CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia w Szkole

Nr 5
wrzesień/październik 2025
378 (LXVI) indeks 354562
CENA 50,00 ZŁ
(w tym 8% VAT)

Jeszcze o zadaniach maturalnych

Anion wodorkowy
Niedoceniony jon w dydaktyce chemii

Trijodek azotu
Bardzo wrażliwa substancja

IRYD, IRYDYNA I IRYDOIDY
z przykładami zadań

ZADANIA LABORATORYJNE
z 57. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

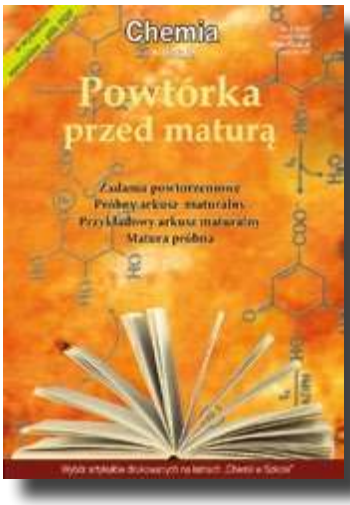
Co skrywają w sobie POLSKIE JABŁKA?

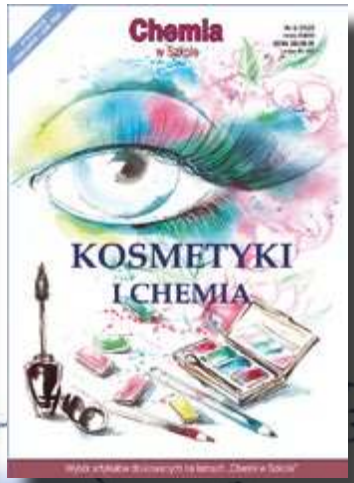
ISSN 0411-8634
9 770411 863501 10

eprasa.pl 3846579 65a

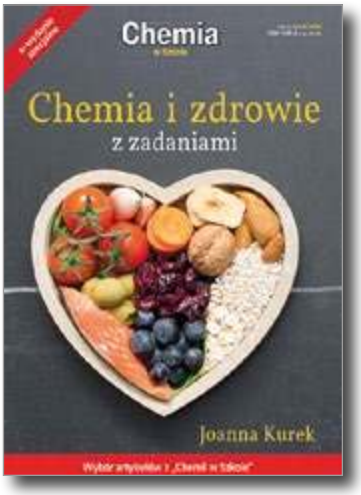
Wydania specjalne

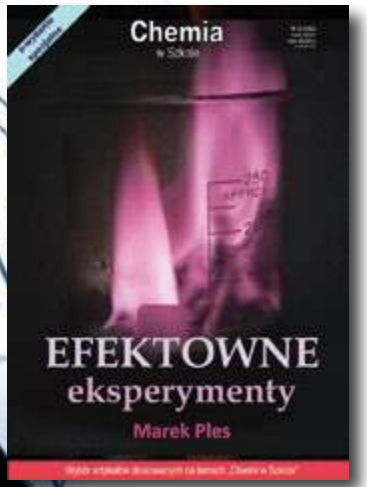
w wersji elektronicznej – pliki PDF

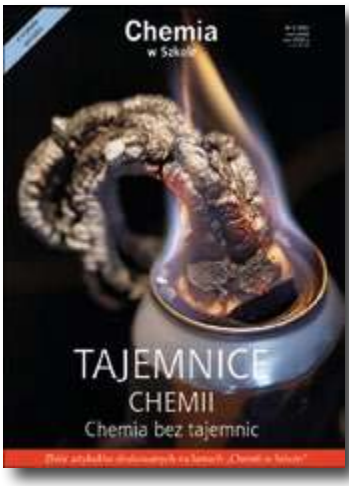


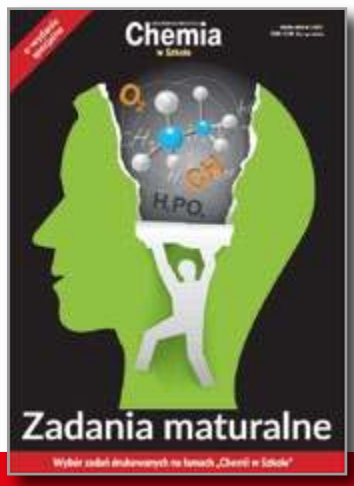


Cena
od 10 zł
za PDF









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

eprasa.pl 384657965a

Szanowni Państwo!

Oddajemy w Państwa ręce jesienny numer naszego czasopisma, jak zawsze z nadzieją, iż w zawartym w nim różnorodnym tematycznie materiale każdy Czytelnik znajdzie dla siebie interesujące i inspirujące treści.

W dziale „Nauka i Technika" Pan dr Romuald Hassa w pracy pod tajemniczym, a nawet – jak się okaże – uroczo zwodniczym tytułem „Iryd, irydyna i irydoidy" podaje, co oczywiste, właściwości irydu i jego związków, ale także opisuje połączenia, które z irydem łączy jedynie fonetyczne i przez to właśnie mocno zwodnicze pokrewieństwo... A skoro o feminatywach, takich jak irydyna, mowa, zwróćmy uwagę na wywiad, jaki Pani dr inż. Anna-Maria Tryba przeprowadziła z Panią dr inż. Natalią Schmidt-Polończyk, adiunktem w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, na temat roli i obecnej sytuacji kobiet w nauce, której to tematyki dotychczas w tak bezpośredniej formie nie poruszaliśmy.

W dziale „Metodyka i praktyka szkolna" czekają na Państwa trzy opracowania. Pan dr Mariusz Łukaszewski i Pan mgr Leonard Nowakowski zapraszają tym razem do lektury obszernego, oryginalnego opracowania o niedocenianym w dydaktyce, ich zdaniem, anionie wodorkowym, potraktowanym tutaj bardzo szeroko – od jego podstawowej charakterystyki, poprzez reakcje związków nieorganicznych z jego udziałem, aż po rolę w chemii organicznej i procesach biochemicznych. Z kolei do niegasnących dyskusji na temat zadań maturalnych ponownie przyłącza się Pan dr inż. Damian Mickiewicz, z właściwą sobie swadą komentując nieprostą interpretacyjnie reakcję roztwarzania metalicznego chromu w środowisku kwaśnym. Pan mgr Marek Ples, nasz wieloletni autor barwnych w przenośni i dosłownie artykułów o efektownych reakcjach chemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem ukochanej luminescencji w różnych jej wariantach, tym razem zamienia światło na dźwięk, i to z miejsca bardzo donośny, bo w wykonaniu rozkładającego się wybuchowo trijodku azotu, otrzymanego i potraktowanego jednak tak, aby ten efektowny eksperyment był bezpieczny...

Z kolei w naszym historycznym kąciku znajdą Państwo krótką biografię Napoleona Cybulskiego, profesora Uniwersytetu Jagiellońskiego, zasłużonego dla odkrycia adrenaliny i pioniera technik elektroencefalograficznych, którego postać niewątpliwie warto przypomnieć.

Na deser proponujemy ciekawe i inspirujące zadania laboratoryjne z 57. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Dubaju, wraz ze sprawozdaniem z tych wspaniałych zawodów, z których nasi zawodnicy wrócili tym razem z jednym złotym, jednym srebrnym i dwoma brązowymi medalami.

A nad całym obecnym numerem niech unosi się aromat jesiennych (i nie tylko) jabłek, których chemiczną charakterystykę, nie stroniąc od konkretnych przepisów kulinarnych, opisuje w swoim artykule Pani dr Joanna Kurek. Życzę Państwu przyjemnej lektury!

Nauka i technika

4 **Ciekawostki** • Marek Orlik
- Nagroda Nobla z chemii w 2025 roku
- Grafen – niespodzianek ciąg dalszy
- Kurkuma w walce z cukrzycą?

6 **Iryd, irydyna i irydoidy** • Romuald Hassa
Czy w chemii, tak jak w życiu codziennym, feminatywy zagościły na dobre? Czym jest irydyna i czym są irydoidy, jeśli iryd (rodzaj męski) to pierwiastek chemiczny?

13 **Napoleon Cybulski (1854-1919)** • Rafał Simon, Marta Wąsik

42 **Kto codziennie jabłko jada, tego lekarz rzadko bada, czyli co skrywają w sobie polskie jabłka?** • Joanna Kurek
Na świecie istnieją tysiące odmian jabłoni domowej, natomiast w Polsce zarejestrowanych jest ponad 70, z których wiele to odmiany stare i tradycyjne.

50 **„Nie jest tak, że kobiety są mniej zdolne, czy mniej zainteresowane przedmiotami ścisłymi"** • Anna Maria Tryba rozmawia z dr inż. Natalią Schmidt-Polończyk.

Metodyka i praktyka szkolna

14 **Anion wodorkowy – niedoceniony jon w dydaktyce chemii** • Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski
Reakcje chemiczne, w których bierze udział anion wodorkowy, w szkolnym nauczaniu chemii pojawiają się rzadko, a przekazywana uczniom wiedza ma bardzo wybiórczy charakter. Warto zatem uzupełnić tę lukę

38 **Jeszcze o egzaminie maturalnym** • Damian Mickiewicz

40 **Trijodek azotu. Bardzo wrażliwa substancja** • Marek Ples

Olimpiady i konkursy

26 **Sprawozdanie z 57. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Dubaju (5–14.07.2025 r.)** • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

30 **57. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna w Dubaju. Zadania laboratoryjne** • Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik, Piotr Guńka, Piotr Kwiatkowski

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI Chemia w Szkole

CENA 50,00 zł (w tym 8% VAT)

Zdjęcie na okładce: Dreamstime

NUMER 5 WRZESIEŃ/PAŹDZIERNIK 2025 378 (LXV) indeks 354562 ISSN 0411-8634

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

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

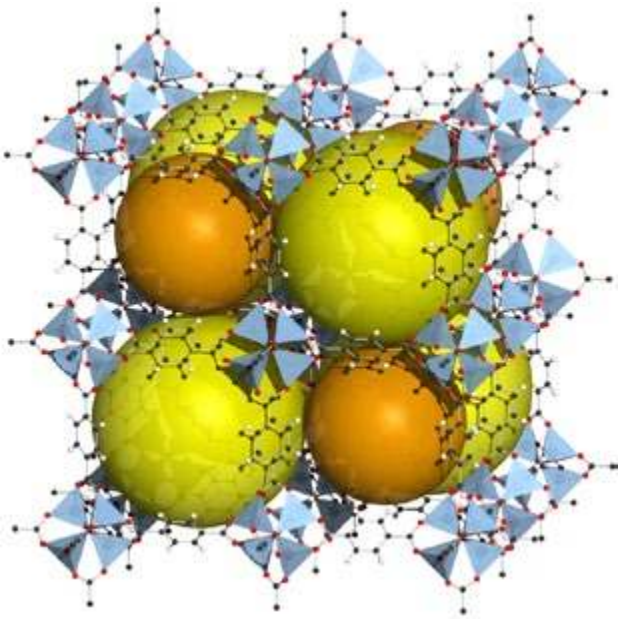
eprasa.pl 384657965a

Nagroda Nobla z chemii w 2025 roku

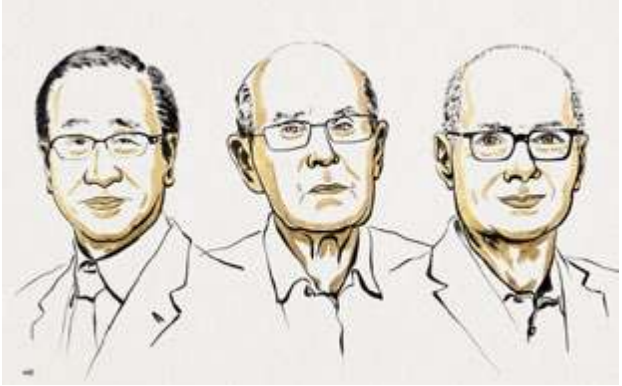
Nagrodą Nobla z chemii w 2025 roku wyróżnieni zostali: **Susumu Kitagawa** z *Kyoto University* (Japonia), **Richard Robson** z *University of Melbourne* (Australia) oraz **Omar M. Yaghi** z *University of California*, Berkeley (USA) za „opracowanie szkieletów metalo-organicznych" [1-3], czyli MOF (*Metal-Organic Frameworks*) [4, 5]. Osiągnięcie to, dotyczące ogólnie chemii materiałowej, nowatorskie w dziedzinie trójwymiarowej architektury molekularnej, za podstawę ma konstrukcję, której zasadniczą rolę pełnią jony metali, połączone na sposób mostów długimi cząsteczkami ligandów organicznych (linkerami). Takie cząsteczki tworzą kryształy, zawierające puste miejsca o stosunkowo dużej wielkości, czyniąc otrzymany materiał substancją porowatą o ogromnej powierzchni, mogącą wychwytywać i magazynować różne substancje o rozmiarach precyzyjnie pasujących do wnęki o zaprojektowanej wielkości (Rys. 1).

Materiały takie należą do klasy porowatych polimerów, składających się z klastrów metalicznych, klasyfikowanych jako tzw. materiały siateczkowe. Obrazowe jest często stosowane porównanie kryształu MOF do „chemicznej gąbki", która może chłonąć np. cząsteczki wody lub dwutlenku węgla. Co więcej, z udziałem MOF-ów jako odpowiednio zaprojektowanych heterogenicznych katalizatorów, mogą być także prowadzone reakcje chemiczne, choć zagadnienie to pozostaje jeszcze w zakresie badań podstawowych.

Czytelnikom taki opis MOF-ów może kojarzyć się z właściwościami znanych od dawna nieorganicznych naturalnych struktur krzemianowych – zeolitów, mogących także wykazywać właściwości sit molekularnych i wymieniaczy jonowych. Istnieją również polimery określane skrótem COF – *Covalent Organic Frameworks*, krystaliczne substancje zbudowane z lekkich pierwiastków, tworzących silne wiązania kowalencyjne [6], niezawierające jednak jonów metali związanych koordynacyjnie, co jest cechą MOF-ów.



Rys. 1. Schemat MOF-a na przykładzie materiału IRMOF-1, zbudowanego z klastrów cynkowych oraz linkerów tereftalowych. Kolorem żółtym i pomarańczowym zaznaczono pory występujące w tym materiale. Cc BY-SA 3.0, autor: Tony Boehle. https://pl.wikipedia.org/wiki/Szkielety_metalo-organiczne [5].

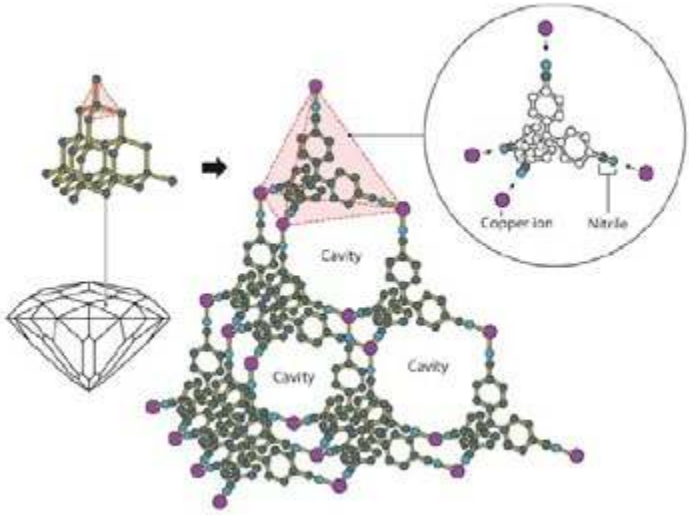


Laureaci Nagrody Nobla z chemii w 2025 roku, od lewej: Susumu Kitagawa, Richard Robson, Omar M. Yaghi © www.nobelprize.org

Podobnie jak Mendelejew wpadł na pomysł tworzenia pierwszych wersji swojego układu okresowego pierwiastków opracowując podręcznik podstaw chemii dla studentów, **Richard Robson**, którego pionierską rolę należy tu podkreślić, w 1989 r. zbudował dla swoich studentów pierwszy model MOF-a z drewnianych kulek, w których organiczna cząsteczka, taka jak 4',4", 4"',4""-tetracyjanotetrafenylometanu – o czterech ramionach zakończonych grupami cyjankowymi – wiązała cztery kationy miedzi(I), z których każdy łączył się także tetraedrycznie z innymi ligandami, co prowadziło do powstania trójwymiarowej sieci, analogicznej do struktury diamentu, zawierającej jednak względnie duże puste obszary.

Osiem lat później, w 1997 roku, zespół **Susumu Kitagawy** zsyntetyzował takie porowate materiały, przez które gazy mogły przepływać lub ulegać absorpcji z jednoczesną zmianą kształtu, a więc poniekąd „oddychając". W ten sposób wytworzono pierwsze „inteligentne" pułapki molekularne, chłonące aż do automatycznego zamknięcia się, określone substancje. Wreszcie trzeci z laureatów, **Omar Yaghi**, również w latach 90-tych opracował metodę projektowania MOF-ów poczynając od poziomu atomowego, dzięki czemu w 1999 roku wytworzył niezwykle stabilny materiał o symbolu MOF-5. O jego niezwykłej pojemności świadczy obrazowe porównanie, iż kilka gramów tego materiału ma powierzchnię porównywalną z boiskiem piłkarskim...

W kolejnych latach XXI wieku Yaghi rozwinął metodykę projektowania MOF-ów, prowadząc do wytworzenia całych ich nowych rodzin. Do dziś liczba zsyntetyzowanych różnorodnych materiałów MOF, różniących się strukturą i zastosowaniami, sięgnęła kilkudziesięciu tysięcy. Związane są z nimi ogromne nadzieje na m. in. selektywne wychwytywanie szkodliwych składników ze środowiska (np. PFAS, o czym pisaliśmy w numerze 4/2025), magazynowanie pożytecznych materiałów, takich jak wodór czy woda, a także projektowanie systemów transportujących leki do wybranych organów ciała.



Rys. 2. Trójwymiarowa struktura typu diamentu oparta na połączeniu jonów Cu(I) z 4',4'', 4"',4""-tetracyjanotetrafenylometanem. [2] © www.nobelprize.org

eprasa.pl 384657965a

Na powszechne praktyczne zastosowania MOF-ów trzeba będzie zapewne jeszcze poczekać, ale nie ulega wątpliwości, iż tegoroczna Nagroda Nobla przybliży ten czas, bo dzięki niej nastąpi intensyfikacja badań, mogących liczyć na zwiększone finansowanie. Postęp nie ogranicza się jednak tylko do MOF-ów. Np. w ub. roku ukazała się praca [7] opisująca zintegrowanie struktury COF z nieorganicznym zeolitem w celu wytworzenia nowego typu nanoadsorbentów, mogących służyć oczyszczaniu ścieków.

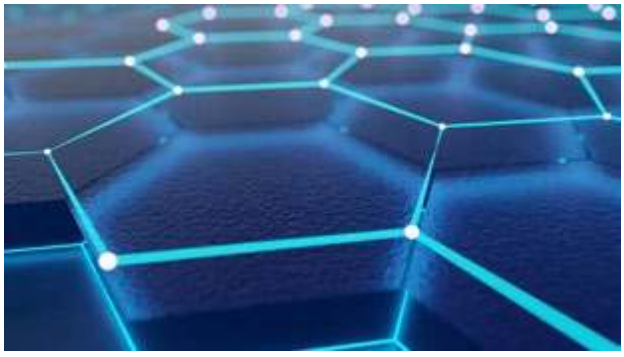
[1] https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/
[2] O. Ramström, Scientific Background for the Nobel Prize in Chemistry 2025. Metal-Organic Frameworks. © The Nobel Committee for Chemistry 2025.
[3] https://serwisnaukowy.uw.edu.pl/nobel-2025-z-chemii-za-stworzenie-nowych-materialow-co-potrafia-szkielety-metalo-organiczne/
[4] https://pl.wikipedia.org/wiki/Szkielety_metalo-organiczne
[5] https://en.wikipedia.org/wiki/Metal%E2%80%93organic_framework
[6] D. Makowski, B. Bajorowicz, Wiad. Chem. 2024, 78, 3-4, 219-241
[7] N. Yuan et al., Environmental Pollution, 35 (2024) 124191; https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.12419

Grafen – niespodzianek ciąg dalszy

Grafen, wyodrębniona z kryształu grafitu (co zostało wyróżnione Nagrodą Nobla z chemii w 2010 roku) pojedyncza warstwa atomów węgla, połączonych w sposób przypominający plaster miodu, nie przestaje zaskakiwać naukowców. Od dawna wiadomo, że jest mocniejszy od stali, a prąd przewodzi lepiej niż miedź, ale ostatnie badania przyniosły kolejne zaskakujące obserwacje, dotyczące tym razem tzw. punktu Diraca. W doprowadzonym do tego punktu grafenie pasma przewodnictwa i pasma walencyjne stykają (a sytuacji takich możliwych jest sześć). Elektron zachowuje się wtedy jak cząstka pozbawiona masy (bezmasowa), co zapewnia jeszcze wyższe przewodnictwo, a elektrony poruszają się kolektywnie, przyjmując stan energetyczny swoistej cieczy o bardzo niskiej lepkości, określany jako stan Diraca, a zatem możliwy do opisania z uwzględnieniem efektów relatywistycznych. Grafen w tym stanie klasyfikowany jest jako półmetal Diraca [1-3].

Co więcej, najnowsze badania hinduskich i japońskich naukowców [4], prowadzone dla próbek bardzo czystego grafenu w pobliżu punktu Diraca, wykazały, iż ze wzrostem przewodnictwa elektrycznego maleje przewodnictwo cieplne (i na odwrót). Jest to sprzeczne z klasycznym, obserwowanym dla metali prawem Wiedemanna-Franza, opisującego wzajemną proporcjonalność tych charakterystyk. Odkrycie to może mieć doniosłe znaczenie nawet dla badań termodynamiki czarnych dziur czy splątania kwantowego w mikroskali grafenowego „laboratorium"... [5]

Brzmi zbyt abstrakcyjnie? To zejdźmy na ziemię. Na targach CES 2024, a konkretnie na stoisku firmy *Graphene Square*, pokazano rewolucyjny (podobno) model koreańskiego bezprzewodowego grafenowego... opiekacza, mogącego pracować np. jako toster [6, 7]. Kromkę



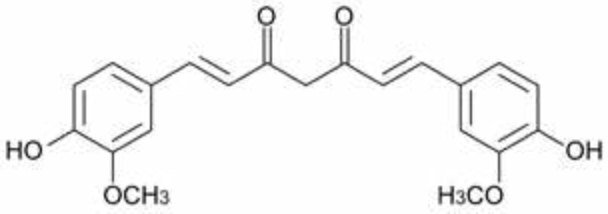
umieszczonego poziomo tostowego chleba obejmują przezroczyste okładki z warstwami grafenowymi. Zasilane bateryjnie urządzenie wykorzystuje promieniowanie podczerwone emitowane przez grafen, co pozwala na ogrzanie pożywienia do 200°C w zaledwie 90 sekund... Może to istotnie skromny początek wielkiej rewolucji w sprzęcie AGD?

[1] https://geekweek.interia.pl/nauka/news-rewolucyjne-odkrycia-w-grafenie-naukowcy-nie-kryja-zdziwieni,nId,22421875
[2] T. Z Win et al. https://doi.org/10.48550/arXiv.2404.01061
[3] https://www.chip.pl/2025/09/grafen-lamie-prawa-fizyki-plyn-diraca#goog_rewarded
[4] A. Majumdar et al. Nat. Phys. 21 (2025) 1374; https://www.nature.com/articles/s41567-025-02972-z
[5] https://geekweek.interia.pl/technologia/news-jadlem-grzanke-z-grafenowego-tostera-rewolucja-w-kuchni,nId,7263357
[6] https://www.ces.tech/ces-innovation-awards/2024/cordless-transparent-graphene-cooker/
[7] https://www.youtube.com/watch?v=xlemejeZ7S0

Kurkuma w walce z cukrzycą?

W ostatnich latach rośnie popularność kurkumy i jej składnika czynnego – kurkuminy, dostępnych jako suplementy diety.

Obok entuzjastycznych opinii na temat wielostronnego prozdrowotnego działania kurkumy, mającej podwyższać odporność przeciwko infekcjom dróg oddechowych, redukować stres oksydacyjny i wspomagać trawienie, pojawiają się także ostrzeżenia o możliwości uszkodzenia wątroby w wyniku jej przedawkowania, a także o działaniu kancerogennym. Najnowsze badania irańskich naukowców [1, 2] sugerują, że rozsądnie dawkowana kurkumina może zarówno wspomagać leczenie cukrzycy typu 2, jak i zapobiegać jej rozwinięciu się ze stanu przedcukrzycowego. Działanie to przejawia się poprzez istotną redukcję masy ciała i obniżenie procentowej zawartości tkanki tłuszczowej. Problemem jest jednak ograniczona biodostępność kurkuminy, stąd niezbędne są dalsze badania nad jej lepiej przyswajalnymi formami. Być może jest to kolejna szansa na poprawę stanu zdrowia wielu osób cierpiących z powodu cukrzycy.



Forma ketonowa kurkuminy. Lic. Wikimedia Commons.

[1] https://zywienie.medonet.pl/kurkuma-wspiera-walke-z-cukrzyca-typu-2-wyniki-najnowszych-badan/0j7jqt4
[2] M. M. Baniasadi et al., Nutr Diabetes, 15 (2025):34; doi: 10.1038/s41387-025-00386-7.https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/40813857/

Oprac. Marek Orlik, **Fot.** Adobe Stock Wikimedia Commons

eprasa.pl 384657965a

Foto – Dreamstime

IRYD, IRYDYNA I IRYDOIDY

Czy w chemii, tak jak w życiu codziennym, feminatywy zagościły na dobre? Czym jest irydyna i czym są irydoidy, jeśli iryd (rodzaj męski) to pierwiastek chemiczny?

Romuald Hassa

IRYD

Iryd jest pierwiastkiem chemicznym, którego nazwa wywodzi się od imienia *Iris* – greckiej posłanki bogów oraz bogini tęczy, powstawania chmur i deszczu. Nazwa związana jest z faktem tworzeniem przez iryd różnobarwnych związków.

Podczas badań rud platyny, pochodzących z Ameryki Południowej, prowadzonych na przełomie XVIII i XIX wieku, francuscy chemicy (m.in. Hippolyte-Victor Collet-Descotils, Joseph Louis Proust i Louis Nicolas Vauquelin) roztwarzali je w wodzie królewskiej. Na dnie naczyń laboratoryjnych obserwowali zawsze niewielką ilość nierozpuszczonego czarnego osadu; ilość ta była jednak zbyt mała, by poddać ją bardziej szczegółowym badaniom.

Joseph Louis Proust sądził, że to grafit. Z kolei Louis Vauquelin traktował proszek naprzemiennie roztworami zasad i kwasów i uzyskał lotny tlenek, który jego zdaniem został utworzony przez nowy metal (pierwiastek) i nazwał go *ptene*, od greckiego słowa – skrzydlaty. Smithson Tennant – angielski chemik posiadał znacznie większe ilości czarnej pozostałości i kontynuował swoje badania odkrywając ostatecznie iryd, łącznie z osmem, w 1803 roku[1]. W wyniku szeregu reakcji z NaOH i HCl uzyskał ciemnoczerwone kryształy (prawdopodobnie $Na_2[IrCl_6] \cdot nH_2O$).

Tennant nadał pierwiastkowi także nazwę. Odkrycie nowych pierwiastków zostało udokumentowane w liście Tennanta do Królewskiego Towarzystwa Naukowego w Londynie z dnia 21. czerwca 1804 roku. Brytyjczyk John George Children jako pierwszy stopił próbkę irydu w 1813 r. Pierwszym, który uzyskał iryd o wysokiej czystości, był Robert Hare w 1842 r. Ustalił on także, że iryd ma gęstość około 21,8 g/cm^3, jest prawie niekowalny i bardzo twardy.

Iryd jest jednym z najrzadszych pierwiastków skorupy ziemskiej (0,001 ppm) a jego złoża znajdują się w RPA, Kanadzie, Rosji, USA i Nowej Gwinei. Zwiększone ilości pierwiastka (nawet do 0,5 ppm; tzw. anomalia irydowa), zgodnie z jedną z teorii, świadczą o jego kosmicznym (meteorytowym) pochodzeniu[2]. Takie zwiększone stężenie jest obserwowane w pokładach pochodzących z okresu kredy (np. półwysep Jukatan w Meksyku). Iryd tworzy własne minerały, takie jak nevyanskit[3] (irydosm; Ir_3Os; do 77%), syserskit (osmiryd; Os_3Ir z domieszkami Ru i Rh), platynoiryd[4] (Pt, Ir; do 77%) i aurosmiryd (Os, Ir, Au; do 52%).

Pełna konfiguracja elektronowa w stanie podstawowym atomu irydu, znajdującego się w 6. okresie i 9. grupie,

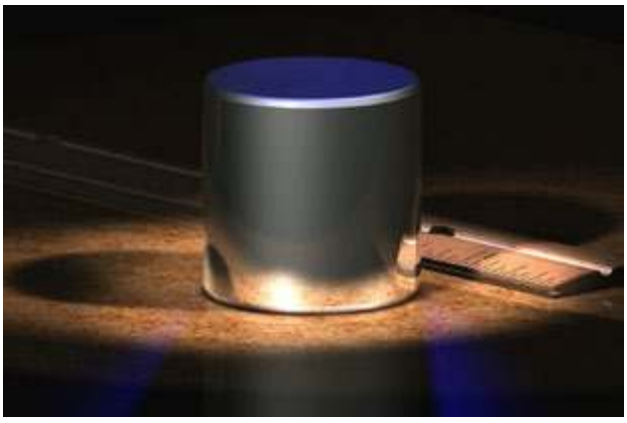
1 Hippolyte-Victor Collet-Descotils odkrył iryd niezależnie od Tennanta również w 1803 roku, a Louis Nicolas Vauquelin jest odkrywcą chromu i berylu.

2 Iryd jest metalem często znajdowanym w obiektach kosmicznych. Zwiększone stężenie tego pierwiastka pozwala przypuszczać, że pod koniec kredy (66 milionów lat temu) nastąpiło zderzenie meteorytu lub planetoidy z Ziemią. Spowodowało ono wymieranie wielu organizmów, w tym nieptasich dinozaurów. Teorię tę zaproponowali Luis i Walter Alvarezowie (ojciec i syn) w 1980 roku.

3 Inna (spolszczona) nazwa – newianskit

4 Platynoiryd to także stop platyny z irydem (90% Pt i 10% Ir), charakteryzujący się dużą twardością. Wykorzystano go w 1889 roku do sporządzenia dawnych wzorców metra (do roku 1960) i kilograma (do roku 2019) przechowywanych w Międzynarodowym Biurze Miar i Wag pod Paryżem.

eprasa.pl 384657965a



Wzorzec kilograma, walec o wysokości i średnicy równej 39,17 mm, (https://pl.wikipedia.org/wiki/Kilogram)

Wzorzec metra, pręt o długości wynoszącej 102 cm, w przekroju poprzecznym ma kształt litery „X" i wymiary 16 mm × 16 mm, na którym zaznaczono linie, (https://pl.wikipedia.org/wiki/Metr)

przedstawia się następująco: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 \mathbf{6s^2} 4f^{14} \mathbf{5d^7}$. Promień atomowy wynosi 135 pm (wartość obliczona 180 pm). Promienie jonowe irydu wynoszą: Ir^{3+} – 82 / 75 pm i Ir^{4+} – 76,5 / 68 pm, elektroujemność irydu wynosi 2,2 (skala Paulinga) lub 1,55 (skala Allreda-Rochowa). Kolejne wartości energii jonizacji wynoszą: I – 865 kJ/mol, II – 1640 kJ/mol, III – 2700 kJ/mol, IV –3860 kJ/mol, a IX – 11800 kJ/mol. Energia powinowactwa elektronowego wynosi 150,9 kJ/mol. Znane są izotopy irydu o liczbach masowych od 164 do 202; naturalny iryd jest mieszaniną dwóch stabilnych izotopów: ^{191}Ir (zawartość 37,3%) i ^{193}Ir (zawartość 62,7%). Najdłużej żyjącym radioizotopem jest ^{192}Ir (emisja β^- i γ) z czasem połowicznego rozpadu wynoszącym 73,8 dni. Izotop ten jest stosowany jako źródło promieniowania γ stosowanego w defektoskopii i leczeniu chorób nowotworowych (brachyterapia)[5].

Iryd jest jednym z dwóch najcięższych znanych (trwałych) pierwiastków. Walkę o prymat toczy z osmem. Różnice wyników pomiarów mieszczą się w granicach błędu i wynikają z trudności pomiarowych i zbliżonych wartości. Wyniki pozyskane z analizy danych krystalografii rentgenowskiej wykazały gęstości 22,5622 g/cm^3 dla irydu i 22,5872 g/cm^3 dla osmu[6]. Objętość molowa irydu wynosi $8{,}52 \cdot 10^{-6}$ m^3/mol (dla osmu: $8{,}42 \cdot 10^{-6}$ m^3/mol). Zarazem jednak jest on srebrzystobiały, z lekko żółtawym odcieniem i bardzo twardy (6,5 w skali Mohsa)[7]. Jest tak kruchy, że trudno go spawać, ponieważ rozgrzane obszary metalu

Iryd, (https://en.wikipedia.org/wiki/Iridium)

Ampułki z irydem (górna) i dolna (osm); iryd jest (żółtawo-srebrzysto-biały), a osm (niebiesko-szary), (https://fr.wikipedia.org/wiki/Iridium)

5 Brachyterapia to technika leczenia polegająca na bezpośrednim napromienianiu zmian chorobowych, przez umieszczenie źródła promieniowania w guzie lub jego sąsiedztwie. Podstawowym zastosowaniem brachyterapii jest leczenie zmian nowotworowych, głównie rak prostaty, prącia, szyjki macicy, piersi, skóry, przełyku.

6 Inne wartości: dla irydu to 22,65 g/cm^3, zaś dla osmu 22,61 g/cm^3. Jako ciekawostkę można dodać, że najwyższą gęstość spośród 118 otrzymanych pierwiastków ma mieć has, szacunkowa wartość to 27-29 g/cm^3 (meitner 27-28 g/cm^3, bohr i darmsztadt po 26-27 g/cm^3).

7 „6" w skali Mohsa opisuje minerał, który można zarysować nożem i stalą narzędziową, a „7" w skali Mohsa opisuje kwarc rysujący szkło i którego nie można zarysować nożem i stalą narzędziową.

eprasa.pl 384657965a

pękają. Temperatura topnienia wynosi 2739 K (2466°C), a wrzenia 4701 K (4428°C). Gęstość ciekłego irydu wynosi 19,39 g/cm³ w temperaturze topnienia. Współczynnik odbicia światła czystego metalu przewyższa jedynie współczynnik odbicia światła dla srebra.

W temperaturze pokojowej i po podgrzaniu iryd jest odporny na działanie powietrza i tlenu (w postaci proszku, w strumieniu tlenu po ogrzaniu do temperatury 600–1000°C tworzy niewielką ilość IrO_2 i Ir_2O_3). Jest najbardziej odpornym na korozję znanym metalem. Nie reaguje ze znanymi kwasami i ich mieszaninami, nawet z wodą królewską, w temperaturach do 100°C. Standardowy potencjał redukcji układu $Ir^{3+} + 3e^- \rightarrow Ir$ wynosi +1,156 V. Roztwarza się jedynie w stężonym kwasie solnym w obecności chloranu(V) sodu w temperaturach 125-150°C. Iryd reaguje z fluorem temperaturze 400–450°C, a z chlorem, siarką, selenem i tellurem w temperaturze czerwonego żaru, tworząc odpowiednio: IrF_6, $IrCl_3$+$IrCl_4$, IrS_2, Ir_2E_3, E = Se i Te. W obecności powietrza metaliczny iryd roztwarza się w stopionych cyjankach litowców, tworząc jon heksacyjanoirydanowy(III): $[Ir(CN)_6]^{3-}$ lub stopionych chlorkach litowców tworząc jon heksachloroirydanowy(III): $[Ir(CN)_6]^{3-}$ Standardowe potencjały redukcji układów wynoszą:

$$[IrCl_6]^{2-} + 4e^- \rightarrow Ir + 6Cl^- \quad E° = +0{,}83\ V,$$

$$[IrCl_6]^{3-} + 3e^- \rightarrow Ir + 6Cl^- \quad E° = +0{,}86\ V.$$

Iryd tworzy związki na stopniach utlenienia od –III do +IX.

Tlenek irydu(III) jest brązową substancją stałą. Słabo rozpuszcza się w wodzie i etanolu. Roztwarza się w kwasie siarkowym(VI). Otrzymuje się go przez lekkie prażenie siarczku irydu(III) w tlenie.

Tlenek irydu(IV) tworzy niebiesko-czarne kryształy, których gęstość wynosi 11,7 g/cm³ (hydrat 3,15 g/cm³); temperatura topnienia wynosi 1100°C. Jest nierozpuszczalny w wodzie, etanolu i kwasach. Jest redukowany do wolnego metalu przez wodór. Pod wpływem ciepła ulega termicznej dysocjacji na pierwiastki. Otrzymuje się go przez ogrzewanie sproszkowanego irydu w powietrzu lub tlenie w temperaturze 700°C albo przez termiczny rozkład $IrO_2 \cdot nH_2O$ oraz ogrzewanie chlorku irydu(III) w atmosferze tlenu. W postaci proszku (czerń irydowa) służy do malowania porcelany.

Oba tlenki mają właściwości zasadowe.

Ciemnoniebieski osad $Ir_2O_3 \cdot nH_2O$ tworzy się, gdy roztwory chloroirydanów(III) reagują z roztworami zasad. Łatwo utlenia się na powietrzu do $IrO_2 \cdot nH_2O$.

Wodorotlenek irydu(IV) ($Ir(OH)_4$ / $IrO_2 \cdot 2H_2O$) powstaje w wyniku reakcji roztworów zasad z roztworami chloroirydanów(IV) w obecności środków utleniających (H_2O_2) albo przez utlenianie łagodnymi utleniaczami osadu $Ir_2O_3 \cdot nH_2O$. Jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie ($pK_{so} = 71{,}8$). Ogrzewany rozkłada się na IrO_2 i wodę. W reakcji z kwasem solnym daje $H_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O$ i wodę.

Innym ciekawym związkiem irydu jest fluorek irydu(VI). Tworzy żółte kryształy o temperaturze topnienia 44°C, temperaturze wrzenia 53°C i gęstości 6,0 g/cm³. Redukuje się metalicznym irydem do IrF_4, a dalsza redukcja wodorem prowadzi do wolnego metalu. Otrzymuje się go przez ogrzewanie irydu w atmosferze fluoru. Nie jest stabilny termicznie i musi zostać wymrożony z gazowej mieszaniny reakcyjnej, aby zapobiec dalszym reakcjom. Jest silnym utleniaczem, reaguje z wodą i tlenkiem azotu(II):

$$2\ IrF_6 + Ir \rightarrow 3IrF_4$$

$$2\ IrF_6 + 10\ H_2O \rightarrow 2Ir(OH)_4 + 12HF + O_2$$

lub

$$6\ IrF_6 + 18\ H_2O \rightarrow 6\ IrO_2 + 36\ HF + 1{,}5\ O_2 + O_3$$

$$IrF_6 + NO \rightarrow [NO]IrF_6$$

Fluorek irydu(VI) jest silnie toksyczny.

Kolejnymi ważnymi związkami są kwas heksachloroirydowy(IV) i jego sól amonowa powszechnie stosowane na skalę przemysłową i laboratoryjną (preparatywną). Są one związkami pośrednimi w oczyszczaniu irydu i są wykorzystywane jako prekursory większości innych związ-

–III	–II	–I	0	I
$[Ir(CO)_3]^{3-}$	$[Ir(CO)_3(PPh_3)]^{2-}$	$[Ir(CO)_3(PPh_3)]^-$ $[Ir(PF_3)_4]^-$	$[Ir_4(CO)_{12}]$ $[Ir_6(CO)_{16}]$	IrCl $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]^*$ $[IrCl(CO)_3]$

* Związek ten, otrzymany w 1961 roku, nosi zwyczajową nazwę kompleksu Vaski i wykazuje zdolność odwracalnego wiązania tlenu, wodoru i fluorowcowodorów.

II	**III**	**IV**	V	VI	VII	VIII	IX*
IrX_2 X = Cl, Br, I IrS $[Ir(C_5H_5)_2]$ $[IrCl_2(CO)_2]$	Ir_2O_3 IrX_3 X = F, Cl, Br, I Ir_2S_3 $[IrCl_6]^{3-}$ $[Ir(CN)_6]^{3-}$ $[IrCl(NH_3)_5]^{2+}$ $[IrH_3(PR)_2]$	IrO_2 $[IrO_3]^{2-}$ IrX_4 X = F, Cl, Br, I IrS_2 $[IrCl_6]^{2-}$	IrF_5 Ir_4F_{20} $[IrF_6]^-$ $[IrO_3]^-$ $[IrH_5(P(i\text{-}Pr_3))_2]$ *i-Pr* = izopropyl propan-2-yl	IrO_3 IrF_6 Sr_2MIrO_6 M = Mg, Ca IrS_3 (ściśle, nie jest to związek irydu (VI), ponieważ zawiera wiązanie S-S.)	$[Ir(\eta^2\text{-}O_2)O_2]^+$	IrO_4 (matryca w temp. 6K w Ar)	$[IrO_4]^+$ (faza gazowa)

* Najwyższy odnotowany stopień utlenienia dla pierwiastka chemicznego $[IrO_4]^+$ otrzymano w 2014 r.

eprasa.pl 384657965a

ków irydu. Jon $[IrCl_6]^{2-}$ ma ciemnobrązową barwę i można go łatwo (i odwracalnie) zredukować do jaśniejszego jonu $[IrCl_6]^{3-}$. Standardowy potencjał redukcji układu:

$[IrCl_6]^{2-} + e^- \rightarrow [IrCl_6]^{3-}$ wynosi $E_o = -0{,}8665$ V.

$(NH_4)_2[IrCl_6]$ jest czerwonym ciałem stałym, które po ogrzaniu rozkłada się do wolnego metalu:

$(NH_4)_2[IrCl_6] + 2\ H_2 \rightarrow Ir + 6\ HCl + 2\ NH_3$

Można go uzyskać w reakcji strącania stosując roztwory: NH_4Cl i $Na_2[IrCl_6]$.

Na skalę przemysłową iryd uzyskuje się ze szlamu anodowego powstającego podczas elektrolizy miedzi i niklu lub stosując proces wymiany jonowej.

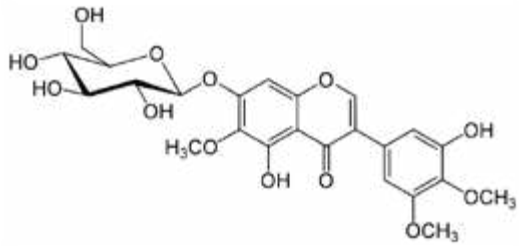
Ze względu na wysoką temperaturę topnienia, twardość i odporność na korozję iryd jest używany do produkcji tygli[8], części silników, rur głębinowych, dysz przędzalniczych, termopar i świec zapłonowych. Związki stosuje się jako katalizatory procesów uwodornienia i procesu karbonylacji, czyli wprowadzania CO do cząsteczki metanolu prowadzącego do otrzymania kwasu octowego[9]. Związki kompleksowe irydu stosuje się do produkcji białych OLED-ów.

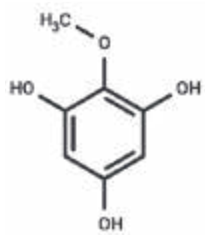
IRYDYNA

Irydyna jest glikozydem pochodzącym od irgeniny (związku z grupy flawonoidów[10], a dokładnie O-metyloizoflawonów) i β-D-glukozy (β-D-glukopiranozy). Wiązanie glikozydowe powstało z grupy hydroksylowej połączonej z atomem węgla 1 cząsteczki glukozy i grupy hydroksylowej przyłączonej do atomu węgla 7 cząsteczki irgeniny.

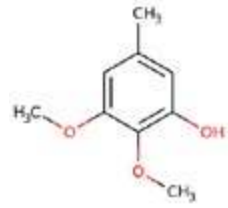
Irydyna występuje w kłączach kilku gatunkach kosaćców / irysów (*Iris florentina*, *Iris kemaonensis*, *Iris versicolor, Iris milesii*) oraz kłączach belamkandy chińskiej (*Belamcanda chinensis*). Tworzy małe bezbarwne lub białe kryształy w kształcie igieł o temperaturze topnienia 208°C. Temperatura wrzenia szacowana jest na około 830°C.

Gęstość substancji wynosi 1,56 g/cm^3. Rozpuszcza się w wodzie i etanolu. Przewidywana wartość $pK_a = 5{,}96$. W wyniku ogrzewania w wodnym roztworze wodorotlenku sodu irydyna rozkłada się na iretol (2-metoksybenzeno-1,3,5-triol), irydol (2,3-dimetoksy-5-metylofenol; 4,5-dimetoksy-3-hydroksytoluen) i mrówczan sodu (HCOONa). Irydyna jest toksyczna, dlatego też rośliny, w których występuje, są trujące dla ludzi i zwierząt.





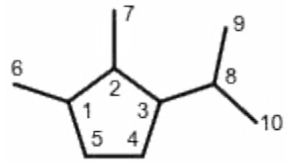
Iretol (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4303263); https://cymitquimica.com/products/TM-T19380/487-71-8/iretol/



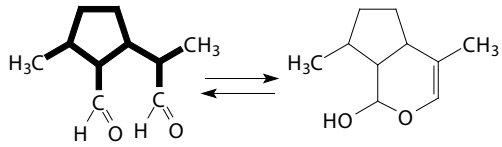
Irydol (https://cymitquimica.com/products/3D-FI66606/1128-32-1/iridol/)

IRYDOIDY

Irydoidy to grupa związków chemicznych[11] obecnych w organizmach wielu roślin i niektórych zwierząt (owady). Irydoidy występują zazwyczaj w formie glikozydów, najczęściej z glukozą (opisano prawie 2500 irydoidów, z czego 600 tworzących glikozydy irydoidowe, występujących w 57 rodzinach roślin!) Ich struktura bazuje na dwupierścieniowej formie szkieletu irydodialu – dialdehydu wywodzącego się od irydanu.



Irydan; 2,3-dimetylo-1-(propan-2-ylo)cyklopentan, z tradycyjną numeracją atomów węgla, (https://goldbook.iupac.org/terms/view/ I03253)

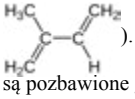


Irydodial w strukturze można wyróżnić skondensowany bicykliczny układ cyklopentanu i piranu

8 Takie tygle są używane w procesie Czochralskiego do hodowli monokryształów tlenkowych stosowanych w urządzeniach pamięci komputerowej i laserach półprzewodnikowych.

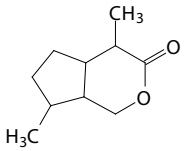
9 W porównaniu z innymi platynowcami jest mało aktywny katalitycznie.

10 Flawonoidy to związki będące polifenolami. Występują w roślinach i pełnią funkcję barwników, przeciwutleniaczy i naturalnych substancji - insektycydów (chroniących przed owadami) i fungicydów (preparatów przeciwgrzybiczych).

11 Idydoidy należą do monoterpenoidów, czyli związków zbudowanych z dwóch jednostek izoprenowych (izopren to nazwa zwyczajowa 2-metylobuta-1,3-dienu, ). Cząsteczki monoterpenoidów mają zwykle budowę pierścieniową (mono- lub bicykliczną), zawierają atom tlenu (w pierścieniu) lub są pozbawione grupy metylowej.

eprasa.pl 384657965a

Irydodial został po raz pierwszy wyizolowany w 1956 roku z wydzieliny obronnej gatunku mrówek *Iridomyrmex purpureus*. W wydzielinie obronnej znajduje się także irydomyrmecyna – substancja obronna. Nazwa całej grupy związków wywodzi się od nazwy rodzaju mrówek *Iridomyrmex*. Irydomyrmecyna jest także feromonem płciowym u rodzaju os *Leptopilina* i występuje w gatunku kiwi *Actinidia polygama*. Temperatura topnienia wynosi 61°C. Substancja słabo rozpuszcza się w wodzie, lepiej w etanolu.

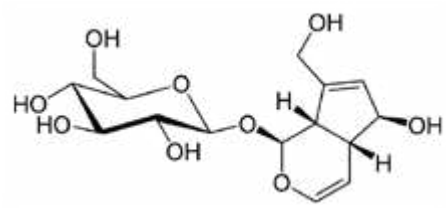


Irydomyrmecyna

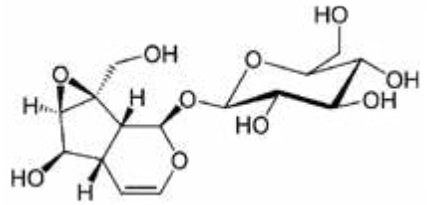
Irydoidy są cieczami lub ciałami stałymi o wysokich temperaturach topnienia. Glikozydy irydoidów są z reguły dobrze rozpuszczalne w wodzie i etanolu. Hydrolizują w środowisku kwasowym tworząc związki o niebieskiej barwie. Irydoidy pełnią rolę związków obronnych, ponieważ mają zazwyczaj gorzki smak i działają przeciwżernie na owady. Wykazują także działanie przeciwbakteryjne i grzybostatyczne. Są stosowane w maściach przeciwbólowych, przeciwzapalnych i przeciwreumatycznych.

Kilka przykładów (glikozydów) irydoidów

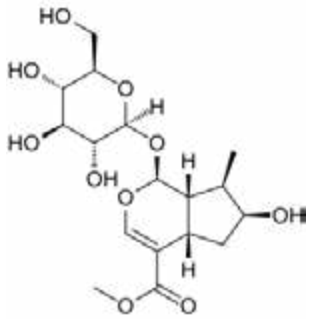
Aukubina po raz pierwszy została wyizolowana w 1905 roku przez Bourquelota i Hérisseya z liści aukuby japońskiej. Występuje także w babce lancetowatej, świetliku lekarskim, dziewannie wielokwiatowej i przetaczniku lekarskim. Aukubina ma działanie antybiotyczne, przeciwzapalne i łagodzące. Jest bezbarwnym ciałem stałym; topi się z rozkładem w temperaturze 180-184°C. Słabo rozpuszcza się w wodzie.



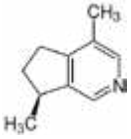
Katalpol po raz pierwszy wyizolowany w 1962 roku z kory drzewa trąbkowego (*Catalpa bignonioides*). Występuje w ziołach aromatycznych, kulinarnych i leczniczych, np. bazylia, mięta, rozmaryn, szałwia, majeranek, tymianek, kocimiętka, melisa, werbena oraz bzach, jaśminach. Żywiące się tymi roślinami motyle szachownice zawierają duże ilości katalpolu, przez co są niesmaczne dla drapieżników (funkcja obronna). Katalpol to jasnobrązowe ciało stałe o temperaturze topnienia 202-205°C. Rozpuszcza się w wodzie.



Loganina po raz pierwszy została wyizolowana z drzewa nux-vomica pospolita/drzewa strychninowego (*Strychnos nux-vomica*). Występuje także w dereniu lekarskim. Loganina to białe ciało stałe; temperatura topnienia wynosi 223-227°C. Bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, słabo w etanolu i praktycznie nie rozpuszcza się w acetonie, chloroformie, eterze dietylowym i octanie etylu.



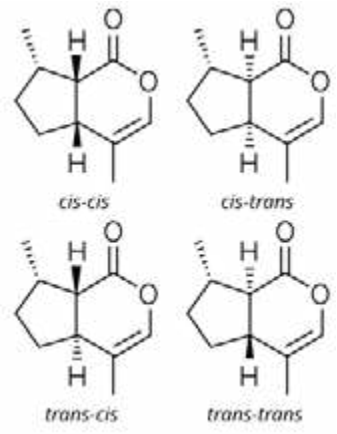
Nepetalaktony wydzielono podczas badań olejku eterycznego kocimiętki (*Nepeta cataria*) w latach 1941-42. Olejek eteryczny kocimiętki zawiera ok. 75% nepetalaktonu w postaci mieszaniny izomerów *cis-trans* i *trans-cis*, z czego 70–99% stanowi izomer *cis-trans*. Uważa się, że są one odpowiedzialne za działanie kocimiętki na koty[12]. Działają jako repelanty wobec owadów roślinożernych i komarów, a dla wielu mszyc są feromonami płciowymi.

12 Nepetalaktony działają na koty domowe tylko poprzez błonę śluzową nosa. Dwie trzecie dorosłych kotów domowych liże, wącha, tarza się w/po miejscu, w którym znajdują się nałożone nepetalaktony. Koty mogą również drapać łapami, potrząsać głowami, pocierać policzki, czyścić się lub wokalizować. Około jednej trzeciej dorosłych kotów reaguje na nepetalaktony bardziej biernie, przyjmując postawę sfinksa, ograniczając miauczenie lub zmniejszając swoją ruchliwość. Nepelaktony działają również wabiąco na koty domowe. Nepetalaktony nie wywierają zauważalnego wpływu na kocięta poniżej trzeciego miesiąca życia. Działanie nepetalaktonów u kotów domowych rozpoczyna się szybko i utrzymuje się przez 5-15 minut. Lwy, lamparty i jaguary są wrażliwe na nepetalaktony, a jego działanie może utrzymywać się nawet do 60 minut. Nepetalaktony nie wpływają na tygrysy, rysie i pumy. Podobnie działa aktynidyna, którą można uzyskać z korzenia kozłka lekarskiego (Valeriana officinalis) 

i krwawnika pospolitego (Achillea millefolium).

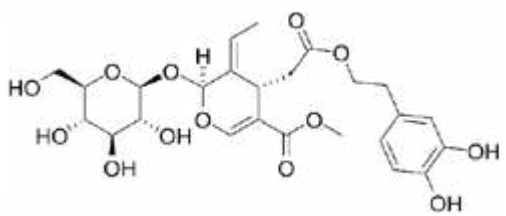
eprasa.pl 384657965a

(*cis-trans*)-Nepetalakton jest bezbarwnym olejem. Jego temperatura wrzenia wynosi 71°C pod ciśnieniem 0,05 mmHg; gęstość – 1,066 g/cm^3, a współczynnik załamania światła wynosi 1,4859.

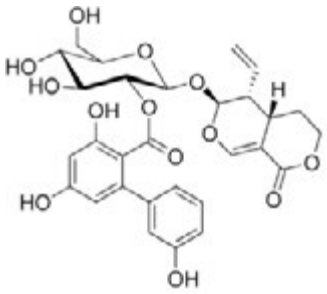


Oleuropeina to substancja o gorzkim smaku; występuje w skórce, miąższu, nasionach i liściach zielonych oliwek. Nazwa pochodzi od botanicznej nazwy drzewa oliwnego *Olea europaea*.

Ze względu na smak i cierpkość, oleuropeina musi zostać całkowicie usunięta/rozłożona, aby oliwki nadawały się do spożycia. Usuwa się ją m.in. przez zanurzanie w roztworze zasad.



Amarogentyna to związek chemiczny występujący w goryczce żółtej. Jest jednym z najbardziej gorzkich naturalnych związków.[13]



Autor proponuje Czytelnikowi dokonanie analizy przykładowych par pojęć:

- uran i uranina

oraz

- chrom, chromen, chromon i chromianka

Zadania typu maturalnego

(dane potrzebne do rozwiązania zadań znajdują się w treści artykułu)

1. Napisz równanie reakcji przemiany promieniotwórczej, jakiej ulega najtrwalszy radioizotop irydu.

$$^{192}_{77}Ir \rightarrow ^{192}_{78}Pt + ^{0}_{-1}e^{-} \quad \text{lub} \quad ^{192}_{77}Ir \rightarrow ^{192}_{78}Pt + ^{0}_{-1}\beta^{-}$$

2. Przygotowano próbkę o masie 0,1g zawierającą 15% masowych izotopu ^{192}Ir. Oblicz masę tego izotopu po upływie 369 dniach. Odpowiedź wyraź w miligramach z dokładnością do części setnych.

0,15 × 100 mg = 15 mg
369 dni / 73,8 dnia = 5 okresów połowicznego rozpadu
m = 0,47 mg

13 Denatonium (Bitrex), produkt zwykle dostępny jako benzoesan lub sacharynian denatonium, jest najbardziej gorzkim znanym związkiem chemicznym. Próg goryczy wynosi 0,05 ppm dla benzoesanu i 0,01 ppm dla sacharynianu. Został odkryty w 1958 roku. Rozcieńczenia nawet do 10 ppm są dla większości ludzi nieznośnie gorzkie

Foto – Dreamstime

eprasa.pl 384657965a

3. Oblicz masę molową irydu z dokładnością do części setnych.

$M = 191 \times 0{,}373 + 193 \times 0{,}627 = 71{,}243 + 121{,}011$
$= 192{,}254 \approx 192{,}25$ g/mol

4. W warunkach standardowych zbudowano ogniwo złożone z półogniwa irydowego i półogniwa platynowego. Napisz schemat opisanego ogniwa i określ jaką rolę (anody/katody) pełniła blaszka irydowa. Napisz równanie reakcji zachodzącej w półogniwie irydowym opisanego ogniwa. Oblicz SEM opisanego ogniwa, w opisanych warunkach.

$(-)\ A\ \ Ir\ \vert\ Ir^{3+}\ \Vert\ Pt^{2+}\ \vert\ Pt\ K\ (+)$

$Ir \rightarrow Ir^{3+} + 3\ e^-$

$SEM = E^\circ_K - E^\circ_A = 1{,}180\ V - 1{,}156\ V = 0{,}024\ V$

5. Oblicz potencjał półogniwa irydowego jeżeli blaszkę irydową zanurzono w roztworze soli irydu(III) o stężeniu molowym równym 10^{-3} mol/dm^3. Temperatura otoczenia wynosi 25°C.

Dla półogniw metalicznych wzór Nernsta przyjmuje postać:

$E = E^\circ + (0{,}059/n) \cdot \log(c_{M^{n+}})$
$= 1{,}156\ V + (0{,}059/3) \cdot \log(10^{-3})\ V$
$= 1{,}156\ V - 0{,}059\ V = 1{,}097\ V$

6. Chlorek irydu(III) jest rozpuszczalny w wodzie w przeciwieństwie do tlenku irydu(IV). Chlorek irydu(III) reaguje ze stężonym roztworem kwasem azotowym(V) dając tlenek irydu(IV) i kwas chlorowodorowy zgodnie ze schematem:

$H_2O + IrCl_3 + HNO_3 \rightarrow IrO_2 + NO_2 + HCl$

Dobierz współczynniki w równaniu reakcji stosując metodę bilansu jonowo-elektronowego.

$2\ H_2O + Ir^{3+} \rightarrow IrO_2 + e^- + 4\ H^+$

$2H^+ + NO_3^- + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$

$H_2O + IrCl_3 + HNO_3 \rightarrow IrO_2 + NO_2 + 3HCl$

7. pK_{so} to ujemny logarytm dziesiętny ze stałej równowagi K_{so} odwracalnej reakcji dysocjacji. Oblicz stężenie jonów Ir^{4+} w roztworze nasyconym nad osadem $Ir(OH)_4$.

$Ir(OH)_4 \rightleftarrows Ir^{4+} + 4\ OH^-$
$c \qquad c \qquad 4c$
$K_{so} = c \cdot (4c)^4 = 1024c^5$
$c = \sqrt[5]{(K_{so}/1024)} = \sqrt[5]{(0{,}16 \cdot 10^{-71}/1024)}$
$= \sqrt[5]{1{,}56 \cdot 10^{-75}} = 1{,}09 \cdot 10^{-15}$ mol/dm^3

8. Proces karbonylacji metanolu opisuje równanie:

$CO + CH_3OH \rightarrow CH_3COOH$

Podaj stany hybrydyzacji orbitali atomowych i stopnie utlenienia wszystkich atomów węgla w cząsteczkach wszystkich wymienionych substancji.

$CO + CH_3OH \rightarrow CH_3COOH$
sp $\quad sp^3 \quad sp^3\ sp^2$
II $\quad$ –II $\quad$ –III III

9. Napisz wzór sumaryczny irgeniny.

$C_{18}H_{16}O_8$

10. pK_a to ujemny logarytm dziesiętny ze stałej równowagi K_a odwracalnej reakcji dysocjacji kwasu. Rozstrzygnij, czy irydyna jest silniejszym kwasem od fenolu. Uzasadnij odpowiedź.

Tak, irydyna jest silniejszym kwasem niż fenol. Im słabszy kwas tym mniejsza wartość stałej dysocjacji kwasu i jednocześnie większa wartość pK_a. Wartość pK_a irydyny szacuje się na 5,96, zaś pK_a fenolu wynosi 9,99. Skoro pK_a fenolu jest większa, to jest on słabszym kwasem.

11. Oceń prawdziwość zdań.
a) Amarogentyna jest przykładem estru.
b) Irydyna tworzy barwne produkty reakcji z roztworem $FeCl_3$ i zawiesiną $Cu(OH)_2$.
Odp. a) P; b) P.

Dr Romuald Hassa
IV Liceum Ogólnokształcące z Oddziałami Dwujęzycznymi im. S. Staszica w Sosnowcu

Literatura

[1] Cotton F., Wilkinson G., Murillo C., Bochmann M.; Advanced inorganic chemistry. 6th edition; John Wiley & Sons; New York, 1999; s.1001-1010 oraz 1039-1063.
[2] Bielański A.; Podstawy chemii nieorganicznej; PWN; Warszawa, 2002; tom 2; rozdział 34 *Platynowce* s. 949-957.
[3] Ciba J., Trojanowska J., Zołotajkin M.; Mała encyklopedia pierwiastków; WNT, Warszawa, 1996; s. 154-155.
[4] Karłowicz-Bodalska K., Han S., Bodalska A., Freier J., Smoleński M.; *Przeciwzapalne właściwości wybranych roślin zawierających związki irydoidowe*, Postępy Fitoterapii 3/2017, s. 229-234; http://www.postepyfitoterapii.pl/wp-content/uploads/2017/12/pf_2017_229-234.pdf

Strony internetowe (dostęp 1.-10.07.2025)
https://www.webelements.com/iridium
https://www.britannica.com/science/iridium
https://periodic-table.rsc.org/element/77/iridium
https://periodic-table.rsc.org/element/76/osmium
https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB81246386.htm
https://www.medchemexpress.com/NaturalProducts/iridoids.html

Strony internetowe Wikipedii angielskojęzycznej i odpowiedniki w językach: polskim, niemieckim, francuskim i rosyjskim z literaturą tam cytowaną.
https://en.wikipedia.org/wiki/Iridium
https://en.wikipedia.org/wiki/Iridium_compounds
https://pl.wikipedia.org/wiki/Irydyna
https://pl.wikipedia.org/wiki/Irygenina
https://en.wikipedia.org/wiki/Iridoid
https://en.wikipedia.org/wiki/Iridomyrmecin
https://en.wikipedia.org/wiki/Actinidine
https://en.wikipedia.org/wiki/Nepetalactone
https://en.wikipedia.org/wiki/Aucubin
https://en.wikipedia.org/wiki/Catalpol
https://en.wikipedia.org/wiki/Oleuropein
https://en.wikipedia.org/wiki/Amarogentin
https://en.wikipedia.org/wiki/Denatonium
https://en.wikipedia.org/wiki/Isoprene

Wzory związków, o ile nie podano inaczej pochodzą ze stron Wikipedii (poświęconych opisywanym związkom chemicznym) lub zostały wykonane przez autora.

eprasa.pl 384657965a

Napoleon Cybulski (1854-1919)

– Lekarz, fizjolog, współodkrywca adrenaliny, pionier elektroencefalografii, profesor UJ w Krakowie.

Rafał Simon, Marta Wąsik

Napoleon Cybulski przyszedł na świat 13 września 1854 r w Krzywonosach, na Białorusi. Ojciec, Józef Cybulski, zarządzał skromnym majątkiem, natomiast matka, Marcjanna, zajmowała się domem, doglądając edukacji syna, jeszcze zanim poszedł do szkoły. Gimnazjum ukończył w 1875 r. w Mińsku Litewskim. Po zdaniu matury zdecydował się na studia lekarskie w Akademii Wojskowo-Medycznej w Petersburgu. W 1877 r., będąc na drugim roku studiów, został asystentem w Katedrze i Zakładzie Fizjologii, szybko zwracając na siebie uwagę środowiska naukowego. W Katedrze prowadzono wówczas badania nad zjawiskami elektrycznymi w mięśniach. W polskim studencie szybko dostrzeżono potencjał naukowy, sprzyjając rozwojowi jego zainteresowań i wspomagając jego prace doświadczalne. Młody Cybulski interesował się wtedy problemem zmiennych warunków prędkości przepływu i ciśnienia krwi. Na ten czas datuje się również jego znajomość ze studiującym na tym samym wydziale późniejszym słynnym fizjologiem Iwanem Pawłowem (1867-1938), badającym odruchy warunkowe i bezwarunkowe.

Dyplom lekarza otrzymał w 1880 r., a rok później złożył egzamin wstępny na doktora medycyny. Jednocześnie nadal pracował jako asystent w Katedrze i Zakładzie Fizjologii Akademii Wojskowo-Medycznej. Do historii światowej fizjologii przeszedł w 1895 r., gdy w pracy: *Die Funktion der Nebenniere* [O funkcji nadnercza] N. Cybulski i W. Szymonowicz dowiedli istotnej funkcji rdzenia nadnerczy w wydzielaniu wewnątrzustrojowym. Odkryli oni katecholaminy - dopaminę i noradrenalinę, które w cyklu przemian dają adrenalinę (epinefrynę). Cybulskiemu należy też przyznać pierwszeństwo w nowatorskich badaniach fizjologicznych podstaw czucia smaku. Opisał także mechanizm fali połykowej u pacjenta po całkowitej resekcji krtani. Cybulskiego należy także uznać za pioniera elektrokardiografii na ziemiach polskich.

Cybulski interesował się także kwestiami społecznymi, czego dowodem są liczne publikacje, a także udział w wielu przedsięwzięciach na rzecz środowiska akademickiego i młodzieży. Wraz ze znakomitym bakteriologiem O. Bujwidem (1857-1942) założył w 1891 r. pierwsze w Krakowie gimnazjum żeńskie.

Fot 1. Napoleon Cybulski (źródło: https://pl.wikipedia.org/wiki/Napoleon_Cybulski)

Społeczność uczonych w pełni doceniała jego talenty naukowe i cechy charakteru. W latach 1887/8 i 1895/6 pełnił funkcje dziekana Wydziału Lekarskiego, a w latach 1904-1905 rektora oraz w 1905-1909 prorektora Uniwersytetu Jagiellońskiego. Od roku 1887 był czynnym członkiem Akademii Umiejętności (AU) w Krakowie, a także członkiem honorowym licznych towarzystw lekarskich, m.in. w Wilnie, we Lwowie czy Petersburgu. W latach 1911, 1914 i 1918 znalazł się nawet w gronie kandydatów do Nagrody Nobla.

Był żonaty z Julią Rogozińską. W roku 1916 nabył dwór w Nawojowej Górze k/Krzeszowic pod Krakowem, gdzie osiedlił się wraz z rodziną. Zmarł nagle 26 kwietnia 1919 r. w swoim gabinecie w Zakładzie Fizjologii UJ w wyniku udaru mózgu. Pochowany został na cmentarzu Rakowickim w Krakowie.

Mgr Rafał Simon
nauczyciel biologii, chemii i przyrody
Zespół Szkół S.R. K.A. K Chorzów, SP 11 Gliwice, „Niebieski Zakątek" Chorzów

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

Literatura:

[1] https://pl.wikipedia.org/wiki/Napoleon_Cybulski, dostęp 31.07.2025
[2] Wykłady w programie studiów doktoranckich Uniwersytetu Jagiellońskiego.

eprasa.pl 384657965a

Foto – Adobe Stock

Anion wodorkowy – niedoceniony jon w dydaktyce chemii

Reakcje chemiczne, w których bierze udział anion wodorkowy, w szkolnym nauczaniu chemii pojawiają się rzadko, a przekazywana uczniom wiedza ma bardzo wybiórczy charakter. Warto zatem uzupełnić tę lukę i przedstawić nieco więcej przykładów ukazujących rolę anionu wodorkowego w przemianach chemicznych.

Mariusz Łukaszewski, Leonard Nowakowski

Chemia wodoru dotyczy bowiem nie tylko obojętnych elektrycznie atomów wodoru lub cząsteczek H_2, czy też samych rdzeni atomowych tego pierwiastka w postaci protonów o jednostkowym dodatnim ładunku elementarnym (H^+). Obejmuje ona także jednoujemne aniony wodorkowe H^- lub odpowiadające im ligandy anionowe H(-1), oznaczające wodór na stopniu utlenienia –I, uczestniczący w wiązaniu kowalencyjnym spolaryzowanym w kierunku jego rdzenia atomowego.

Opis anionu wodorkowego na gruncie chemii teoretycznej jest znany od 1929 r., przy czym interesujący jest również fakt, że ważnych informacji potwierdzających występowanie tej cząstki dostarczyły badania z dziedziny astrofizyki [1-3]. Na podstawie pomiarów spektroskopowych w świetle widzialnym i bliskiej podczerwieni wykazano, że w atmosferach gwiazd podobnych do Słońca lub od niego chłodniejszych istotną przyczyną pochłaniania tego zakresu promieniowania elektromagnetycznego (o energii od 0,75 eV do 0,4 eV) jest właśnie obecność anionu wodorkowego, emitującego w tych warunkach elektron. Anion H^- nie ulega natomiast samorzutnemu rozpadowi na atom wodoru i elektron [1-3].

Drobina H^- jest prostym anionem, w którym orbitalowi 1s przyporządkowane są 2 elektrony zamiast pojedynczego elektronu, tak jak w atomie wodoru. Oznacza to, że anion wodorkowy pod względem konfiguracji elektronowej jest izoelektronowy z atomem helu. Uwagę zwraca znaczny promień jonowy H^- w sieci krystalicznej wodorków jonowych, wynoszący od 137 pm (LiH) do 154 pm (CsH), który jest porównywalny z promieniami anionu tlenkowego i fluorkowego [4].

W drobinie H^- mamy oddziałujące ze sobą kulombowsko cząstki o wyłącznie jednostkowej wartości ładunku elektrycznego, tj. +1/-1: proton i 2 elektrony, co czyni ten anion unikalnym modelowym obiektem badań metodami chemii kwantowej. Stwierdzono, że stan związany tych 3 cząstek w postaci anionu wodorkowego nie posiada jednoelektronowych stanów wzbudzonych [1-3].

1. Przemiany anionu wodorkowego na tle reakcji chemicznych związków nieorganicznych

Anion wodorkowy słusznie kojarzy się uczniom przede wszystkim ze związkami metali aktywnych z wodorem, tj. wodorkami litowców oraz berylowców (z wyjątkiem wodorku berylu). Istotnie, mają one budowę jonową i są z tego powodu określane również jako wodorki typu soli, gdyż kationy metali oddziałują tu z anionami H^- zamiast z anionami reszt kwasowych [4]. Zwróćmy uwagę, iż wodorki jonowe są przedstawicielami całej grupy dwuskładnikowych związków między metalami i niemetalami, w których z uwagi na dużą różnicę w elektroujemności pierwiastków rdzenie atomowe niemetalu posiadają w swoim otoczeniu maksymalną dla nich liczbę elektronów walencyjnych.

Typowymi i najbardziej znanymi uczniom przykładami takich substancji są sole kwasów beztlenowych oraz tlenki jonowe. Jako swobodne jony, występujące w roztworach oraz w kryształach, najczęściej omawiane w szkole są oczywiście aniony fluorowców. W pewnych warunkach, tj. przede wszystkim jako elementy struktury sieci krystalicznej w stanie stałym, w postaci odrębnych indywiduów chemicznych mogą faktycznie istnieć także proste aniony: O^{2-}, S^{2-}, N^{3-}, P^{3-}. Wchodzą one w skład jonowych tlenków, siarczków, azotków, fosforków. Z kolei anion C^{4-} stanowi element budowy sieci krystalicznej węgliku glinu Al_4C_3.

Doświadczenie dowodzi, że o ile powyższe aniony są trwałe jedynie w kryształach niektórych związków che-

eprasa.pl 384657965a

micznych, to w tej formie nie istnieją w roztworach wodnych. Substancje stałe, mające w swojej budowie te aniony, w kontakcie z wodą ulegają reakcjom chemicznym:

$N^{3-} + 3\ H_2O \rightarrow NH_3 + 3\ OH^-$

$P^{3-} + 3\ H_2O \rightarrow PH_3 + 3\ OH^-$

$C^{4-} + 4\ H_2O \rightarrow CH_4 + 4\ OH^-$

Zgodnie z aktualnym stanem wiedzy [5] nietrwały w roztworze wodnym jest również anion siarczkowy S^{2-}, który analogicznie do anionu O^{2-} natychmiast przyłącza proton:

$O^{2-} + H_2O \rightarrow 2\ OH^-$

$S^{2-} + H_2O \rightarrow SH^- + OH^-$

Powyższe równania reakcji chemicznych opisują istotę procesów roztwarzania w wodzie jonowych tlenków (np. Na_2O, CaO), siarczków (np. Na_2S, CaS), azotków (np. Li_3N, Ca_3N_2), fosforków (np. Li_3P, Ca_3P_2) oraz węglika glinu (Al_4C_3). Wspólną cechą wymienionych wcześniej prostych anionów pierwiastków 2. i 3. okresu jest obecność kompletu 4 par elektronowych wokół rdzenia atomowego, czyli oktetu elektronowego. W roztworach wodnych drobiny te są mocnymi zasadami (w sensie teorii Brønsteda-Lowry'ego, jak też i Lewisa), a ich reakcje z wodą, w których powstają aniony OH^-, są praktycznie nieodwracalne.

Drugim produktem reakcji anionów N^{3-}, P^{3-} oraz C^{4-} z wodą jest wodorek niemetalu, który w warunkach przemiany wydziela się jako gaz. Jest to ten sam typ reakcji, wskutek której użyty jako środek przeciwko szkodnikom fosforek glinu (AlP) ulega rozkładowi w kontakcie z wodą lub śladami wilgoci i generuje toksyczny fosforowodór, stwarzając jednocześnie dla człowieka niebezpieczeństwo śmiertelnego zatrucia [6].

Anion wodorkowy także posiada maksymalną dla swojego rdzenia atomowego liczbę elektronów walencyjnych, co dla pierwiastka 1. okresu oznacza dublet elektronowy. W reakcji z wodą również zachowuje się on jak mocna zasada:

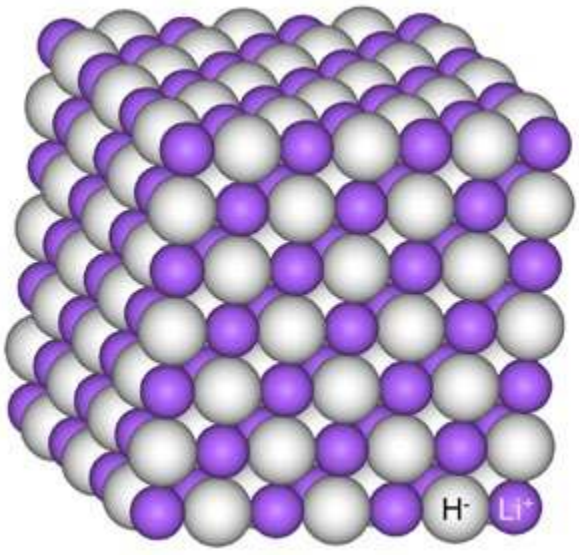
$H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_2$

Drugim z produktów, oprócz jonów OH^-, jest w tym przypadku gazowy wodór. Przemiana ta stanowi istotę reakcji wodorków jonowych z wodą, np.:

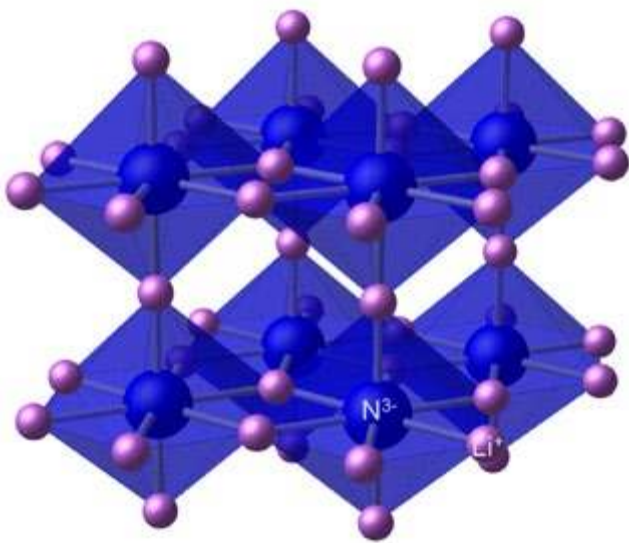
$LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2$

Zwróćmy w tym momencie uwagę na to, jakie są podobieństwa oraz różnice między reakcjami z wodą, którym ulegają azotki, fosforki lub węgliki oraz jonowe wodorki. Reakcje z utworzeniem jonów OH^- oraz cząsteczek NH_3, PH_3, CH_4 i H_2 obejmują przeniesienie protonów od cząsteczek H_2O, gdzie są one wiązane przez pary elektronów walencyjnych przy rdzeniu atomowym tlenu, do par elektronowych otaczających rdzenie atomowe azotu, fosforu, węgla i wodoru w układach reprezentowanych przez aniony N^{3-} P^{3-}, C^{4-} oraz H^-.

W przypadkach utworzenia się w ten sposób heteroatomowych wiązań kowalencyjnych N–H i C–H, połączenia niemetal-wodór są spolaryzowane w kierunku bardziej elektroujemnych rdzeni centralnych, toteż w otoczeniu elektronowym tych rdzeni wciąż pozostaje formalnie komplet 8 elektronów walencyjnych. Również dla fosforowodoru polaryzację wiązań P–H, przy zbliżonej elektroujemności fosforu i wodoru, opisuje się często analogicznie jak w drobinie amoniaku. Zatem w takim ujęciu powyższe reakcje, przebiegające z wydzieleniem NH_3, PH_3 i CH_4, są procesami kwasowo-zasadowymi, a nie reakcjami redoks. Gdybyśmy obliczyli stopnie utlenienia wszystkich atomów w reagujących drobinach, to dla każdego pierwiastka otrzymalibyśmy wartości stałe w trakcie przemiany: –IV dla węgla, –III dla azotu i fosforu, -II dla tlenu oraz I dla wodoru.



Model jonowej sieci krystalicznej wodorku litu. Źródło: https://pl.wikipedia.org/wiki/Wodorek_litu#/media/Plik:Lithium-hydride-3D-vdW.png, Autor: Benjah-bmm27 (Ben Mills), domena publiczna



Model struktury jonowego kryształu azotku litu. Źródło: https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_nitride#/media/File:Lithium-nitride-xtal-CM-3D-polyhedra.png, Autor: Benjah-bmm27 (Ben Mills), domena publiczna

eprasa.pl 384657965a

W cząsteczce H_2 natomiast, utworzone wiązanie kowalencyjne H–H jest homoatomowe, co oznacza że wolna para elektronowa anionu wodorkowego, po przyłączeniu do niej protonu, staje się parą wiążącą 2 identyczne rdzenie atomowe wodoru. Przy obliczaniu stopni utlenienia wodoru do każdego rdzenia wodoru zostaje formalnie przypisany 1 elektron z tej pary, co daje zgodny z konwencją zerowy stopień utlenienia wodoru w postaci elementarnej. Powstanie cząsteczki H_2 można więc potraktować jako reakcję kwas-zasada i jednocześnie jako proces redoks typu synproporcjonacji [7, 8]:

$$H^+ + H^- \rightarrow H_2$$

Informację tę można wyrazić w postaci następującego bilansu rdzeni i elektronów w zbiorach cząstek, składających się na poszczególne indywidua chemiczne wodoru:

2[H+1] + 2e- = [H+1] + {[H+1],(2e-)} = {2[H+1],(e-)} = 2 {[H+1],(e-)}

$2\,H^+ + 2\,e^- \quad = H^+ \quad + H^- \quad = H_2 \quad = 2\,H$

Jest to bilans materiałowo-ładunkowy ilustrujący potencjalne możliwości przeprowadzenia przemiany polegającej na otrzymaniu cząsteczki wodoru lub na efektywnym wprowadzeniu do drobiny reagenta zbioru rdzeni i elektronów, składającego się na tę cząsteczkę. Odpowiada to realizacji procesów odwodornienia lub uwodornienia. Tak więc pojawienie się 1 cząsteczki wodoru jest równoważne pojawieniu się 2 atomów wodoru lub 1 anionu wodorkowego i 1 protonu, które jednocześnie są równoważne 2 protonom i 2 elektronom.

Jak pokażemy w dalszej części artykułu, bilans rdzeni atomowych i elektronów oraz znajomość mechanizmów przemieszczeń cząstek między reagentami są też pomocne przy analizie wielu interesujących reakcji z udziałem związków organicznych. Powyższa równoważność ma szczególnie duże znaczenie w biochemii, gdzie w reakcjach redoks bezpośredniemu przenoszeniu nie ulegają wolne atomy wodoru, cząsteczki wodoru lub też swobodne aniony wodorkowe, lecz wypadkowy proces jest skutkiem przeniesienia odpowiedniej kombinacji protonów i elektronów, stanowiącej ekwiwalent atomu H, cząsteczki H_2 lub anionu H^- [9].

Anion wodorkowy, zachowujący się jak akceptor protonu – zasada wg teorii Brønsteda-Lowry'ego i jednocześnie donor pary elektronowej – zasada Lewisa, w wielu reakcjach pełni rolę reduktora, jeśli w efekcie przemiany chemicznej jeden elektron lub oba elektrony z otoczenia protonu zostają przekazane innemu rdzeniowi atomowemu. Na przykład, w procesie otrzymywania niektórych metali (V, Nb, Ta, Ti) z ich tlenków wykorzystano reakcję redoks z wodorkiem wapnia, w wyniku której anion H^- ulega utlenieniu do wodoru cząsteczkowego [4]:

$$TiO_2 + 2\,CaH_2 \rightarrow Ti + 2\,CaO + 2\,H_2$$

Rdzenie atomowe tytanu [Ti+4] są tu akceptorami elektronów pochodzących od anionów H^-, co ilustruje bilans:

[Ti+4] + 4 {[H+1],(2e-)} =
= {[Ti+4],(4e-)} + 2 {2[H+1],(2e-)}

Ze stechiometrii tej reakcji wynika, że z 8 elektronów, przypadających początkowo na 4 protony w anionach wodorkowych, 4 elektrony wpływają do otoczenia rdzenia tytanu, zaś pozostałe elektrony stają się parami wiążącymi protony w cząsteczkach wodoru.

Innym przykładem zachowania wodorku jonowego jako reduktora jest reakcja [10]:

$$PbSO_4 + 2\,CaH_2 \rightarrow PbS + 2\,Ca(OH)_2$$

której istotę jako procesu redoks stanowi dostarczenie rdzeniowi atomowemu siarki [S+6] aż 8 elektronów walencyjnych pochodzących od 4 anionów wodorkowych, których rdzenie atomowe, czyli protony, zostają następnie związane przez elektrony walencyjne w otoczeniu rdzeni tlenu:

{[S+6],4([O+6],(8e-))} + 4 {[H+1],(2e-)} = {[S+6],(8e-)} + 4 {[O+6],(8e-),[H+1]}

{[S+6],4 O(-2)} + 4 {[H+1],(2e-)} = {[S+6],(8e-)} + 4 {O(-2),[H+1]}

$SO_4^{2-} \quad + 4\,H^- \quad \rightarrow S^{2-} \quad + 4\,OH^-$

gdzie jako O(-2) oznaczone zostały anionowe ligandy tlenkowe (rdzeń atomowy tlenu [O+6] w otoczeniu 8 elektronów).

W obecności innych rdzeni atomowych o małej elektroujemności, proton w otoczeniu 2 elektronów walencyjnych może występować nie tylko jako odrębny anion wodorkowy, ale też stanowić anionowy ligand H(-1), połączony wiązaniem kowalencyjnie spolaryzowanym w kierunku rdzenia wodoru [4, 11]. Układy tego typu spotykamy np. w tetrahydroboranie (inaczej: borowodorku) sodu, $Na[BH_4]$ i tetrahydroglinianie (glinowodorku) litu, $Li[AlH_4]$. Substancje te mają budowę jonową, ale anionami obecnymi w ich sieci krystalicznej są tetraedryczne drobiny kompleksowe $[BH_4]^-$ i $[AlH_4]^-$, z którymi oddziałują elektrostatycznie kationy Na^+ oraz Li^+. Aniony $[BH_4]^-$ i $[AlH_4]^-$ można traktować jako układy trójdodatniego rdzenia centralnego [B+3] lub [Al+3] oraz skoordynowanych wokół nich ligandów H(-1), czyli rdzeni wodoru [H+1] z parami elektronów walencyjnych.

Związki tego typu pełnią rolę potencjalnych dostarczycieli anionów wodorkowych dla innych rdzeni atomowych [4], przy czym ich ewentualne efektywne zdolności redukcyjne wobec drugiego reagenta zależą też od dalszych chemicznych losów odłączonego protonu i 2 elektronów. Warto pamiętać, iż ogólnie reaktywność anionu $[BH_4]^-$ z mniej spolaryzowanym, silniejszym wiązaniem B–H, jest mniejsza od reaktywności anionu $[AlH_4]^-$ z bardziej spolaryzowanym, słabszym wiązaniem Al–H [12]. W szczególności, $Li[AlH_4]$ w kontakcie z wodą lub wilgotnym powietrzem ulega gwałtownej reakcji z wydzieleniem wodoru:

$$Li[AlH_4] + 4\,H_2O \rightarrow LiOH + Al(OH)_3 + 4\,H_2$$

Zauważmy podobieństwo tej przemiany do reakcji wodorku jonowego z wodą, w której również wydziela się wodór – z punktu widzenia rdzeni atomowych tego pierwiastka ponownie mamy tu do czynienia z synproporcjonacją.

Jedna z reakcji otrzymywania $Li[AlH_4]$ jest opisana równaniem:

$$4\,LiH + AlCl_3 \rightarrow Li[AlH_4] + 3\,LiCl$$

eprasa.pl 384657965a

Przykłady związków boru:

Tetraboran sodu w postaci minerałów:

Boraks rodzimy, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ – zdjęcie po lewej, domena publiczna, źródło: https://pl.wikipedia.org/wiki/Tetraboran_sodu#/media/Plik:Borax_crystals.jpg, Tinkalkonit, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ - pozostałe zdjęcia, domena publiczna, źródła: https://pl.wikipedia.org/wiki/Tetraboran_sodu#/media/Plik:TincalconiteUSGOV.jpg, https://en.wikipedia.org/wiki/Tincalconite#/media/File:Tincalconite-byu.jpg

Tetrahydroboran (borowodorek) litu, $Li[BH_4]$

Źródło: https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium_borohydride#/media/File:Tetrahydridoboritan_lithn%C3%BD.png. Autor: Ondřej Mangl, domena publiczna

gdzie z kolei dochodzi do wzajemnej wymiany ligandów Cl(-1) i H(-1) w otoczeniu rdzeni atomowych [Li+1] i [Al+3]. Brak zmian w otoczeniu elektronowym rdzeni wskazuje na stałość stopni utlenienia pierwiastków, toteż nie jest to proces redoks.

$Na[BH_4]$ powstaje np. w reakcji wodorku sodu i boranu trimetylu [4]:

$$4\ NaH + B(OCH_3)_3 \rightarrow Na[BH_4] + 3\ NaOCH_3$$

Możliwa jest także przemiana:

$$2\ MgH_2 + NaBO_2 \rightarrow Na[BH_4] + 2\ MgO$$

Ponownie widzimy, że w powyższych reakcjach dochodzi do zastępowania ligandów typu anionowego w otoczeniu chemicznym rdzenia boru [B+3] – ligandów tlenkowych przez wodorkowe. Nie dochodzi tu do formalnej redukcji, ani do utlenienia żadnego z pierwiastków. Wspominamy o tym, aby podkreślić fakt, że nawet jeśli dana drobina znana jest z roli reduktora w licznych procesach, to w konkretnej reakcji jej zachowanie zależy też od właściwości pozostałych reagentów i zdarza się, że wiele innych przemian z jej udziałem nie jest reakcjami redoks (dla porównania pomyślmy o anionie/ligandzie tlenkowym – zwykle charakteryzowanym jako zasada wg teorii Brønsteda-Lowry'ego lub Lewisa – i rozpatrzmy reakcję redoks wody z fluorem, w której wydziela się tlen).

Inne wodorki mogą zostać otrzymane w podobny sposób z tetrahydroglinianu litu oraz z substancji, w których występują odpowiednie ligandy anionowe, np. związków niektórych pierwiastków z chlorem [4, 13]:

$$SiCl_4 + Li[AlH_4] \rightarrow SiH_4 + LiCl + AlCl_3$$

$$GeCl_4 + Li[AlH_4] \rightarrow GeH_4 + LiCl + AlCl_3$$

Warto zwrócić uwagę, że w cząsteczkach krzemowodorów, do których należy najprostszy z nich – monosilan (SiH_4), również występują wiązania kowalencyjne Si–H spolaryzowane w kierunku rdzeni wodoru, a zatem przeciwnie niż wiązania C–H w węglowodorach. Wiązania Si–H są słabsze i jednocześnie bardziej reaktywne niż wiązania C–H. W odróżnieniu od metanu, monosilan ulega na przykład reakcji z chlorowodorem, w której ligand H(-1) zostaje podstawiony przez ligand Cl(-1) [4]:

$$SiH_4 + HCl \rightarrow SiH_3Cl + H_2$$

Fakt wydzielania cząsteczkowego wodoru można interpretować jako wynik synproporcjonacji tego pierwiastka [7, 8].

2. Międzycząsteczkowe przeniesienie anionu wodorkowego w reakcjach związków organicznych

Przyjrzymy się teraz wybranym procesom z dziedziny chemii organicznej w kontekście udziału w tych przemianach anionów/ligandów wodorkowych. Wygodnie jest rozróżniać 2 przypadki przemieszczenia anionu wodorkowego (jako ekwiwalentu protonu i 2 elektronów): międzycząsteczkowe oraz wewnątrzcząsteczkowe [14]. Omówimy najpierw przykłady przemian należących do pierwszej grupy.

A) Uwodornienie za pomocą $Na[BH_4]$ oraz $Li[AlH_4]$

Tetrahydroboran sodu i tetrahydroglinian litu są ważnymi odczynnikami redukującymi w reakcjach związków organicznych [12, 15]. $Na[BH_4]$ to reduktor słabszy i bardziej selektywny od $Li[AlH_4]$. Stosowany w roztworze wodnym lub alkoholowym (metanol, etanol), działa on na aldehydy i ketony, przekształcając je w alkohole, odpowiednio: I-rzędowe i II-rzędowe. W typowych sytuacjach nie redukuje z kolei kwasów karboksylowych, ich estrów i amidów, ani wiązań podwójnych C=C, czy też grupy nitrowej (dopiero kompleks BH_3 z tetrahydrofuranem pozwala na redukcję m.in. kwasów karboksylowych) [16-21].

Sumaryczny efekt reakcji związku karbonylowego o ogólnym wzorze RR'CO z tetrahydroboranem sodu przedstawia się następującym równaniem:

$$4\ RR'CO + Na[BH_4] + 4\ H_2O \rightarrow 4\ RR'CHOH + Na[B(OH)_4]$$

Działanie anionu $[BH_4]^-$ na grupę karbonylową obejmuje efektywnie addycję nukleofilową anionu wodorkowego do rdzenia atomowego węgla wiązania C=O [16-22].

eprasa.pl 384657965a

Rdzeń atomowy boru pozostałego fragmentu $[BH_3]$ tworzy natomiast wiązanie z tlenem:

$$>C{=}O + [BH_4]^- \rightarrow [>C(-H)-O-BH_3]^-$$

Na tym etapie ma już miejsce redukcja atomu węgla grupy karbonylowej, gdyż 2 elektrony walencyjne, które wpływają wraz z protonem do otoczenia rdzenia węgla i stają się parą wiążącą utworzonego połączenia C–H (zaznaczone kolorem czerwonym), przypisujemy odtąd do bardziej elektroujemnego rdzenia węgla. Przemieszczenie protonu wraz z parą elektronów jest równoważne przeniesieniu anionu wodorkowego, jakkolwiek swobodna drobina H^- nie mogłaby pozostać trwała w środowisku reakcji.

Formalny bilans liczby i ładunków rdzeni oraz elektronów walencyjnych zaangażowanych w ten etap prowadzi do schematycznego zapisu:

$$>C(+2)O(-2) + B(+3)(H(-1))_4 = >\mathbf{C(+2)H(-1)}O(-2)B(+3)(H(-1))_3 =$$
$$= >\mathbf{C(0)H(+1)}O(-2)B(+3)(H(-1))_3$$

gdzie liczby w nawiasach są wartościami wypadkowego ładunku układu danego rdzenia atomowego i jego elektronów walencyjnych, równymi stopniom utlenienia atomów. Pogrubioną czcionką zwrócono uwagę na przejście od zapisu w postaci **C(+2)H(-1)** do **C(0)H(+1)**, gdzie zmiana stopni utlenienia reprezentuje formalne przypisanie pary wiązania C–H do rdzenia atomu węgla.

Dalsza addycja drobiny $[>C(-H)-O-BH_3]^-$ do kolejnych cząsteczek aldehydu lub ketonu prowadzi analogicznymi etapami redoks do przeniesienia pozostałych anionów wodorkowych do rdzeni węgla grup C=O i powstania struktury alkoholanu $[>C(-H)-O-]_4B^-$, co sumarycznie wyraża zapis:

$$[>C(-H)-O-BH_3]^- + 3\ >C{=}O \rightarrow [>C(-H)-O-]_4B^-$$

Alkoholan ulega protonowaniu w wyniku następczej hydrolizy i powstają cząsteczki odpowiedniego alkoholu:

$$[>C(-H)-O-]_4B^- + 4\ H_2O \rightarrow 4\ >C(-H)-OH + [B(OH)_4]^-$$

Etap ten nie jest procesem redoks.

Tetrahydroglinian litu, $Li[AlH_4]$, jako reduktor silniejszy od $Na[BH_4]$ i mało selektywny, redukuje wiele grup funkcyjnych, w tym wiązanie C=O nie tylko w aldehydach i ketonach, ale także w kwasach karboksylowych, estrach i amidach [12, 15, 16-22]. Oddziaływanie chemiczne anionu $[AlH_4]^-$ na grupę karbonylową obejmuje zasadniczo podobne etapy, co reakcja z $[BH_4]^-$, przy czym powstaje analogiczna struktura alkoholanowa: $[>C(-H)-O-]_4Al^-$. Ze względu na swoją reaktywność wobec wody, $Li[AlH_4]$ musi być stosowany w bezwodnym roztworze tetrahydrofuranu lub eteu dietylowego. Dopiero w osobnym procesie hydrolizy powstaje alkohol, co wyrażają spotykane w literaturze równania reakcji [14, 20]:

$$[>C(-H)-O-]_4Al^- + 4\ H_2O \rightarrow 4\ >C(-H)-OH + [Al(OH)_4]^-$$

$$[>C(-H)-O-]_4Al^- + 2\ H_2O \rightarrow 4\ >C(-H)-OH + AlO_2^-$$

W przypadku użycia odczynnika deuterowanego, czyli $Na[BD_4]$ lub $Li[AlD_4]$, nowo utworzone wiązania przy rdzeniu węgla grupy karbonylowej są wiązaniami C–D, co potwierdza, że rdzenie atomowe deuteru w otrzymanym alkoholu rzeczywiście pochodzą z ligandów anionowych typu D(-1) w anionie kompleksowym [22]. Fakt ten jest więc zgodny z mechanizmem reakcji, polegającym na migracji rdzenia atomowego wodoru wraz 2 elektronami od nieorganicznej drobiny o charakterze wodorku kompleksowego do cząsteczki związku organicznego.

Przyjrzyjmy się teraz sekwencji przemian z użyciem $Li[AlH_4]$, prowadzących od kwasu karboksylowego do alkoholu I-rzędowego [16-23]. Aby powstał alkohol jako ostateczny produkt, kwas ten musi zostać przekształcony „po drodze" w aldehyd, od razu ulegający opisanej już przemianie do alkoholu I-rzędowego. Działanie anionu $[AlH_4]^-$ na grupę –COOH w cząsteczce kwasu karboksylowego w pierwszym etapie stanowi efektywną substytucję nukleofilową grupy –OH przez anion wodorkowy. Sumaryczną przemianę, prowadzącą od kwasu do alkoholanu i w końcu do alkoholu, opisują równania reakcji:

$$4\ R-C(=O)(-OH) + 3\ [AlH_4]^-$$
$$\rightarrow [R-C(-H)_2-O-]_4Al^- + 4\ H_2 + 2\ AlO_2^-$$

$$[R-C(-H)_2-O-]_4Al^- + 4\ H_2O$$
$$\rightarrow 4\ R-C(-H)_2-OH + [Al(OH)_4]^-$$

Zwróćmy uwagę na obecność wodoru cząsteczkowego wśród produktów reakcji anionu $[AlH_4]^-$ z kwasem. Grupa karboksylowa zawiera bowiem proton, który w pierwszej kolejności ulega działaniu wodorku kompleksowego [17, 20]. Mechanizm procesu obejmuje zatem początkowe przekształcenie cząsteczki kwasu przy udziale zasady, jaką są ligandy wodorkowe, w anion karboksylanowy:

$$R-C(=O)(-OH) + [H-AlH_3]^- \rightarrow [R-C(=O)(-O)]^- + H-H + AlH_3$$

będący de facto właściwym obiektem dalszego ataku z ich strony jako nukleofili:

$$[R-C(=O)(-O)]^- + AlH_3 \rightarrow [R-C(-H)(-O)(-O-AlH_2)]^- \rightarrow$$
$$\rightarrow R-C(-H)(=O) + [AlO(H)_2]^-$$

W literaturze [23, 24] opisywany jest także dodatkowy produkt pośredni – dianion, kompleksujący kwas Lewisa, którym jest rdzeń glinu w wodorku, po czym następuje przekształcenie do aldehydu:

$$[R-C(=O)(-O)]^- + AlH_3 \rightarrow \{[R-C(-H)(-O)(-O)]^{2-}\ [AlH_2]^+\}^- \rightarrow$$
$$\rightarrow [R-C(-H)(-O)(-O-AlH_2)]^- \rightarrow R-C(-H)(=O) + [AlO(H)_2]^-$$

Zatem droga od 1 cząsteczki kwasu do 1 cząsteczki aldehydu sumarycznie wygląda następująco:

$$R-C(=O)(-OH) + [AlH_4]^-$$
$$\rightarrow R-C(-H)(=O) + [AlO(H)_2]^- + H_2$$

Aldehyd nie daje się wyodrębnić [17], gdyż ulega praktycznie natychmiastowemu działaniu anionów $[AlH_4]^-$, któ-

eprasa.pl 384657965a

rych wszystkie 4 ligandy wodorkowe mogą zostać wykorzystane do łącznej reakcji z 4 cząsteczkami organicznymi:

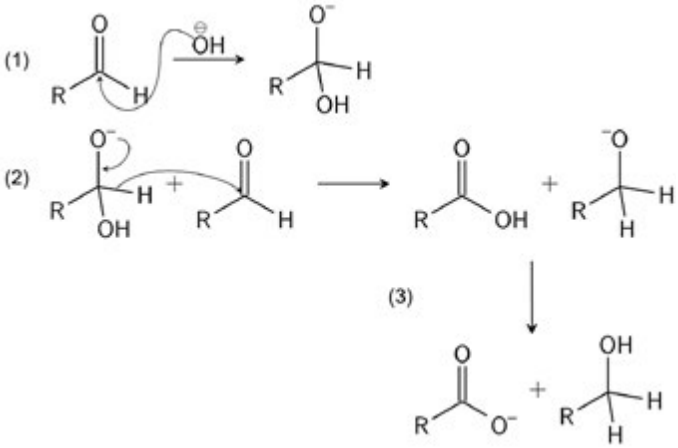
$$4\ R–C(–H)(=O) + [AlH_4]^- \rightarrow [R–C(–H)_2–O–]_4Al^-$$

Interesujące jest prześledzenie przemian chemicznych tych reagentów pod kątem procesów redoks. Przejście od kwasu do jego anionu pod wpływem $Li[AlH_4]$ z punktu widzenia związku organicznego jest reakcją kwas-zasada, ale równoczesne wydzielenie cząsteczki H_2 stanowi z perspektywy rdzeni atomowych wodoru reakcję synproporcjonowania – proces redoks pomiędzy protonem z cząsteczki kwasu i ligandem wodorkowym z anionu $[AlH_4]^-$. Drugą reakcją redoks jest następcze efektywne przyłączenie anionu wodorkowego do anionu kwasu, gdyż powstające heteroatomowe wiązanie C–H jest spolaryzowane w kierunku rdzenia węgla. Trzeci proces redoks obejmuje utworzenie drugiego wiązania C–H, kiedy aldehyd ulega dalszemu działaniu anionu $[AlH_4]^-$.

B) Reakcja Cannizzaro

Aldehydy niezawierające atomu wodoru przy atomie węgla sąsiednim względem grupy karbonylowej (tj. w pozycji α) ulegają w środowisku zasadowym (stężony roztwór, np. 50% KOH lub NaOH) reakcji dysproporcjonowania, nazwanej od nazwiska jej odkrywcy reakcją Cannizzaro [9, 14, 16, 17, 19, 21]. Pamiętajmy, że gdy aldehyd zawiera atom/atomy wodoru w pozycji α, to w tych samych warunkach szybciej zajdzie proces kondensacji aldolowej.

Portret Stanislao Cannizzaro - włoskiego chemika, żyjącego w latach 1826-1910. Źródło: https://pl.wikipedia.org/wiki/Stanislao_Cannizzaro#/media/Plik:Stanislao_Cannizzaro_01_(cropped).jpg, Zeitschrift für Physikalische Chemie, tom 56, 1906 r. – skan fotografii, wykonany przez Armina Kübelbecka, domena publiczna



Rys. 1. Mechanizm reakcji Cannizzaro. Wg: https://en.wikipedia.org/wiki/Cannizzaro_reaction#/media/File:Cannizzaro_reaction_mechanism.svg (autor: Krishnavedala, domena publiczna)

Mechanizm reakcji Cannizzaro [14, 16, 17, 19, 21, 24-27] pokazano na rys. 1. Obejmuje on następujące przekształcenia składu i struktury reagujących drobin (kolorami wyróżniono charakterystyczne elementy strukturalne):

(1) Przyłączenie się anionu OH^- do grupy karbonylowej C=O cząsteczki aldehydu (addycja nukleofilowa):

$$R–C(–H)(=O) + OH^- \rightarrow [R–C(–H)(–OH)(–O)]^-$$

(2a) Odłączenie się od utworzonego produktu pośredniego anionu wodorkowego:

$$[R–C(–H)(–OH)(–O)]^- \rightarrow R–C(–OH)(=O) + H^-$$

(2b) i przyłączenie się tego anionu do grupy karbonylowej C=O drugiej cząsteczki aldehydu (ponownie addycja nukleofilowa):

$$R–C(–H)(=O) + H^- \rightarrow [R–C(–H)(–H)(–O)]^-$$

Przemiany **(2a)** i **(2b)** zachodzą praktycznie w jednym etapie, zatem odłączenie się i przyłączenie jonu wodorkowego stanowi jego przeniesienie, jako elementu strukturalnego, między tetraedrycznym produktem przejściowym i drugą cząsteczką aldehydu:

(2)

$$[R–C(–H)(–OH)(–O)]^- + R–C(–H)(=O) \rightarrow$$
$$\rightarrow R–C(–OH)(=O) + [R–C(–H)(–H)(–O)]^-$$

Cząsteczka aldehydu, w której anion wodorkowy został zastąpiony grupą –OH, ulega utlenieniu – staje się cząsteczką kwasu karboksylowego, w środowisku zasadowym przechodzącą w anion karboksylanowy:

$$R–C(–OH)(=O) + OH^- \rightarrow [R–C(–O)(=O)]^- + H_2O$$

Z kolei cząsteczka aldehydu, która przyłączyła anion wodorkowy staje się anionem alkoholanowym (alkoksylowym) i jako mocna zasada szybko ulega w roztworze protonowaniu:

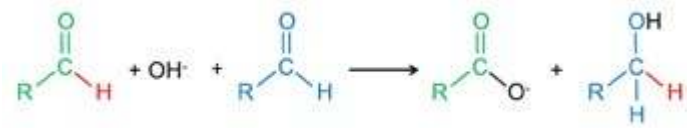
$$[R–C(–H)(–H)(–O)]^- + H_2O \rightarrow R–C(–H)(–H)(–OH) + OH^-$$

co bywa też zapisywane w sposób schematyczny jako wymiana protonu między utworzonymi cząsteczkami kwasu

eprasa.pl 384657965a

i alkoholanu (reakcja **(3)** na rys. 1). Zatem ostatecznie ta drobina aldehydu ulega redukcji do alkoholu. Z dwóch wyjściowych cząsteczek aldehydu jedna pełni rolę utleniacza, druga zaś reduktora, sumarycznie mamy więc do czynienia z procesem redoks – dysproporcjonowaniem.

$$\mathrm{R{-}C(-H)(=O)} + \mathrm{OH^-} + \mathrm{R{-}C(-H)(=O)} \rightarrow$$
$$\rightarrow [\mathrm{R{-}C(-O)(=O)}]^- + \mathrm{R{-}C(-H)(-H)(-OH)}$$



Rozważmy mechanizm reakcji Cannizzaro z punktu widzenia otoczenia chemicznego rdzeni atomowych w drobinach regentów. W cząsteczce aldehydu innego niż metanal, pozbawionej atomów wodoru w pozycji α, rdzeń atomowy węgla grupy formylowej ma 3 elektrony walencyjne. Również w tetraedrycznym produkcie przejściowym do tego samego rdzenia węgla przypisujemy 3 elektrony walencyjne. W tradycyjnym ujęciu odpowiada to wartości stopnia utlenienia tego atomu węgla równej I. Formalny bilans liczby i ładunków rdzeni atomowych oraz ich elektronów walencyjnych prowadzi do schematycznego zapisu etapu (1):

$$\mathrm{R{-}C(+1)H(+1)O(-2)} + \mathrm{O(-2)H(+1)} = \mathrm{R{-}C(+1)H(+1)O(-2)O(-2)H(+1)}$$

Etap ten, stanowiący addycję nukleofilową anionu OH^- do grupy karbonylowej cząsteczki aldehydu, nie jest procesem redoks (*vide* stałe wartości stopni utlenienia atomów, podane w nawiasach).

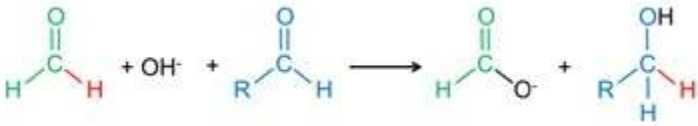
Bilans dla etapu (2) wygląda następująco:

$$\mathrm{R{-}\mathbf{C(+1)H(+1)}O(-2)O(-2)H(+1)} + \mathrm{R{-}C(+1)H(+1)O(-2)} =$$
$$= \mathrm{R{-}\mathbf{C(+3)H(-1)}O(-2)O(-2)H(+1)} + \mathrm{R{-}C(+1)H(+1)O(-2)} =$$
$$= \mathrm{R{-}\mathbf{C(+3)}O(-2)O(-2)H(+1)} + \mathrm{R{-}\mathbf{C(+1)}H(+1)\mathbf{H(-1)}O(-2)} =$$
$$= \mathrm{R{-}\mathbf{C(+3)}O(-2)O(-2)H(+1)} + \mathrm{R{-}\mathbf{C(-1)}H(+1)\mathbf{H(+1)}O(-2)}$$

Zmiana zapisu układu rdzeni od postaci **C(+1)H(+1)** do **C(+3)H(-1)** symbolizuje formalne wyodrębnienie w drobinie produktu przejściowego anionu wodorkowego jako elementu strukturalnego, który następnie zostaje przeniesiony do drugiej cząsteczki aldehydu. Zwróćmy uwagę, że ponieważ wiązanie C–H jest spolaryzowane w kierunku rdzenia atomowego węgla, to rozrywanie tego wiązania, poprzedzające odejście anionu H^-, jest równoważne sytuacji chwilowego odwrócenia polaryzacji wiązania między rdzeniem węgla i rdzeniem wodoru tuż przed zanikiem tego połączenia. Stąd wynika formalne utlenienie atomu węgla oraz redukcja atomu wodoru odchodzącego jako H^-. Odłączenie anionu wodorkowego stanowi więc proces redoks. Dla tetraedrycznego produktu przejściowego strukturalnym następstwem tego etapu przemiany jest wykształcenie się grupy karboksylowej i przybranie przez drobinę geometrii płaskiej.

Jako migrujący anion wodorkowy, proton zabiera parę elektronową od wyjściowej cząsteczki aldehydu i przenosi ją do otoczenia chemicznego rdzenia atomowego węgla w drugiej cząsteczce aldehydu. Zachodzi addycja nukleofilowa anionu H^- do grupy karbonylowej tej cząsteczki i powstaje w jej wyniku nowe wiązanie C–H w tworzącym się anionie alkoholanowym. Wiążąca para elektronowa pochodzi tu od anionu wodorkowego, co symbolizuje początkowy zapis: **C(+1)H(-1)**, jednak z uwagi na kierunek polaryzacji tego wiązania ku rdzeniowi węgla, konwencjonalnie przypisujemy ją do otoczenia elektronowego bardziej elektroujemnego rdzenia węgla i zmieniamy zapis do postaci: **C(-1)H(+1)**. Oznacza to redukcję tego atomu węgla. Wypadkowy efekt całej przemiany odpowiada procesowi dysproporcjonacji atomów węgla pierwotnych grup formylowych, gdyż w miejsce obecnego w każdej cząsteczce substratów układu rdzeni R–**C(+1)**, w połowie liczby drobin produktów pojawia się układ R–**C(+3)**, a w drugiej połowie układ R–**C(-1)**.

O ile reakcja Cannizzaro między dwoma różnymi aldehydami nieposiadającymi atomów wodoru α może dawać mieszaninę wszystkich 4 możliwych produktów, tj. 2 alkoholi oraz anionów 2 kwasów karboksylowych, to ciekawym i ważnym przypadkiem jest użycie metanalu (aldehydu mrówkowego) jako jednego z substratów. Wówczas ze względu na jego przeważającą podatność na utlenianie zachodzi krzyżowa reakcja Cannizzaro [9, 14, 17, 28], w której redukcji ulega drugi z aldehydów. Początkowa addycja nukleofilowa dużo szybciej zachodzi do cząsteczki metanalu, jakkolwiek mechanizm reakcji Cannizzaro jako takiej nie zmienia się i obejmuje przeniesienie anionu wodorkowego od cząsteczki metanalu do cząsteczki drugiego aldehydu. Produktami końcowymi tej przemiany są anion mrówczanowy i alkohol:



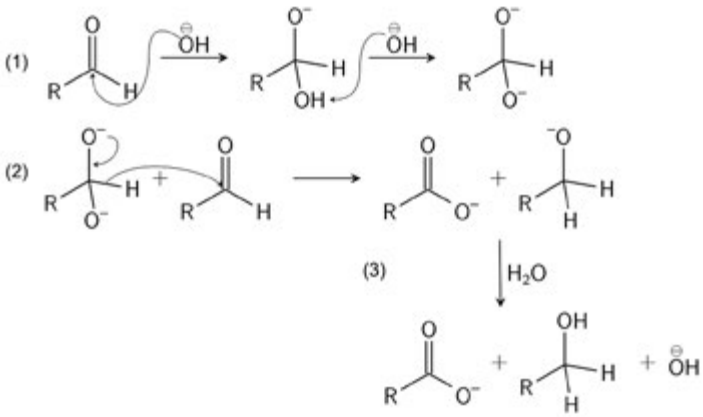
Należy dodać, że podczas reakcji Cannizzaro w silnie zasadowym środowisku, wskutek przyłączenia przez jon OH^- protonu z drobiny produktu pośredniego, może się również utworzyć dodatkowy produkt pośredni w postaci dianionu [14, 17, 29]:

$$[\mathrm{R{-}C(-H)(-OH)(-O)}]^- + \mathrm{OH^-} \rightarrow [\mathrm{R{-}C(-H)\,(-O)(-O)}]^{2-} + \mathrm{H_2O}$$

Oba rodzaje pośrednich produktów dostarczają anionu wodorkowego drugiej cząsteczce aldehydu (rys. 2):

Doświadczalnym dowodem na to, że rdzeń atomowy wodoru pochodzi od cząsteczki drugiego aldehydu, a nie rozpuszczalnika, jest fakt, iż wskutek Cannizzaro aldehydu z deuterowaną grupą formylową, czyli o strukturze R–C(–D)(=O), w cząsteczce utworzonego alkoholu znajduje się ugrupowanie $R{-}CD_2{-}OH$ [14, 29]. Jest to przekonujący argument za przyjęciem mechanizmu przeniesienia anionu wodorkowego między cząsteczkami aldehydu.

eprasa.pl 384657965a



Rys. 2. Mechanizm reakcji Cannizzaro w środowisku silnie zasadowym. Wg: https://en.wikipedia.org/wiki/Cannizzaro_reaction#/media/File:Cannizzaro_reaction_mechanism.svg (autor: Krishnavedala, domena publiczna)

C) Przemiany z udziałem karbokationów

Zjawisko migracji anionu wodorkowego odgrywa ważną rolę w chemii karbokationów. Zanim prześledzimy wybrane przykłady, przypomnijmy fakty istotne dla dalszych rozważań [14, 17, 24, 26, 30]. Wiadomo, że do wytworzenia karbokationu może doprowadzić m.in. przeniesienie protonu od kwasu do jednego z rdzeni węgla wiązania podwójnego C=C w alkenie, będące procesem addycji elektrofilowej. Ustalono, że karbokationy różnią się trwałością, przy czym trwalszy karbokation powstaje szybciej i jest nim karbokation o wyższej rzędowości [14]. Na przykład, w obecności kwasu, z 2-metylopropenu (zwyczajowo: „izobutenu") teoretycznie może utworzyć się zarówno karbokation I-rzędowy, jak i karbokation III-rzędowy, natomiast ostatecznie powstaje wyraźnie trwalszy III-rzędowy, którym jest karbokation 1,1-dimetyloetylowy (tert-butylowy):

$$(CH_3–)_2C=CH_2 + H^+ \rightarrow (CH_3–)_3C^+$$

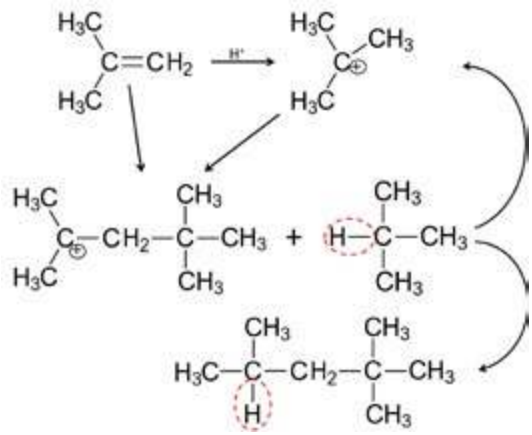
Dalsze losy takiego karbokationu mogą być różne. Ogólnie, karbokationy dążą do uzupełnienia zasobów elektronowych rdzeni węgla o brakującą parę elektronów [14, 31]. Zatem jako reagent elektrofilowy, karbokation może m.in. ulec addycji do bogatego w elektrony wiązania podwójnego w innej cząsteczce alkenu, z utworzeniem nowego karbokationu o dwa razy większej liczbie atomów węgla w szkielecie. Również i tym razem preferowane jest powstawanie karbokationu III-rzędowego:

$$(CH_3–)_2C=CH_2 + (CH_3–)_3C^+ \rightarrow (CH_3–)_2C^+–CH_2–C(–CH_3)_3$$

Doświadczenie pokazuje (rys. 3), że powyższy kation reaguje z alkanem – 2-metylopropanem („izobutanem"), a produktem tej reakcji jest 2,2,4-trimetylopentan (znany pod zwyczajową nazwą „izooktan", m.in. jako dodatek do benzyny, mający z definicji liczbę oktanową równą 100) [14]. Jak wyjaśnić ostateczne powstanie alkanu o tej samej liczbie atomów węgla w szkielecie w stosunku do tego karbokationu?

Okazuje się, że z cząsteczki 2-metylopropanu tworzy się tu nowy karbokation tert-butylowy w ten sposób, że 1 rdzeń wodoru i para elektronów, czyli anion wodorkowy, zostają oderwane i przeniesione do rdzenia węgla w już obecnym karbokationie [14, 26]:

$$(CH_3–)_2C^+–CH_2–C(–CH_3)_3 + \mathbf{H}–C(–CH_3)_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (CH_3–)_2C(–\mathbf{H})–CH_2–C(–CH_3)_3 + (CH_3–)_3C^+$$



Rys. 3. Schemat przemian cząsteczek 2-metylopropanu i 2-metylopropenu oraz utworzonych karbokationów w obecności kwasowego katalizatora, prowadzący do syntezy 2,2,4-trimetylopentanu (wg: [14, 26]).

Odtwarzanie się karbokationu tert-butylowego pozwala biec dalej reakcji łańcuchowej [14, 31]. Tak więc wychodząc z 2-metypropanu i 2-metylopropenu w środowisku kwasowym można doprowadzić do połączenia szkieletów węglowych tych reagentów i dzięki migracji anionu wodorkowego otrzymać związek równoważny produktowi addycji alkanu do alkenu (rys. 3).

Podkreślmy, że reakcje, w których karbokationy odrywają aniony wodorkowe od innych cząsteczek organicznych, są spotykane dość często i dotyczą nie tylko przemian węglowodorów, ale również alkoholi, eterów i innych rodzin związków [14, 31].

3. Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie anionu wodorkowego w reakcjach związków organicznych

A) Przegrupowania karbokationów

Co więcej, innym rodzajem przekształceń utworzonego karbokationu może być zmiana struktury spowodowana przegrupowaniem [14, 17, 26, 30]. Dowiedziono eksperymentalnie, że mniej trwałe karbokationy o niższej rzędowości, jeśli istnieje taka możliwość, przechodzą w trwalsze karbokationy o wyższej rzędowości. Takie przegrupowanie w kierunku trwalszego karbokationu zachodzi na drodze przemieszczenia się pomiędzy sąsiednimi rdzeniami węgla grupy alkilowej wraz z parą elektronową lub też rdzenia atomowego wodoru wraz z parą elektronową.

W drugim przypadku ponownie mamy do czynienia z przeniesieniem anionu wodorkowego, ale tym razem jest to przemieszczenie wewnątrzcząsteczkowe. Tak więc wodór w postaci anionu najłatwiej ulega oderwaniu od III-rzędowego atomu węgla, w następnej kolejności od II-rzędowego atomu węgla i w końcu od I-rzędowego atomu węgla [14, 31]. Na przykład, I-rzędowy karbokation 2-metylo-1-butylowy przekształca się w trwalszy od niego III-rzędowy karbokation 2-metylo-2-butylowy:

$$C_2H_5–C(–\mathbf{H})(–CH_3)–CH_2^+ \rightarrow C_2H_5–C^+(–CH_3)–CH_2(–\mathbf{H})$$

Taki mechanizm przegrupowania karbokationów wyjaśnia wiele pozornie zaskakujących faktów z chemii wę-

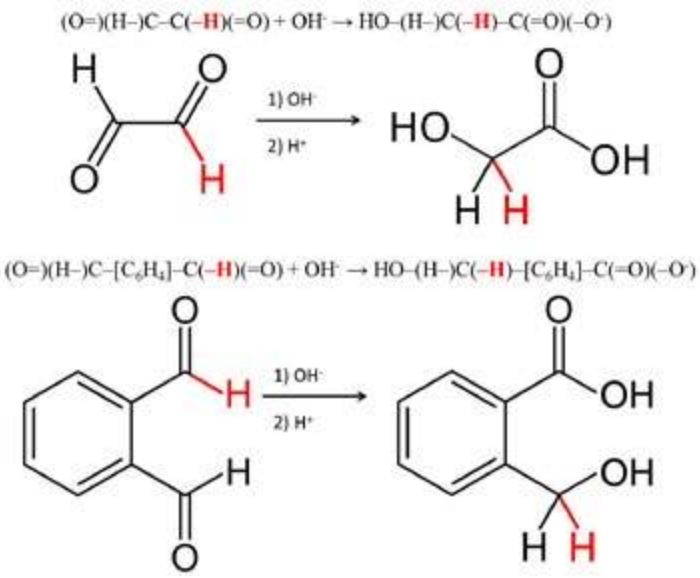
eprasa.pl 384657965a

glowodorów, związanych z ich przekształceniami w obecności mocnych kwasów oraz katalizatorów o charakterze elektrofilowym [14, 31]. Na przykład, wśród końcowych produktów addycji cząsteczek HCl, HBr, H_2O do wiązania podwójnego w alkanach lub eliminacji tych drobin (np. dehydratacja alkoholi) znajdują się inne izomery konstytucyjne niż spodziewane jedynie w oparciu o strukturę pierwotnego karbokationu, wytworzonego w początkowym stadium reakcji [14]. Również wiele procesów z udziałem substancji o znaczeniu biochemicznym zawiera, jako jeden z licznych etapów, przegrupowanie karbokationu, zachodzące dzięki migracji anionu wodorkowego.

B) Wewnątrzcząsteczkowa reakcja Cannizzaro

Istnieje również wariant reakcji Cannizzaro, w którym przekształcenie struktury pojedynczej cząsteczki odpowiada skutkom wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia anionu wodorkowego. Takiej wewnątrzcząsteczkowej reakcji Cannizzaro ulegają dialdehydy, które nie posiadają atomów wodoru w pozycjach α względem obu grup –CHO. Należą do nich glioksal oraz aldehyd ftalowy (rys. 4). W wyniku wewnątrzcząsteczkowej reakcji Cannizzaro powstają z nich hydroksykwasy [28, 29].

Z perspektywy zasobów elektronowych całego szkieletu węglowego pojedynczej drobiny, wewnątrzcząsteczkowa reakcja Cannizzaro nie jest procesem redoks (brak efektu netto, w którym elektrony wpływałyby/wypływałyby do/z układu rdzeni atomowych składających się na cząsteczkę dialdehydu). Z punktu widzenia pojedynczych rdzeni węgla, można ją natomiast traktować jako lokalną,



Rys. 4. Schemat wewnątrzcząsteczkowych reakcji Cannizzaro dla glioksalu oraz aldehydu ftalowego (Wg [28]). Struktury produktów końcowych odnoszą się do drobin po etapie protonowania (2) anionowych form, utworzonych w reakcji z OH^- (1).

wewnątrzcząsteczkową dysproporcjonację, obejmującą atomy węgla dwóch grup formylowych:

$$\mathrm{O(-2)H(+1)\mathbf{C(+1)}–\mathbf{C(+1)}H(+1)O(-2) + [O(-2)H(+1)]^- \rightarrow}$$
$$\mathrm{\rightarrow [H(+1)(O\text{-}2)(H+1)_2\mathbf{C(-1)}–\mathbf{C(+3)}O(-2)]^-}$$

4. Przeniesienie anionu wodorkowego jako etap o charakterze redoks w złożonych procesach biochemicznych

Jak już wspomniano, przekształcenie, którego istotą jest wymiana między drobinami protonu wraz z 2 elektronami, można odnaleźć w wielu reakcjach biochemicznych, zachodzących w organizmach [9, 24, 32, 33]. Zredukowany dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy[1], znany jako NADH, oraz fosforan formy zredukowanej (NADPH) to niezwykle ważne czynniki redukujące. Z kolei postać utleniona, NAD^+ oraz jej fosforan, $NADP^+$, to biochemiczne utleniacze. W zależności od formy, w reakcji chemicznej odgrywają one rolę donora lub akceptora protonu oraz 2 elektronów, czyli ekwiwalentu anionu wodorkowego H^-. Przekształcenia pary redoks typu $NADH/NAD^+$ są procesami odwracalnymi, tak więc NAD^+ odtwarza się w innej reakcji, w której NADH uczestniczy jako reduktor lub *vice versa*. W ten sposób wzajemne przejścia $NADH \leftrightarrow NAD^+$ zapewniają nieprzerwane działanie tego układu w organizmie.

Jako reduktor, NADH reaguje z substancją Y – utleniaczem wg schematu:

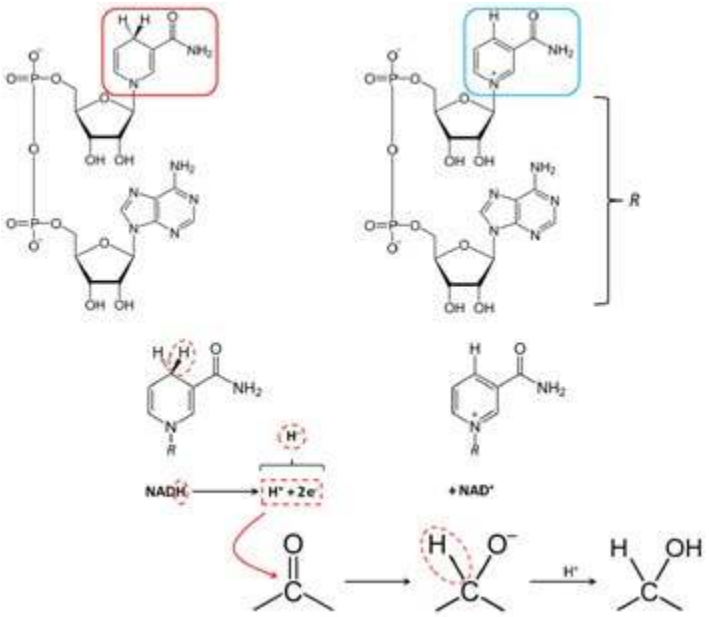
$$\begin{aligned} &NADH + H^+ + Y = \\ &\quad = \{NAD^+ + 2\,e^- + H^+\} + H^+ + Y \\ &\quad = \{NAD^+ + H^-\} + H^+ + Y = NAD^+ + 2\,[H] + Y \rightarrow \\ &\quad \rightarrow NAD^+ + YH_2 \end{aligned}$$

Wyróżniony formalnie w powyższym bilansie zbiór cząstek $\{NAD^+ + 2\,e^- + H^+\}$ opisuje właśnie odszczepienie ekwiwalentu anionu wodorkowego przez formę zredukowaną – NADH. Wraz z protonem pochodzącym od innego reagenta, para cząstek H^- i H^+ odpowiada 2 rdzeniom atomowym [H+1] oraz 2 elektronom, czyli 2 atomom wodoru. Reakcja sumaryczna z udziałem powyższych drobin wobec cząsteczki reagenta oznaczonego symbolem „Y" prowadzi więc ostatecznie do przyłączenia do niej 2 atomów wodoru, zatem daje efekt równoważny uwodornieniu za pomocą 1 cząsteczki H_2.

Na przykład, efekt działania NADH wobec reagenta zawierającego grupę karbonylową skutkuje utworzeniem nowego wiązania C–H i pojawieniem się pary elektronowej w otoczeniu rdzenia atomowego węgla (rys. 5). Oznacza to jego redukcję, co wraz z przyjęciem protonu przez rdzeń

1 Dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy, NAD^+, koenzym dehydrogenaz zależnych od NAD^+; zbudowany jest z kwasu adenozynomonofosforowego i mononukleotydu nikotynoamidowego (reaktywna część NAD^+). NAD^+ uczestniczy w wielu procesach oksydacyjno-redukcyjnych związanych z katabolizmem i uwalnianiem energii; jest głównym akceptorem elektronów w reakcjach utleniania substratów oddechowych. NADH jest związkiem pośredniczącym w przenoszeniu elektronów ze zredukowanych substratów do tlenu za pośrednictwem łańcucha oddechowego. Źródła: https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/dinukleotyd-nikotynoamidoadeninowy;3892823.html https://pl.wikipedia.org/wiki/Dinukleotyd_nikotynoamidoadeninowy.

eprasa.pl 384657965a

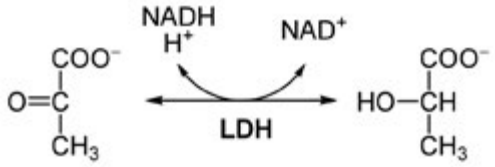


Rys. 5. Schemat działania NADH na grupę karbonylową. Wg: https://pl.wikipedia.org/wiki/Dinukleotyd_nikotynoamidoadeninowy#/media/Plik:NAD+_phys_alt.svg, https://pl.wikipedia.org/wiki/Dinukleotyd_nikotynoamidoadeninowy#/media/Plik:NADH_phys_alt.svg (autor: NEUROtiker, domena publiczna)

atomowy tlenu od innego reagenta prowadzi do końcowej struktury alkoholu.

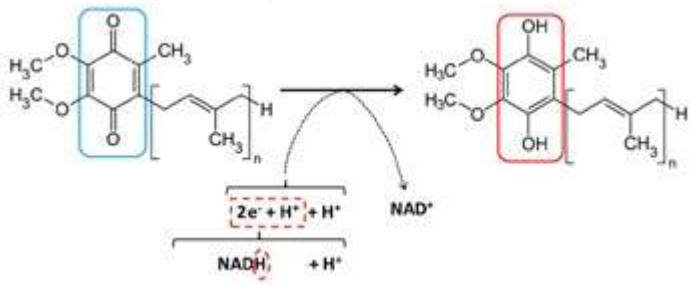
Ten rodzaj przemiany zachodzi np. w jednym z etapów biosyntezy tłuszczów. Ma miejsce również w przemianie anionów kwasu pirogronowego w aniony kwasu mlekowego podczas końcowego etapu glikolizy w warunkach intensywnego wysiłku fizycznego organizmu [24, 32, 33] (rys. 6):

$$CH_3–C(=O)–COO^- + \{H^- + H^+\} \rightarrow CH_3–C(–H)(–OH)–COO^-$$



Rys. 6. Schemat przemian pirogronian-mleczan przy udziale układu NADH/NAD⁺ (LDH oznacza enzym – dehydrogenazę mleczanową, ang. *lactate dehydrogenase*). Źródło: https://de.wikipedia.org/wiki/L-Lactatdehydrogenase#/media/Datei:LDH_reaction.svg (autor: Yikrazuul, domena publiczna)

Innym przykładem redukującego działania NADH jest efektywne przekazanie (poprzez układ Fe(III)/Fe(II) centrum żelazowo-siarkowego w strukturze enzymu dehydrogenazy NADH) 1 protonu i 2 elektronów do koenzymu Q (ubichinonu) w jednym ze stadiów oddychania komórkowego [9, 4, 32, 33]. Ubichinon (rys. 7) pośredniczy tu w przeniesieniu elektronów w ten sposób, że fragment jego struktury, obejmujący układ p-benzochinonowy (z 2 grupami C=O, czyli nienasycony, cykliczny diketon) zmienia się w układ hydrochinonowy (aromatyczny, z 2 grupami –OH, jak w benzeno-1,4-diolu), przy czym ostatecznie forma chinonowa ulega odtworzeniu, podczas gdy elektrony przekazywane w kolejnych etapach (poprzez układy cytochromowe) trafiają do cząsteczki O_2 i powstaje woda. Również elektrony dostarczone z utleniania bursztynianu (z cyklu kwasu cytrynowego) do fumaranu, zanim zredukują tlen do wody, są przekazywane m.in. poprzez koenzym Q (rys. 8).



Rys. 7. Schemat działania NADH na strukturę ubichinonu (dla ubichinonu najczęściej występującego w mitochondriach człowieka n = 10, stąd nazwa: koenzym Q10). Wg źródeł: https://de.wikipedia.org/wiki/Ubichinol#/media/Datei:Ubihydrochinon.svg (autor: NEUROtiker, domena publiczna), https://de.wikipedia.org/wiki/Ubichinol#/media/Datei:CoenzymeQ10.svg (autor: Sponk, domena publiczna)

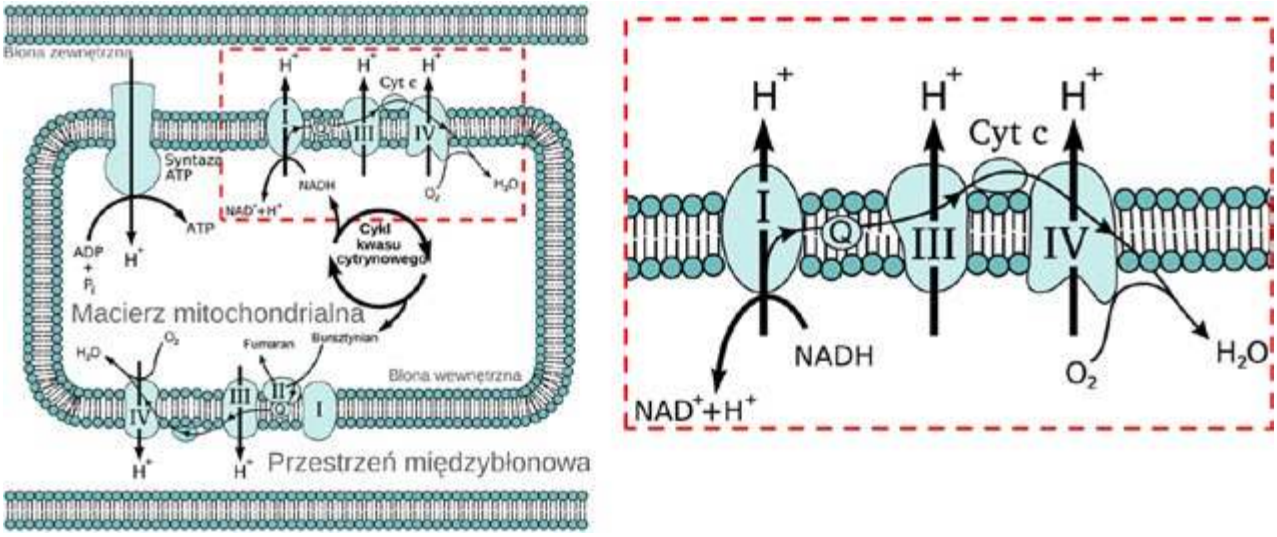
Mimo bardzo dużego stopnia komplikacji układów biochemicznych, biorących udział w powyższych procesach, których szczegółowa analiza wykracza oczywiście poza poziom edukacji szkolnej, jednym z aspektów godnych podkreślenia już na tym etapie przekazywania wiedzy chemicznej jest obecność przemian mających swoje odpowiedniki właśnie w typowo „szkolnych" reakcjach laboratoryjnych [33]. Przykłady tego typu ukazują to, jak molekularny opis procesów biologicznych i reakcje biochemiczne są zakorzenione w chemii organicznej [14, 33]. Mogą też posłużyć nabywaniu cennej umiejętności, aby wśród trudniejszych i złożonych procesów chemicznych uczeń był w stanie odnaleźć jakiś konkretny, poznany wcześniej typ reakcji, powodujący określone zmiany strukturalne w cząsteczkach regentów.

Zauważmy przy tym, że np. interpretacja przekształcenia 2 grup karbonylowych nienasyconego diketonu w 2 grupy hydroksylowe benzenodiolu wskutek wpłynięcia do drobiny 2 protonów i 2 elektronów wymaga nie tylko wskazania przemiany redoks jako takiej, ale w tym przypadku również uświadomienia sobie faktu skompletowania sekstetu zdelokalizowanych elektronów π (w miejsce 4 elektronów 2 par wiązań typu π), nadających pierścieniowi hydrochinonowemu cechy układu aromatycznego. Podobnie przejście między strukturami NADH i NAD^+ charakteryzuje aromatyzacja pierścienia zawierającego rdzeń atomowy azotu fragmentu nikotynoamidowego (efekty tego typu zaznaczono niebieską ramką na rys. 5 i 7).

Dzięki wcześniejszym lekcjom chemii organicznej uczniowie zdają sobie sprawę, że utlenienie cząsteczki związku organicznego może polegać na jej odwodornieniu. Warto pokazać, że jedna z możliwości realizacji takiej przemiany w organizmie odbywa się przy udziale formy utlenionej koenzymu NAD^+ w ten sposób, że 2 rdzenie wodoru i 2 elektrony opuszczają cząsteczkę reagenta pełniącego rolę reduktora („YH_2"). Jeden z uwolnionych protonów trafia do reagenta o charakterze zasadowym („Z^-"), drugi proton z parą elektronów, jako ekwiwalent anionu wodorkowego, redukuje formę NAD^+ do formy NADH, a zarazem reagent „YH_2" zostaje utleniony, co wyraża schematyczny zapis:

$$\begin{aligned} NAD^+ + YH_2 + Z^- &= NAD^+ + 2\,[H] + Y + Z^- \\ &= NAD^+ + \{H^- + H^+\} + Y + Z^- = \\ &= \{NAD^+ + 2\,e^- + H^+\} + H^+ + Z^- + Y \\ &\rightarrow NADH + HZ + Y \end{aligned}$$

eprasa.pl 384657965a



Rys. 8. Schematyczne przedstawienie mitochondrialnego łańcucha oddechowego. Znaczenie symboli: Cyt c – cytochrom c; Q – koenzym Q (ubichinon); I – kompleks I, dehydrogenaza NADH, oksydoreduktaza NADH-ubichinon; II – kompleks II, oksydoreduktaza bursztynian-ubichinon; III – kompleks III, oksydoreduktaza koenzym Q-cytochrom c, IV – kompleks IV, oksydaza cytochromu c (oksydaza cytochromowa). Źródła: https://pl.wikipedia.org/wiki/Fosforylacja_oksydacyjna#/media/Plik:Mitochondrial_electron_transport_chain_pl.svg (autor: Pisum, domena publiczna), https://pl.wikipedia.org/wiki/%C5%81a%C5%84cuch_oddechowy#/media/Plik:Mitochondrial_electron_transport_chain_short_PL.svg (autor: Masur, domena publiczna), https://pl.wikipedia.org/wiki/Fosforylacja_oksydacyjna#Oksydoreduktaza_koenzym_Q-cytochrom_c_(kompleks_III)

Wiadomo, że istotą jednego z etapów szlaku β-utleniania kwasów tłuszczowych jest przemiana β-**hydroksy**tioestru do β-**okso**tioestru, zaś przemiany węglowodanów obejmują etap utlenienia 1-fosforanu glicer**olu** do 3-fosforanu **aldehydu** glicerynowego [32, 33]. Z kolei enzym wątrobowy dehydrogenaza alkoholowa przy współdziałaniu z układem NAD^+/NADH uczestniczy w utlenieniu etan**olu** do etan**alu**. W wymienionych przypadkach przekształcanym fragmentem cząsteczki reagenta jest atom węgla z grupą –OH (co odzwierciedla także porównanie nazw substratów i produktów: fragment struktury typu alkoholu I-rzędowego przechodzi w strukturę aldehydu, typu ketonu – alkoholu II-rzędowego). Ogólny schemat tych reakcji przedstawia się następująco:

$$NAD^+ + [>CH–OH] \rightarrow NADH + H^+ + [>C(=O)]$$

Akt przeniesienia protonu wraz z 2 elektronami, czyli odpowiednika anionu wodorkowego, przypomina jeden z etapów reakcji Cannizzaro [19]. Jednocześnie, co do istoty zmiany strukturalnej w cząsteczce organicznej, mamy tu typ reakcji zachodzącej w znanym uczniom laboratoryjnym doświadczeniu, w którym działając po ogrzaniu tlenkiem miedzi(II) na alkohol I-rzędowy, np. etanol, otrzymuje się odpowiedni aldehyd [34]:

$$CH_3–CH_2–OH + CuO \rightarrow CH_3–C(–H)(=O) + H_2O + Cu$$

Jest to proces redoks, w wyniku którego rdzeń atomowy tlenu, otoczony 8 elektronami walencyjnymi, przyjmuje 2 protony, zaś 2 elektrony od szkieletu węglowego alkoholu zostają przekazane rdzeniowi miedzi. Następuje efektywne usunięcie 2 atomów wodoru z pierwotnej cząsteczki, co jest zgodne z istotą przemiany ogólnego typu alkohol → aldehyd/keton (nazwa „aldehyd" pochodzi przecież od wyrażenia *alcohol dehydrogenatus*, czyli „alkohol odwodorniony").

Wspomnijmy na koniec, że w sposób podobny jak para NADH/NAD^+, funkcjonuje też odwracalny układ redoks w postaci zredukowanej i utlenionej formy dinukleotydu flawinoadeninowego[2], tj. $FADH_2$/FAD [9, 19, 24, 32], wymieniający 2 protony i 2 elektrony, czyli ekwiwalent cząsteczki H_2 (rys. 9). Istnieje też forma pośrednia, FADH, różniąca się od każdej z powyższych o 1 proton i 1 elektron [9].

Przykładowo, przy udziale formy utlenionej – FAD, w reakcji należącej do szlaku β-utleniania kwasów tłuszczowych pojawia się w cząsteczce związku organicznego wiązanie podwójne C=C [24, 32]. Jest to również przemiana typu odwodornienia, z tym że nie następuje tu wymiana ekwiwalentu anionu H^-, ale 2 atomów wodoru. Zostają one wprowadzone do struktury FAD z wytworzeniem formy zredukowanej, czyli $FADH_2$:

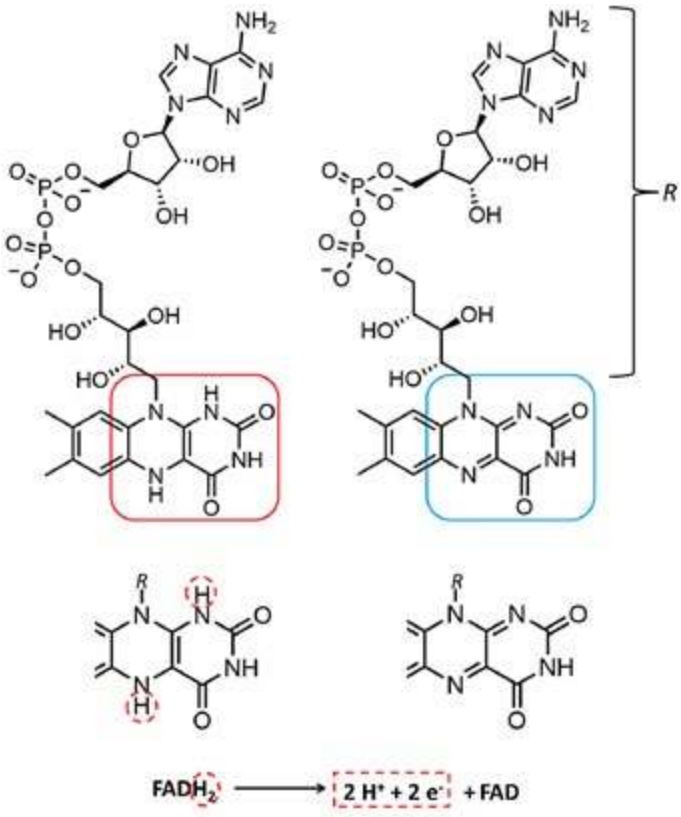
$$FAD + [–CH_2–CH_2–] \rightarrow FADH_2 + [–CH=CH–]$$

Podsumowanie

Układ protonu i 2 elektronów o wypadkowym ładunku -1 może występować w związkach chemicznych oraz uczestniczyć w ich reakcjach jako rzeczywisty anion wodorkowy H^- (wodorki jonowe typu soli) lub anionowy ligand H(-1), połączony z innym rdzeniem atomowym wiązaniem kowalencyjnym spolaryzowanym ku rdzeniowi wodoru (np. krzemowodory, wodorki kompleksowe w rodzaju $Na[BH_4]$ i $Li[AlH_4]$), jak i element struktury równoważny anionowi H^-, przenoszony między drobinami reagentów i odpowiedzialny za obserwowaną zmianę ich właściwości chemicznych (np. w reakcji Cannizzaro).

Dinukleotyd flawinoadeninowy, FAD, grupa prostetyczna flawoprotein; złożona z kwasu adenozynomonofosforowego i nukleotydu flawinowego (pochodna witaminy B2 ryboflawiny). FAD bierze udział w reakcjach oksydacyjno-redukcyjnych, pełni funkcję przenośnika elektronów i protonów (kationów wodorowych), m.in. w cyklu Krebsa oraz β-oksydacji. Utleniona forma FAD przechodzi odwracalnie w formę zredukowaną $FADH_2$. Źródła: https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/dinukleotyd-flawinoadeninowy;3892822.html, https://pl.wikipedia.org/wiki/Dinukleotyd_flawinoadeninowy.

eprasa.pl 384657965a



Rys. 9. Schemat działania pary redoks $FADH_2$/FAD. Wg: https://en.wikipedia.org/wiki/Flavin_adenine_dinucleotide#/media/File:FAD.png (autor: UMcrc14, domena publiczna), https://de.wikipedia.org/wiki/Flavin-Adenin-Dinukleotid#/media/Datei:FAD_equlibrium.svg (autor: Yikrazuul, domena publiczna)

Widzimy, iż stosunkowo proste laboratoryjne reakcje chemiczne o poznanym mechanizmie, w których udział biorą rdzenie wodoru w różnym otoczeniu elektronowym, okazują się bardzo przydatne w zrozumieniu znacznie bardziej skomplikowanych procesów biochemicznych. Podobne przekształcenia cząsteczek reagentów możemy bowiem odnaleźć wśród poszczególnych etapów przemian związków o znaczeniu biologicznym. Spostrzegamy wówczas, że istota reakcji danego typu sprowadza się do działania na określony element strukturalny drobiny wg znajomego już mechanizmu.

Do takich przypadków należą omówione w niniejszym artykule procesy z udziałem zbiorów protonów i elektronów, które w zależności od kontekstu chemicznego mogą stanowić ekwiwalenty takich drobin jak anion wodorkowy H^- (na który składa się 1 proton i 2 elektrony) lub cząsteczka wodoru (rozumiana też jako 2 atomy wodoru, czyli 2 protony i 2 elektrony). Kombinacje tych cząstek uczestniczą zarówno w reakcjach kwas-zasada oraz redoks, w szczególności w procesach odwodornienia i uwodornienia związków węgla, a także synproporcjonancji i dysproporcjonacji wodoru.

Reakcje te stanowią wspólny mianownik tak różnorodnych przemian, jak wydzielanie gazowego wodoru w kontakcie wodorku jonowego z wodą, syntezy organiczne z wykorzystaniem wodorków kompleksowych (np. $Na[BH_4]$ i $Li[AlH_4]$ do redukcji wiązania C=O) oraz niektóre etapy składające się na niezbędne dla życia szlaki metaboliczne, odbywające się przy udziale biologicznych układów redoks, np. $NADH/NAD^+$ lub $NADPH/NADP^+$. Również w bardzo ważnych w całej chemii organicznej przemianach karbokationów może występować etap polegający na międzycząsteczkowej lub wewnątrzcząsteczkowej migracji anionu wodorkowego. Warto zatem pozornie skromnej, lecz fascynującej i „pracowitej" drobinie H^- poświęcić nieco więcej czasu i miejsca w szkolnej edukacji chemicznej.

dr Mariusz Łukaszewski
mgr Leonard Nowakowski

Literatura

[1] A. R. P. Rau, *The negative ion of hydrogen*, J. Astrophys. Astr., 1996, 17, 113–145.
[2] Jeremy Tatum, *Stellar atmospheres*, University of Victoria, LibreTexts, 2024, dostępne online: https://phys.libretexts.org/Bookshelves/Astronomy__Cosmology/Stellar_Atmospheres_(Tatum)/08%3A_Boltzmann's_and_Saha's_Equations/8.07%3A_The_Negative_Hydrogen_Ion
[3] https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_anion
[4] Bohdan Staliński, Janusz Terpiłowski, *Wodór i wodorki*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1987.
[5] Damian Mickiewicz, *Anion siarczkowy (S^{2-}) – istnieje czy nie?*, Chemia w Szkole, 2024, nr 2, 36-39.
[6] Tomasz Węsierski, *X423. To oznacza problemy*, Przegląd Pożarniczy, dostępne online: https://www.ppoz.pl/czytelnia/ratownictwo-i-ochrona-ludnosci/X423.-To-oznacza-problemy/idn:2510
[7] Andrzej Górski, *Chemia/tom I. Budowa i przemiany materii*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1974, dostępne online: https://bcpw.bg.pw.edu.pl/dlibra/publication/4512/edition/4411
[8] Andrzej Górski, *Chemia/tom II. Systematyka związków chemicznych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1977, dostępne online: https://bcpw.bg.pw.edu.pl/dlibra/publication/4513/edition/4412
[9] Kamil Jurowski, Anna Jurowska, Małgorzata Krzeczkowska, *Stopień utlenienia atomów (C, N, O, S i P) w związkach organicznych oraz reakcje utlenienia-redukcji w chemii organicznej i biochemii*, Wydawnictwo Scientiee t Didactics, Kraków, 2015, dostępne online: https://scientiaeetdidactics.wordpress.com/wp-content/uploads/2015/03/surrwcob_setd_2015_ii.pdf
[10] *Jakie zastosowania mogą mieć wodorki typu soli?*, Zintegrowana Platforma Edukacyjna Ministerstwa Edukacji Narodowej, dostępne online: https://zpe.gov.pl/a/przeczytaj/D1C6r4DL4
[11] Wojciech Grochala, Peter P. Edwards, *Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen*, Chem. Rev. 2004, 104, 1283−1315.
[12] Patryk Wiśniewski, *Dwa najważniejsze reduktory: $LiAlH_4$ oraz $NaBH_4$*, Dostępne online: https://olimpiadachemiczna.com/dwa-najwazniejsze-reduktory-lialh4-oraz-nabh4/
[13] Pradyot Patnaik, *Handbook of inorganic chemicals*, McGraw-Hill, 2023.
[14] Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd, *Chemia organiczna. Tom 1*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997.
[15] *Glinowodorek litu, $LiAlH_4$*, Biomist.pl, dostępne online: https://biomist.pl/amp/chemia/artykuly/glinowodorek-litu-lialh4/3792
[16] *Preparatyka organiczna*, tłum. zbiorowe z jęz. niem. pod red. Bolesława Bochwica, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1971.
[17] Daniela Buza, Wojciech Sas, Przemysław Szczeciński, *Chemia organiczna. Kurs podstawowy*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2006.
[18] John McMurry, *Chemia organiczna, część 3*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003.
[19] John McMurry, *Chemia organiczna, część 4*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003.
[20] *Kwasy karboksylowe i ich pochodne. Chemia organiczna – wykłady + ćwiczenia dla studentów kierunku Biotechnologia 2021/2022*, Katedra Chemii Organicznej, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, dostępne online: https://zcho.ch.pw.edu.pl/dyd_bio1b24.pdf
[21] Ewa Drozd-Szczygieł, Henryk Mastalarz, Marcin Mączyński, Beata Tylińska, Aleksandra Sochacka-Ćwikła, *Preparatyka organiczna. Skrypt dla studentów Farmacji Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu v.4.0*, Wrocław, 2019, dostępne online: https://www.umed.wroc.pl/sites/default/files/tomasz.machynia/files/PREPARATYKA%20ORGANICZNA%20SKRYPT%20DLA%20STUDENT%C3%93W.pdf
[22] Francis A. Carey, *Organic chemistry, fourth edition*, McGraw-Hill Higher Education, 2000.
[23] James Ashenhurst, *Lithium aluminum hydride ($LiAlH_4$) for reduction of carboxylic acid derivatives*, Master Organic Chemistry, dostępne online: https://www.masterorganicchemistry.com/2023/02/03/lialh4-lithium-aluminum-hydride/
[24] John McMurry, *Organic chemistry*, Ninth edition, Cengage Learning, Boston, MA, USA, 2016.
[25] Maria Jolanta Korohoda, Jan Rajmund Paśko, *Ćwiczenia z analizy i preparatyki organicznej. Skrypt dla studentów kierunku biologii*, Wydanie IV, Wydawnictwo Naukowe WSP, Kraków, 1998, dostępne online: http://pbc.up.krakow.pl/dlibra/doccontent?id=2663
[26] Władysław Majewski, *Mechanizmy reakcji organicznych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Skłodowskiej-Curie, Lublin, 2012.
[27] Andrzej Zwierzak, *Zwięzły kurs chemii organicznej. Tom II*, Politechnika Łódzka, Łódź, 2007.
[28] Bartosz Trzewik, *Reakcje jonów enolanowych. Część II. Materiały przygotowujące do colloquium końcowego pracowni „Zaawansowana chemia organiczna"*, Kraków, 2013, dostępne online: http://www2.chemia.uj.edu.pl/~zcho/dydaktyka/Reakcje%20jon%C3%B3w%20enolanowych%20-%20cz%202.pdf
[29] Ram Sunil Kumar L., *Cannizzaro reaction*, Kirori Mal College, University of Delhi, dostępne online: https://redox-college.s3.ap-south-1.amazonaws.com/kmc/2020/Mar/20/VvqKTznFQk0nZ523GYiJ.pdf
[30] John McMurry, *Chemia organiczna, część 2*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003.
[31] C. D. Nenitescu, *Chemia organiczna, tom II*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1969.
[32] John McMurry, *Chemia organiczna, część 5*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003.
[33] Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd, *Chemia organiczna. Tom 2*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1997.
[34] Andrzej Czerwiński, Anna Czerwińska, Małgorzata Jelińska-Kazimierczuk, Krzysztof Kuśmierczyk, *Chemia 2*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 2003.

eprasa.pl 384657965a

Sprawozdanie z 57. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej w Dubaju (5–14.07.2025 r.)

Marek Orlik
Aleksandra Misicka-Kęsik

57. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna odbyła się w tym roku w Dubaju (Zjednoczone Emiraty Arabskie), w dniach 5-14 lipca. Głównym organizatorem 57. IChO było Ministerstwo Edukacji ZEA, we współpracy z *United Arab Emirates University*. Zawodnikom towarzyszyli opiekunowie z poszczególnych krajów, którzy jako członkowie Międzynarodowego Jury decydowali o finalnej wersji zadań konkursowych, tłumaczyli je na języki narodowe i współpracowali z organizatorami IChO w ocenie prac uczniów.

Podobnie jak w latach wcześniejszych, w związku ze skomplikowaną sytuacją międzynarodową, spowodowaną wojną w Ukrainie, przygotowania do zawodów 57. IChO zostały poprzedzone jawnym głosowaniem wszystkich zgłaszających swój udział państw, stanowiących formalnie Międzynarodowe Jury, nad dopuszczeniem do udziału w zawodach reprezentacji Rosji i Białorusi. Po raz kolejny uchwalono, iż zawodnicy z tych krajów będą mogli wziąć udział jedynie jako osoby prywatne (*individual participants*), niereprezentujące zatem oficjalnie swoich krajów. W konsekwencji do zmagań olimpijskich przystąpiło łącznie 354 uczniów (w tym 8 „zawodników indywidualnych", przy czym oficjalnie reprezentowanych było następujących 90 krajów: Arabia Saudyjska, Argentyna, Armenia, Australia, Austria, Azerbejdżan, Bangladesz, Belgia, Brazylia, Bułgaria, Chiny, Chorwacja, Cypr, Czarnogóra, Dania, Ekwador, Estonia, Filipiny, Finlandia, Francja, Grecja, Gruzja, Hiszpania, Holandia, Indie, Indonezja, Irak, Iran, Irlandia, Islandia, Izrael, Japonia, Jordania, Kanada, Katar, Kazachstan, Kirgistan, Korea Płd., Kostaryka, Kuba, Kuwejt, Liechtenstein, Litwa, Luksemburg, Łotwa, Macedonia Północna, Malezja, Maroko, Meksyk, Mołdawia, Mongolia, Nepal, Niemcy, Nigeria, Norwegia, Nowa Zelandia, Oman, Pakistan, Paragwaj, Peru, Polska, Portugalia, Republika Czeska, Republika Południowej Afryki, Rumunia, Salwador, Serbia, Singapur, Słowacja, Słowenia, Sri Lanka, Szwajcaria, Szwecja, Syria, Tadżykistan, Tajlandia, Tajwan, Trinidad i Tobago, Turcja, Turkmenistan, Ukraina, Urugwaj, USA, Uzbekistan, Wenezuela, Węgry, Wielka Brytania, Wietnam, Włochy i Zjednoczone Emiraty Arabskie. Wbrew zapowiedziom w zawodach nie wzięły udziału reprezentacje Afganistanu i Egiptu. Z kolei Ghana, Gwinea i Honduras przysłały obserwatorów w związku z zamiarem uczestnictwa reprezentacji tych krajów w przyszłych IChO.

Ze względu na to, że organizatorzy 57. IChO w Dubaju, wbrew wcześniejszym wstępnym informacjom, przesunęli termin przeprowadzenia zawodów z ostatniej na pierwszą dekadę lipca (5–14.07.2025), w powiązaniu z koniecznością niezwłocznego zarezerwowania i zakupu imiennych biletów lotniczych dla całej delegacji, niemożliwe okazało się w tym roku przeprowadzenie finalnej rekrutacji do udziału w IChO na podstawie dodatkowego egzaminu po czerwcowym kursie przygotowawczym.

W zaistniałej sytuacji Komitet Główny Olimpiady Chemicznej jednogłośnie zatwierdził jednorazową zmianę sposobu kwalifikacji na 57. IChO poprzez wyłonienie naszej reprezentacji na podstawie opisanej Regulaminem sumy ważonej punktów, służącej w ostatnich latach do kwalifikacji na kurs przygotowawczy. Delegacja na 57. IChO składała się zatem z 5 laureatów (w tym – 1 zawodnika rezerwowego), którzy uzyskali najwyższe wartości sumy ważonej punktów, obliczonej na podstawie dotychczasowych osiągnięć zgodnie ze wzorem podanym w Regulaminie. Byli to:

1. **Marek Gajownik**, absolwent czwartej klasy Uniwersyteckiego XII Liceum Ogólnokształcącego im. Marii i Georga Dietrichów w Olsztynie, przygotowywany przez dr. inż. Mateusza Musiejuka, zwycięzca 71. Olimpiady Chemicznej i laureat 12. miejsca 70. Olimpiady Chemicznej;
2. **Juliusz Szczeszek-Bistuła**, absolwent czwartej klasy Zespołu Szkół im. Henryka Sienkiewicza w Pajęcznie, przygotowywany przez mgr Krystynę Baryczkę, laureat 2. miejsca 71. Olimpiady Chemicznej, 9. miejsca 70. i 25. miejsca 69. Olimpiady Chemicznej;
3. **Mikołaj Sobczak**, absolwent czwartej klasy Niepublicznego Liceum Ogólnokształcącego Fundacji Królowej Świętej Jadwigi w Grodzisku Mazowieckim, przygotowywany przez Stefana Twarowskiego, Dominika Ducha (brązowego medalistę 54. IChO) oraz Karola Illinicz-Zeydela (laureata 68. Olimpiady Chemicznej),

eprasa.pl 384657965a

laureat 3. miejsca 71. Olimpiady Chemicznej i 17. miejsca 70. Olimpiady Chemicznej;

4. **Michał Trochimiuk-Szczepkowski**, uczeń trzeciej klasy XIV Liceum Ogólnokształcącego im. Stanisława Staszica w Warszawie, przygotowywany przez mgr inż. Agnieszkę Kuś oraz dr. inż. Tomasza Boinskiego, laureat 4. miejsca 71. Olimpiady Chemicznej i 16. miejsca 70. Olimpiady Chemicznej;

oraz

5. **Jan Nasieniewski,** absolwent trzeciej klasy Uniwersyteckiego Liceum Ogólnokształcącego w Toruniu, przygotowywany przez mgr Małgorzatę Augustynowicz-Kłyszewską, laureat 5. miejsca 71. Olimpiady Chemicznej oraz 5. miejsca 70. Olimpiady Chemicznej – **zawodnik rezerwowy**.

Mimo tej uproszczonej kwalifikacji na 57. IChO, w kursie przygotowawczym do tych zawodów wzięło udział dodatkowo trzech laureatów, którzy zostaliby na ten kurs przyjęci zgodnie z normalną regulaminową procedurą. Kurs został przeprowadzony w dniach 2–13 czerwca br. na terenie Uniwersytetu Warszawskiego i Politechniki Warszawskiej.

Opiekunami polskiej grupy w Dubaju byli: Przewodniczący Komitetu Głównego Olimpiady Chemicznej, **prof. dr hab. Marek Orlik** oraz Wiceprzewodnicząca – **prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik**, z którymi poprzez łącza internetowe, z użyciem po raz pierwszy zastosowanego na IChO oprogramowania *Olympify*, współpracowali w kraju – **dr hab. Piotr Kwiatkowski** z Wydziału Chemii UW oraz **dr hab. inż. Piotr Guńka**, **prof. ucz.** z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej.

Tegoroczną nowością była także organizacja zawodów, zarówno eksperymentalnych, jak teoretycznych, polegająca na tym, że zamiast z papierowych wydruków zadań zawodnicy odczytywali ich treść na ekranie monitora komputerowego, ustawionego na każdym stanowisku. Użyte w tym celu oprogramowanie *Proctur* zapewniało m.in. wyświetlanie oryginalnej, anglojęzycznej wersji zadań oraz ich tłumaczenia na odpowiedni język narodowy. W formie papierowej dostępne były jedynie arkusze odpowiedzi. Prace zawodników były następnie skanowane i udostępniane do oceny organizatorom i opiekunom za pomocą oprogramowania *GradeScope*. Istotną nowością organizacyjną było także przeprowadzenie praktycznej części zawodów nie w uczelnianych laboratoriach, lecz w specjalnie w tym celu przygotowanej sali wystawienniczej *Sharjah Expo Centre* o powierzchni 40 tys. stóp kwadratowych (ok. 3700 m^2). Podobne rozwiązanie, wymuszone przez rosnącą z roku na rok liczbę zawodników, zapowiedzieli już organizatorzy przyszłorocznej 58. IChO w Uzbekistanie.

Tematyka obszernych 3 zadań laboratoryjnych i 9 teoretycznych, wymagająca od zawodników bardzo intensywnej pracy, była następująca:

Zadania laboratoryjne

Zadanie 1 (chemia nieorganiczna)	Problem związku kompleksowego (synteza i analiza składu)
Zadanie 2 (organiczna chemia analityczna)	Jakościowa i ilościowa analiza aminokwasów metodą TLC i miareczkowania
Zadanie 3 (organiczna chemia analityczna)	Identyfikacja nieznanych substancji organicznych metodą TLC

Zadania teoretyczne

Zadanie 1 (chemia organiczna)	Izokariofilen, klowen i humulen
Zadanie 2 (chemia organiczna)	Rapamycyna – klej molekularny
Zadanie 3 (chemia strukturalna)	Burdż Chalifa i „molekularne drapacze chmur”
Zadanie 4 (chemia fizyczna gazów)	Opis stanu gazów w piłkach tenisowych
Zadanie 5 (chemia fizyczna roztworów i technologia chemiczna)	Odsalanie wody morskiej zasilane energią słoneczną
Zadanie 6 (termodynamika chemiczna i fotochemia)	Redukcja CO_2 z udziałem energii słonecznej
Zadanie 7 (chemia analityczna – spektrometria mas)	Analiza składu ropy naftowej
Zadanie 8 (chemia fizyczna i teoretyczna)	Kinetyka katalitycznego utleniania CO i karbonylki metali
Zadanie 9 (biochemia i organokataliza)	Kinetyka reakcji enzymatycznych

Zawody IChO, przebiegały zgodnie z typowym, przyjętym wiele lat temu harmonogramem. 6 lipca odbyła się ceremonia oficjalnego rozpoczęcia IChO, w ramach której zaprezentowane zostały wszystkie uczestniczące w niej drużyny. Po złożeniu w depozycie wszystkich urządzeń elektronicznych z łącznością bezprzewodową, zawodnicy zostali oddzieleni od opiekunów, którzy zostali przewiezieni do *Sharjah Expo Centre* w celu sprawdzenia stanowisk pracy swoich zawodników, po czym otrzymali treści wstępnych wersji zadań laboratoryjnych do analizy. Tego samego dnia, po dyskusji i głosowaniach Międzynarodowe Jury zatwierdziło ostateczne anglojęzyczne wersje tych zadań.

Cały następny dzień (7.07) poświęcony był tłumaczeniu zadań na języki narodowe z wykorzystaniem oprogramowania *Olympify*, podczas gdy zawodnikom zapewniono zwiedzanie atrakcji turystycznych w Dubaju. 8 lipca zawodnicy rozwiązywali zadania laboratoryjne, a opiekunowie, po otrzymaniu oryginalnej wersji zadań teoretycznych

eprasa.pl 384657965a

i dyskusji nad nimi, zatwierdzili ich finalne, anglojęzyczne wersje. 9 lipca, kiedy zawodnicy zwiedzali lokalne muzeum *Louvre* oraz *Grand Mosque* (Wielki Meczet) w Abu Dhabi, stolicy Zjednoczonych Emiratów Arabskich, opiekunowie tłumaczyli zadania na języki narodowe. Następnego dnia, gdy zawodnicy rozwiązywali zadania teoretyczne, to opiekunowie z kolei zwiedzali w/w atrakcyjne miejsca w Abu Dhabi. Tradycyjnie, uwieńczeniem tego dnia stała się „*Reunion party*", czyli wieczorna kolacja zawodników z niewidzianymi od oficjalnej ceremonii otwarcia opiekunami.

Dwa kolejne dni upłynęły zawodnikom na wycieczkach i innych rozrywkach, podczas gdy opiekunowie sprawdzali ich prace, wprowadzali je do systemu *Olympify*, za pomocą oprogramowania *GradeScope* porównywali swoje oceny z wystawionymi przez organizatorów i ewentualnie uzgadniali finalne wersje w osobistych dyskusjach, określanych jako *Arbitration*. W wolnym czasie opiekunom zapewniono też możliwość odwiedzin najwyższego wieżowca na świecie – Budż Chalifa w Dubaju (Fot. 1), poczynienia ewentualnych zakupów w centrum handlowym *Dubai Mall*, którego jedną z atrakcji było ogromne akwarium oraz udziału w autokarowej wycieczce po mieście, której główną atrakcją był malowniczy Port Marina (*Dubai Marina*, Fot. 2).

Na podstawie zatwierdzonych ostatecznie wyników, zgodnie z przyjętymi od 50. IChO regulacjami, podziału medali dokonywało automatycznie odpowiednie komputerowe oprogramowanie, przygotowane tak, aby ok. 10% najlepszych zawodników otrzymywało medale złote, ok. 20% – srebrne i ok. 30% – brązowe, z wyborem granicy między tymi grupami odpowiadającej największej lokalnej różnicy punktów w pobliżu podanych wyżej zakresów.

Proporcjonalnie do liczby zawodników przyznano w tym roku 40 złotych medali, 73 srebrne i 107 brązowych. Kolejnych 30 zawodników otrzymało wyróżnienia (*Honorable Mentions*). Bez wyróżnień pozostało natomiast 104 zawodników. Wszyscy zawodnicy i ich opiekunowie otrzymali pisemne certyfikaty uczestnictwa i zdobytych medali.

Zwycięzcą 57. IChO został reprezentant Chin: Zilu Song. Drugie miejsce zdobył reprezentant Republiki Czeskiej, Vaclav Verner, a trzecie – kolejny reprezentant Chin, Xian Du. Czwarte miejsce zajął „zawodnik indywidualny", Fedor Kuznetsov, a kolejne – następny reprezentant Chin, po nim – ponownie „zawodnik indywidualny", a dalej – reprezentant Wietnamu, kolejno dwóch zawodników z Tajwanu, po jednym z Wietnamu, Tajwanu i Chin.

W odniesieniu do wyników naszej reprezentacji (Fot. 3) należy z satysfakcją podkreślić jej bardzo przyzwoity wynik, obejmujący **jeden złoty, jeden srebrny** i **dwa brązowe medale**, zgodnie z następującymi pozycjami na liście rankingowej:

1. Marek Gajownik – **złoty** medal (38. miejsce)
2. Juliusz Szczeszek-Bistuła – **srebrny** medal (77. miejsce)
3. Mikołaj Sobczak– **brązowy** medal (153. miejsce)
4. Michał Trochimiuk-Szczepkowski– **brązowy** medal (161. miejsce).

Po raz kolejny zatem cała nasza drużyna zdobyła medale, w tym szczególnie cenny – złoty. Należy zwrócić uwagę, że w związku z systematycznie rosnącą liczbą krajów uczestniczących w IChO między zawodnikami panuje coraz silniejsza konkurencja, choć oczywiście gra o najwyższą stawkę – złoty medal toczy się głównie w gronie kilkunastu reprezentacji, m. in. Chin, Tajwanu, Singapuru, Wietnamu, Indii, Korei Płd. czy USA, ale także krajów takich, jak Bułgaria, Rumunia, Polska, Kazachstan czy Uzbekistan, odnoszących niemal co roku przynajmniej pojedyncze sukcesy. Jednak wiele krajów z roku na rok nadal osiąga bardzo skromne wyniki. Odzwierciedla to zróżnicowany poziom edukacji w różnych częściach na-

Fot. 1. Burj Khalifa (Burdż Chalifa) w Dubaju, najwyższy budynek na świecie o wysokości 828 metrów.

Fot. 2. Port Marina – *Dubai Marina*

eprasa.pl 384657965a

Fot. 3. Polska reprezentacja na 57. IChO: od lewej – prof. dr hab. Marek Orlik, Marek Gajownik (złoty medal), Mikołaj Sobczak (brązowy medal), Michał Trochimiuk-Szczepkowski (brązowy medal), Juliusz Szczeszek-Bistuła (srebrny medal), prof. dr hab. Aleksandra Misicka-Kęsik.

szego globu, w szczególności w odniesieniu do pracy z wybitnie zdolnymi uczniami. Ich ewidentnie ponadprzeciętne zdolności intelektualne i pracowitość są bowiem z pewnością wzmacniane przez pełną poświęcenia pracę szeroko rozumianych opiekunów naukowych, w tym naszych nauczycieli, którym jak zawsze z okazji prezentacji wyników z IChO należą się gorące gratulacje i podziękowania.

W nieoficjalnej klasyfikacji medalowej zwycięzcami 57. IChO – zdobywcami 4 złotych medali – zostały Chiny, Wietnam, USA i (nieoficjalnie) Rosja. Po trzy złote i jeden srebrny medal sięgnęła reprezentacja Tajwanu. Dwa złote i dwa srebrne medale stały się udziałem Indii, Izraela, Ukrainy, Kazachstanu i Uzbekistanu. Kolejne na liście są: Singapur, Korea Płd. i Japonia – z jednym złotym i trzema srebrnymi medalami, Niemcy, Rumunia i Tajlandia – z jednym złotym, dwoma srebrnymi i jednym brązowym medalem, Polska i Bułgaria – z jednym złotym, jednym srebrnym i dwoma brązowymi medalami oraz Dania – z jednym złotym i jednym srebrnym medalem.

Podobnie jak rok temu, różnorodność krajów pochodzenia najlepszych zawodników, z pewnymi zarazem zmianami kolejności na liście wieloletnich faworytów, dowodzi, że w każdym miejscu na Ziemi rodzą się osoby wybitnie utalentowane, którym tegoroczna IChO, ewidentnie promująca tym razem nie tylko zdolności intelektualne, ale i szczególne predyspozycje do bardzo szybkiej pracy nad rozbudowanymi (szczególnie w odniesieniu do części laboratoryjnej) zadaniami pozwoliła wykazać się nieprzeciętnymi w tym zakresie umiejętnościami. Trzeba też po raz kolejny podkreślić, że obecnie tylko zawodnicy swobodnie poruszający się w różnych działach chemii, a jednocześnie potrafiący zapanować nad stresem w trakcie rozwiązywania zadań, są w stanie zająć wysoką lokatę na liście medalowej.

Podsumowując przebieg 57. Olimpiady Chemicznej należy stwierdzić, iż została ona przez organizatorów z ZEA starannie przygotowana od strony merytorycznej. Warto jednak zarazem nadmienić, że zadania konkursowe zostały opracowane nie tylko przez gospodarzy, ale także z udziałem międzynarodowego zespołu autorów (m. in. z Wielkiej Brytanii i Rosji), co staje się coraz częstszą praktyką w ostatnich latach.

Więcej informacji o 57. IChO można znaleźć na stronie internetowej: https://www.icho2025.ae/

Jak wspomniano wyżej, organizacji kolejnej, 58. IChO podjął się Uzbekistan.

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

eprasa.pl 384657965a

57th INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD UNITED ARAB EMIRATES 2025

57. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna w Dubaju.

Zadania laboratoryjne.

Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik
Piotr Guńka, Piotr Kwiatkowski

Wzory

Prawo Beera-Lamberta	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon c d$
wyłącznie spinowy moment magnetyczny	$\mu = \sqrt{n(n+2)}\,\mathrm{BM}$

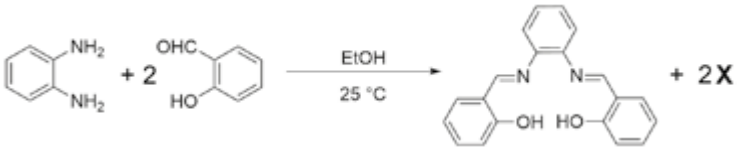
Zadanie laboratoryjne 1. Problem związku kompleksowego

Odczynniki chemiczne

Nazwa	Stan skupienia	Stężenie	Ilość	Umieszczony w	Etykieta
Część A					
Chlorek żelaza(III) w etanolu	sol	0,1264 M	5 ml	Butelka 10 ml	FeCl3
Ligand salenowy	s	-	200 mg	Butelka 10 ml	Salen
Do części B					
Chlorek żelaza(III) w etanolu	sol	0,00045 M	4 ml	Butelka 10 ml	Fe-Stock
Ligand salenowy w etanolu	sol	0,00045 M	4 ml	Butelka 10 ml	Salen-Stock

Ligandy będące zasadami Schiffa to klasa związków organicznych charakteryzująca się obecnością grupy iminowej (-C=N-). Można je łatwo wytworzyć poprzez reakcje kondensacji między aldehydami/ketonami i aminami. Ligandy te tworzą wiele związków kompleksowych, w tym kompleksy salenowe, które są wydajnymi katalizatorami utleniania cząsteczek organicznych.

Niniejsze zadanie składa się z dwóch części. W **części A**, używając wstępnie zsyntetyzowanej próbki ligandu salenowego (N,N'-bis(salicylideno)-1,2-fenylenodiaminy) utworzysz kompleks salenowy żelaza, który następnie scharakteryzujesz w **części B**, za pomocą pomiarów absorbancji w zakresie UV-Vis. Syntezę tego ligandu salenowego z o-fenylenodiaminy i aldehydu salicylowego przedstawiono poniżej.



Q1.1. Zidentyfikuj produkt uboczny X powstający w syntezie tego ligandu.

CZĘŚĆ A: Synteza salenowego kompleksu żelaza

1. **Przenieś** całą próbkę ligandu salenowego (200 mg, 0,632 mmol) do zlewki o pojemności 50 ml.
2. **Dodaj** 15 ml etanolu i wrzuć mieszadełko magnetyczne.
3. **Napełnij** znajdującą się na płycie grzejnej łaźnię wodną wodą destylowaną do około połowy jej objętości.
4. **Używając** łapy połączonej ze statywem uchwyć zlewkę i umieść ją w łaźni wodnej.

Włóż termometr do łaźni wodnej, mocując go za pomocą odpowiedniej łapy.

5. Mieszając zawartość, **delikatnie podgrzewaj** zlewkę z zawiesiną, aż łaźnia wodna osiągnie temperaturę około 60°C. **Ostrzeżenie: zagrożenie elektryczne**!!
6. Używając pipety Pasteura, **powoli dodaj** cały etanolowy roztwór $FeCl_3$. Zachodzi natychmiastowa zmiana koloru z pomarańczowego na ciemnobrązowy.
7. **Kontynuuj mieszanie** przez 20 min., utrzymując temperaturę około 60°C, co spowoduje wytworzenie się drobnego, ciemnego osadu. W tym czasie możesz zająć się innymi zadaniami.
8. **Wyłącz** ogrzewanie i mieszaj jeszcze przez 10 min. Następnie **zdejmij** zlewkę z płyty grzejnej i pozostaw do ostygnięcia do temperatury pokojowej. Za pomocą dołączonej pęsety wyjmij mieszadełko magnetyczne ze zlewki.
9. **Przesącz** mieszaninę reakcyjną, używając zestawu do filtracji próżniowej.
10. Asystent laboratoryjny przyniesie Ci nieco schłodzonego lotem etanolu**. Przemyj** osad raz za pomocą 2 ml schłodzonego lodem etanolu.
11. **Kontynuuj ssanie powietrza** przez produkt przez około 3 min., w celu jego wysuszenia.
12. **Ostrożnie przenieś** produkt do fiolki oznaczonej „**Fe-salen + kod zawodnika**". **Możesz użyć** papieru do ważenia. **Nie drap łopatką zbyt mocno**, ponieważ może to spowodować zeskrobanie części spieku.

Q1.2. Zachowaj fiolkę. Na końcu egzaminu asystent laboratoryjny **odbierze** Twoją fiolkę i obaj powinniście **podpisać się** na Twoim arkuszu odpowiedzi.

eprasa.pl 384657965a

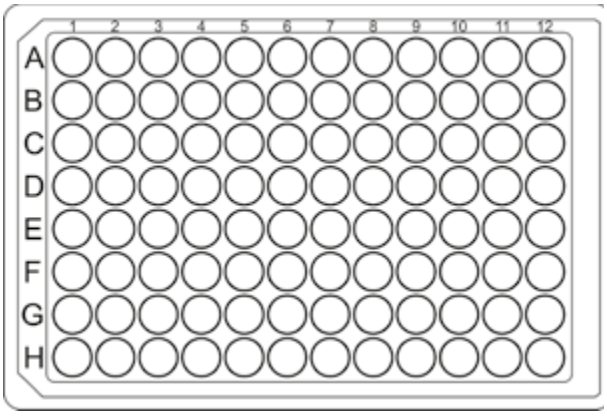
CZĘŚĆ B: Charakterystyka salenowego kompleksu żelaza

Salenowy kompleks żelaza może z czasem ulec rozkładowi, dlatego ważne są następujące zasady:

- **wykonaj** wszystkie operacje pipetowania za jednym razem.
- **nie ma potrzeby mieszania** próbki, ponieważ dokona tego spektrometr z **wbudowaną funkcją liniowego mieszania**.
- najpierw **dodaj „Salen-Stock"** do wszystkich wgłębień, których zamierzasz użyć; następnie **dodaj** etanol, a na końcu **„Fe-Stock**". Powinieneś zakończyć dodawanie pierwszego odczynnika do płytki przed dodaniem drugiego. Dodane objętości są wymienione w poniższej tabeli.
- **prześlij** swoją płytkę do oceny, jak tylko skończysz pipetować. Czas przesłania płytki zostanie odnotowany.
- **należy pamiętać, że płytkę można wysłać tylko raz i nie zostanie ona zwrócona.**
- **pomiar wartości absorbancji może zająć trochę czasu, który należy poświęcić na realizację innego zadania.**

Dostarczone zostały roztwory podstawowe ligandu salenowego i chlorku żelaza(III), oba o stężeniach $4{,}50 \times 10^{-4}$ M.

Za pomocą mikropipety przygotujesz roztwory o dziewięciu różnych proporcjach metalu do ligandu, zgodnie z tabelą obok. Te roztwory powinny być wykonane na płytce z 96 wgłębieniami. **Upewnij się**, że płytka jest położona w sposób pokazany na rysunku.



Kolumny oznaczone są numerami 1-12. Kolumny 1-9 będą zawierać każdy z tych roztworów. Ostatnie trzy kolumny (kolumny 10-12) należy pozostawić puste. **Numer roztworu musi znajdować się w odpowiedniej kolumnie płytki o tym samym numerze, aby uzyskać punkty.**

Płytka ma osiem rzędów oznaczonych literami A-H. W każdym rzędzie zmieści się jeden zestaw roztworów. Zaleca się wykonanie trzech zestawów. Gdy zostanie zwrócona lista wartości absorbancji, zostaniesz poproszony o zaznaczenie wiersza(-y), który(-e) chcesz wybrać dla swoich akceptowanych wartości absorbancji. Będziesz mógł(-a) również wykluczyć poszczególne wgłębienia w rzędzie z brania pod uwagę, jeśli uważasz, że w danym wgłębieniu wystąpił(a) błąd.

Roztwór/Nr kolumny	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Salen-Stock / µL	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Ethanol / µl	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Fe-Stock / µL	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Całkowita objętość / µl	200	200	200	200	200	200	200	200	200

Przenieś roztwory do odpowiednich wgłębienia za pomocą mikropipety.

Q1.3. Gdy tylko wypełnisz wszystkie wgłębienia w płytce, asystent laboratoryjny ją od Ciebie odbierze, uruchomi pomiar Twojej płytki w spektrometrze i zwróci wydrukowaną listę wartości absorbancji dla wszystkich wgłębień. Czas, w którym płytka była badana w spektrometrze, zostanie zapisany na arkuszu odpowiedzi. Próbki będą mierzone w kolejności ich dostarczenia, tak szybko, jak to możliwe.

Q1.4. Na zdjęciu płytki **zaznacz** literę(-y) wiersza(-y), które wybrałeś(-aś), aby określić akceptowane przez Ciebie wartości absorbancji. Jeśli wybierzesz wiele wierszy, obliczymy z nich średnią Twoich akceptowanych wartości. Jeśli popełniłeś(-aś) błąd we wskazaniu dołka, **narysuj** krzyżyk nad tym pojedynczym wgłębieniem, a nie zostanie on oceniony.

Q1.5. Określ stosunek metalu do salenu, Fe:salen, w salenowym kompleksie żelaza. Możesz w podanym układzie współrzędnych wykreślić zależność absorbancji, *A*, od ułamka molowego Fe, *x* (Fe).

Wyłącznie spinowy moment magnetyczny kompleksu, μ_B, w jednostkach magnetonu Bohra (*BM*), można obliczyć z następującego wzoru, gdzie *n* jest liczbą niesparowanych elektronów.

$$\mu_B = \sqrt{n(n+2)}BM$$

Zmierzony moment magnetyczny salenowego kompleksu żelaza wynosi 5,89 BM.

Q1.6. Określ liczbę niesparowanych elektronów, *n*, w tym kompleksie i stopień utlenienia, *z*, centralnego atomu Fe.

Otrzymany kompleks Fe-salen zawiera jon chlorkowy, a nie zawiera skoordynowanej cząsteczki rozpuszczalnika. Dodanie kilku kropli wodnego roztworu $AgNO_3$ do roztworu kompleksu Fe-salen nie powoduje wytrącenia osadu.

Q1.7. Na podstawie swoich danych i tych informacji **narysuj** strukturę tego kompleksu. **Nie używaj** żadnych skrótów dla opisania struktury ligandu.

eprasa.pl 384657965a

Zadanie 2. Odkrywanie AminoOazy

Odczynniki chemiczne

Nazwa	Stan skupienia	Stężenie	Ilość	Umieszczony w	Etykieta
Część A					
5 nieznanych mieszanin aminokwasów	aq	0,05-0,5% (każdy aminokwas)	10 ml	Probówki wirówkowe 15 ml	**Mix 1, Mix 2, Mix 3, Mix 4, Mix 5**
Eluent	ciecz	75% obj. propan-2-ol, 25% obj. H_2O	10 ml	Butelka 25 ml	**1. *i* PrOH:H_2O**
Ninhydryna do barwnego wywoływania	roztw.	0,5%	10 ml	Butelka z kroplomierzem, 30 ml	**2. Ninhydrin**
Odczynnik Ehrlicha	roztw.	0,2 g 4-dimetyloamino-benzaldehydu w 5 ml etanolu i 5 ml 20% H_2SO_4	10 ml	Butelka z kroplomierzem, 30 ml	**3. Ehrlich's reagent**
Kwas siarkowy	aq	50%	10 ml	Butelka z kroplomierzem, 30 ml	**4. H_2SO_4**
Nitroprusydek sodu	aq	10%	10 ml	Butelka z kroplomierzem, 30 ml	**5. $Na_2[Fe(CN)_5NO]$**
Wodorotlenek sodu	aq	5 M	10 ml	Butelka z kroplomierzem, 30 ml	**6. NaOH**
α-Naftol	roztw.	1%	10 ml	Butelka z kroplomierzem, 30 ml	**7. α-Naphtol**
Mocznik	aq	5%	10 ml	Butelka z kroplomierzem, 30 ml	**8. Urea**
Podchloryn sodu	aq	5% aktywnego chloru	10 ml	Butelka z kroplomierzem, 30 ml	**9. NaClO**
Kwas sulfanilowy	aq	1% w 0,1 M HCl	10 ml	Butelka z kroplomierzem, 30 ml	**10. Sulfanilic acid**

Nazwa	Stan skupienia	Stężenie	Ilość	Umieszczony w	Etykieta
Azotyn sodu	aq	5%	10 ml	Butelka z kroplomierzem, 30 ml	**11. $NaNO_2$**
Węglan sodu	aq	10%	10 ml	Butelka z kroplomierzem, 30 ml	**12. Na_2CO_3**
1-Nitrozo-2-naftol	roztw.	0,1%	10 ml	Butelka z kroplomierzem, 30 ml	**13. 1-Nitroso-2-naphtol**
Kwas azotowy	aq	2 M	10 ml	Butelka z kroplomierzem, 30 ml	**14. HNO_3**
Część B					
Wskaźnik – czerwień alizarynowa S	aq	0,2%	10 ml	Butelka z kroplomierzem, 30 ml	**15. Alizarin Red S**
Wskaźnik – mureksyd	stały	1% w NaCl	0,21 g	Buteleczka z kroplomierzem w kolorze bursztynowym, 30 ml	**16. Murexide**
Octan miedzi(II)	aq	Do wyznaczenia	150 ml	Butelka 250 ml	**17. $Cu(CH_3COO)_2$**
Sól disodowa kwasu etylenodiamino-tetraoctowego	aq	0,0200 M	100 ml	Butelka 100 ml	**18. Na_2H_2EDTA**
Bufor octanowy (pH 5,5)	aq	0,25 M (CH_3COONa + CH_3COOH)	30 ml	Butelka 50 ml	**19. Acetate buffer**
Bufor węglanowy (pH 10)	aq	0,1 M (Na_2CO_3 + $NaHCO_3$)	100 ml	Butelka 100 ml	**20. Carbonate buffer**
Próbka nieznanego aminokwasu	aq	1%	25,00 ml	Kolba miarowa 100 ml	**21. Sample X**

Część A: Analiza jakościowa mieszanin

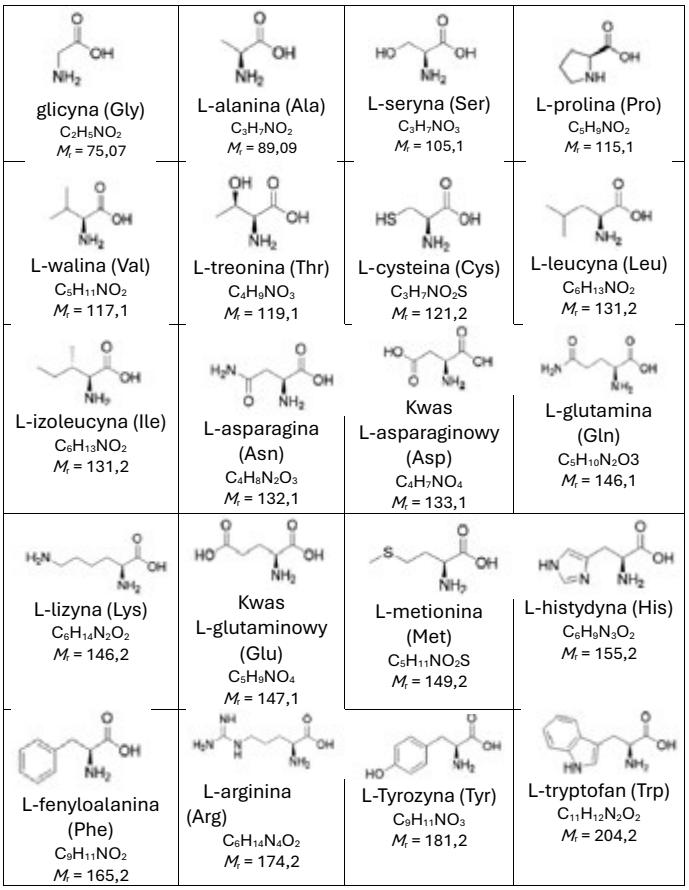
Każdy z pięciu roztworów wodnych **Mix 1** – **Mix 5** zawiera po dwa z następujących dziesięciu aminokwasów:

Arginina (**Arg**), Cysteina (**Cys**), Kwas glutaminowy (**Glu**), Histydyna (**His**), Lizyna (**Lys**), Fenyloalanina (**Phe**), Prolina (**Pro**), Seryna (**Ser**), Tryptofan (**Trp**), Tyrozyna (**Tyr**).

Każdy aminokwas występuje tylko raz. Twoim zadaniem jest **zidentyfikowanie** aminokwasów obecnych w każdym roztworze **Mix 1** – **Mix 5**, używając takich technik, jak TLC, pomiar pH i testy jakościowe.

Wykonanie TLC i test ninhydrynowy:

- **Zaznacz** linię startową na płytce TLC („**Q2 TLC**") w odległości co najmniej 1 cm od dołu.
- **Zaznacz** pozycje **1-5** na linii startowej i nanieś roztwory **Mix 1** – **Mix 5** 1-2 razy w odpowiednich położeniach.
- **Rozwiń** płytkę TLC, używając roztworu „1. **i PrOH:H_2O**" jako eluentu, utrzymując bibułę filtracyjną w komorze. Weź pod uwagę, że ten krok jest czasochłonny, powinieneś kontynuować rozwiązywanie zadania.
- Po zakończeniu **zaznacz** czoło rozpuszczalnika i **pozostaw** płytkę TLC do wyschnięcia na powietrzu.
- Podczas dalszych czynności związanych ze stosowaniem roztworu barwnika ninhydryny **należy założyć rękawiczki**.



eprasa.pl 384657965a

- **Napełnij** szalkę Petriego roztworem barwnika **„2. Ninhydrin”** za pomocą kroplomierza, tylko do momentu, gdy zostanie zakryte dno płytki.
- **Zanurz** płytkę TLC w roztworze barwnika ninhydrynowego za pomocą pęsety, **pozwól**, aby nadmiar barwnika spłynął z płytki na chusteczki papierowe.
- **Podgrzej** płytkę TLC na gorącej płycie grzewczej pokrytej folią aluminiową (ustaw pokrętło w położeniu VI). Ten test rozróżnia aminokwasy z pierwszorzędową grupą α-aminową (kolor brązowy do fioletowego) i drugorzędową grupą α-aminową (żółty kolor). Przegrzanie może spowodować, że plamki staną się brązowe.
- **Obrysuj** wszystkie plamki ołówkiem.

Q2.1. Za pomocą ołówka **oznacz** płytkę TLC swoim kodem zawodnika i **umieść** ją na oddzielnej karcie odpowiedzi na pytanie 2.1. Asystent laboratoryjny wykona jej zdjęcie i zwróci ją Tobie. **Umieść** płytkę TLC w pudełku w torebce strunowej oznaczonej Twoim kodem.

Q2.2. Uzupełnij tabelę wynikami w następujący sposób:

(a) **Zanotuj** przybliżoną wartość pH każdego roztworu, określoną za pomocą pasków z papierkiem wskaźnikowym pH;

(b) **Zanotuj**, czy wyniki opisanych wyżej testów jakościowych były pozytywne (użyj znaku plus „+”) czy negatywne (użyj znaku minus „–”). **Oceniane będą tylko znaki** „+” i „–”.

Do niektórych testów potrzebna będzie łaźnia wodna:

- **Napełnij** zlewkę „ **Q2 Water Bath**” 50 ml wody i postaw ją na płycie grzejnej.
- **Włącz** ogrzewanie
- Gdy woda zacznie wrzeć, **zmniejsz** moc grzania, tak aby woda gotowała się delikatnie.

Test Ehrlicha:

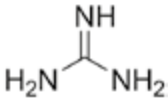
- Do ok. 0,5 ml nieznanego roztworu **dodaj** 10 kropli „**4. H_2SO_4**”.
- Dodaj 10 kropli „**3. Ehrlich’s reagent**” i dokładnie wymieszaj.
- **Podgrzewaj** roztwór w łaźni wodnej.
- Pojawienie się **fioletowego** koloru świadczy o obecności w roztworze pochodnych indolu (bicyklicznego związku heterocyklicznego).

Próba z nitroprusydkiem:

- Do ok. 1 ml nieznanego roztworu **dodaj** 5 kropli „**6. NaOH**”.
- **Dodaj** 5 kropli „**5. $Na_2[Fe(CN)_5NO]$**” i dokładnie wymieszaj.
- Pojawienie się **czerwonego koloru** wskazuje na powstawanie kompleksu $Na_4[Fe(CN)_5(NOS)]$. Należy zauważyć, że kolor ten z czasem zanika.

Test Sakaguchi:

- Do ok. 1 ml nieznanego roztworu **dodaj** 5 kropli „**6. NaOH**”.
- **Dodaj** 5 kropli „**7. α-Naphthol**” i dokładnie **wymieszaj**.
- **Dodaj** 3 krople „**8. Urea**”, a następnie 5 kropli roztworu „**9. NaClO**”, cały czas **mieszając**.
- Tylko **trwały czerwony kolor** wskazuje na obecność pochodnych guanidyny w roztworze. Struktura guanidyny jest podana poniżej:



Test Pauly’ego:

- **Zmieszaj** 3 krople „**11. $NaNO_2$**” z 5 kroplami „**10. Sulfanilic acid**” (kwasu 4-aminobenzenosulfonowego).
- Po wymieszaniu pierwszych dwóch odczynników, **szybko dodaj** 3 krople nieznanego roztworu i dokładnie **wymieszaj**.
- Dodaj 5 kropli „**12. Na_2CO_3**”.
- Pojawienie się **czerwonego lub czerwono-pomarańczowego** koloru świadczy o reakcji sprzęgania aminokwasu z solą diazoniową.

Test Gerngrossa:

- Do ok. 1 ml nieznanego roztworu **dodaj** 3 krople „**13. 1-Nitroso-2-naphthol**” .
- **Dodaj** 5 kropli „**4. H_2SO_4**” i 5 kropli „**14. HNO_3**”.
- **Podgrzewaj** roztwór w łaźni wodnej.
- Pojawienie się **czerwonego koloru** wskazuje na obecność grupy fenolowej. **Należy zauważyć**, że kolor ten zanika z czasem.

P2.3. (a) **Zapisz** w arkuszu odpowiedzi trzyliterowe kody aminokwasów które zidentyfikowałeś w każdym roztworze;

(b) Dla każdej pary aminokwasów zidentyfikowanej w każdym roztworze **zaznacz** pole odpowiadające aminokwasowi o wyższej wartości R_f.

Część B: Analiza miareczkowa

Krok 1. Nastawianie miana roztworu octanu miedzi(II)

1. **Napełnij** biuretę roztworem „**18. Na_2H_2EDTA**” o stężeniu 0,0200 M.

2. Do kolby Erlenmeyera **dodaj**:

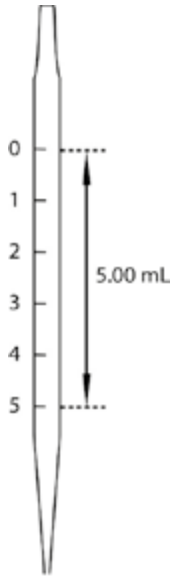
- 3 ml „**19. Acetate buffer**” – za pomocą plastikowej pipety Pasteura;
- 3 krople roztworu wskaźnika „**15. Alizarin Red S**” – za pomocą kroplomierza;
- 5,00 ml roztworu „**17. $Cu(CH_3COO)_2$**” – za pomocą pipety miarowej.

3. **Miareczkuj** do chwili, aż barwa roztworu zmieni się z różowej na trwałą jasnozieloną.

4. W razie potrzeby **powtórz** kroki 1-3.

Q2.4. Zanotuj zaobserwowane objętości (V_0, mL – początkowy odczyt biurety; V_f, mL – końcowy odczyt biurety; T, mL – miano).

Należy pamiętać, że pipeta o pojemności 5,00 ml jest wyskalowana tak, jak pokazano poniżej:



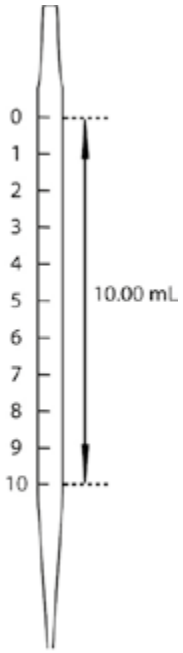
eprasa.pl 384657965a

Q2.5. Zapisz zaakceptowane przez Ciebie ostateczne miano Na_2H_2EDTA (V Na_2H_2EDTA ,mL).

Q2.6. Oblicz stężenie roztworu octanu miedzi(II) (c $Cu(CH_3COO)_2$, M).

Krok 2. Miareczkowanie próbki nieznanego naturalnego aminokwasu

Należy pamiętać, że pipeta o pojemności 10,00 ml jest wyskalowana tak, jak pokazano poniżej:



5. **Napełnij** kolbę miarową zawierającą „**21. Sample X**" (250 mg nieznanego aminokwasu) do kreski wodą destylowaną.

6. **Napełnij** nową biuretę mianowanym roztworem „**17. $Cu(CH_3COO)_2$**".

7. **Dodaj** 15 ml „**20. Carbonate buffer**" do bursztynowej butelki ze wskaźnikiem „**16. Murexide**". **Mieszaj**, aż wskaźnik całkowicie się rozpuści. **Rozpocznij** miareczkowanie natychmiast po przygotowaniu roztworu wskaźnika.

8. Do kolby Erlenmeyera **dodaj**:

- 10 ml „**20. Carbonate buffer**" – za pomocą cylindra miarowego;
- 2 ml przygotowanego roztworu mureksydu – za pomocą kroplomierza;
- 10,00 ml roztworu **Sample X** – za pomocą pipety miarowej.

9. **Miareczkuj** roztwór o barwie różowej do całkowitego zaniku pośredniej barwy fioletowej. **Obserwuj** tę zmianę koloru **na białym tle** i **z dala od bezpośredniego światła słonecznego**.

10. W razie potrzeby **powtórz** kroki 8–9.

Q2.7. Zanotuj obserwowane objętości (V_0, mL – początkowy odczyt biurety; V_f , mL – końcowy odczyt biurety; T , mL – miano).

Q2.8. Zapisz zaakceptowane przez Ciebie ostateczne miano $Cu(CH_3COO)_2$ ($V$$Cu(CH_3COO)_2$, mL).

Q2.9. Octan miedzi(II) reaguje z miareczkowanym aminokwasem w stosunku 1:2. **Narysuj** rozsądną strukturę produktu tej reakcji (użyj „R" do oznaczenia łańcucha bocznego aminokwasu).

Q2.10. Oblicz masę cząsteczkową (M_r) aminokwasu **w próbce X** na podstawie wyników miareczkowania.

Zadanie 3. Czy jesteś gotowy na poznanie odpowiedzi?

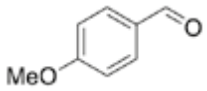
Chromatografia cienkowarstwowa (TLC) jest potężną techniką analityczną stosowaną w chemii organicznej. To zadanie obejmuje niektóre z wielu jej zastosowań. W części A użyjesz trzech typów wizualizacji w celu zidentyfikowania nieznanych roztworów **A** – **D**. W części B zidentyfikujesz nieznane związki chemiczne **E** – **H** poprzez ich reakcje parami i późniejszą analizę TLC mieszanin reakcyjnych.

Odczynniki

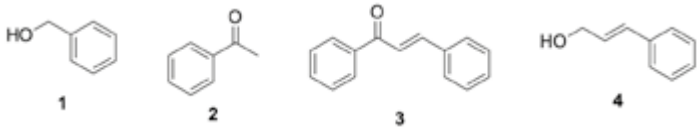
Nazwa	Stan skupienia	Stężenie	Ilość	Umieszczony w	Etykieta
$KMnO_4$ - do barwienia	aq	-	40 ml	Butelka 50 ml	**PS**
Aldehyd anyżowy do barwienia	sol	-	40 ml	Butelka 50 ml	**AS**
Eluent EtOAc:heksan	l	1:6	20 ml	Butelka 50 ml	**1:6**
Eluent EtOAc : heksan	l	1:3	40 ml	Butelka 50 ml	**1:3**
Octan etylu	l	-	20 ml	Butelka 50 ml	**EtOAc**
1 w EtOAc	sol	0,1 M	0,3 ml	Fiolka 2 ml	**A, B, C, D**
2 w octanie etylu	sol	0,1 M	0,3 ml	Fiolka 2 ml	
3 w octanie etylu	sol	0,1 M	0,3 ml	Fiolka 2 ml	
4 w octanie etylu	sol	0,1 M	0,3 ml	Fiolka 2 ml	
5	-	Czysty	200 mg	Fiolka 2 ml	**E, F, G, H**
6	-	Czysty	200 mg	Fiolka 2 ml	
7	-	Czysty	200 mg	Fiolka 2 ml	
8	-	Czysty	200 mg	Fiolka 2 ml	
9	-	Czysty	200 mg	Fiolka 2 ml	
10	-	Czysty	200 mg	Fiolka 2 ml	
11	-	Czysty	200 mg	Fiolka 2 ml	

Część A: Wizualizacja TLC

Dostarczono Wam substancje wywołujące: alkaliczny – $KMnO_4$ (**PS**), zakwaszony aldehyd anyżowy (4-metoksybenzoesowy) (**AS**) oraz cztery nieznane próbki **A** – **D**. Poniżej podano strukturę aldehydu anyżowego.



Każda próbka zawiera inny pojedynczy związek z listy **1-4** . Należy zidentyfikować, która próbka zawiera jaki związek, rozwijając i analizując płytki TLC oraz stosując barwniki i wizualizację światłem UV.

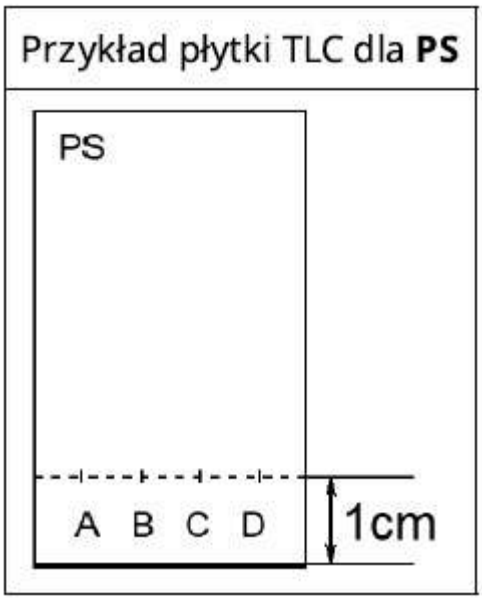


1. **Włącz** ogrzewanie na płycie grzejnej i powolne mieszanie. Mieszanie jest wymagane, ponieważ chłodzi elektronikę płyty grzejnej.

2. Do tej części będziesz potrzebować dwóch płytek TLC z woreczka strunowego „**Q3 TLC A**" i jednej z woreczka strunowego „**Q3 TLC UV A**". **Przygotuj** płytki tak, jak pokazano na poniższym rysunku: zaznacz linię startową i cztery punkty oznaczone (**A** – **D**) w równych odstępach.

3. **Oznacz** dwie płytki TLC na górze jako „**AS**" i „**PS**". **Oznacz** płytkę UV w oddzielnej torebce jako „UV". **Nie wywołuj ani nie podgrzewaj tej płytki**, będzie ona używana do wizualizacji UV.

eprasa.pl 384657965a



4. **Przygotuj** komorę TLC oznaczoną jako „**1:6**” używając eluentu EtOAc:heksan = 1:6. Poziom eluentu powinien wynosić ~0,5 cm. Wylej nadmiar eluentu do butelki oznaczonej „**Q3 waste**”.

5. **Nanieś** na trzy płytki TLC nieznane substancje **A-D** za pomocą szklanych kapilar. Nie nanoś zbyt dużych porcji na płytki; **średnica** plamki powinna być **mniejsza niż 4 mm**.

6. **Użyj** pęsety, aby umieścić płytki TLC w komorze i **rozpocząć** rozwijanie chromatogramów. W tej samej komorze można uruchomić chromatografię na więcej niż jednej płytce TLC jednocześnie. Zalecamy rozwinięcie chromatogramu na długości co najmniej 5 cm. Komora powinna **być zawsze zamknięta**.

7. Po zakończeniu rozwijania chromatogramów **wyjmij** płytki z komory i **zaznacz** linię czoła rozpuszczalnika.

8.Wysusz płytki na powietrzu, aż cały widoczny rozpuszczalnik odparuje.

Płytka TLC PS

9. **Przygotuj** chusteczki higieniczne. **Umieść** barwnik (wywoływacz) w komorze oznaczonej jako **PS**. **Uchwyć** płytkę **PS TLC** pęsetą i **zanurz** ją w barwniku PS. Upewnij się, że barwnik sięgnął do górnej linii rozpuszczalnika.

10. **Wyjmij** płytkę i **pozwól** nadmiarowi barwnika spłynąć z niej na chusteczki papierowe. **Wytrzyj** tylną stronę płytki chusteczkami papierowymi.

Q3.1. Zanotuj wszelkie plamki, które pojawiły się przed podgrzaniem. **Zaznacz** odpowiednie pole/pola, jeśli obserwujesz plamkę dla tej próbki; **zaznacz** pole „N”, jeśli nie pojawi się żadna plamka.

Q3.2. Narysuj szkic obrazu płytki **PS TLC** przed podgrzaniem.

11. **Podgrzewaj** płytkę TLC na gorącej płycie (do zakładania i zdejmowania płytki TLC używaj pęsety), aż pojawią się plamki (~5–60 s).

Q3.3. Należy zanotować wyłącznie **dodatkową/-e plamkę/-i** pojawiające się po podgrzaniu, zaznaczając odpowiednie pole/pola; **zaznacz** pole „N”, jeśli nie pojawi się żadna dodatkowa plamka.

12. **Obrysuj** ołówkiem wszystkie plamki na płytce TLC.

Q3.4. Narysuj szkic obrazu płytki **TLC PS** po podgrzaniu.

Płytka TLC AS

13. Przeprowadź **barwienie** płytki **TLC AS** za pomocą **AS**, stosując tę samą procedurę, co w przypadku barwienia **PS**. Zamknij komorę barwienia.

Q3.5. Odnotuj wszelkie plamki, które pojawiły się przed podgrzaniem. **Zaznacz** odpowiednie pole/pola, jeśli powstała plamka dla tej próbki; **zaznacz** pole „N”, jeśli nie pojawi się żadna plamka.

Q3.6. Narysuj szkic obrazu płytki **TLC AS** przed podgrzaniem.

14. **Włącz ogrzewanie** płyty.

Q3.7. Odnotuj tylko **dodatkową/-e plamkę/-i**, które pojawiły się po podgrzaniu, **zaznaczając** odpowiednie pole/pola; **zaznacz** pole „N”, jeśli nie pojawi się żadna dodatkowa plamka.

15. **Obrysuj** ołówkiem wszystkie plamki na płytce.

Q3.8. Narysuj szkic obrazu płytki **TLC AS** po podgrzaniu.

Płytka UV TLC

Płytka **UV TLC** służy do porównywania detekcji za pomocą barwników i UV. **NIE podgrzewaj tej płytki**.

16. Asystent laboratoryjny zaprowadzi Cię do lampy UV, aby zwizualizować tę płytkę.

17. **Obrysuj** wszystkie plamki widoczne w świetle UV.

Q3.9. Zaznacz strefę, w której znajduje się związek o **najniższym** stopniu absorpcji światła UV.

Q3.10. Naszkicuj obraz płytki UV TLC.

Q3.11. Umieść wszystkie trzy płytki TLC na oddzielnej karcie odpowiedzi. Asystent laboratoryjny zabierze płytki TLC do wykonania zdjęcia, razem z Twoją kartą odpowiedzi i zwróci ją Tobie. **Umieść** trzy płytki TLC w odpowiednich torebkach (oznaczonych jako „**Q3 TLC A**” i „**Q3 TLC UV A**”). Zarówno zdjęcie, jak i przesłane płytki zostaną wykorzystane do oceny.

Q3.12. Zgodnie z obrazem TLC:

eprasa.pl 384657965a

(a) **Zaznacz** najbardziej polarny związek(i) spośród **A-D** .
(b) **Zaznacz** najmniej polarny związek(i) spośród **A-D**.

Q3.13. Opierając się wyłącznie na swoich obserwacjach eksperymentalnych podczas rozwiązywania tego zadania, **zaznacz** pola odpowiadające stwierdzeniom, które uznałeś za poprawne. Nie polegaj na wcześniejszej wiedzy teoretycznej ani założeniach.

(a) **PS** nie wizualizuje alkenów.
(b) **PS** pozwala na wizualizację alkenów bez ogrzewania.
(c) **PS** uwidacznia alkeny tylko po podgrzaniu.
(d) **AS** wizualizuje alkeny bez ogrzewania.
(e) **AS** nie uwidacznia związków karbonylowych z wiązaniami α-CH.
(f) **AS** wizualizuje związki karbonylowe z wiązaniami α-CH bez ogrzewania.
(g) **AS** uwidacznia związki karbonylowe z wiązaniami α-CH jedynie po podgrzaniu.
(h) **UV** nie uwidacznia związków, które pochłaniają światło UV użytej lampy.
(i) **UV** uwidacznia związki pochłaniające światło ultrafioletowe użytej lampy.

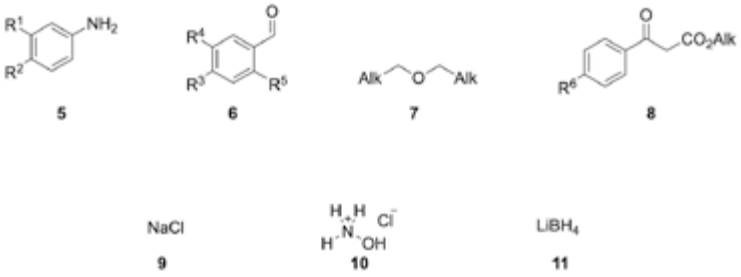
Q3.14. **Przypisz** związki **1-4** do próbek **A** – **D**.

Część B: Identyfikacja nieznanych związków na podstawie ich reakcji chemicznych

Stężenie odczynnika wpływa na szybkość większości reakcji chemicznych. Często powoduje to, że reakcje bez rozpuszczalnika (reakcje przeprowadzane z niewielką ilością rozpuszczalnika lub bez niego) są na ten czynnik mniej wrażliwe niż reakcje przeprowadzane w rozpuszczalnikach. W tym zadaniu wykonasz zestaw reakcji niemal bez rozpuszczalnika na małą skalę, aby zidentyfikować nieznane związki. Ta technika bez rozpuszczalnika pozwala na zajście tych reakcji w ciągu 10 min, w porównaniu do 1-10 h w rozpuszczalniku.

Masz cztery nieznane próbki: **E**, **F**, **G** i **H**. Każda próbka jest inna i zawiera jeden z siedmiu związków wymienionych **poniżej (5-11)**. Postęp reakcji będzie monitorowany za pomocą techniki TLC i wizualizacji za pomocą PS.

NIE wąchaj żadnych związków, ponieważ mogą być toksyczne w przypadku wdychania ich dużej ilości!



W celu identyfikacji związków nie polegaj na zapachu ani stanie fizycznym żadnego z nich. Podstawniki nie zostały podane, aby temu zapobiec. „Alk" jest podstawnikiem alkilowym. Podstawniki R^1 – R^6 są inertne w reakcjach, które będziesz wykonywać. Zalecamy poleganie na testach eksperymentalnych przeprowadzonych w celu identyfikacji próbek.

Test rozpuszczalności/mieszalności

Wykonaj testy rozpuszczalności/mieszalności w EtOAc dla nieznanych związków **E** – **H** w następujący sposób:

1. **Weź** probówkę Eppendorfa **oznaczoną** literami **E** – **H**.
2. **Dodaj** jedną kroplę (jeśli jest to ciecz) lub jedną małą szpatułkę (jeśli jest to ciało stałe, zobacz rysunek poniżej) odpowiedniej nieznanej próbki.

3. **Dodaj** ~1 ml EtOAc.

Q3.15. Zaznacz swoje obserwacje dla każdego związku („Y" dla rozpuszczonego/mieszającego się lub „N" dla nierozpuszczonego/niemieszającego się).

4. **Zachowaj** fiolki, ponieważ próbki posłużą jako punkt odniesienia do późniejszej analizy TLC.

Analiza TLC czystych nieznanych substancji

5. **Przygotuj** płytkę TLC; **użyj** płytek z woreczka strunowego oznaczonych jako „**Q3 TLC B**". **Zaznacz** linię startową i punkty naniesienia oznaczone jako **E** – **H**. **Oznacz** płytkę symbolem **UNK**.
6. **Przygotuj** nową komorę z eluentem EtOAc:Heksan = 1:3. **Przeprowadź** analizę TLC związków **E** – **H**. **Zaznacz** front rozpuszczalnika.
7. **Przeprowadź barwienie** płytki TLC PS. **Podgrzej** płytkę. **Obrysuj** wszystkie wywołane plamki.

Q3.16. Umieść tę płytkę na oddzielnej karcie odpowiedzi. Asystent laboratoryjny zabierze płytki do wykonania

eprasa.pl 384657965a

zdjęcia. Na koniec wykonywania zadania odłóż płytkę TLC z powrotem do torby oznaczonej „**Q3 TLC B**”. Zarówno zdjęcie, jak i dostarczona płytka zostaną wykorzystane do wystawienia oceny końcowej.

Q3.17. Zaznacz w tabeli swoje obserwacje po wizualizacji **PS** („Y” – zwizualizowane, „N” – niezwizualizowane).

Jeśli związku nie uda się uwidocznić za pomocą **PS**, nie ma potrzeby tworzenia punktu odniesienia tego związku na chromatografach TLC w dalszej części tego eksperymentu.

Reakcje parami

Wykonaj reakcje parami pomiędzy nieznanymi próbkami **E** – **H** w następujący sposób.

Przy prawidłowym przeprowadzeniu analizy TLC **wszystkie** produkty reakcji **powinny być widoczne**.

Pomiędzy parami **E**+**H** i **F**+**G** nie zachodzi **żadna reakcja**, więc **nie trzeba** ich wykonywać.

8. **Podgrzej** łaźnię wodną do stanu delikatnego wrzenia.
9. **Użyj** czterech probówek Eppendorfa oznaczonych jako przeznaczone do czterech reakcji, które musisz wykonać parami; na przykład reakcję między **E** i **F** przeprowadza się w probówce Eppendorfa oznaczonej jako „**EF**”.
10. **Dodaj** pierwszy odczynnik (**dwie krople** cieczy lub **dwie małe porcje substancji stałej naniesione szpatułką**).
11. **Dodaj tylko jedną kroplę** EtOH jako rozpuszczalnika.
12. **Dodaj** drugi odczynnik (**dwie krople cieczy** lub **dwie małe porcje substancji stałej naniesione szpatułką**).
13. **Nie zamykaj** naczynia reakcyjnego.

Q3.18. Możesz **zanotować** swoje obserwacje (jeśli takie istnieją) w tabeli. Ta tabela jest dla Twojej wygody, nie będzie oceniana!

14. **Podgrzewaj** mieszaninę reakcyjną przez 10 minut, umieszczając fiolkę w pływającym statywie, a statyw w podgrzanej łaźni wodnej (patrz rysunek poniżej).

Pływający stojak	Przygotowanie zestawu do reakcji

15. Po upływie 10 minut **wyjmij** fiolkę z mieszaniną reakcyjną i **pozostaw ją do ostygnięcia** do temperatury pokojowej.
16. **Dodaj** EtOAc (~1,5-1,8 ml), **zamknij** naczynie reakcyjne i ostrożnie **wymieszaj**.
17. **Wykonaj** analizę TLC mieszaniny reakcyjnej, przeprowadź barwienie za pomocą **PS**, a następnie ogrzewaj płytkę. Najpierw **oznacz** płytkę TLC kombinacją odpowiednich liter, na przykład **EF**. Zaznacz trzy punkty: **E** – dla związku **E**, **R** – dla mieszaniny reakcyjnej, **F** – dla związku **F**. Użyj eluentu EtOAc:Heksan = 1:3 dla wszystkich płytek TLC **z wyjątkiem reakcji między F i H**, dla której musisz użyć eluentu EtOAc:Heksan = 1:6. **Zaznacz** linię frontu rozpuszczalnika. Upewnij się, że **obrysowałeś wszystkie plamki** na płytce TLC.

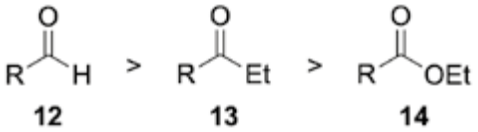
Q3.19. W arkuszu odpowiedzi **zaznacz** wynik reakcji („Y” = reakcja zachodzi; „N” = brak reakcji) zgodnie z obrazem TLC dla każdej pary reakcji.

Q3.20. Zidentyfikuj nieznane substancje chemiczne zgodnie z obserwacjami eksperymentalnymi. **Napisz** odpowiednią literę **E** – **H** pod substancjami chemicznymi **5** – **11** lub **zaznacz** „N”, jeśli substancja chemiczna nie występuje w żadnej z fiolek **E** – **H**.

Q3.21. Dla każdej pary reakcji **narysuj** struktury produktów reakcji w zależności od użytych substratów **E** – **H**; zaznacz pole „N” w przypadku braku produktu.

Wskazówki:
Jedna para reakcji daje dwa produkty organiczne; inna para reakcji tworzy produkt cykliczny.

Związki karbonylowe wymieniono poniżej w kolejności malejącej reaktywności z pewnym nukleofilem.



Q3.22. Umieść każdą płytkę TLC w odpowiednim miejscu oddzielnej karty odpowiedzi. Asystent laboratoryjny zabierze płytki do wykonania zdjęcia. **Umieść** wszystkie płytki TLC z tej części w torebce oznaczonej „**Q3 TLC B**”. Zarówno zdjęcie, jak i dostarczona płytka zostaną wykorzystane do końcowej oceny.

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

Dr hab. inż. Piotr Guńka, prof. ucz.
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej
Komitet Główny Olimpiady Chemicznej

eprasa.pl 384657965a

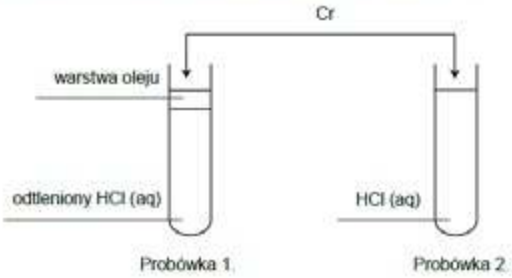
Jeszcze o egzaminie maturalnym

Damian Mickiewicz

W tegorocznym czerwcowym arkuszu matury z chemii możemy znaleźć takie oto zadania:

Informacja do zadań 13.–15.

Badano reakcje pewnej próbki metalicznego chromu z kwasem solnym w różnych warunkach. Przebieg doświadczenia zilustrowano na schemacie:



W probówce 1. użyto odtlenionego kwasu solnego, czyli takiego, w którym praktycznie nie ma rozpuszczonego tlenu. Dodatkowo na powierzchni roztworu umieszczono warstwę oleju. W takich warunkach chrom reaguje zgodnie z równaniem:

$$Cr + 2H^+ \rightarrow Cr^{2+} + H_2$$

Na zdjęciach pokazano roztwory otrzymane w probówkach 1. i 2.

Zadanie 13. (0–2)

Po całkowitym roztworzeniu chromu w probówce 1. usunięto warstwę oleju i zaobserwowano że roztwór stopniowo zmieniał barwę, aż uzyskał kolor taki sam jak kolor roztworu w probówce 2. Podczas stopniowej zmiany barwy nie obserwowano wydzielania gazu.

Uzupełnij równanie reakcji. Napisz:

- **wzór brakującego reagenta**
- **odpowiednie współczynniki stechiometryczne.**

..... Cr^{2+} + ... + ... H^+ → ..... Cr^{3+} + ... H_2O

Zadanie 14. (0–1)

Procesy utleniania i redukcji zachodzące w probówce 2. można w uproszczeniu opisać równaniami:

równanie procesu redukcji: $6H^+ + O_2 + 6e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$

równanie procesu utleniania: $Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$

Napisz w formie jonowej skróconej sumaryczne równanie reakcji zachodzącej w probówce 2.

Z przedstawionych równań połówkowych w zadaniu 14. otrzymujemy następujące sumaryczne równanie:

$$6H^+ + O_2 + 2Cr \rightarrow 2Cr^{3+} + 2H_2O + H_2$$

Jednak równanie to, choć rozpowszechniane przez szkolne podręczniki i zbiory zadań – nie ma sensu i jest wymysłem wywodzącym się prawdopodobnie jeszcze z XIX wieku. A przypomnę, że wtedy nie znano jeszcze mechanizmów i samej natury reakcji chemicznych i wiele rzeczy po prostu zakładano, ale niestety błędnie. Powszechnie uważa się, że w temperaturze pokojowej („na zimno") z samym kwasem solnym chrom przechodzi w chlorek chromu(II):

$$Cr + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2,$$

podczas gdy w obecności tlenu otrzymuje się $CrCl_3$. W szkolnej wersji na ogół zakłada się 2 równania redukcji w obecności tlenu:

$$\begin{cases} 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \\ 4H^+ + O_2 + 4e \rightarrow 2H_2O \end{cases}$$

Zwróćmy uwagę, że w obu równaniach wziętych łącznie pojawia się 6 elektronów. Przez ich dodanie do siebie otrzymujemy jedno równanie redukcji, które jest podane w treści zadania 14:

$$6H^+ + O_2 + 6e \rightarrow H_2 + 2H_2O$$

Nieważne jednak, czy te dwa równania są rozpatrywane osobno, czy jako zsumowane – otrzymujemy 6 elektronów. Dalej na ogół przedstawiane jest, że równanie utleniania należy pomnożyć razy dwa, aby uzgodnić liczbę elektronów:

$$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e \quad |\times 2$$

Rozumowanie to jest jednak błędne i całkowicie sprzeczne z naturą reakcji chemicznych. Błędne jest bowiem założenie, że przy dostępie tlenu chrom roztwarza się w kwasie solnym inaczej, przechodząc od razu w kationy Cr^{3+} a nie w Cr^{2+}. Przyjrzyjmy się tej sytuacji. Gdy wrzucimy grudkę lub proszek chromu do probówki z kwasem solnym i warstewką oleju na górze (probówka 1.), to zacznie zachodzić roztwarzanie chromu i wydzielanie wodoru. Kwas solny nie potrzebuje tlenu, by móc reagować z chromem. A teraz rozpatrzmy reakcje chromu z kwasem solnym przy dostępie tlenu. Zauważmy, że chrom wrzucony do kwasu solnego znajdzie się na dnie probówki. Tlen przedostaje się do niej wyłącznie od góry, a jest bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie, a jeszcze gorzej w roztworach elektrolitów, zatem stężenie tlenu w probówce 2. jest bardzo małe. Poza tym przyjrzyjmy się tym równaniom redukcji:

$$\begin{cases} 2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \\ 4H^+ + O_2 + 4e \rightarrow 2H_2O \end{cases}$$

Oznaczałoby to, że kationy wodoru muszą się „umówić" z tlenem, jak podzielić się elektronami od chromu. Dosłownie dwie „bandy" (jedna złożona z dwóch kationów

eprasa.pl 384657965a

wodoru, a druga z czterech kationów wodoru i cząsteczki tlenu) musiałyby napaść na dwa atomy chromu… I złupić każdego na trzy elektrony… Następnie podział łupów: jedna „banda" dostaje dwa elektrony, a druga cztery. Ponadto zwróćmy uwagę, że przecież kationy wodoru musiałyby czekać na cząsteczkę tlenu, aż ona przedyfunduje od samej granicy faz ciecz-powietrze i znajdzie się w pobliżu dna, czyli przy powierzchni chromu. A więc naturalną koleją rzeczy jest pytanie: czy kwas solny będzie czekał? Przecież wiemy, że i bez tlenu może reagować z chromem:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$

$$Cr \rightarrow Cr^{2+} + 2e$$

To po co czekać? Zadanie jest tym bardziej kuriozalne, że przecież w zadaniu 13. mamy odpowiedź na to, co tak naprawdę dzieje się w probówce. Wodór wydziela się wskutek reakcji:

$$2H^+ + Cr \rightarrow Cr^{2+} + H_2 \ ,$$

natomiast dyfundujący od góry tlen łatwo przeprowadza znajdujące się w roztworze jony Cr^{2+} w jony Cr^{3+}:

$$4H^+ + O_2 + 4Cr^{2+} \rightarrow 4Cr^{3+} + 2H_2O$$

Co zatem dzieje się w probówce 2, w której nie ma warstwy oleju? Obie te reakcje zachodzą równocześnie. Jest to układ reakcji następczych. I nie jest to tak, że w chwili, kiedy cały chrom się roztworzy, to w roztworze są wyłącznie jony Cr^{3+} - nadal są tam obecne jony Cr^{2+}. Aby otrzymać czysty $CrCl_3$, a raczej roztwór zawierający $CrCl_3$ jako jedyną sól chromu, to trzeba jeszcze poczekać, aż wszystkie jony Cr^{2+} zostaną utlenione. A gdybyśmy jednak chcieli zamknąć sumaryczny bilans stechiometryczny przejścia chromu w chlorek chromu(III) omawianym sposobem? Wtedy po uwzględnieniu obu reakcji:

$$2H^+ + Cr \rightarrow Cr^{2+} + H_2 \quad |\times 4$$

$$4H^+ + O_2 + 4Cr^{2+} \rightarrow 4Cr^{3+} + 2H_2O$$

otrzymujemy:

$$12H^+ + O_2 + 4Cr \rightarrow 4Cr^{3+} + 2H_2O + 4H_2$$

a to zdecydowanie różni się od wersji tradycyjnie podawanej przez szkolne podręczniki, jak i omawiane zadanie nr 14.

Podobną sytuację obserwujemy podczas roztwarzania żelaza w kwasie solnym, gdy roztwór ma kontakt z powietrzem:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$

$$4H^+ + O_2 + 4Fe^{2+} \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$$

Różnica jest taka, że kationy Fe^{2+} są mniej podatne na utlenianie, a więc ich utlenianie zachodzi wolniej niż kationów Cr^{2+}. Nie zmienia to sytuacji, że chcąc otrzymać czysty $FeCl_2$ należy prowadzić roztwarzanie żelaza w atmosferze pozbawionej tlenu. Można otrzymać także $FeCl_3$ tą metodą – jeśli po roztworzeniu żelaza w nadmiarze kwasu solnego pozostawić roztwór poreakcyjny dostatecznie długo w kontakcie z powietrzem. Wtedy całkowity bilans stechiometryczny, tj. od stanu początkowego do końcowego, zamknie się w równaniu:

$$12H^+ + O_2 + 4Fe \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O + 4H_2$$

Rzecz jasna w rzeczywistości zachodzą dwie reakcje, ale bilanse takie stosuje się np. przy procesie produkcji. Jednak ani w przypadku żelaza, ani w przypadku chromu nie upoważnia nas to do wniosku, że przy dostępie tlenu metale przechodzą bezpośrednio w trójdodatnie kationy:

$$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e$$

$$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$$

Jest to po prostu niezgodne z naturą reakcji chemicznych.

Wróćmy jednak do zadania 14, które mogło być poprawne merytorycznie, bez powielania herezji rodem z XIX wieku, gdyby wyglądało np. tak:

Zadanie 14

W probówce 1., po całkowitym roztworzeniu chromu, zmiana barwy roztworu następuje dopiero po usunięciu warstwy oleju. Świadczy to o dwóch reakcjach redoks w czasie wykonanego doświadczenia. Wskutek braku warstwy oleju w probówce 2. w tym samym czasie zachodzą dwie reakcje redoks, których równoczesny przebieg uniemożliwiła warstwa oleju.

Napisz w formie jonowej skróconej ogólne sumaryczne równanie reakcji zachodzącej w probówce 2. Uwzględnij chrom jako pierwotny substrat i jony Cr^{3+} jako finalny produkt. Wykorzystaj informację o reakcjach, które zaszły kolejno w probówce 1.

Tak postawiony problem doprowadzi do odpowiedzi:

$$12H^+ + O_2 + 4Cr \rightarrow 4Cr^{3+} + 2H_2O + 4H_2$$

Tak właśnie postrzegałbym to zadanie, aby zapobiec szerzeniu antychemicznych herezji, choć oczywiście można by pomyśleć także o modyfikacjach językowych, aby brzmiało nieco przystępniej dla maturzystów.

Dr inż. Damian Mickiewicz
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- O złocie i efektach relatywistycznych
- Charakterystyka związków organicznych
- Pierwiastek 43, a może 75

eprasa.pl 384657965a

Trijodek azotu
Bardzo wrażliwa substancja

Marek Ples

Trijodek azotu to nieorganiczny związek chemiczny azotu N i jodu I. Jest to ekstremalnie niestabilna substancja. Związek ten rozkłada się w sposób wybuchowy pod wpływem nawet nikłych bodźców mechanicznych. Inicjacja reakcji rozkładu jest możliwa także pod wpływem naprężeń powstających w czasie tworzenia się kryształów. Trijodek azotu jest jedyną znaną do tej pory substancją, której eksplozywny rozkład może zostać wywołany przez kontakt z cząstkami będącymi produktami rozpadu promieniotwórczego, a dokładniej z cząstkami α [1].

Czysty trijodek azotu NI_3 można uzyskać w reakcji fluorku jodu z azotkiem baru w środowisku trichlorofluorometanu w temperaturze około 240 K. Nas ta reakcja nie zadowala, ponieważ potrzebne reagenty są trudno dostępne i drogie. Trijodek azotu można też otrzymać w postaci analogicznego do hydratów amoniakatu $NI_3 \bullet NH_3$. Związek ten łatwo wytworzyć w reakcji jodu i wody amoniakalnej w temperaturze pokojowej. Właśnie tę reakcję wykorzystamy do spreparowania niewielkich ilości interesującej nas dziś substancji.

Chciałbym zaapelować do Czytelnika o ostrożność. Synteza i manipulacje z trijodkiem azotu mogą być bardzo niebezpieczne, jeśli nie zachowa się odpowiednich środków ostrożności. Pokaz ten mogą przeprowadzać tylko doświadczeni chemicy z zachowaniem wszelkich możliwych środków ostrożności. Nigdy nie należy operować większymi ilościami ten substancji.

Nie wolno przechowywać trijodku azotu, dlatego dopuszczalne jest wytwarzanie jedynie minimalnych ilości, które zostaną natychmiast zużyte w celach pokazowych. Niedopuszczalne jest wykorzystywanie go w żadnym innym celu.

Nadmienię jeszcze, że substancja nie jest przydatna jako materiał wybuchowy, ponieważ jej wrażliwość na najsłabsze nawet bodźce mechaniczne praktycznie uniemożliwia jakiekolwiek bardziej skomplikowane manipulacje.

Czego potrzebujemy?

By przeprowadzić doświadczenie musimy się zaopatrzyć w poniższe substancje:

- jod I,
- woda amoniakalna 30% $NH_{3(aq)}$.

Woda amoniakalna ma różnorodne zastosowanie i jej nabycie nie powinno być problemem. Jeśli chodzi o jod, to najlepiej użyć fioletowoczarnych kryształów czystego jodu (Fot. 1) lub w ostateczności alkoholowego roztworu jodu, czyli dostępnej w aptekach jodyny.

Fot. 1 – Krystaliczny jod

Jod to fioletowo-czarny, połyskujący niemetal z grupy halogenów. W warunkach normalnych ma postać kryształów, ale w nieco podwyższonej temperaturze łatwo sublimuje, tworząc charakterystyczne fioletowe pary. Topi się w około 113,7°C i wrze przy 184°C. Są to najwyższe wartości wśród halogenów, czego powodem jest występowanie stosunkowo silnych oddziaływań van der Waalsa między cząsteczkami I_2. Chemicznie jest najsłabszym utleniaczem w grupie 17, lecz tworzy ciekawe układy redoks: poza jonem prostym I^-, także kompleksowe jony trójjodkowe I_3^-. Jod reaguje z wieloma metalami tworząc ich jodki, a w chemii organicznej wykorzystuje się fakt, że wiązanie C–I jest stosunkowo słabe, więc jodki alkilowe są świetnymi substratami w reakcjach substytucji [2]. Biologicznie jod jest niezbędnym mikroelementem, ponieważ pełni funkcję przy syntezie hormonów tarczycy. Jego niedobór prowadzi prowadzi do przerostu tarczycy i powstania tzw. wola, a także zaburzeń rozwoju. Farmaceutyczne preparaty jodu (np. jodopowidon) działają przeciwbakteryjnie, przeciwwirusowo i przeciwgrzybiczo, co wykorzystuje się w antyseptyce skóry i ran.

Oprócz tego będzie nam potrzebny także etanol C_2H_5OH, który posłuży do przemycia odsączonego produktu.

Należy pamiętać, że pierwiastkowy jod w ilościach większych niż fizjologiczne jest trujący! Dawka śmiertelna dla dorosłego człowieka wynosi około 4 gramów. Pary jodu są drażniące. Amoniak ulatniający się z wody amoniakalnej jest także drażniący, a w większych stężeniach trujący.

eprasa.pl 384657965a

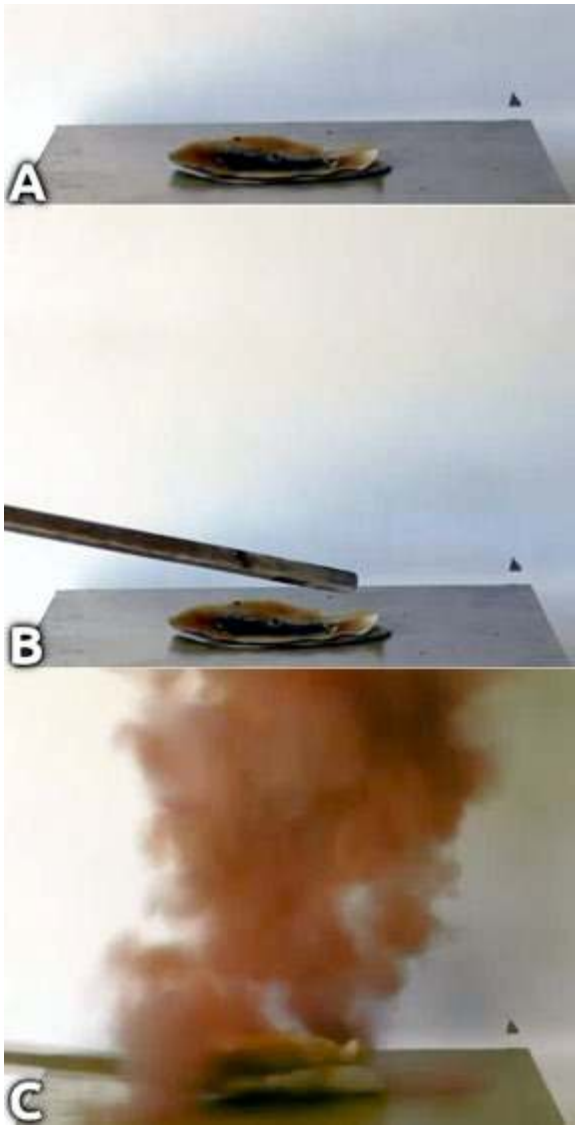
Doświadczenie

Do niewielkiej zlewki (najlepiej z tworzywa sztucznego) wlewamy kilka cm^3 stężonej wody amoniakalnej. Następnie wsypujemy do roztworu dosłownie szczyptę jodu! Wystarczy kilka miligramów. Jeśli używamy jodyny, to wkraplamy do wody amoniakalnej jedynie taką jej ilość, by powstał czarny osad. Zlewkę nakrywamy szkiełkiem zegarkowym i odstawiamy na pewien czas.

Od tego momentu wszelkie manipulacje ze zlewką i powstałym produktem należy wykonywać bardzo ostrożnie.

Po pewnym czasie – w temperaturze pokojowej wystarcza kilka, kilkanaście minut - roztwór trzeba delikatnie przesączyć. Odsączony czarny związek można kilkukrotnie przemyć na sączku etanolem w celu wymycia pozostałości jodu. Wciąż wilgotny sączek należy następnie ostrożnie rozłożyć na metalowej płytce i pozostawić do wyschnięcia w temperaturze pokojowej. Gotowy produkt ma postać czarnego proszku (Fot. 2).

Fot. 2 – Gotowy amoniakat trijodku azotu



Fot. 3 – Gotowy amoniakat trijodku azotu

Wyschniętego produktu nie należy przenosić, ani usuwać z sączka. Pokaz najlepiej jest przeprowadzić w tym samym miejscu, gdzie sączek poddawany był suszeniu (Fot. 3A).

Dotknięcie proszku na sączku spowoduje teraz głośny huk. Najlepiej użyć w tym celu długiego drewnianego pręta (Fot. 3B). Detonacji można także dokonać w wyniku dotyku proszku ptasim piórem.

Huk eksplozji jest bardzo głośny; należy chronić przed nim słuch. W czasie rozkładu amoniakatu trijodku azotu powstaje także duża ilość brunatnych par (Fot. 3C). Sączek zostaje zwykle rozerwany na strzępy.

Wyjaśnienie

Rozkład amoniakatu zachodzi według poniższego równania:

$$2NI_3 \cdot NH_3 \rightarrow 3I_2 + N_2 + 2NH_3$$

W cząsteczce trijodku azotu niewielki atom azotu jest otoczony przez trzy masywne atomy jodu, co powoduje znaczne naprężenia steryczne w układzie i skutkuje niestabilnością. Oddziaływania odpychające między elektronowymi powłokami atomów jodu osłabiają wiązania N–I. W efekcie energia aktywacji procesu rozkładu ulega znacznemu obniżeniu, a silna tendencja do tworzenia niezwykle trwałej cząsteczki azotu (N≡N) stanowi główny czynnik termodynamicznie napędzający gwałtowną reakcję [3].

Brunatne pary są efektem odparowania powstałego pierwiastkowego jodu.

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

Wszystkie fotografie zostały wykonane przez autora

Literatura:

[1] Bowden, F. P., *The initiation of explosion by neutrons, α-particles, and fission products*, Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 246 (1245), 1958, str. 216-219
[2] Kaiho T., *Iodine*, Chemistry and Applications, Wiley, 2014, str. 59
[3] Tornieporth-Oetting I., Klapötke T., *Nitrogen Triiodide, Angewandte Chemie International Edition*, 29 (6), 1990, str. 677-679

eprasa.pl 384657965a

Kto codziennie jabłko jada, tego lekarz rzadko bada, czyli co skrywają w sobie polskie jabłka?

Foto – Dreamstime

Joanna Kurek

Cieszymy się nimi przez cały rok. Szczególnie smaczne są te świeże, chrupiące. Mają różne kolory: jasnożółte, zielonkawe, z ‘rumieńcem’ czy nawet imponujące głęboką czerwienią. Robi się z nich kompoty, soki czy nektary, przygotowuje musy, świetne są także w wersji prażonej i z dodatkiem cynamonu. Stanowią też owocowe składniki w jogurtach, serkach czy smoothie. Można je podawać w wersji na słodko, ale też w wytrawnej, na ciepło i na zimno. Któż nie skusi się na pięknie aromatycznie pachnącą ciepłą szarlotkę w jesienno-zimowy wieczór?

O czym mowa? A o jabłkach właśnie!

Jabłka odmian uprawnych o mieszańcowym pochodzeniu, uznawanych za gatunek jabłoni domowej *Malus domestica* są istotnym komercyjnie owocem o soczystym i chrupkim miąższu. Owoce te najogólniej swoim kształtem zbliżone są do kuli, z dobrze widocznym zagłębieniem u góry, z którego wystaje szypułka potocznie nazywana ‘ogonkiem’, za pomocą której jabłko jest przytwierdzone do drzewa podczas całego okresu wzrostu i dojrzewania. U dołu natomiast zlokalizowany jest wylot gniazda nasiennego.

Obecnie dostępnych jest bardzo wiele odmian jabłek, więc każdy może znaleźć tę ulubioną, bo odznaczają się zróżnicowanym zabarwieniem skórki, zapachem, smakiem i miękkością. Polska jest wiodącym producentem jabłek w Europie (posiadamy największe obszary sadów jabłoniowych w UE), w naszym kraju produkuje się około 4 mln ton tych owoców rocznie, a w ujęciu światowym Polska zajmuje 4. miejsce – po Chinach, Turcji i USA. Znaczna część tej produkcji zostaje przeznaczona na przetwórstwo, a także eksport.

Fot. 1. Kontener z jabłkami wczesnymi

eprasa.pl 384657965a

Fot. 2. Jabłka Cortlandy (żółto-czerwone) i Starkingi (ciemnoczerwone)

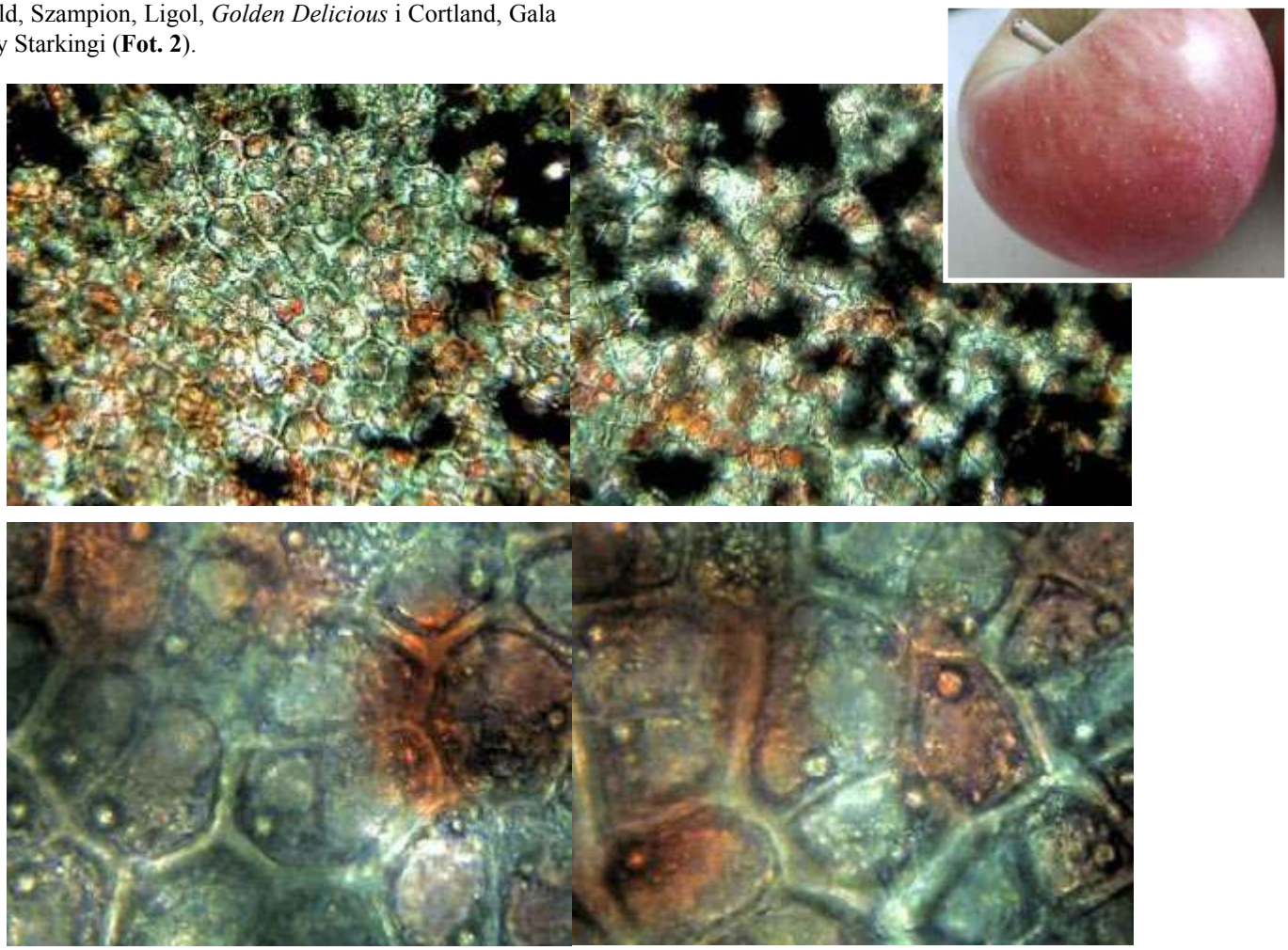
Gatunki jabłek

Rokrocznie wczesną jesienią pojawiają się w sklepach spożywczych duże kontenery z wczesnymi jabłkami. Do ich najwcześniejszych odmian zdecydowanie należy zaliczyć papierówki, które najczęściej jednak nie są dostępne w sprzedaży w dużych sklepach, a jedynie na, targach owocowo-warzywnych czy w małych sklepach owocowo-warzywnych.

Na świecie istnieją tysiące odmian jabłoni domowej, natomiast w Polsce zarejestrowanych jest ponad 70, z których wiele to odmiany stare i tradycyjne, takie jak: Antonówka, Reneta, Koksa Pomarańczowa, Papierówka czy Kosztela oraz nowsze, powszechnie uprawiane, np.: Idared, Jonagold, Szampion, Ligol, *Golden Delicious* i Cortland, Gala czy Starkingi (**Fot. 2**).

Jabłko z bardzo bliska

Jak wiadomo, komórki roślinne posiadają obok błony komórkowej też ścianę komórkową, której obecność odróżnia je od komórek zwierzęcych. Na poniższych zdjęciach mikroskopowych skórki jabłka, wykonanych w różnych powiększeniach, dobrze widoczna jest zarówno błona komórkowa, jak i ściana komórkowa, a także kuliste jądro komórkowe oraz inne organella (**Fot 3**). Do mikroskopowania została wybrana skórka jabłek z ‘rumieńcem’, czyli punktowo zaczerwieniona, co jest dobrze widoczne na zdjęciu mikroskopowym jako punktowe pomarańczowo-czerwone plamy.



Fot. 3. Zdjęcia mikroskopowe skórki jabłka (zdjęcia własne wykonane mikroskopem Bresser Erudit No51-10000 z przystawką do wykonywania zdjęć)

eprasa.pl 384657965a

Skład chemiczny jabłek

Jak każdy produkt spożywczy, także jabłka mają określone zawartości różnych składników odżywczych. Są niskokalorycznym (ok. 52 kcal) i odżywczym owocem, zawierającym 0,3 g białka, 13,8 g węglowodanów (w tym ~10 g cukrów) i 2,4 g błonnika na 100 g. Błonnik zawarty w jabłkach wspomaga prawidłową pracę układu pokarmowego i może zapobiegać zaparciom. W jabłkach znajduje się witamina C, która należy do silnych przeciwutleniaczy, wspiera też odporność oraz produkcję kolagenu. Obecna jest także witamina A, ważna dla narządu wzroku i regeneracji skóry oraz błon śluzowych oraz witaminy z grupy B, które regulują metabolizm energetyczny i wspierają układ nerwowy.

Do cennych pierwiastków znajdujących się w jabłkach należy potas (144 mg), który pomaga w regulowaniu ciśnienia krwi i wspiera gospodarkę wodno-elektrolitową oraz wapń (7 mg), azot, magnez (6 mg), mangan i miedź w postaci odpowiednich połączeń. Istotna jest także obecność flawonoidów – polifenoli o właściwościach antyoksydacyjnych, na poziomie ok. 111 mg.

Z takiego składu wynika, iż zdrowy człowiek może zjadać od jednego do trzech jabłek dziennie. Nadmierne ich spożycie może bowiem wywołać wzdęcia i dyskomfort żołądkowo-jelitowy. Jest to zgodne z rekomendacjami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), podającymi, iż każdego dnia należy spożywać minimum 400 g warzyw i owoców, z czego ¼ tej porcji powinny stanowić owoce, co faktycznie oznacza, że w codziennym menu należy uwzględnić 1-2 porcje owoców, z których jedną może być właśnie jabłko. Przypomnijmy, że jabłka są owocami o bardzo zróżnicowanej masie, jednak przeciętnie jabłko waży około 150 gramów.

Chemia nalotu na skórce jabłek

Skórka jabłka, gładka i cienka, ściśle przylegająca do miąższu, najczęściej bywa matowa, co związane jest z obecnością na jej powierzchni substancji woskowych. Jest to wosk kutykularny, składający się głównie z kwasów tłuszczowych o bardzo długim łańcuchu (VLCFA – *very-long-chain fatty acids*) i ich pochodnych, takich jak estry woskowe, z udziałem także znacznej ilości triterpenoidów. Ta złożona mieszanina, biosyntetyzowana w komórkach naskórka, której specyficzny skład różni się w zależności od odmiany jabłka i warunków środowiskowych, tworzy warstwę ochronną owocu, której zadaniem jest między innymi maksymalne ograniczenie odparowywania wody z jego wnętrza.

Smak i zapach jabłek

Na walory jabłek, poza ich efektem wizualnym, jakim jest barwa skórki, wpływają: podobny dla różnych odmian słodkawy zapach, ale znacząco różny smak. Jakie są chemiczne źródła tych wrażeń? Oczywiście to odpowiednia gama organicznych związków chemicznych jest odpowiedzialna za nasze odczucia smakowe i zapachowe. Zasadniczo smak jabłek z jabłoni domowej jest słodkawy, przy tym lekko kwaskowaty, jednak to odczucie zależy nie tylko od spożywanej odmiany, ale także od stopnia dojrzałości owoców.

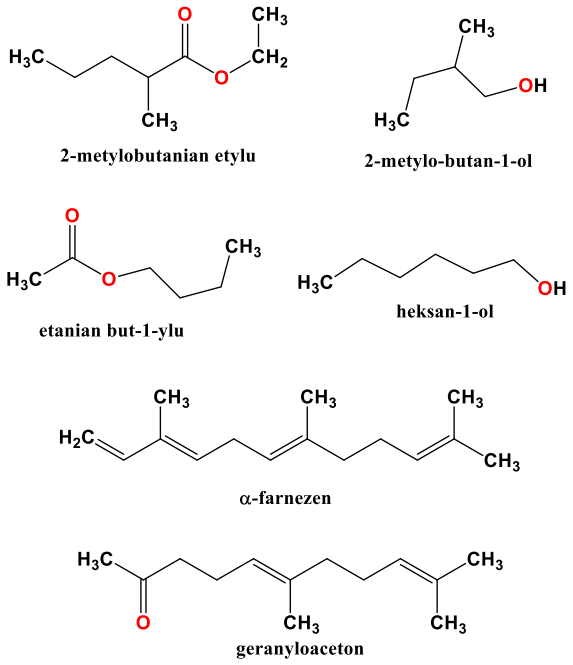
Smak jabłka pochodzi ze złożonej mieszanki nielotnych cukrów, kwasów i garbników, połączonych z lotnymi związkami aromatycznymi, takimi jak estry (etanian 2-metylobutylu/octan 2-metylobutylu, etanian but-1-ylu/octan butylu), alkohole (np. butan-1-ol) i aldehydy (np. heksanal). Cukry i sorbitol nadają słodycz, kwasy, takie jak kwas jabłkowy, cierpkość, a garbniki goryczkę. Związki aromatyczne, a zwłaszcza estry, nadają owocowe i jabłkowe aromaty, a związki charakterystyczne dla poszczególnych odmian wpływają na unikatowy smak poszczególnych jabłek.

Z kolei aromat jabłek, jako ważna cecha jakości owoców, jest badany w wielu ośrodkach od około 60 lat. W toku tych badań do tej pory zidentyfikowano ponad 300 lotnych związków. Okazało się, że zapach jabłka pochodzi ze złożonej mieszaniny lotnych związków organicznych (LZO), głównie estrów, takich jak 2-metylo-butanian etylu (2-metylomaślan etylu), etanian butylu (octan butylu) i octan heksylu oraz alkoholi, takich jak heksan-1-ol i 2-metylo-1-butanol. Związki te nadają jabłku unikatowy „owocowy", „zielony" lub „słodki" aromat, który znacznie różni się w zależności od odmiany. Oprócz tych połączeń kompozycje zapachową tworzą też inne liczne związki. Przykładowo w jabłkach odmiany 'Qinguan' zidentyfikowano następujące związki organiczne stanowiące mieszaninę formującą zapach tych jabłek: 64 estry, 4 alkohole, 8 aldehydów, 9 terpenoidów, 7 związków aromatycznych i 3 ketony. W Tabeli 1 zestawiono wybrane związki zapachowe jabłek, a wzory wybranych połączeń pokazane są na **rys. 1**.

Tabela 1. Grupy związków organicznych występujących w jabłkach, stanowiące źródło ich zapachu (z przykładami).

Grupa	Związki organiczne
Estry	propanian etylu (propionian etylu), propanian prop-1-ylu (propionian 1-propylu), propanian but-1-ylu (propionian butylu), etanian prop-1-ylu (octan propylu), etanian but-1-ylu (octan butylu) butanian metylu (maślan metylu), butanian etylu (maślan etylu) butanian prop-1-ylu (maślan propylu) etanian 2-metylobut-but-1-ylu (octan 2-metylobutylu) heksanian etylu, butanian heks-1-ylu (maślan heksylu) etanian heks-1-ylu (octan heksylu), etanian benzylu (octan benzylu), heksanian heks-1-ylu
Aldehydy	heksanal, (*E*)-heks-2-enal, oktanal, aldehyd benzoesowy (benzaldehyd),
Kwasy	kwas pelargonowy (nonanowy $C_8H_{17}COOH$)
Ketony	geranyloaceton (zaliczany też do terpenoidów)
Alkohole	butan-1-ol, 2-metylobutan-1-ol, pentan-1-ol, heksan-1-ol, oktan-1-ol, nonan-1-ol
Terpeny	α-farnezen

eprasa.pl 384657965a



Rys. 1. Wzory strukturalne wybranych związków powodujących specyficzny zapach jabłek.

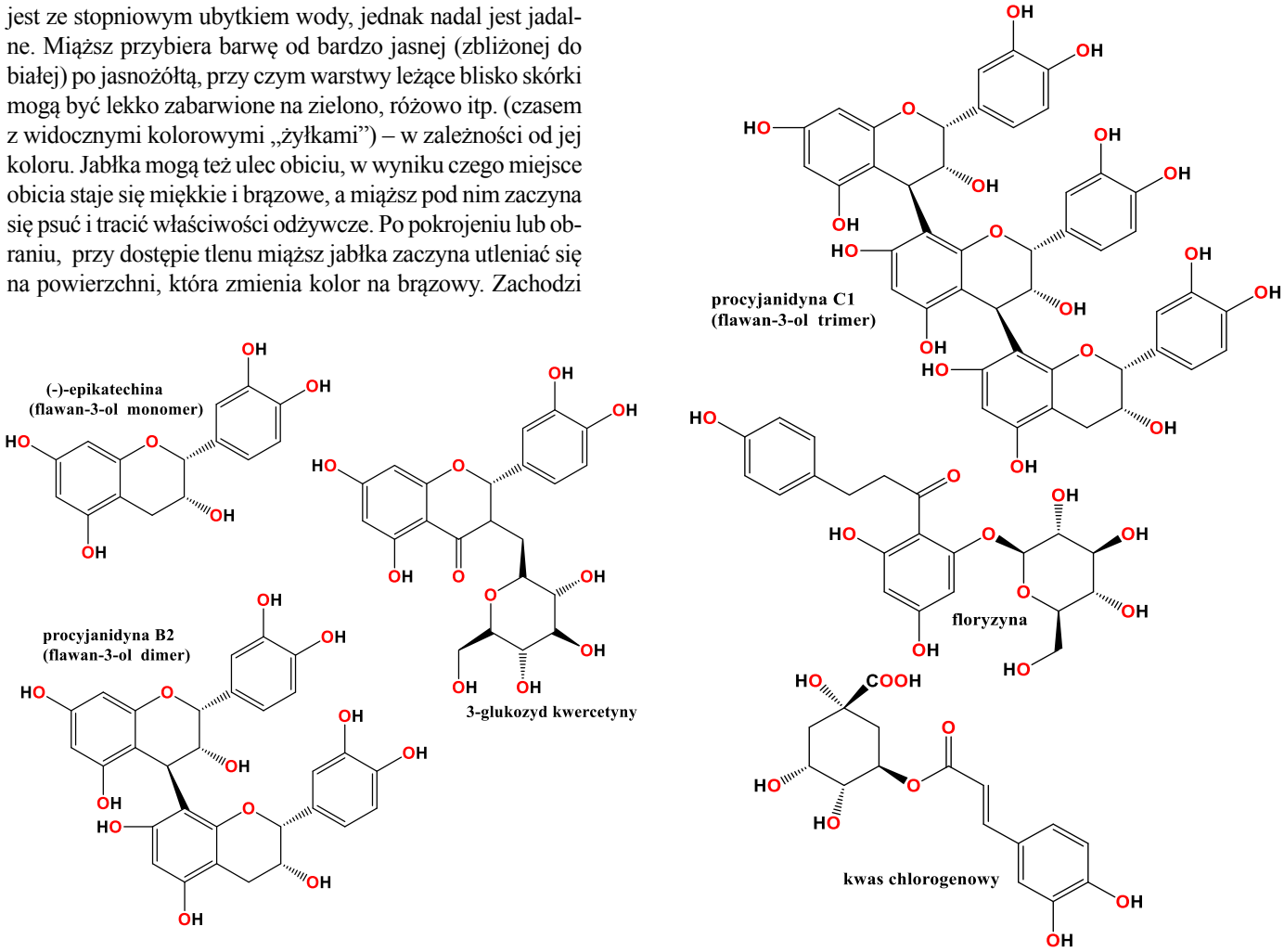
Dlaczego jabłka ciemnieją po pokrojeniu?

Miąższ jabłka jest raczej twardy, sztywny, chrupki i pełen przezroczystego soku. Z czasem, po dłuższym przechowywaniu jabłko staje się miękkie i pomarszczone, co związane jest ze stopniowym ubytkiem wody, jednak nadal jest jadalne. Miąższ przybiera barwę od bardzo jasnej (zbliżonej do białej) po jasnożółtą, przy czym warstwy leżące blisko skórki mogą być lekko zabarwione na zielono, różowo itp. (czasem z widocznymi kolorowymi „żyłkami") – w zależności od jej koloru. Jabłka mogą też ulec obiciu, w wyniku czego miejsce obicia staje się miękkie i brązowe, a miąższ pod nim zaczyna się psuć i tracić właściwości odżywcze. Po pokrojeniu lub obraniu, przy dostępie tlenu miąższ jabłka zaczyna utleniać się na powierzchni, która zmienia kolor na brązowy. Zachodzi wówczas proces enzymatycznego utleniania, w czasie którego polifenole zawarte w jabłkach ulegają reakcji z tlenem, z udziałem enzymu polifenolooksydazy (PPO), uwolnionego z pękniętych komórek miąższu jabłka. W wyniku zachodzącej reakcji ze związków fenolowych powstają chinony, które z kolei przekształcane są w ciemne pigmenty – melaniny, powodujące owo brązowe zabarwienie.

Chemiczne źródła barwy jabłek

Jak wiadomo, u większości niedojrzałych jabłek skórka jabłka występuje w odcieniach zieleni, która utrzymuje się u niektórych odmian także przez cały czas procesu dojrzewania. Gdy jabłka są dojrzałe, z reguły przybierają odcienie żółci lub czerwieni, również często zmieszanych ze sobą.

Najbardziej korzystne są odmiany jabłek o czerwonej skórce. Za zabarwienie skórek jabłek odpowiadają polifenole (PP), które obejmują flawan-3-ole, dihydrochalkony, antocyjanidyny i w mniejszym stopniu kwasy fenolowe. Flawan-3-ole stanowią najliczniejszą klasę PP w skórce jabłka, stanowiąc około 30–90% całkowitej zawartości PP. (+)-Katechiny i (−)-Epikatechiny występują w formach monomerycznych, oligomerycznych i polimerycznych.



Rys. 2. Główne składniki zawarte w skórce jabłek o właściwościach nadających barwę i przeciwutleniających.

eprasa.pl 384657965a

Fot. 4. Napoje jabłkowe

Oligomery i polimery nazywane są proantocyjanidynami (PC), do których należą zarówno procyjanidyny, jak i prodelfinidyny. Struktury wybranych barwnych związków tych grup pokazane są na **Rys. 2**.

Poza pokazanymi wyżej strukturami związków chemicznych występujących w jabłkach, a zwłaszcza w ich skórce, obecne są też odpowiednie tetrametry, pentamery, heksamery, a nawet heptamery flawan-3-olu.

Przetwory z jabłek, czyli jak zachować lato na zimowe dni

Jak wiadomo, jabłka świetnie nadają się do tego, aby przygotowywać z nich przetwory. Najbardziej oczywistym wydaje się zwyczajny kompot jabłkowy, który świetnie sprawdza się jako napój podawany zarówno latem, jak i o każdej innej porze roku, bezpośrednio po przygoto-

Fot. 5. Musy jabłkowe z dodatkiem różnych owoców.

eprasa.pl 384657965a

Fot. 6. Jabłka prażone

Fot. 8. Surówka z kapusty modrej z jabłkami (po lewej) i danie na ciepło – kapusta modra z rodzynkami, śliwkami suszonymi i jabłkami (po prawej).

waniu, jak też w formie zaprawy w słoiku. Poza jabłkami w kompocie mogą znaleźć się także inne owoce sezonowe.

Z jabłek produkuje się też napoje: soki czy nektary, najczęściej jako napoje niegazowane, choć dostępne są też w formie gazowanej (**Fot. 4**). Soki są klarowne lub tłoczone lub w formie smoothie. Poza czystymi sokami jabłkowymi, produkowane są napoje z dodatkiem także innych owoców, np. brzoskwiń, bananów, agrestu, wiśni, rabarbaru, malin, mango, kiwi, pomarańczy, czarnej porzeczki, dla uzyskania ciekawego efektu smakowego (**Fot. 4**).

Jabłka stanowią też podstawę cydru, lekkiego alkoholowego napoju, wytwarzanego przez fermentację soku jabłkowego, a produkowanego przede wszystkim w Wielkiej Brytanii, Francji i Hiszpanii, coraz bardziej popularnego także w naszym kraju. Cydr służy też do produkowania alkoholi destylowanych, tak zwanych jabłkowych brandy, spośród których najbardziej znany jest Calvados, produkowany we Francji, w Normandii.

Typowymi przetworami z jabłek są musy oraz jabłka prażone. Musy mogą być wyłącznie jabłkowe lub dwu- , a czasem nawet trójskładnikowe (Fot. 5). Podstawowym składnikiem musów najczęściej jest przecier jabłkowy, któremu towarzyszą przeciery z truskawek, jagód, moreli, brzoskwini, rabarbaru, bananów, marchwi, gruszek lub malin. Powoduje to, iż w sprzedaży dostępne są (w saszetkach) musy dwuowocowe lub nawet trójowocowe. Popularne są też musy w słoiczkach na bazie jabłek dla niemowląt i mniejszych dzieci.

Kolejnym popularnym przetworem z jabłek są przygotowane samodzielnie lub dostępne w sprzedaży jabłka prażone, które świetnie nadają się do ciast, a także do naleśników czy gofrów (**Fot. 6**).

Fot. 7. Chipsy jabłkowe i herbata jabłkowa.

Kolejne, jakże smakowite zastosowania jabłek, to ciasta z jabłkami – jabłeczniki, tarty i szarlotki. Znane są też chipsy jabłkowe (**Fot. 7).** Z jabłek przygotowuje się też herbatę, napój bardzo popularny w Turcji.

Jabłka dodawane są też do dań takich, jak dobrze znana w Polsce kaczka z jabłkami. Stanowią też podstawowy składnik bardzo lubianych i spożywanych na ciepło racuchów. Poza tym stosowane są także jako składnik surówek, takich jak np. kapusta modra z jabłkami, czy też podawana na ciepło kapusta modra z rodzynkami, śliwkami suszonymi i jabłkami (**Fot. 8**).

Skład, otrzymywanie i właściwości octu jabłkowego

Ocet z jabłek jest produktem naturalnym, który przy właściwym zastosowaniu, z odpowiednim umiarem i wyczuciem, będzie korzystny dla naszej diety i w konsekwencji dla działania organizmu. Okazuje się, że jest to bardzo stary ‘wynalazek’ ludzkości, był bowiem znany już w starożytności. W ciągu wieków wykształciły się różne poglądy na temat jego właściwości, które znajdywały (lub nie) potwierdzenie w badaniach naukowych.

Z chemicznego punktu widzenia ocet jabłkowy jest oczywiście substancją złożoną. Głównymi jego składnikami są enzymy, aminokwasy, kwas chlorogenowy, kwas galusowy, kwas kumarowy, kwas kawowy, kwas octowy, katechiny i epikatechiny, czyli związki polifenolowe. Zawiera także pewne ilości związki pierwiastków takich, jak: sód, potas, wapń, magnez, fosfor i żelazo oraz nieznaczne ilości witamin: witaminę C, witaminy z grupy B, kwas foliowy i biotynę (witamina H, witamina B_7). **Fot. 9** pokazuje butelki z octem jabłkowym i tak zwaną ‘matkę octową’, co zostało opisane poniżej.

Ocet jabłkowy produkowany jest w procesie dwuetapowej fermentacji. Najpierw pod wpływem drożdży dochodzi do przekształcenia zawartych w jabłkach cukrów w alkohol etylowy, czyli zachodzi fermentacja alkoholowa. W kolejnym natomiast etapie bakterie owocowe przeprowadzają reakcję przekształcenia alkoholu w kwas octowy. Cały proces zachodzi dość długo, gdyż może trwać od kilku tygodni do kilku miesięcy, w zależności od warunków otoczenia, w których ocet jest otrzymywany. Ocet jabłkowy można wyprodukować w warunkach domowych, a czynności umożliwiające ten proces opisano poniżej.

eprasa.pl 384657965a

Fot. 9. Ocet jabłkowy i 'matka octowa'.

Etapy domowej produkcji octu jabłkowego:

1. Składniki: pokrojone jabłka należy umieścić w czystym, dość dużym słoju. Można do wytworzenia octu zastosować całe owoce, albo nawet ogryzki wraz z gniazdami nasiennymi.

2. Zalewa: dowolną ilość cukru czy nawet miodu należy rozpuścić w letniej wodzie i następnie zalać nią jabłka, przy czym należy się upewnić, że są one całkowicie zanurzone.

3. Pierwsza fermentacja – alkoholowa: słój należy przykryć gazą lub ściereczką, umocować ją za pomocą gumki, a następnie odstawić w ciepłe i ciemne miejsce. Codziennie należy zamieszać zawartość, co zapobiegnie rozwojowi pleśni. Ten proces trwa około tygodnia, a w tym czasie dojrzałe jabłka opadają na dno słoja.

4. Druga fermentacja – octowa: na powierzchni płynu po upływie około 2-3 tygodni pojawia się tzw. **matka octowa** – galaretowata substancja złożona z celulozy i żywych bakterii kwasu octowego. To ona nadaje mu naturalny i aktywny biologicznie charakter. Na tym etapie już nie należy mieszać zawartości słoja. Po upływie kolejnych 2-3 tygodni, gdy ciecz będzie miała wyczuwalny zapach octowy, oznacza to, że ocet jabłkowy jest gotowy.

5. Sposób przechowywania: gotowy ocet jabłkowy należy przelać przez drobne sito lub gazę do wcześniej wyparzonych butelek, najlepiej z ciemnego szkła. Natomiast 'matkę octową' należy przechować, aby posłużyła do kolejnego nastawu.

Zastosowanie octu jabłkowego

Z uwagi na udowodnione działanie antybakteryjne i antyseptyczne kwasu octowego zawartego w occie jabłkowym, można go stosować do odkażania ran. W stosunkowo dużym stężeniu, w którym występuje kwas octowy w occie jabłkowym, można go w tym celu zastosować dopiero po odpowiednim rozcieńczeniu, aby nie podrażnić skóry.

Tradycyjnie ocet jabłkowy zalecany był do walki z grzybicą paznokci, leczenia kurzajek i brodawek, a także infekcji uszu oraz wszawicy, co utrzymuje się do dziś. Innym ciekawym zastosowaniem octu jabłkowego jest używanie go do mycia świeżych warzyw i owoców, przed ich przechowywaniem, gdyż wówczas następuje usunięcie chorobotwórczych drobnoustrojów bytujących na skórkach świeżych warzyw i owoców.

Ocet jabłkowy w zastosowaniach kuchennych i spożywczych może też zastępować zwykły ocet, np. do konserwowania ogórków czy innych warzyw. Gdy ocet jabłkowy zostanie wprowadzony do diety jako jej regularny składnik w formie dodatku do potraw, to wspomoże też układ krążenia poprzez obniżenie poziomu cholesterolu i trójglicerydów we krwi.

Jednym z najlepiej udokumentowanych poprzez badania naukowe działań octu jabłkowego jest to, iż jego spożywanie powoduje spadek stężenia glukozy we krwi, a ponadto następuje zwiększenie wrażliwości komórek na działanie insuliny (działanie hipoglikemiczne). Zawarty w occie jabłkowym kwas powoduje bowiem spowolnienie wchłaniania cukru z układu pokarmowego do krwioobiegu, a także spowalnia rozkład skrobi na cukry proste, czyli jej trawienie. Warto więc zastosować np. łyżkę octu jabłkowego do przygotowania sosu winegret.

Oprysk jabłek

Jabłka, podobnie jak inne owoce hodowane na potrzeby przemysłowe, podlegają regularnym opryskom mającym na celu wyhodowanie zdrowych egzemplarzy, pozbawionych chociażby niechcianych gąsienic owocówki jabłkóweczki (*Cydia pomonella*, Fot. 10). Opryski wykonuje się także, aby przeciwdziałać brunatnej zgniliźnie, wywoływanej przez grzyba *Monilinia fructigena*, przeciwko parchowi jabłoni – chorobie wywoływanej przez *Venturia inaequalis*, grzyba atakującego liście, owoce i młode pędy jabłoni. Typowym preparatem ochronnym przeciwgrzybiczym (fungicydem) jest tzw. MIEDZIAN, będący z chemicznego punktu widzenia tlenochlorkiem miedzi (trihydroxotlenkiem chlorku dimiedzi $Cu_2(OH)_3Cl$ w postaci zielonego proszku).

Po zbiorach jabłka, zanim trafią do sklepów spożywczych, przebywają w chłodniach, gdzie, w celu zminimalizowania wystąpienia niekorzystnych zjawisk, np. pleśnienia, stosuje się m. in. zamgławianie kwasem podchlorawym (np. w postaci preparatu Bio ActiW Protect Fogg).

Uczulenie na jabłka

Choć może się to wydawać zdumiewające, jabłka także mogą wywoływać alergię. Zostały w nich zidentyfikowane cztery białka alergizujące, które mają bardzo zbliżoną budowę do alergenów występujących w pyłku brzozy, dlatego reakcja alergiczna na te owoce występuje przede wszystkim u osób z tak zwaną pyłkowicą. Opisywane jest to jako reakcja krzyżowa i jest ona główną przyczyną

eprasa.pl 384657965a

alergii na jabłka. Do najczęstszych skutków uczulenia na jabłka zaliczany jest zespół alergii jamy ustnej (OAS, ang. *oral allergy syndrome*), objawiający się zwykle świądem w obrębie jamy ustnej i gardła, obrzękiem naczynioruchowym, obrzękiem warg, języka, ust, podniebienia i gardła, chrypką, a także świądem uszu. Wymienione dolegliwości pojawiają się bezpośrednio po spożyciu tego owocu i zwykle mają łagodny charakter.

Podsumowanie

Bezsprzecznie jabłka są smacznymi owocami o różnorodnych zastosowaniach spożywczych i kulinarnych. Są bardzo cennym elementem diety ze względu na niską kaloryczność, wysoką zawartość błonnika, witamin i minerałów, a także obecność silnych przeciwutleniaczy. Warto spożywać je ze skórką, gdyż to zwłaszcza ona dostarcza naszym organizmom mieszaninę cennych polifenoli odznaczających się działaniem przeciwutleniający, tak, aby czerpać z nich maksymalne korzyści odżywcze. Jabłka jak się okazuje mają w swoim składzie cały przegląd związków organicznych jak: lipidy, estry, kwasy, alkohole, aldehydy, ketony, polifenole i terpenoidy, a wszystkie one sprawiają, że jabłka nie tylko pięknie wyglądaj, pachną i smakują, ale przede wszystkim są zdrowe!

Eksperyment.

Wykrywanie cukrów w produktach spożywczych

Metody identyfikacji cukrów obecnych w różnych produktach spożywczych wynikają z ich właściwości chemicznych. Przykładowo heksozy oraz pentozy pod wpływem stężonych kwasów (siarkowego, solnego) w podwyższonej temperaturze ulegają odwodnieniu (najłatwiej odwodnieniu ulegają pentozy, a wśród heksoz – ketozy. Dwucukry reagują wolniej niż monosacharydy, a szybciej niż wielocukry), a produktem takich reakcji są cykliczne aldehydy – 5-hydroksymetylofurfural lub furfural, które następnie ulegają kondensacji ze związkami takimi jak fenole (naftol, tymol, rezorcyna) lub aminy, co prowadzi do uzyskania barwnych pochodnych. W przypadku kondensacji z α-naftolem jest to produkt o barwie fioletowej.

Natomiast w środowisku zasadowym łańcuchowe formy cukrów z wolną grupą aldehydową wykazują właściwości redukcyjne, przy czym same utleniają się do różnych kwasów, w zależności od zastosowanych warunków reakcji. Produktami utlenienia cukrów są: kwasy -onowe, kwasy -uronowe i kwasy cukrowe, takie jak: kwas glukonowy, kwas glukuronowy, kwas glukocukrowy.

Cukry mające w cząsteczce wolną grupę karbonylową reagują również z fenylohydrazyną tworząc osazony, wykazujące charakterystyczną dla danego cukru postać krystaliczną oraz temperaturę topnienia.

Jabłka zawierają około 10-12 g cukrów na 100 g owoców, a są to głównie fruktoza, glukoza i sacharoza.

Odczynniki	**Sprzęt**
– woda destylowana	– moździerz
– jabłko	– probówki
– kwas siarkowy stęż.	– statyw do probówek
– orcyna	– palnik
– 10% alkoholowego roztworu 2-naftolu	– pipeta do kwasu 2 ml
	– pipety Pasteura

UWAGA!!! Bezwzględnie należy pracować w kitlu laboratoryjnym i w okularach oraz w rękawicach ochronnych, ze względu na stężone kwasy.

Zadanie 1.

Pod wpływem ogrzewania surowca, który w swoich składzie zawiera cukry w postaci monosacharydów, z kwasem solnym z pentoz powstaje furfural, który reaguje z orcyną tworząc kompleks o zielonym zabarwieniu. Heksozy tworzą natomiast z orcyną żółtobrązowy produkt.

Z uwagi na to, że jabłka zawierają w szczególności heksozy, należy spodziewać się żółtobrązowego produktu reakcji z orcyną. W przypadku α-naftolu dochodzi od utworzenia kompleksu o barwie czerwonofioletowej.

Wykonanie:

- Produkty stałe – jabłko rozdrobnić w moździerzu, a otrzymaną miazgę zalać wodą destylowaną.
- Otrzymaną pulpę umieścić w osobnych probówkach (po około 0,2 g).
- Do tak przygotowanej probówki z badaną substancją dodać po kilka kropli 10% alkoholowego roztworu α-naftolu i do drugiej – orcyny.
  Do każdej próbki ostrożnie wlać, po ściance probówki ok. 2 ml stężonego kwasu siarkowego(VI), tak aby warstwa kwasu nie zmieszała się z miazgą jabłkową.
- Obserwować zmiany.

Obecność czerwonofioletowego lub niebieskiego pierścienia w miejscu zetknięcia się warstw świadczy o obecności cukru w próbce.

Dr Joanna Kurek
Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

Literatura:

[1] https://swojskapiwniczka.pl/pl/n/Ocet-jablkowy-jak-ugryzc-to-jablko/67
[2] https://centro-chem.pl/surowiec/tlenochlorek-miedzi-ii/ [CAS] 1332-40-7
[3] A. M. Mendoza-Wilson, S. I. Castro-Arredondo, A. Espinosa-Plascencia, M. del Refugio Robles-Burgueño, R. R. Balandrán-Quintana, M. del Carmen Bermúdez-Almada, Chemical composition and antioxidant-prooxidant potential of a polyphenolic extract and a proanthocyanidin-rich fraction of apple skin. Heliyon 2016, e00073, http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2016.e00073.
[4] Rui Li, Jinrui Shi, Cen Li, Xiaolin Ren, Yongsheng Tao, Fengwang Ma, Zhande Liu, Cuihua Liu, Characterization of the key odorant compounds in 'Qinguan' apples (*Malus domestica*). LWT, 184, 15 July 2023, 115052, https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115052
[5] B. Klein, Q. M. Ribeiro, F. R. Thewes, R.de Oliveira Anese, F. de Candido de Oliveira, I.Duarte dos Santos, S. Reis Ribeiro, J. Zamperetti Donadel, A. Brackmann, J. Smanioto Barin, A. J. Cichoski, R.Wagner, The isolated or combined effects of dynamic controlled atmosphere (DCA) and 1-MCP on the chemical composition of cuticular wax and metabolism of 'Maxi Gala' apples after long-term storage. Food Research International, 140, February 2021, 109900
[6] https://www.thermofisher.com/allergy/wo/en/allergen-fact-sheets/apple.html
[7] Coelho, E.; Pinto, M.; Bastos, R.; Cruz, M.; Nunes, C.; Rocha, S.M.; Coimbra, M.A. Concentrate Apple Juice Industry: Aroma and Pomace Valuation as Food Ingredients. Appl. Sci. 2021, 11, 2443. https://doi.org/10.3390/app11052443.

eprasa.pl 384657965a

„Nie jest tak, że kobiety są mniej zdolne, czy mniej zainteresowane przedmiotami ścisłymi”

Rozmowa z dr inż. Natalią Schmidt-Polończyk, adiunktem na Wydziale Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

Jest Pani doktorem nauk technicznych, zajmuje się Pani tunelami drogowymi, ale również jest Pani trenerem interpersonalnym, tutorką akademicką oraz mentorką pomagającą w rozwoju kompetencji miękkich. Jak udaje się Pani godzić te dwa, wydaje się skrajnie różne profesje? Czy na uczelni technicznej AGH faktycznie istnieje potrzeba rozwoju kompetencji miękkich?

Natalia Schmidt-Polończyk: Kilka lat temu zaczęłam rozwijać przede wszystkim u siebie kompetencje miękkie, potrzebowałam popracować nad sobą, nad komunikacją i asertywnością. Wtedy udałam się na kurs trenera interpersonalnego, ale nie po to, aby zostać trenerem, ale właśnie dla siebie. Tak się jednak stało, że zaczęłam to rozwijać i wprowadzać na uczelni i to w dodatku technicznej, prowadząc m.in. przedmiot obieralny „Rozwój kompetencji miękkich”. Ta praca nad sobą zaowocowała konkretnymi wynikami, którymi mogę się teraz dzielić. Wbrew pozorom właśnie na uczelni technicznej, jaką jest AGH, to zapotrzebowanie na takie przedmioty, na taką wiedzę jest ogromne! Myślę, że obecnie jest i będzie narastać zapotrzebowanie na takie umiejętności i to szczególnie w naukach technicznych. Po prostu rynek tego wymaga i świadomość młodych ludzi jest w tej kwestii coraz większa.

Proszę o dokładniejsze wyjaśnienie, co to znaczy „kompetencje miękkie” i na co Pani szczególnie stawia?

Natalia Schmidt-Polończyk: Przede wszystkim oznacza to umiejętność pracy w zespole, pracy pod presją czasu, samoregulację tak, aby praca nas nie spalała – mówiąc najprościej. Poza tym należą do nich: komunikacja, zarządzanie czasem, kompetencje liderskie. Rozmawiamy o tym, czego unikać np. w trakcie rozmowy kwalifikacyjnej. Naprawdę widzę po studentach, kiedy kończymy już przedmiot, że zachodzą w nich zmiany, że było im to potrzebne, że wzmocnili wiarę w siebie lub obudzili ambicję. Dla mnie to ogromnie budujące!

Jest Pani pomysłodawczynią akcji #OdważneWNauce, zorganizowanej w ramach Międzynarodowego Dnia Kobiet i Dziewcząt w Nauce i twórczynią projektu „Naukowczynie w Szkole”, w którym kobiety nauki spotykają się z uczennicami szkół podstawowych, aby przybliżyć im fascynujący świat nauki i zachęcić do rozwoju swoich zainteresowań. Czy faktycznie dalej w szkołach pokutuje przekonanie, że dziewczynki są mniej zainteresowane naukami ścisłymi albo, co gorsza, są w tych przedmiotach słabsze?

Natalia Schmidt-Polończyk: W dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych – im wyżej stopniem, tytułem naukowym, tym jest nas, kobiet mniej. Statystyki pokazują, że kobiety szybciej rezygnują, na uczelniach też są „szklane sufity”. Przy Ministerstwie Nauki powstała Rada ds. Kobiet w Szkolnictwie Wyższym i Nauce, w której działam i przyglądamy się nierównościom, pracujemy nad zmianami. Absolutnie nie jest tak, że kobiety czy dziewczynki są w szkole mniej zdolne, czy mniej zainteresowane przedmiotami ścisłymi. Często obserwuję, że to studentki są bardzo dobrze przygotowane i obowiązkowe.

Rozmawiała:
dr inż. Anna-Maria Tryba

Dr inż. Natalia Schmidt-Polończyk – naukowczyni na AGH, na liście 100 Kobiet Roku Forbes Women 2023, mówczyni TEDx, popularyzatorka nauki. Jako tutorka akademicka i trenerka interpersonalna pomaga innym w rozwoju osobistym. Działa również jako mentorka kobiet. Otrzymała tytuł „Dydaktyka z Pasją AGH” i „Tutorskiej Inspiracji Roku”. Prowadzi podcast Bunkier Nauki i Kobiecy Kwadrans Naukowy. Nagrodzona tytułem Innowatorki Nauki i Nowych Technologii w ramach plebiscytu 16 Liderek Równości. Członkini Rady ds. Kobiet w Szkolnictwie Wyższym i Nauce przy Ministerstwie Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Prezeska Fundacji „Odważne w Nauce”, której flagowym projektem jest: „Naukowczynie w szkole”. Inicjatorka akcji #OdważneWNauce. Na Instagramie prowadzi konto naukowo-rozwojowe @doktorka_tutorka. Autorka pierwszych w Polsce badań ewakuacji ludzi z rzeczywistych tuneli drogowych w warunkach pożaru.

Foto – https://www.facebook.com/photo/?fbid=460934429371028&set=a.460934386037699&locale=pl_PL

eprasa.pl 384657965a

WYDANIE SPECJALNE „Chemii w Szkole”

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

WERSJA ELEKTRONICZNA
PLIK PDF

Cena 25 zł
(w tym VAT 8%)

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

eprasa.pl 3846579 65a

Odkrycia

Polska Edycja EUCYS

Najbardziej prestiżowy konkurs uczniowskich prac badawczych

- interdyscyplinarny (nauki ścisłe, przyrodnicze, nauki społeczne)
- gwarancja rzetelnej oceny
- wsparcie merytoryczne
- nagrody finansowe i staże
- cenne kontakty naukowe

Na prace czekamy do 31 grudnia 2025

Wymyśliłeś? Zbadałeś? Pokaż!

więcej informacji: fundusz.org/odkrycia

Weź udział w kolejnej edycji EUCYS!

Polska Edycja EUCYS

European Union Contest for Young Scientists

Organizator: Fundusz ZDOLNI

Patronat: PAN

EUCYS w Polsce wspiera: HUAWEI

eprasa.pl 384657965a