzie atom siarki i odznaczających się zarazem przykrym zapachem należy zaliczyć **siarkowodór** H_2S , a także niskocząsteczkowe związki siarkoorganiczne (metanotiol CH_3SH , disiarczek dimetylu $\text{CH}_3\text{S}-\text{SCH}_3$ i trisiarczek dimetylu $\text{CH}_3\text{S}-\text{S}-\text{SCH}_3$). Kwas siarkowodorowy H_2S występuje chociażby w kale, w postaci rozpuszczonej w wodzie. Niezależnie od stężenia wykazuje charakterystyczny zapachgniłych jaj i jest silnie toksyczny.

Metanotiol CH_3SH to związek podobny strukturalnie do alkoholu metylowego, w którym atom tlenu został zastąpiony atomem siarki. To właśnie grupa $-\text{SH}$ powoduje, że metanotiol wykazuje bardzo silny zapachgniącej kapusty.

4. Związki nadające zapach potrawom

Jednym z istotnych aspektów ludzkiego życia jest spożywanie posiłków. To właśnie zapach jest decydującym czynnikiem przy wyborze potrawy, gdyż dania wydzielające przyjemny zapach są bardziej atrakcyjne niż te, które są mniej wonne, co oczywiście sprawia, że te pierwsze są chętniej zjadane. Źródłem tych aromatów są na ogół bardziej złożone niż wymienione wyżej związki organiczne. Jednak nie wszystkie zapachy konkretnych potraw są dla wszystkich jednakowo przyjemne. Dla części osób zapach gotowanego mięsa czy świeżych ryb bywa odczuciem nieprzyjemnym. Poniżej zestawiono kilka związków (**Rys. 3**), które są składnikami zapachów różnych dań przygotowywanych na ciepło.

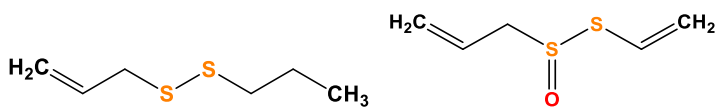


Rysunek 3. Związki zapachowe w przetwarzanej żywności.

Poza tym do nieprzyjemnych (dla części osób) zapachów należy woń cebuli za sprawą disiarczku allilopropylu (**Rys. 4**), a zwłaszcza czosnku, z którego to powodu niektórzy konsumenci wręcz rezygnują z ich spożywania, nie bacząc na cenne, prozdrowotne wonne związki w nich



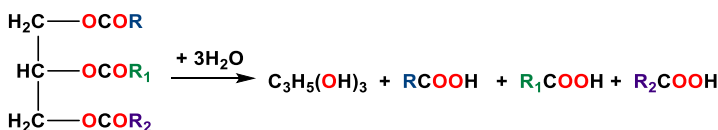
Fot. 2. Dojrzewające sery, ryby i psujące się warzywa są źródłem niepożądanych zapachów. Foto – Dreamstime, wikimediacommons



Rysunek 4. Związki siarkowe w: cebuli – disiarczek alilopropylu (po lewej) i w czosnku: alicyna (po prawej).

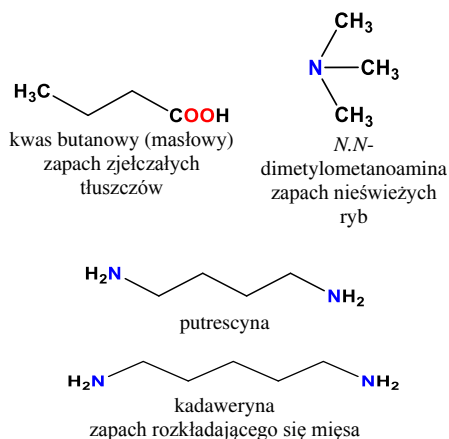
zawarte, np. allicynę, zawierającą w cząsteczce atomy siarki (Rys. 4).

Nie ma co ukrywać, że istotną cechą żywności jest jej psucie się, związane z zachodzącymi w niej reakcjami rozkładu poszczególnych złożonych związków chemicznych np. lipidów i białek na związki prostsze. Towarzyszące temu nieprzyjemne zapachy informują konsumenta o niezdatności produktu do spożycia. Proces psucia się lipidów określany jest mianem jęlczenia, które może zachodzić na dwa sposoby: jako jęlczenie hydrolityczne i jęlczenie oksydatywne. Pierwsze z nich zachodzi w obecności wody oraz enzymów z mikroorganizmów i polega na powstawaniu glicerolu i wolnych wyższych kwasów tłuszczowych, a opisać ten proces można poniższym równaniem (Schemat 1).



Schemat 1. Jęlczenie hydrolityczne prowadzące do otrzymania gliceroli i mieszaniny kwasów tłuszczowych

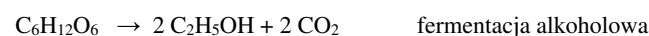
W konsekwencji zapach jęlczonego masła ulega zmianie, ale na podobnej zasadzie zachodzi pożądana zmiana zapachu niektórych serów dojrzewających. Jęlczenie oksydatywne zachodzi natomiast przy dostępie tlenu, w obecności czynników ułatwiających powstawanie rodników i braku przeciwutleniaczy (przypomijmy, że w czasach, gdy nie było jeszcze lodówek, masło przechowywano w naczyniach z wodą). W wyniku tego procesu powstają wodoronadtlenki, które ulegają rozpadowi tworząc między innymi odpowiednie aldehydy nienasycone. Efektem



Rysunek 5. Składniki zapachowe psującej się żywności.

są niepożądane zmiany zapachu oraz obniżenie wartości odżywczej produktu spożywczego, między innymi straty zawartości witaminy A i E. Rysunek 5 przedstawia niektóre związki chemiczne powstające w psującej się żywności.

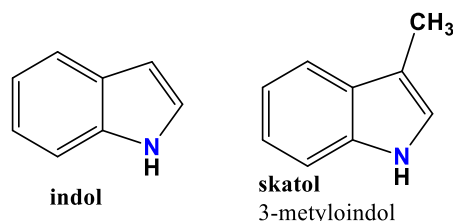
Produkty spożywcze o dużej zawartości cukrów, w określonych warunkach, np. w podwyższonej temperaturze otoczenia ulegają natomiast fermentowaniu. Do cukrów fermentujących zaliczyć należy glukozę, sacharozę, maltozę i rafinozę, które podlegają procesowi fermentacji w obecności enzymów z drożdży. Rozkład cukrów może odbywać się jako fermentacja mlekowa i alkoholowa, a w szczególnych przypadkach zachodzi też fermentacja octowa. Poszczególne typy fermentacji pokazuje Schemat 2.



Schemat 2. Typy fermentacji.

5. Aromatyczne produkty przemiany materii

W wyniku przemiany materii w organizmach zwierząt formuje się kał, mający nader specyficzny zapach, na który składają się, między innymi: siarkowodór, metanotiol, indol i skatol. **Dwa ostatnie** związki (Rys. 6) występują jako produkty metabolizmu bakterii beztlenowych stanowiąc produkt degradacji tryptofanu.



Rysunek 6. Wzory 2 substancji zapachowych kału.

Indol w czystej formie jest ciałem stałym, rozpuszczalnym w alkoholu. To ten związek w głównej mierze odpowiada za słodki, odrażający zapach ludzkiego kału. W naturze występuje jako składnik olejków eterycznych kwiatów, m. in. jaśminu i bzu, ponieważ woń indolu zależy od stopnia jego rozcieńczenia.

Skatol jest pochodną indolu, a jego zapach w dużym stężeniu określany jest jako fekalny. W czystej formie skatol jest także białym, krystalicznym ciałem stałym. Związek ten występuje także w smołe węglowej, burakach. Ponadto skatol wykorzystywany jest w przemyśle perfumeryjnym oraz jako dodatek smakowy do papierosów z powodów analogicznych do indolu: w dużym rozcieńczeniu wykazuje aromat jaśminu i pomarańczy.

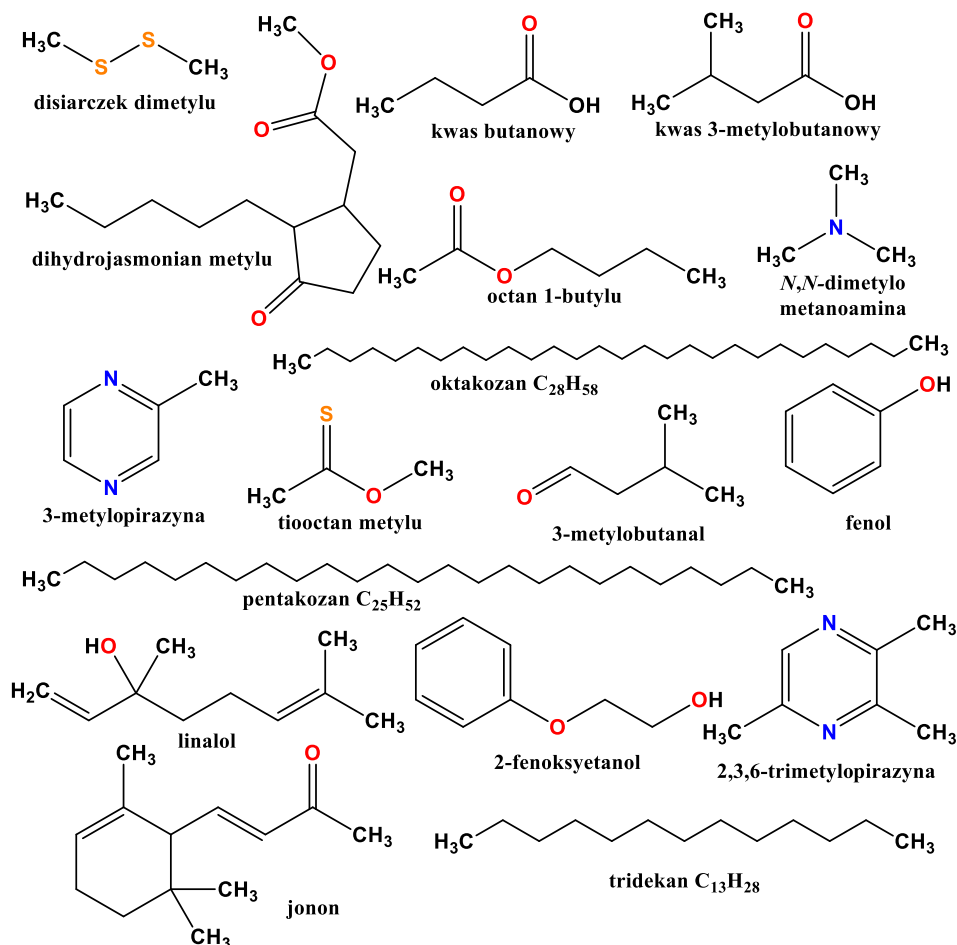
6. Cuchnące rośliny, czyli nie wszystkie kwiaty pięknie pachną....

Istnieją tropikalne rośliny, które wprowadzą zachwycę kształtem, barwą czy osiąganymi rozmiarami, ale mają pozornie niepasującą do kwiatów cechę – brzydko pachną. Przykładem jest dziwidło olbrzymie (*Amorphophallus titanum*) (Fot. 3) – tropikalna roślina, występująca np. na Sumatrze, która w trakcie kwitnienia ma bardzo okazały kwiatostan (osiągający nawet 2 metry wysokości i ponad 1,5 metra szerokości), wydzielający intensywny „zapach” przypominający rozkładającą się padlinę. Ma to istotne znaczenie, ponieważ taki właśnie zapach powoduje zwabienie padlinozernych chrząszczy w celu zapylania kwiatów. Wydzielające się aromatyczne związki to, między innymi: kwas butanowy (masłowy), kwas 3-metylobutanowy (izowalerianowy), *N,N*-dimetylometanoamina, fenol, jonony (trimetylocykloheksenylobut-3-en-2-ony), tiooctan metylu, 3-metylobutanal, długołańcuchowe węglowodory: $C_{13}H_{28}$, $C_{25}H_{52}$ i $C_{28}H_{58}$ oraz pochodne pirazyny (Rys. 7). Część z wymienionych związków odznacza się przyjemnym zapachem, jak choćby linalol, jednak w znacznej części są to związki o charakterystycznych i nieprzyjemnych zapachach, jak disiarczki dimetylu, pochodne pirazyny czy *N,N*-dimetylometanoamina (*N,N,N*-trimetyloamina – dawna nazwa).

Inną tropikalną rośliną występującą w Afryce jest *Hydnora Africana* z rodziny piestrzennikowatych, której kwiaty w czasie kwitnienia wytwarzają zapach kału mający na celu zwabienie żuków gnojowych.

Kolejnym przykładem tego, że kwiaty nie zawsze pięknie pachną jest roślina występująca w tropikalnych lasach Sumatry i Borneo – bukietnica Arnolda (Raflezja Arnolda *Rafflesia arnoldii*) (Fot. 4). Jest to roślina pasożytnicza odznaczająca się największym kwiatem wśród wszystkich roślin, osiagającym do metra średnicy i wagę do 10 kg. Kwiat ten wydziela odór gnijącej padliny mający na celu zwabianie mucholówek, które go zapylają. Bukietnica bywa też nazywana ‘trupim kwiatem’.

Kolejną godną uwagi rośliną pochodzącą z tropikalnych obszarów południowo-wschodniej Azji, a odznaczającą się przykrym zapachem owoców, uznawanych nawet za najbardziej cuchnące, jest durian (Fot. 5). Pojedynczy owoc może ważyć nawet ponad 4 kg. W smaku durian przypomina serek waniliowy o kremowej konsystencji z nutami malin o konsystencji budyniu, ale zapach tych jadalnych owoców określany jest jako smród gnijącego mięsa zmieszany z aromatem pleśniowego sera i zepsutej cebuli. Co więcej, dla mieszkańców Azji jest to jeden z największych przysmaków, przy czym z oczywistych względów miejsca sprzedaży czy spożywania tego przysmaku są specjalnie wydzielone.



Rysunek 7. Związki chemiczne będące składnikami zapachu dziwidła olbrzymiego.



Fot. 3. Dziwidło olbrzymie. Foto – Dreamstime



Fot. 4. Bukietnica Arnolda. Foto – Dreamstime

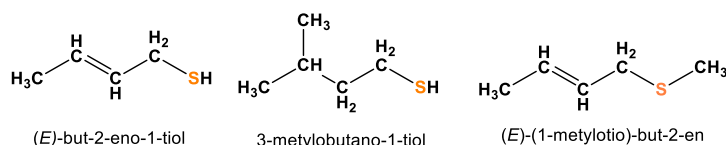


Fot. 5. Durian. By یغنم – Own work, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=43555275>

7. Cuchnące zwierzęta

Przykre zapachy w świecie zwierząt zdają się być zjawiskiem bardziej znanym i oczywistym niż w świecie roślin. Różnorodne siarkowe związki o nieprzyjemnych zapachach są wytwarzane przez zwierzęta w celu odstraszenia napastnika i również informują o zagrożeniu inne osobniki w pobliżu.

W przypadku zwierząt to najczęściej samce danego gatunku wydzielają charakterystyczne wonie mające znaczenie w doborze naturalnym. Jednym z dobrze znanych zwierząt wydzielających charakterystyczny przykry zapach jest skunks (**Fot. 6**), który w gruczołach okołoodbytowych produkuje silnie wonne związki organiczne. Dotyczy to całej rodziny skunksowatych, a obecnie znanych jest 12 gatunków. W chwili zagrożenia skunks unosi ogon, tupie w ziemię, pozoruje atak, jednak, gdy to nie pomaga odwraca się i wytryskuje śmierdzącą ciecz w kierunku napastnika w szczególności w oczy, które są na nią wrażliwe. U wszystkich skunksów tych głównym składnikiem tej cieczy jest (*E*)-but-2-eno-1-tiol, oraz (*E*)-(1-metylotio)-but-2-en, a 3-metylobutano-1-tiol (**Rys. 8**) występuje również u skunksa właściwego i plamiastego. Zapach skunksa dla człowieka wyczuwalny jest już z odległości 1 km.

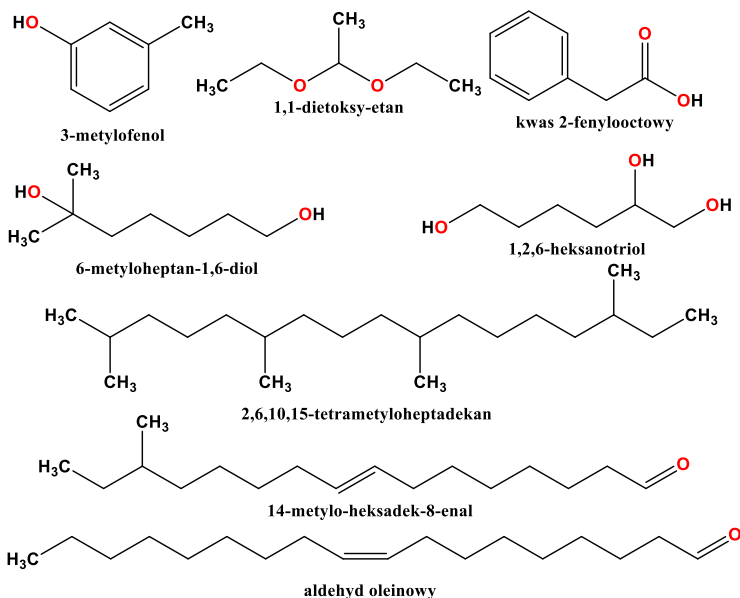


Rysunek 8. Związki siarkowe o przykrym zapach znajdujące się w wydzielinie skunksowatych.

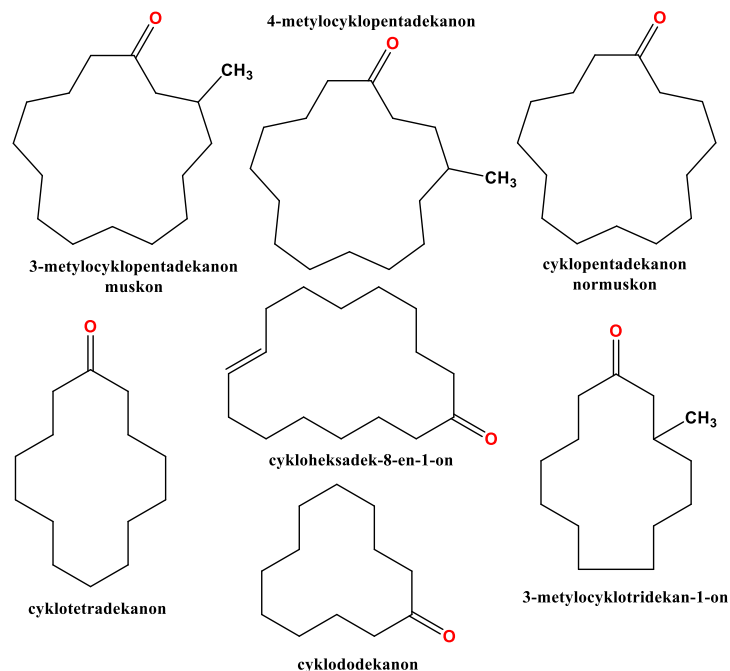
Zorrilla paskowana, drapieżny ssak z rodziny łasicowatych, podobnie jak skunksy ma gruczoły okołoodbytowe, z których w momencie zagrożenia wytryskuje ciecz o nieprzyjemnym zapachu.

Kolejnym „aromatycznym” zwierzęciem jest piżmowiec syberyjski – kopytny ssak zamieszkujący centralną część Azji (**Fot. 7**). Samce tych zwierząt w okresie rozrodu wytwarzają, w woreczku zlokalizowanym na brzuchu, piżmo odznaczające się bardzo intensywnym przykrym zapachem. Jak każdy zapewne wie, piżmo stanowi cenny składnik perfum.

Z chemicznego punktu widzenia piżmo jest wieloskładnikową mieszaniną różnych organicznych związków chemicznych o zmiennym składzie, zależnym od gatunku zwierzęcia, od którego ono pochodzi. Do składników piżma należą makrocykliczne ketony, takie jak muskon i jego



Rysunek 9. Składniki piżma o charakterze węglowodorów, alkoholi, eterów, aldehydów i kwasów karboksylowych.



Rysunek 10. Składniki piżma o charakterze makrocyclicznych ketonów.

pochodne, różnorodne steroidy i kwasy tłuszczowe, aminokwasy i białka. Na **Rys. 9-11** zestawiono wzory wybranych, najważniejszych związków z różnych grup, wchodzących w skład piżma.

Inny przykład to samce piżmowolów, które w okresie godowym wytwarzają także inne substancje o charakterystycznym zapachu, jednak nie jest to opisane wyżej piżmo. Z kolei diabeł tasmański, australijski ssak torbacz, także wydzielą charakterystyczny ostry zapach. Rosomak, łasicowaty ssak zamieszkujący Północną Europę, Azję oraz Amerykę Północną, wytwarza zapach, który odstra-

sza nawet wilki i niedźwiedzie. Borecznik południowy (*Carpocoris purpureipennis*) (**Fot 8.**), owad zamieszkujący Europę także wydzielą nieprzyjemny zapach. Wiwery są drapieżnymi ssakami zamieszkującymi południowo-wschodnią Azję i Afrykę, wydzielającymi w gruczołach okołoodbytniczych tak zwany cywet, którego głównym składnikiem jest cyweton (makrocycliczny keton, **Rys. 12**) oraz skatol. Cywet stosowany jest w przemyśle perfumeryjnym jako fiksator (utrwalacz zapachu).

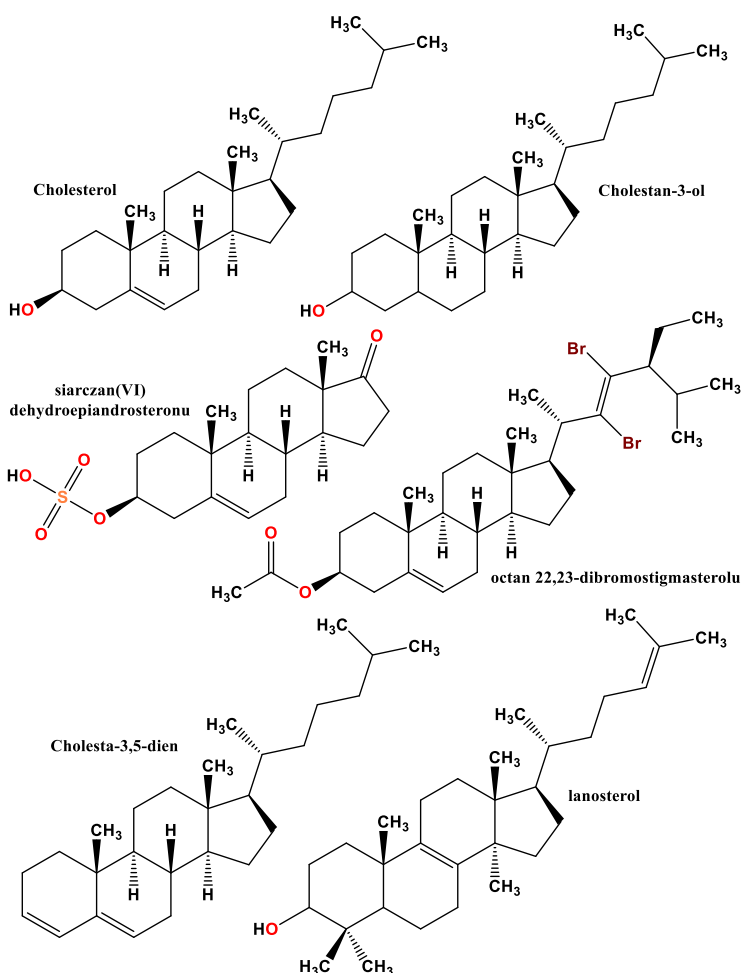
Ostatni przykład to chrzyszcz – strzel bombardier, który strzela śmierdzącą cieczą składającą się m. in. z 25% nad-



Fot. 6. Skunks. Foto – Dreamstime



Fot. 7. Piżmowiec syberyjski. Foto – Dreamstime



Rysunek 11. Składniki piżma o charakterze steroidów i ich estrów.

tlenku wodoru i 10% hydrochinonu. W sytuacji zagrożenia w odwołu pod wpływem enzymów katalazy i peroksydazy następuje utlenienie hydrochinonów do chinonów.

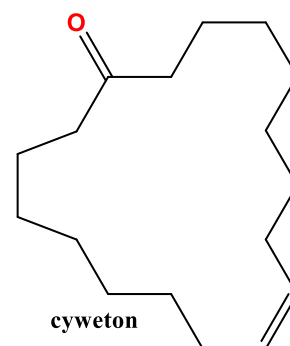
8. Związki cuchnące, ale w praktyce pożyteczne

Jak wykazano wyżej, wydzielanie przykrego zapachu przez daną substancję chemiczną nie oznacza, iż nie może ona pełnić istotnej pozytywnej roli w przyrodzie lub w praktycznych zastosowaniach.

Poza przemysłem perfumeryjnym bicykliczny indol i jego pochodne mają zastosowanie jako substraty do syntezy preparatów o zróżnicowanej aktywności biologicznej, która obejmuje działanie przeciwnowotworowe, przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe i przeciwzapalne, a także przeciwbólowe, przeciwgorączkowe, hipotensyjne, przeciwdepresyjne oraz przeciwpsychotyczne. Pochodne indolu, zarówno te naturalne, jak i otrzymane syntetycznie (np. ergometryna, ergotamina, winblastyna i winkrystyna) od dawna stosowane są w terapiach raka płuca, piersi, mięsaków, chłoniaków czy ośrodkowego układu nerwowego. Inne pochodne indolu wykazują działanie przeciwwymiotne i dlatego stosowane są u pacjentów onkologicznych poddawanych chemioterapii oraz radioterapii.



Fot. 8. Borczyńiec południowy



Rysunek 12. Budowa cząsteczki cywetonu.

Niektóre związki indolu wykazują działanie regulujące funkcjonowanie układu hormonalnego i wykorzystywane są w terapii hiperprolaktynemii, endometriozy, a także przedwczesnego dojrzewania u dzieci. Układ indolu jest też chemicznym rdzeniem leków, stosowanych w chorobach układu sercowo-naczyniowego (rezerpina w terapii nadciśnienia tętniczego krwi), schorzeniach układu pokarmowego (w zespole jelita nadwrażliwego), układu oddechowego (w szczególności w przypadku astmy) lub w leczeniu osteoporozy (w schorzeniach tkanki kostnej).

Leki stosowane w schorzeniach neurodegeneracyjnych, takich jak choroba Parkinsona oraz choroba Alzheimera (np. eseryna) są także pokrewne indolowi. Tak szeroki wachlarz aktywności biologicznej związków ze szkieletem indolu powoduje, że są one wykorzystywane w procesie projektowania nowych leków, a jedną z popularnych strategii jest modyfikowanie cząsteczek znanych już związków o określonych właściwościach biologicznych.

9. Zapachy i nauka

Dziedziną naukową zajmującą się pomiarem zapachów jest **odorymetria (olfaktometria)**. Zapach wynikający z mieszaniny różnorodnych lotnych związków chemicznych z pewnością nie jest łatwym obiektem pomiarowym. Ciekawym osiągnięciem w tej dziedzinie jest tzw. **sztuczny nos**, czyli elektroniczny nos (e-nos), będący w istocie przenośnym chromatografem. Zasadniczo służy on do wykrywania lotnych związków organicznych, głównie w celu monitorowania zanieczyszczenia środowiska w związki szkodliwe (zwłaszcza: związki siarkoorganiczne, aceton, toluen) oraz amoniak i tlenki węgla. Działanie „sztucznego nosa” oparte jest na układzie sensorów gazów, których sygnał jest przetwarzany przez sztuczne sieci neuronowe, w sposób analogiczny do działania ludzkiego neuronu. Po pobraniu próbki zapachu i jego analizie opuszcza ona aparaturę.

E-nos zastosowano też w testach analizujących skład wydychanego powietrza różnych grup pacjentów i okazało się, że lotne związki o charakterystycznych zapachach świadczą o określonych schorzeniach i tak np. zapach oddechu podobny do uryny świadczy o problemach z nerkami,

oddech o zapachu acetonu świadczy o cukrzycy, a zapach siarki lub tioli – o schorzeniach związanych z wątrobą. Badania zapachu oddechu dotyczyły też osób z nowotworami, w przypadku których odkryto, że w wydychanym przez nich powietrzu obecne są: izopren, 2-metylopentan i etylobenzen. Metodę e-nosa charakteryzuje mobilność, niska cena, dokładność, krótki czas analizy, a ponadto jest to metoda nieskomplikowana i nieinwazyjna.

Szczególne zastosowanie analiza zapachu ma w kryminalistyce. Nawet w kilka dni po zabójstwie (zwłaszcza, gdy panują wyższe temperatury), miejsce zbrodni można odszukać za pomocą wydobywającego się z niego zapachu, będącego wynikiem rozkładu białka zawartego w mięśniach, w wyniku czego powstaje silnie skoncentrowany roztwór substancji chemicznych o charakterystycznym zapachu, niszczący wszelką roślinność wokół.

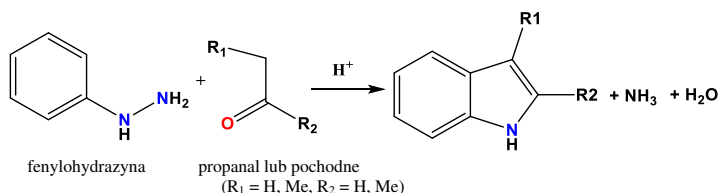
Podsumowanie

Choć w przyrodzie i otoczeniu człowieka istnieje wiele związków odznaczających się nieprzyjemną wonią, to mają one swoje określone funkcje: informują o zagrożeniu, działają odstraszająco na napastników, sygnalizują o psującej się żywności, mają znaczenie w doborze naturalnym. Na szczególną uwagę zasługują związki takie, jak indol i skatol, które w zależności od stężenia wykazują znacząco inną nutę zapachową, a ich pochodne mają wielorakie zastosowanie praktyczne.

Zadania

Zadanie 1.

Skatol jako pochodną indolu można otrzymać metodą syntezy indoli Fischera z fenylohydrazyny i aldehydu propionowego (metoda ta została opracowana w latach 1883–1884 przez Hermanna Emila Fischera).



Na podstawie zaprezentowanego wyżej schematu reakcji zapisz schemat otrzymywania indolu i skatolu, odpowiednio dobierając aldehydowy/ketonowy substrat. Oblicz jakie ilości reagentów należy dobrać, jeśli należy otrzymać: a) 100 g indolu z wydajnością 75% oraz b) 150 g skatolu z 80% wydajnością.

Odpowiedź:

a) Indol C₈H₇N, $M = 117,15$ g/mol, 123 g fenylohydrazyny i 50 g etanal,

b) Skatol C₉H₉N, $M = 131,17$ g/mol, 154 g fenylohydrazyny i 83 g propanalu.

Zadanie 2.

Opierając się na informacjach z zadania 1. dla podanych ilości produktów oblicz, ile dm³ amoniaku wydzieli się w warunkach normalnych dla reakcji a) i b).

Odpowiedź: a) 25,5 dm³ NH₃, b) 32 dm³ NH₃.

Dr Joanna Kurek

Wydział Chemii

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Literatura:

- [1] Przemysł chłodniczy, Instalacje amoniakalne, Amoniak – charakterystyka pod względem toksycznym, palnym i wybuchowym, <https://kmrconsulting.pl/2019/01/04/amoniak-charakterystyka-pod-wzgledem-toksycznym-palnym-i-wybuchowym/>
- [2] Kalinowski K., Amoniakalne urządzenia chłodnicze. Instalacje. Zastosowania. Bezpieczeństwo. Tom 2, IPPU Wydawnictwo Masta, 2005.
- [3] Koster G. J. Industrial Proces Cooling, referat dla The Institute of Refrigeration, November 1994.
- [4] W. Mizerski, Tablice chemiczne. Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2033.
- [5] G. Rogalewicz, W. M. Bajdur, Modelowanie zagrożeń przemysłowych na przykładzie substancji chemicznej – amoniaku. Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie. Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa, ISSN 1897-4058, 2014, t. II, s. 325-336.
- [6] S. Szulta, L. Balewski, L. Literska, A. Kornicka, Farmacja Polska. Chemia leków. Związki indolu o działaniu terapeutycznym. 2021, 77, 6, 382–394. doi: 10.32383/farmpol/141381
- [7] L. Konopski, M. Koberda, Feromony człowieka: Feromony różnych gatunków zwierząt. Wydawnictwo Naukowe Scholar, Warszawa 2003.
- [8] Kai Liu, Long Xie, Mao Deng, Xumin Zhang, Jia Luo, Xiaofang Li Zoology, chemical composition, pharmacology, quality control and future perspective of Musk (Moschus): a review. Chin Med 2021, 16, 46.
- [9] D. Li, B. Chen, L. Zhang, U. Gaur, T. Ma, H. Jie, G. Zhao, N. Wu, Z. Xu, H. Xu, Y. Yao, T. Lian, X. Fan, D. Yang, M. Yang, Q. Zhu J. Satkoski Trask, The musk chemical composition and microbiota of Chinese forest musk deer males. Available from: The musk chemical composition and microbiota of Chinese forest musk deer males. SCIENTIFIC Reports, 2015, 6, 18975. DOI: 10.1038/srep18975
- [10] M. A. Ruggiero, D. P. Gordon, T. M. Orrell, A Higher Level Classification of All Living Organisms, PLOS One, 2015, 10, 4.
- [11] G. Collin, H. Hoke, ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, Indole. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- [12] E. Fischer, F. Jourdan, Ueber die Hydrazine der Brenztraubensäure, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 1883, 16, 2, 2241–2245.
- [13] E. Fischer, O. Hess, Synthese von Indolderivaten, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1884, 17, 1, 559–568.
- [14] I. Krzyżewska, A. Kozarska, Techniki i metody. Nowoczesna detekcja związków chemicznych. E-nos (elektroniczny nos). LAB. 2021, 3, 20-28.
- [15] S. Beckett, Chemia śmierci. Wydawnictwo Amber. Warszawa, 2011.

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

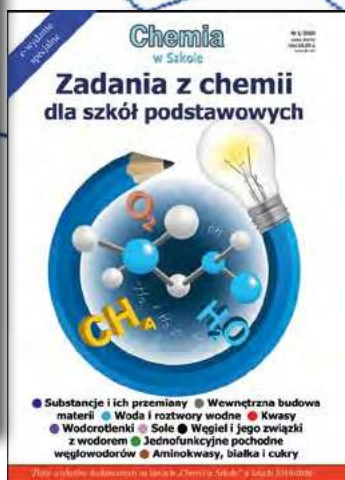
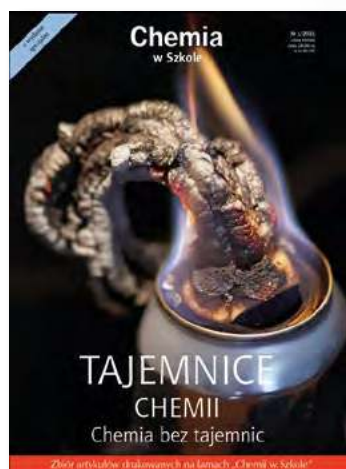
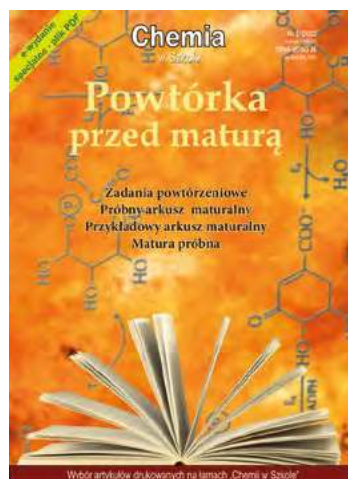
- Ogniwa słoneczne i fotokataliza
- Ołów i cyna – cz. 2



Foto – Dreamstime

Wydania specjalne

w wersji elektronicznej – pliki PDF



ROCZNIK 2022

Teraz z 50% rabatem!



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

eprasa.pl f0a7475bb1