Elektroforeza kapilarna

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI

Chemia w Szkole

Nr 6
listopad/grudzień 2019
343 (LXV) indeks 354562
CENA 25,00 ZŁ
(w tym 8% VAT)

Cynk
i jego znaczenie w życiu człowieka

Świecący cukierek

- Zadania z matury próbnej z Wydziałem Chemii UJ – cz. II
- Zadania z 51. Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej

ISSN 0411-8634

KRZEMIONKA
INNOWACYJNY NANOMATERIAŁ

ENERGYLANDIA

ZORGANIZUJ SZKOLNĄ WYCIECZKĘ DO NAJLEPSZEGO PARKU ROZRYWKI W POLSCE!

Energylandia to synonim najwyższego BEZPIECZEŃSTWA

Energylandia cechuje się także najwyższym bezpieczeństwem. A to dlatego, że w każdym Parku Rozrywki kwestie bezpieczeństwa powinny być priorytetowe i tak właśnie jest tutaj. Każde dostępne urządzenie posiada odpowiednie atesty, a cały kompleks otrzymał międzynarodowy certyfikat ISO 9001, który otrzymują organizacje spełniające szczególne kryteria dotyczące zarządzania jakością.

Ponadto kadra pracująca w obiekcie to doświadczone osoby, które zostały rzetelnie wyszkolone. Ogromną wagę przywiązują do tego, by żadne dziecko nie wydostało się poza obiekt bez opieki dorosłej osoby.

Dzieci mogą korzystać wyłącznie z atrakcji dostosowanych do ich wieku oraz wzrostu, a w parku wodnym pracuje kilkunastu profesjonalnych ratowników, którzy bez przerwy strzegą bezpieczeństwa Gości.

Olbrzymi wybór rozmaitych atrakcji

Park Rozrywki Energylandia składa się z pięciu różnych stref tematycznych i odznacza się ogromnym wyborem dostępnych form rozrywki. Wystarczy jeden bilet, by otrzymać wstęp do kilkudziesięciu różnych atrakcji zajmujących aż 30 hektarów!
Systematycznie odbywają się tu pokazy odważnych kaskaderów i wygimnastykowanych akrobatów, edukacyjne spektakle dla najmłodszych oraz musicale. Uświadczysz także projekcji interesujących filmów, a także zabierzesz podopiecznych na edukacyjne i artystyczne warsztaty. Dzieci mogą również wybrać się do laboratorium szalonego naukowca.

Rada

Jeśli poszukujesz miejsca na wycieczkę szkolną, podczas której żaden uczeń nie będzie się nudził to ENERGYLANDIA idealnie się do tego nadaje. To wszystko czeka na Twoich podopiecznych w Zatorze, tylko pół godziny od Krakowa!

Oszczędzaj!

Grupy szkolne
mogą liczyć na specjalne ceny już od 39 zł /os. oraz posiłek GRATIS!
Nauczyciele i kierowcy płacą tylko 1 zł za bilet.
Parking dla autokarów jest bezpłatny!

Roller coastery, tropiki i ekstremalne emocje

Najmłodsi Goście z pewnością będą przeszczęśliwi, mogąc spędzić czas w stworzonej specjalnie dla nich Bajkolandii. Przeżyją niesamowite przygody na roller coasterach dostosowanych do ich wieku. Dla młodzieży i dorosłych idealna będzie strefa ekstremalna, w której emocje zdrowej adrenaliny i radości naprzemiennie się ze sobą mieszają. Mieści się tu największy w Europie Mega Coaster – Hyperion, a także najszybszy na świecie wodny Roller Coaster Speed! Dla spragnionych tropikalnych doznań, doskonale sprawdzą się strefy Tropical Fun i Water Park. Ogromny obszar z najróżniejszymi basenami i kilkunastoma zjeżdżalniami. W upalne dni odkryty park wodny zapewni przyjemnie ochłodzenie.

WWW.ENERGYLANDIA.PL

eprasa.pl 3b97c860cb

Szanowni Państwo

Wydaje mi się, że po raz pierwszy rozpoczynam komentarz dla Państwa prośbą o zwrócenie uwagi na tematykę zadań z Międzynarodowej Olimpiady Chemicznej (IChO), tradycyjnie bowiem informację o takiej treści każdego numeru zamieszczam na końcu. Tym razem jednak istnieje ku temu ściśle merytoryczny powód, tematyka części zadań nawiązuje bowiem do osiągnięć laureata Nagrody Nobla i Honorowego Przewodniczącego Komitetu Naukowego IChO – profesora Jean-Pierre'a Sauvage'a, który otrzymał to wyróżnienie w 2016 roku, razem z J. F. Stoddartem i B. L. Feringą (notabene Gościem Honorowym ostatniego, 62. Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego), za zaprojektowanie i syntezę maszyn molekularnych. Lektura tych problemów stanowi fantastyczną możliwość poznania tej niezwykłej tematyki poprzez konkretne, reprezentatywne problemy i jest zarazem znakomitym uzupełnieniem wiedzy o świecie nanomaszyn i innych nanostruktur, opisywanych niedawno na naszych łamach przez p. mgr Iwonę Orlińską i p. mgr. Krzysztofa Orlińskiego.

Kontynuacja tematyki nanostruktur przejawia się także w opracowaniu p. mgr Elżbiety Szczepańskiej, poświęconym krzemionce jako innowacyjnemu materiałowi, który może służyć m.in. do konstruowania czujników analitycznych. A skoro o analizie mowa, to zwróćmy także uwagę na opracowanie p. Izabelli Kośki i p. dr. hab. Pawła Kubalczyka o zastosowaniu elektroforezy do oznaczania zawartości witaminy C w moczu godnych pochwały ochotników, którzy poświęcili się dla nauki (i edukacji), aby przy tej okazji potwierdzić znaną prawdę, że ludzie są różni – tym razem pod względem tego, jak ich metabolizm traktuje kwas L-askorbinowy. Z kolei p. dr Joanna Kurek poświęciła swoje obszerne opracowanie roli cynku w ludzkim organizmie, wprowadzając Czytelnika także w intrygujące pojęcia „palców" i „wstążek" cynkowych.

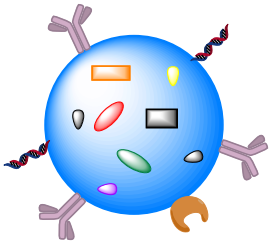
Niestrudzony w swojej fascynacji fotochemią p. mgr Marek Ples proponuje tym razem przygotowanie świecącego cukierka, który może utracił przez to walor jadalności, ale za to rozbłysnął urzekającą fosforescencją, a nie każdy cukierek ma takie szczęście!

Numer zamykamy drugą, ostatnią częścią zadań z Matury Próbnej Uniwersytetu Jagiellońskiego, opracowanych przez krakowskich Autorów z intencją podzielenia się nimi z Państwem przed kolejną edycją egzaminu dojrzałości.

W imieniu Redakcji życzę Państwu spokojnych, pogodnych Świąt Bożego Narodzenia i wszelkiej pomyślności w Nowym Roku, w którym powitamy Państwa kolejnym numerem naszego czasopisma!

Nauka i technika

6 **Krzemionka jako innowacyjny nanomateriał**
• Elżbieta Szczepańska
Zastosowanie krzemionki to przede wszystkim: produkcja szkła, żelu krzemionkowego, zaprawy murarskiej, emalii, a także kosmetyków. We wszystkich przypadkach dotyczy to jednak krzemionki w postaci cząstek o rozmiarach makro. Naukowcy natomiast prześcigają się w poszukiwaniach zastosowań dla krzemionki o rozmiarze cząstek w skali nano.

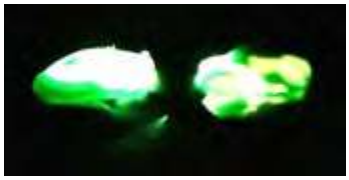


10 **Elektroforeza jako metoda oznaczania kwasu askorbinowego w preparatach farmaceutycznych oraz w próbkach moczu** • Izabella Kośka, Paweł Kubalczyk
W literaturze znaleźć można wiele prac dotyczących oznaczania witaminy C z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Współcześnie, coraz większe zainteresowanie naukowców skupia się na oznaczaniu tego związku przy pomocy elektroforezy kapilarnej.

43 **Cynk i palce cynkowe – czyli o znaczeniu cynku w życiu człowieka** • Joanna Kurek
Przełomem w badaniach nad rolą cynku w organizmie człowieka okazało się odkrycie w 1985 roku tak zwanych *„palców cynkowych"*. Zapoczątkowało to dogłębne badania nad biologiczną rolą cynku, których efektem jest obecny stan wiedzy o różnorodnych, ważnych funkcjach jonów cynkowych w organizmach żywych.

Metodyka i praktyka szkolna

14 **Świecący cukierek – fosforyzujące układy organiczne**
• Marek Ples
Zjawiska, którym towarzyszy świecenie, cieszą się szczególnym zainteresowaniem, zarówno uczniów, jak i nauczycieli. Jest to związane z tym, że w ten sposób można się przekonać naocznie o istnieniu molekularnych mechanizmów rządzących naszym światem. Takie doświadczenie z pewnością łatwiej i szybciej trafia do wyobraźni, niż samo opracowanie teoretyczne.



18 **Matura próbna z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego i Dziennikiem Polskim 2018 – cz. II**
• Karol Dudek-Różycki, Michał Płotek, Tomasz Wichur

Olimpiady i konkursy

29 **51. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna w Paryżu (Francja) 21-30.07.2019 r.**
• Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

CZASOPISMO DLA NAUCZYCIELI Chemia w Szkole

NUMER 6 LISTOPAD/GRUDZIEŃ 2019 343 (LXV) indeks 354562 ISSN 0411-8634

Nakład 3000 egz.
CENA 25,00 zł (w tym 8% VAT)
Zdjęcie na okładce: Adobe Stock

Redakcja Marek Orlik (redaktor naczelny – chemiared@gmail.com) **Adres redakcji** ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa **Wydawnictwo** Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa, tel. 606-201-244, e-mail: szewczyk24@gmail.com, www.aspress.com.pl, NIP: 951-134-91-51 **Wydawca** Józef Szewczyk, tel. 606-201-244, szewczyk24@gmail.com **Prenumerata** Prenumerata www.aspress.com.pl/prenumerata-2020/, e-mail: szewczyk24@gmail.com **Reklama** Jędrzej Chodakowski jchodakowski1953@gmail.com **Skład i 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 3b97c860cb

Czy krzem jest częścią tajemnicy piorunów kulistych?

W przeciwieństwie do dobrze poznanego mechanizmu powstawania typowych dla burz wyładowań atmosferycznych, powstawanie i natura piorunów kulistych pozostają wciąż niewyjaśnione, mimo wielu badań i stawianych na ten temat hipotez. Tworząca się nagle na czas od kilku sekund do kilku minut i równie szybko zanikająca, emitująca światło o różnych kolorach z mocą najwyżej ok. 100-watowej żarówki, kula o rozmiarach od kilku centymetrów do ponad metra, może zachowywać się w sposób trudny do wyjaśnienia, w tym podobno przenikać przez ściany. Może ona także stwarzać poważne zagrożenie dla przebywających w jej pobliżu osób.

Trudności z naukowym wyjaśnieniem tego fenomenu spowodowały nawet sceptycyzm co do jego istnienia. Oczywiście podejmowane były i są liczne próby wywołania zjawiska przypominającego piorun kulisty w warunkach laboratoryjnych. Wśród nich warto przypomnieć eksperyment brazylijskich naukowców z 2006 roku, którzy uzyskali obiekt o charakterze wysokoenergetycznej plazmy, przypominający piorun kulisty o wymiarach piłeczki pingpongowej, unoszący się przez osiem sekund, zanim uległ rozpadowi.

Z chemicznego punktu widzenia istotne jest to, że prowadzące do powstania tej kuli wyładowania elektryczne prowadzone były z użyciem krzemowej płytki. Na tej podstawie powstała jedna z hipotez, przypisująca krzemowi istotną rolę w powstawaniu piorunów kulistych. Choć od tego znanego laboratoryjnego eksperymentu minęło już kilkanaście lat, warto go przypomnieć, ponieważ kilka lat później chińscy badaczy monitorujący przebieg burz uchwycili powstawanie w naturze pioruna kulistego i doszli do wniosku, że może on powstawać w wyniku uderzenia „zwykłego" pioruna w ziemię bogatą w krzem. Jeśli ta hipoteza uzyska potwierdzenie, nada to piorunowi kulistemu charakter zjawiska nie tylko fizycznego, ale także wymagającego obecności konkretnej substancji chemicznej – krzemu.

Pewnym potwierdzeniem tego mechanizmu stało się teoretyczne opracowanie problemu, sugerujące rozkład krzemionki, prowadzący do powstania krzemu w postaci fazy gazowej, która w miarę ochładzania ulega na powrót rekombinacji z tlenem, tworząc świecący od wydzielanej energii aerozol.

Pionierskie zarejestrowanie w 2014 roku widma emisyjnego naturalnego pioruna kulistego stanowiło istotny argument za tą hipotezą, wzbogaconą o postulowanie obecności w glebie nanocząstek Si, SiO i SiC. Zaobserwowane zostały też oscylacje intensywności promieniowania świetlnego, emitowanego przez piorun kulisty, w tym pochodzące od tlenu i azotu. Charakterystyka widmowa pioruna kulistego okazała się zgodna z energią potrzebną do wywołania odparowania gleby, a także tłumaczyła wrażliwość piorunów kulistych na pole elektromagnetyczne.

Trzeba jednak zastrzec, że tzw. „hipoteza krzemowa", nawet jeśli zostanie zweryfikowana, nie stanie się uniwersalnym mechanizmem powstawania piorunów kulistych, ponieważ były one obserwowane także przez załogi samolotów na wysokości ok. 10 km, gdzie trudno oczekiwać obecności istotnych ilości krzemu lub jego związków. Wydaje się, że ogólna teoria powstawania piorunów kulistych powinna odwoływać się do idei plazmy, czyli wysokoenergetycznego stanu materii, przypominającego gaz, w którym oddzielenie elektronów od atomów wytwarza układ zjonizowanych cząstek. Nie brakuje jednak także innych, czasem bardzo fantastycznych hipotez powstawania tego fascynującego zjawiska.

[1] https://menway.interia.pl/obyczaje/nauka/news-piorun-kulisty-fenomen-ktory-nie-chce-zdradzic-swojej-tajemn,nId,3346990
[2] https://www.newscientist.com/article/mg19325863-500-lightning-balls-created-in--the-lab/
[3] https://en.wikipedia.org/wiki/Ball_lightning

Tajemnice elastyczności grafenu

Chociaż niezwykłe mechaniczne, optyczne i elektryczne właściwości grafenu badane są od dwóch dekad, nadal sprawia on niespodzianki, dzięki którym możemy oczekiwać, iż znajdzie on kolejne ważne zastosowania. Jedną z tych niezwykłych, badanych w zasadzie od początku, właściwości warstwy grafenowej jest jej elastyczność. Wiele nowego wniosły do jej zrozumienia najnowsze badania, przeprowadzone na Uniwersytecie w Illinois, łączące modelowanie komputerowe z mikroskopią elektronową. Należy podkreślić, że odporność materiału na zginanie jest jedną z jego fundamentalnych właściwości, a w przypadku grafenu ma to szczególne znaczenie ze względu na jego przewidywane zastosowanie w urządzeniach elektronicznych o skali nano.

Co ciekawe, wcześniejsze badania nad elastycznością grafenu prowadziły często do... sprzecznych wyników, różniących się nawet o rzędy wielkości. Obecnie wiadomo już, że było to wynikiem zbyt małego lub zbyt dużego zginania warstwy grafenowej, która w tych skrajnych warunkach zachowuje się znacząco inaczej. Lekko zgięty układ wielu warstw grafenu zachowuje się jak sztywna płytka lub kawałek drewna, natomiast pod wpływem istotnego wygięcia poszczególne warstwy grafenu przesuwają się względem siebie, podobnie jak położone jedna na drugiej, w stosie, kartki papieru. Jednym zdaniem zatem – im bardziej wygięty jest wielowarstwowy grafen, tym bardziej staje się elastyczny. Dzięki zrozumieniu zmian w mechanicznych właściwościach zginanego grafenu realne stanie się konstruowanie nanorobotów, dostatecznie małych i elastycznych, aby efektywnie oddziaływać z komórkami lub materiałem biologicznym.

[1] https://kopalniawiedzy.pl/grafen-zginanie-wlasciwosci-fizyczne,31029
[2] https://news.illinois.edu/view/6367/804372
[3] https://www.nature.com/articles/s41563-019-0529-7

eprasa.pl 3b97c860cb

Lepszy niż grafen?

Szczęśliwy przypadek, który bywa istotną przyczyną ważnych odkryć naukowych, pozwolił ostatnio na prawdopodobne wytworzenie nowej, trwałej formy czystego węgla o zaskakujących, nawet w porównaniu z grafenem, właściwościach fizycznych. Autorem tego odkrycia jest fizyk, J. Therrien z *University of Massachusetts* (USA). Nowa forma węgla jest twarda jak stal nierdzewna, niemal tak samo jak ona dobrze przewodzi prąd i odbija światło jak wypolerowane lustro z aluminium (warstwa o grubości zaledwie 50 nm odbija ponad 90 proc. padającego na nią światła o długościach fal od dalekiego ultrafioletu do środkowej podczerwieni). Co jeszcze bardziej zadziwiające, materiał ten jest ferromagnetykiem, zachowującym się jak magnes stały aż do temperatury 125°C, a powyżej 1000°C przechodzi w półprzewodnik o charakterystyce zbliżonej do amorficznego krzemu.

Ze względu na to, że jest to substancja lżejsza od typowych ferromagnetycznych metali, takich jak mangan, nikiel czy żelazo, a jednocześnie nietoksyczna, rozważa się wytwarzanie z niej biosensorów lub sterowanych polem magnetycznym nośników leków. Odkryciu temu, ogłoszonemu w pierwszych dniach listopada br. towarzyszy jednak jeszcze pewien sceptycyzm środowiska naukowego, które dobrze pamięta, iż ogłoszony niemal 20 lat magnetyzm czystego węgla był wynikiem... obecności zanieczyszczeń próbek pomiarowych.

Otwarta pozostaje też jeszcze kwestia struktury nowej formy węgla. Therrien otrzymał ją w trakcie nieudanych prób zsyntetyzowania teoretycznie przewidywanego pentagrafenu – warstwy atomów węgla powiązanych w pierścienie pięcioczłonowe, za pomocą metody CVD (chemicznej kondensacji par), polegającej na wysokotemperaturowej redukcji węglowodorów w kontakcie z katalitycznie działającą płytką miedzianą. W przypadku metanu jako źródła węgla na płytce powstają czarne warstwy grafenowe lub kryształki czarnego diamentu, lecz użyty przez Therriena 2,2-dimetylobutan (węglowodór o 6 atomach węgla w cząsteczce) wytworzył warstwę przypominającą metaliczne srebro, a wokół aparatury unosił się zapach smoły.

Badania strukturalne sugerują, iż nowa forma węgla złożona jest z pofałdowanych warstw, zawierających 6-członowe i 12-członowe pierścienie węglowe, połączone wiązaniami kowalencyjnymi. Nie ma ona jeszcze oficjalnej nazwy – jedna z propozycji to U-carbon (*Unusual carbon*), a inna to... *adamantium*, ponieważ w ten sposób Therrien odwołuje się do badań średniowiecznych alchemików, poszukujących (na próżno) adamantu – niezniszczalnego magnetytu. Oczywiście, jeśli to odkrycie się potwierdzi, oznaczać to będzie pojawienie się nowego materiału do wytwarzania np. urządzeń odblaskowych i części mechanicznych o wysokiej twardości.

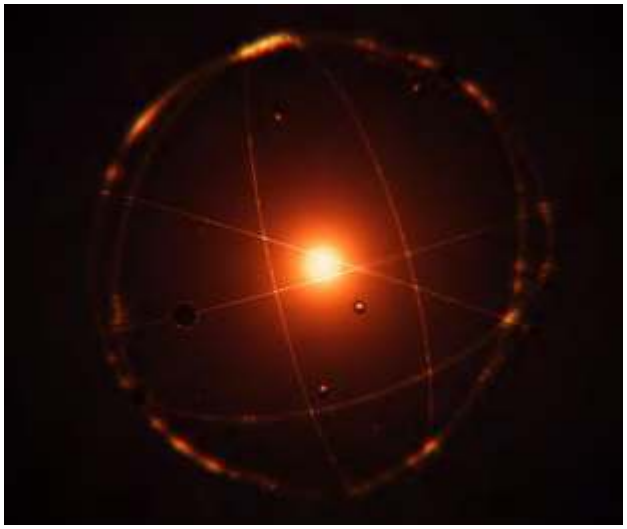
[1] https://www.sciencemag.org/news/2019/11/next-graphene-shiny-and-magnetic-new-form-pure-carbon-dazzles-potential
[2] https://www.spidersweb.pl/2019/11/nowy-lepszy-grafen-adamantium-therrien.html

Jak mały jest proton? Jeszcze mniejszy!

Od czasów przeprowadzonego w 1910 r. przez Geigera, Marsdena i Rutherforda fundamentalnego eksperymentu z rozpraszaniem cząstek α na folii złotej wiadomo, że wcześniejszy model atomu Thomsona, postulujący jego strukturę jako dodatnio naładowanego „ciasteczka" z równomiernie rozłożonymi ujemnymi „rodzynkami" (elektronami) musiał ustąpić nowej koncepcji, w której niemal cała masa atomu skupiona jest w mikroskopijnym, dodatnio naładowanym jądrze atomowym. Wkrótce potem zrozumiano, iż jądra atomowe składają się z dodatnio naładowanych protonów i elektrycznie obojętnych neutronów, a zatem najprostsze jądro atomowe to proton.

O ile potrafimy teoretycznie obliczać promienie atomowe i wyznaczać je eksperymentalnie, o tyle dokładna wielkość protonu pozostaje problemem do rozwiązania. Pamiętajmy przy tym o wynikającej z dualizmu korpuskularno-falowego zasadzie nieoznaczoności Heisenberga, która każdej będącej w ruchu cząstce o małej masie przypisuje określoną minimalną niepewność jej jednoczesnego położenia i pędu. Nie jest więc zaskakujące to, że różne metody pomiarowe, wywołujące odmienne oddziaływanie wysyłanego sygnału z protonami, wykazują nieco inne ich rozmiary. Na przykład, opierając się na wielkości zwanej promieniem ładunku (obszar, na którym rozkłada się ładunek dodatni), zastosowano pomiary rozpraszania elektronów na protonach.

Otrzymane różnymi szczegółowymi technikami wyniki pozwoliły na określenie wartości średnicy protonu jako równej 0,88 fm lub 0,84 fm (1 fm = 10^{-15} m). Ostatnio, dzięki eksperymentom wykonanym przez A. Gaspariana z *North Carolina*



A&T State University (Greensboro, USA), a polegającym na badaniu rozpraszania strumienia szybko poruszających się elektronów w kontakcie z wodorem, udało się ustalić najbardziej, jak do tej pory, dokładną wartość średnicy protonu, czyli jądra atomu wodoru: 0,831 fm.

[1] https://nt.interia.pl/technauka/news-znamy-dokladny-rozmiar-protonow,nld,3322593
[2] https://www.nature.com/articles/d41586-019-03432-4

Oprac. Marek Orlik, Fot. Fotolia

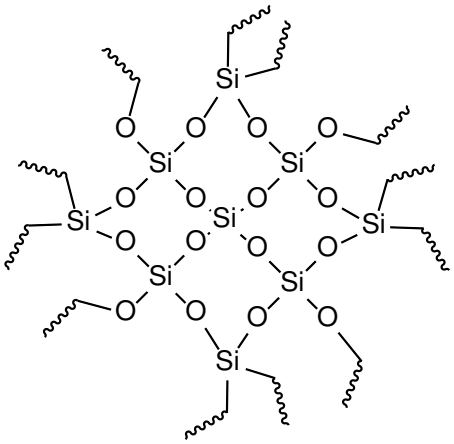
eprasa.pl 3b97c860cb

Krzemionka
jako innowacyjny nanomateriał

Elżbieta Szczepańska

Krzemionka (tlenek krzemu(IV), ditlenek krzemu, SiO_2) to nieorganiczny związek chemiczny, w którym krzem występuje na formalnym IV stopniu utlenienia (Rys.1). Krzemionka występuje pod różnymi postaciami, w tym w uporządkowanych formach krystalicznych jako: kwarc, trydymit, krystobalit oraz w formach bezpostaciowych (amorficznych) – np. jako agaty, opale, onyksy. Najbardziej rozpowszechnioną formą krzemionki jest kwarc, z którego składa się w piasek. W jubilerstwie najbardziej cenionymi odmianami kwarcu są: fioletowy ametyst i żółty cytryn.

Zastosowanie krzemionki to przede wszystkim: produkcja szkła, żelu krzemionkowego, zaprawy murarskiej, emalii, a także kosmetyków (jako składnik pudrów). We wszystkich przypadkach dotyczy to jednak krzemionki w postaci cząstek o rozmiarach makro. Naukowcy natomiast prześcigają się w poszukiwaniach zastosowań dla krzemionki o rozmiarze cząstek w skali nano – NPs SiO_2 (tj. takich, które mają przynajmniej w jednym wymiarze rozmiar od 1 do 100 nm). Głównym obszarem zastosowań „nanokrzemionki" jest detekcja różnych indywiduów biologicznych i chemicznych [1].



Rys. 1. Dwuwymiarowy schemat struktury krzemionki. Rysunek wykonany przez autora (na podstawie [1]).

Otrzymywanie struktur na bazie krzemionki

Precyzyjnie kontrolowane przygotowanie wielkości, kształtu, składu chemicznego, a także struktury nanocząstek krzemionkowych jest pierwszym krokiem do uzyskania unikatowych właściwości i wysokiej wydajności w różnych zastosowaniach.

Strategie syntezy nanocząstek krzemionkowych, to przede wszystkim (Rys.2):

(A) metoda Stöbera-van Blaaderena;
(B) metoda odwróconej mikroemulsji;
(C) synteza mezoporowatych nanocząstek krzemionkowych.

Metoda Stöbera-van Blaaderena

Metoda ta została opracowana w latach 60. XX wieku przez Wernera Ströbera i jego współpracowników. Obecnie jest ona najczęściej wykorzystywaną metodą do syntezy jednolitych struktur krzemionki. Jest to proces typu zol-żel, gdzie z roztworu koloidalnego (zolu) przechodzi się do zintegrowanej sieci (żelu). Polega on na hydrolizie prekursora krzemionki (wodnego roztworu tetraetoksysilanu – $Si(OEt)_4$ lub TEOS) katalizowanej przez amoniak.

eprasa.pl 3b97c860cb

Hydroliza może zachodzić w wodnym roztworze etanolu lub metanolu. Poniżej przedstawiono przebieg reakcji otrzymywania krzemionki metodą Ströbera.

$$Si(OEt)_4 + H_2O \rightarrow Si(OEt)_3OH + EtOH$$

$$Si(OEt)_4 + 2H_2O \rightarrow Si(OEt)_2(OH)_2 + 2\ EtOH$$

W wyniku reakcji powstaje etanol i mieszanina etoksysilanoli ($Si(OEt)_3OH$, $Si(OEt)_2(OH)_2$, a także $Si(OH)_4$.

$$2\ Si(OEt)_3OH \rightarrow (EtO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OEt)_3 + H_2O$$

$$Si(OEt)_3OH + Si(OEt)_4 \rightarrow (EtO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OEt)_3 + EtOH$$

$$Si(OEt)_3OH + Si(OEt)_2(OH)_2 \rightarrow (EtO)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OEt)_2OH + H_2O$$

Końcowy etap każdej z przedstawionych metod stanowi oczyszczanie przy pomocy wielokrotnego przepłukiwania gotowych struktur etanolem oraz odwirowywania.

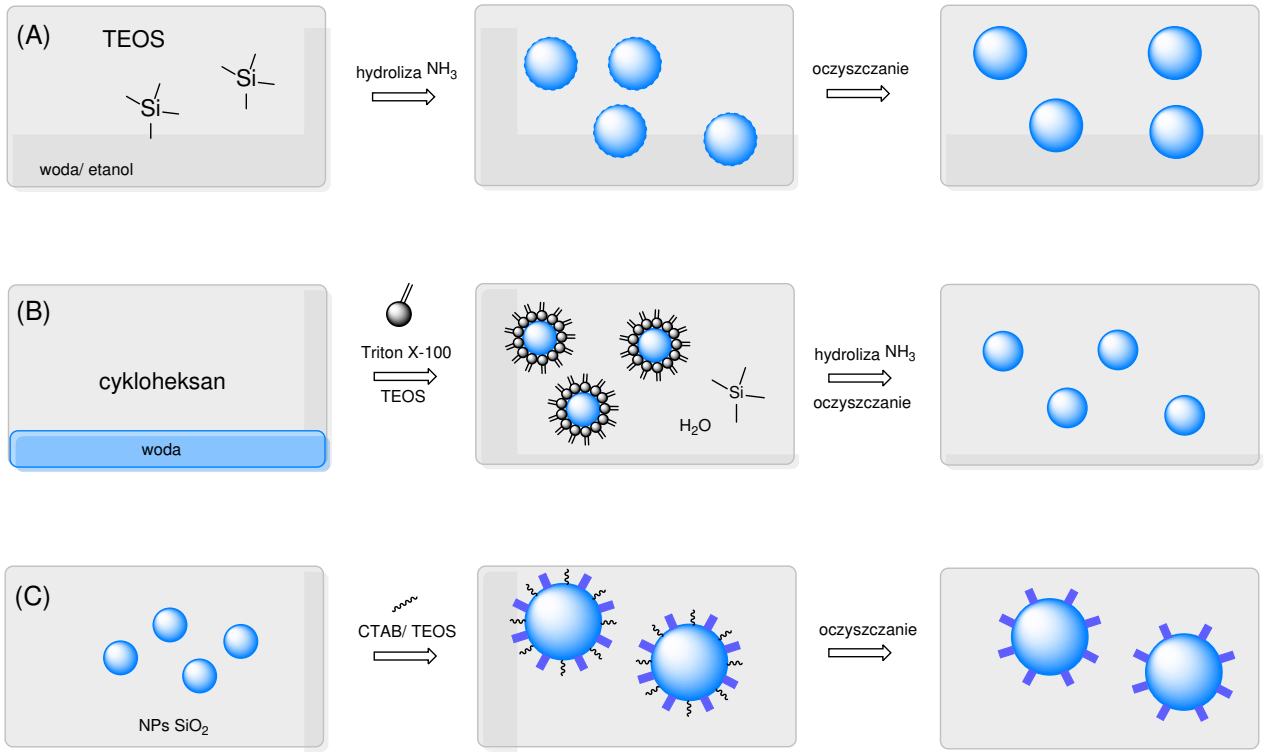
Metoda odwróconej mikroemulsji

Opracowana przez Arriagada i Osseo-Asare metoda polega na utworzeniu mikroemulsji (woda w oleju), która stanowi stabilny termodynamicznie agregat amfifilowych (rozpuszczających się zarówno w rozpuszczalnikach hydrofilowych, jak i hydrofobowych) środków powierzchniowo czynnych. Jako środek powierzchniowo czynny najczęściej stosuje się Triton X-100. Hydrofilowy region „głowy" otacza części wodne, natomiast hydrofobowe „ogony" przyłączają się do fazy organicznej, tworząc układ mikroemulsyjny. Micele mikroemulsji pełnią w tym wypadku rolę nanoreaktorów. Tak katalizowana amoniakiem polimeryzacja TEOS powoduje utworzenie się nanocząstek krzemionki w kroplach wody. Dzięki tej technice można uzyskać monodyspersyjne, sferyczne nanocząstki krzemionki w zakresie wielkości od dziesiątek do setek nm.

Mezoporowate nanocząstki krzemionki

Otrzymywane tą metodą nanocząstki charakteryzują się istnieniem w swojej strukturze jednolitych, cylindrycznych mezoporów (zwanych także nanoporami), które w zależności od przeprowadzonej reakcji mają wielkość 2–30 nm. Zastosowane warunki syntezy sprawiają, że szkielet krzemionki może mieć pory uporządkowane: sześciokątne lub sześcienne oraz nieuporządkowane. Uważa się te nanostruktury za nową klasę krzemionki, ale mechanizm ich syntezy nie został jeszcze dobrze poznany.

Ze względu na obecne w swojej strukturze kanały, nanocząstki tego typu posiadają rozwiniętą powierzchnię, przez co wykazują szczególne właściwości, stanowiąc ciekawy obiekt badań. Rozmiar grubości takich nanocząstek, w tym rozmiar mezoporów można kontrolować poprzez regulację temperatury oraz czasu prowadzenia reakcji [2].

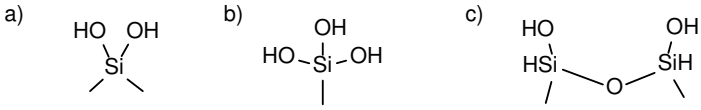


Rys. 2. Metody otrzymywania nanocząstek krzemionki. Od góry (A) metoda Stöbera-van Blaaderena, (B) metoda odwróconej mikroemulsji, (C) synteza mezoporowatych nanocząstek krzemionkowych. Rysunek wykonany przez autora (na podstawie [2]).

eprasa.pl 3b97c860cb

Modyfikacja krzemionki

Reaktywne miejsca umożliwiające modyfikację krzemionki stanowią grupy silanolowe- Si-OH. W zależności od warunków przeprowadzenia reakcji syntezy nanostruktur krzemionkowych wyróżnia się różne trzy typy grup silanolowych: a) silanodiol, b) silanotriol lub c) sąsiadujące grupy hydroksylowe [3]. Zostały one przedstawione na rysunku poniżej (Rys.3.):



Rys. 3. Typy grup silanolowych obecnych na powierzchni krzemionki a) silanodiol, b) silanotriol oraz c) sąsiadujące grupy hydroksylowe. Rysunek wykonany przez autora (na podstawie [3]).

Powierzchnia nanocząstek krzemionki może być modyfikowana na drodze fizycznej lub chemicznej. Modyfikacja fizyczna zachodzi poprzez zamykanie struktur w porach krzemionkowych, które wiążą się niekowalencyjnie, w związku z czym jest to zazwyczaj proces odwracalny. Modyfikacja chemiczna natomiast obejmuje przyłączenie grup funkcyjnych na powierzchni, przy udziale wiązań kowalencyjnych, co wiąże się z większą trwałością uzyskanych tak struktur i częstszym wykorzystaniem przy syntezie tego typu materiałów.

Najpopularniejszym grupami funkcyjnymi wykorzystywanymi do modyfikacji chemicznej są: $-NH_2$, -COOH i -SH (Tab.1.), ponieważ to z nimi mogą łączyć się oligopeptydy, białka, przeciwciała, DNA lub inne molekuły.

Zastosowanie

Materiały złożone z krzemionki odgrywają ważną rolę w syntezie nowych nanomateriałów funkcjonalnych. Badania nad hybrydowymi materiałami złożonymi z krzemionki poparte są rosnącym zainteresowaniem dla dostarczania inteligentnych struktur, które łączą nieorganiczną krzemionkę ze związkami organicznymi lub biologicznymi.

Hybrydowe materiały krzemionkowe zapewniają nie tylko możliwości projektowania nowych materiałów do badań, ale także znajdują zastosowanie np. w medycynie. Wynika to z faktu, iż zostały uznane przez za bezpieczny materiał do badań na ludziach, jednocześnie wykazując ogromne możliwości jako unikatowe nośniki do celów bioobrazowania i/lub dostarczania leków. Poza tym mają one następujące zalety: wysoki stosunek powierzchni do objętości, wysoką stabilność chemiczną, powierzchnię łatwą do modyfikacji oraz niskie koszty syntezy. Ponadto, stabilna struktura krzemionki chroni materiały będące w jej wnętrzu.

Dzięki tym zaletom nanocząstki krzemionki przyciągnęły uwagę naukowców także jako kluczowe elementy systemów pomiarowych do zastosowań analitycznych. Czujniki na bazie nanocząstek krzemionkowych zawierają trzy podstawowe elementy: matryce na bazie nanokrzemionki, analit rozpoznający i przetwornik sygnałów.

W ogólnym procesie pomiarowym w odpowiedzi na wiązanie docelowego analitu z rozpoznawaczem (np. grupy funkcyjne z przeciwciałami) na powierzchni krzemionki, przetwornik sygnału (np. fluoresceina i inne nanocząstki) może wysyłać łatwo wykrywalny sygnał (np. kolorymetryczny, optyczny lub elektrochemiczny), co wskazuje na obecność i stężenie analitu.

Jako przykład może stanowić system pomiaru glukozy przy udziale nanocząstek SiO_2 sfunkcjonalizowanych nanocząstkami złota oraz kropkami kwantowymi (*ang. quantum dots*, nanocząstki o rozmiarze 2-10 nm mające właściwości półprzewodnikowe). System ten składa się z kropek kwantowych znajdujących się we wnętrzu nanokrzemionki oraz nanocząstek złota zamkniętych w mezoporowatej powłoce (rozdzielenie nanocząstek oraz kropek służy ochronie przed przenoszeniem energii lub elektronów pomiędzy nimi).

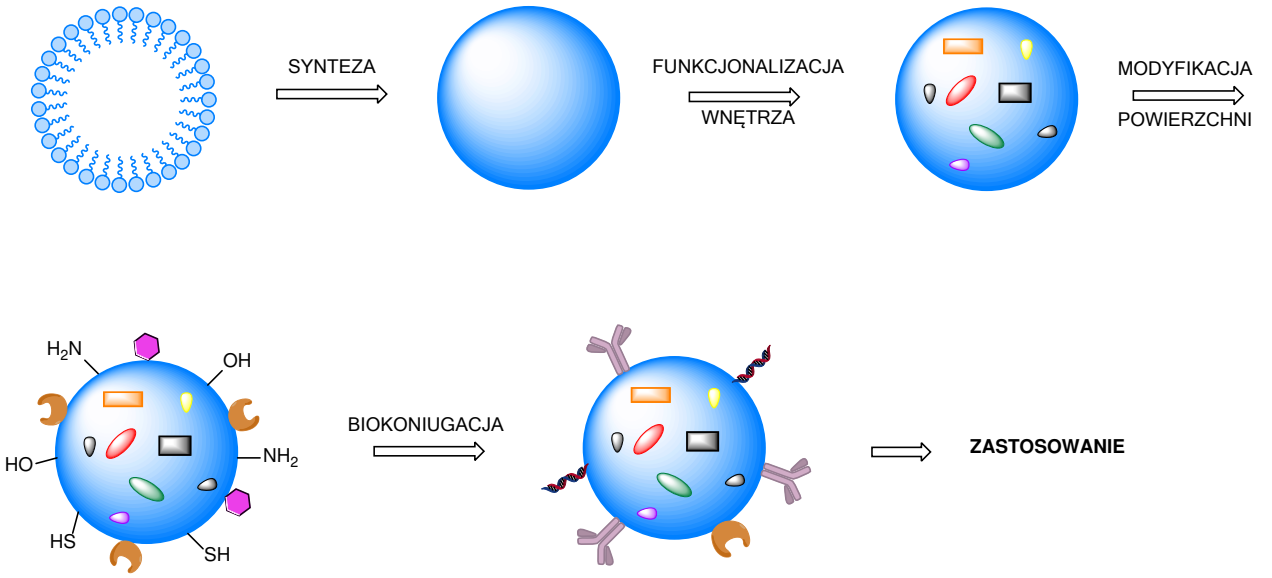
Nanocząstki złota stanowią analit rozpoznawczy, ponieważ utleniają glukozę (naśladują oksydazę glukozową, czyli enzym katalizujący reakcję glukozy do kwasu glukonowego). Powstały w wyniku tej reakcji produkt uboczny – nadtlenek wodoru może wygaszać fotoluminescencję kropek kwantowych (przetwarzając sygnał z nanocząstek złota na sposób optyczny) będących w rdzeniu nanocząstek krzemionkowych [5].

Z wyżej podanych informacji można wyróżnić poszczególne etapy wytwarzania nowych materiałów na bazie krzemionki (Rys. 4).

Tab. 1. Grupy funkcyjne mogące wiązać się na powierzchni krzemionki wraz ze związkami użytymi do modyfikacji oraz ich przeznaczeniem. Tabela wykonana przez autora (na podstawie [4]).

Grupa funkcyjna	Związek użyty do modyfikacji	Zastosowanie
$-NH_2$	(3-aminopropylo)trimetoksysilan (APTMS) (3-aminopropylo)trietoksysilan (APTES)	• Zmniejszenie agregacji nanocząstek, • Znakowanie fluorescencyjne, • Modyfikacja ładunku powierzchniowego, • Wiązanie DNA i ochrona przed cięciem enzymatycznym,
-SH	(3-merkaptopropylo)trimetoksysilan (MPTMS)	• Reakcje wymiany tiol/disiarczek w celu przyłączenia oligonukleotydów, • Modyfikacja ładunku powierzchniowego,
-COOH	karboksyetylosilanotriol	• Zapewnienie reaktywnych miejsc dla amin.

eprasa.pl 3b97c860cb



Rys. 4. Zasadnicze etapy tworzenia sfunkcjonalizowanej nanokrzemionki. Pierwszy etap stanowi synteza nanokrzemionki, następnie funkcjonalizacja wnętrza i/lub modyfikacja powierzchni nanostruktury poprzez przyłączanie grup funkcyjnych oraz np. biokoniugacja (wiązanie kowalencyjne z cząsteczką biorącą udział w procesach zachodzących w organizmach żywych). W etapie końcowym gotowy materiał może znaleźć zastosowanie w analityce, medycynie itp. Rysunek wykonany przez autora (na podstawie [2]).

Podsumowanie

Nanocząstki krzemionki jako jednolity materiał mogą być stosowane do dostarczania leków i kontrastowego obrazowania ultrasonograficznego. Ponadto można je w łatwy sposób połączyć ze związkami nieorganicznymi i/lub organicznymi. Jak przedstawiono w artykule czujniki na bazie krzemionki są wygodnymi narzędziami mogącymi znaleźć zastosowanie w medycynie, analizie środowiska oraz żywności. Chociaż istnieje wiele publikacji na temat czujników, a tym samych zastosowania w analityce, wciąż istnieją ograniczenia dotyczące:

- zapewnienia wysokiej selektywności w celu skutecznego ograniczenia zakłóceń,
- poprawy odtwarzalności sygnału w próbkach, w których poza nanoczujnikiem znajdują się substancje mogące zaburzać odbiór sygnału [4,6].

Pomimo tych ograniczeń stale poszukuje się nanostruktur złożonych z krzemionki, ponieważ jednymi z ich zalet jest wysoka biokompatybilność z organizmami żywymi oraz niskie koszty i łatwość syntezy.

Mgr Elżbieta Szczepańska
Doktorantka, Uniwersytet Gdański

Literatura

[1] Ditlenek krzemu, Wikipedia, wolna encyklopedia. (2019). https://pl.wikipedia.org/w/index.php?title=Ditlenek_krzemu&oldid=57159852 (accessed October 21, 2019).
[2] Q. Ma, Y. Li, X. Su, Silica-nanobead-based sensors for analytical and bioanalytical applications, TrAC Trends in Analytical Chemistry. 74 (2015) 130–145. https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.06.006.
[3] K. Żelechowska, Politechnika Gdańska, Wydawnictwo, Nanotechnologia w chemii i medycynie, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 2014.
[4] F. Chen, G. Hableel, E.R. Zhao, J.V. Jokerst, Multifunctional nanomedicine with silica: Role of silica in nanoparticles for theranostic, imaging, and drug monitoring, J Colloid Interface Sci. 521 (2018) 261–279. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.053.
[5] Y. Li, Q. Ma, Z. Liu, X. Wang, X. Su, A novel enzyme-mimic nanosensor based on quantum dot-Au nanoparticle@silica mesoporous microsphere for the detection of glucose, Analytica Chimica Acta. 840 (2014) 68–74. https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.05.027.
[6] E. Bagheri, L. Ansari, K. Abnous, S.M. Taghdisi, F. Charbgoo, M. Ramezani, M. Alibolandi, Silica based hybrid materials for drug delivery and bioimaging, Journal of Controlled Release. 277 (2018) 57–76. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.03.014.

Gry komputerowe i CO_2

Szkodliwe dla klimatu gazy cieplarniane zwykle kojarzone są z samochodami, samolotami czy wytwarzającymi metan krowami. Także rozrywka ma swój udział w globalnej emisji CO_2. Grający w gry komputerowe Amerykanie produkują rocznie tyle ocieplającego klimat CO_2, co 20-milionowa Sri Lanka – informuje „The Computer Games Journal".

Jak wykazali naukowcy z Lawrence Berkeley National Laboratory w Kalifornii (USA), emisja dwutlenku węgla związana z aktywnością amerykańskich graczy sięga 24 milionów ton CO_2 rocznie.

Przebadano 26 systemów gier z ostatnich 15 lat, od konsol Microsoft do Nintendo, komputerów osobistych i Apple TV. 20 testerów grało w 37 popularnych gier, na przykład Minecraft, Skyrim lub Call of Duty, aby sprawdzić różnice między systemami i sposobem gry. Naukowcy ekstrapolowali uzyskane wyniki na 134 milionów systemów gier zainstalowanych w całych USA.

Rodzaj gry nie wydawał się determinować zużycia energii. Pozornie prosta gra logiczna, taka jak Candy Crush, wciąż może zużywać prawie tyle samo energii, co bardziej złożona gra online dla wielu graczy, jak League of Legends.

Zapotrzebowanie na energię rośnie wraz z coraz lepszą grafiką, rosnącą rozdzielczością (obecnie 4K) i rosnącą popularnością szczególnie energochłonnych gier strumieniowych („w chmurze"), podczas których bez przerwy przesyłane są dane.

Uzyskane wyniki pokazują, że gry to najbardziej energochłonna forma rozrywki. W sumie zużywają 34 terawatogodziny rocznie, czyli 2,4 proc. całkowitego zużycia energii elektrycznej przez amerykańskie gospodarstwa domowe. (PAP – Paweł Wernicki, Nauka w Polsce)

eprasa.pl 3b97c860cb

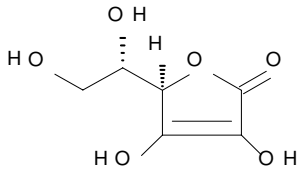
Elektroforeza

jako metoda oznaczania kwasu askorbinowego w preparatach farmaceutycznych oraz w próbkach moczu

Izabella Kośka, Paweł Kubalczyk

1. Witamina C i jej znaczenie

Najbardziej znaną i rozpowszechnioną w owocach i warzywach witaminą jest witamina C. Jej główną biologicznie aktywną formą jest kwas L-askorbinowy (rysunek 1).



Rysunek 1. Kwas L-askorbinowy – wzór strukturalny

Związek ten jest przeciwutleniaczem, zmiata wolne rodniki w wyniku czego chroni ludzki organizm przed stresem oksydacyjnym. Witamina C wykazuje ogromny potencjał we wspomaganiu leczenia nowotworów oraz zapobieganiu zachorowań na nie. Ponadto kwas L-askorbinowy hamuje tworzenie w żołądku N-nitrozozwiązków, wykazujących mutagenne działanie. Jednak najbardziej znaną funkcją witaminy C jest jej wpływ na układ oddechowy i odpornościowy. Człowiek jest najbardziej narażony na przeziębienie lub wywołane wirusami infekcje w sezonie jesiennym. Okazało się, że na uniknięcie oraz leczenie objawów chorób sezonowych takich jak kaszel, ból gardła, katar, czy gorączka ogromny wpływ ma suplementacja witaminą C. Co zaskakujące, kwas L-askorbinowy wspiera również stan psychiczny osób cierpiących na choroby układu nerwowego oraz choroby psychiczne, ponadto wspiera pamięć oraz wspomaga procesy uczenia się [1, 2].

2. Elektroforeza kapilarna

W literaturze znaleźć można wiele prac dotyczących oznaczania witaminy C z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej [3, 4]. Współcześnie coraz większe zainteresowanie naukowców skupia się na oznaczaniu tego związku przy pomocy elektroforezy kapilarnej (CE) [5, 6].

Elektroforeza kapilarna jest techniką separacyjną, wykorzystywaną do rozdzielania związków chemicznych w mieszaninie jednorodnej próbki, w warunkach przepływu prądu elektrycznego pod wpływem przyłożonego napięcia, które wytwarza pole elektryczne o natężeniu E. Przepływ prądu przez roztwór wynika z migracji naładowanych dodatnio lub ujemnie cząstek (jonów), odpowiednio, w kierunku katody lub anody. Różnice w szybkości migracji (v_{ep}) różnych cząstek

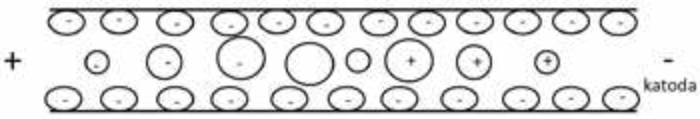
$$v_{ep} = \mu_{ep} E$$

wynikają głównie z różnicy w ich ruchliwościach elektroforetycznych μ_{ep}, a ta z kolei zależy od promienia jonów r, ich ładunku q i oddziaływań ze środowiskiem o lepkości η:

$$\mu_{ep} = \frac{q}{6\eta\pi r}$$

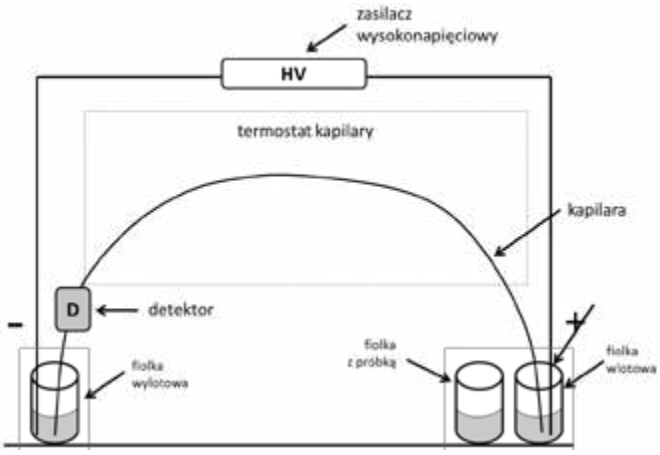
Zgodnie z powyższym równaniem po przyłożeniu napięcia najszybciej wędrują w odpowiednim kierunku jony o małej średnicy i dużym ładunku. Podczas rozdzielania elektroforetycznego ogromną rolę pełni przepływ elektroosmotyczny (ruch cieczy wypełniającej kapilarę związany z obecnością ładunków elektrycznych). To właśnie dzięki temu zjawisku możliwe jest jednoczesne oznaczanie anionów i kationów. Jeżeli wielkość przepływu elektroosmotycznego jest większa niż ruchliwość elektroforetyczna anionów oraz skierowana w przeciwnym do niej kierunku wówczas wszystkie jony poruszają się z różnymi prędkościami w tym samym kierunku. Schematyczny przebieg procesu rozdzielania składników o różnej ruchliwości przedstawia rys. 2. Należy dodać, że przepływ prądu wymaga, aby wodny roztwór wykazywał odpowiednie przewodnictwo elektryczne, co jest zapewnione obecnością tzw. elektrolitu podstawowego o odpowiednim stężeniu, będącego w istocie najczęściej dobrze dysocjującą na jony solą; ważne jest także pH i temperatura tego roztworu. Próbka z rozdzielanymi składnikami umieszczana jest w kapilarze, której długość i średnica także powinny być starannie dobrane.

Okazało się, że elektroforeza kapilarna jest doskonałym narzędziem analitycznym do oznaczania stężenia witamin rozpuszczalnych w wodzie z następujących powodów: charakteryzuje się wykorzystaniem bardzo niewielkich ilości odczynników, krótkim czasem analizy, prostym



Rysunek 2. Schematyczny przebieg procesu rozdzielenia elektroforetycznego

eprasa.pl 3b97c860cb



Rysunek 3. Schemat aparatury do elektroforezy kapilarnej

przygotowaniem próbki, wysoką wydajnością separacji oraz łatwością obsługi aparatury, której schemat znajduje się na rysunku 3.

Skład próbki po rozdzieleniu elektroforetycznym można zbadać np. za pomocą spektrofotometrii UV-Vis, w której rejestruje się pik absorpcyjny – zależność absorbancji od długości fali promieniowania. Pole powierzchni piku absorpcji kwasu L-askorbinowego jest miarą jego zawartości. Ta metoda detekcji jest najczęściej wykorzystywana, głównie ze względu na jej uniwersalność, a także ze względów technicznych.

Po usunięciu warstwy ochronnej kapilara umieszczana jest bezpośrednio w celce pomiarowej detektora. Długość drogi optycznej równa jest więc średnicy wewnętrznej kapilary. To rozwiązanie pozwala na wykonanie widma rozdzielanych składników in situ. W celu zarejestrowania widma UV-Vis poszczególnych składników próbki oddzielnie niezbędne jest ich wcześniejsze rozdzielenie.

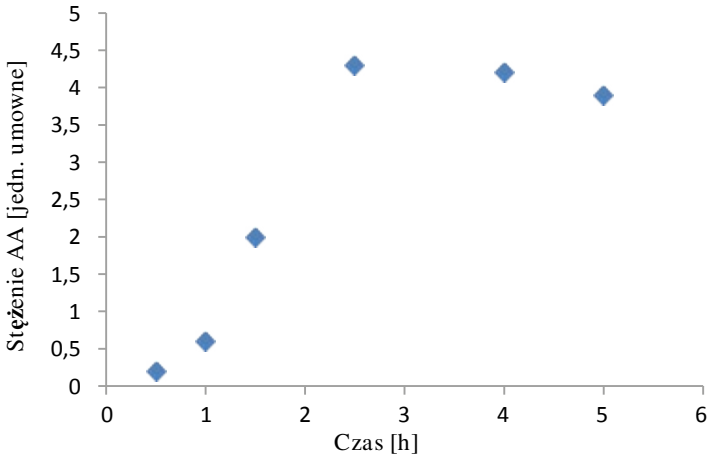
3. Sposoby przygotowania próbek i warunków rozdzielenia

Przygotowanie próbki każdego z preparatów farmaceutycznych polega najpierw na zważeniu tabletek, a następnie ich rozdrobnieniu w moździerzu. Po wytrząśnięciu np. 1 mg proszku z wodą dejonizowaną poddano otrzymaną zawiesinę odwirowaniu. W zależności od wyjściowego preparatu klarowny roztwór poddano odpowiedniemu rozcieńczaniu i dodawano 25-krotny nadmiar glutationu (GSH), aby zapobiec utlenianiu się kwasu L-askorbinowego.

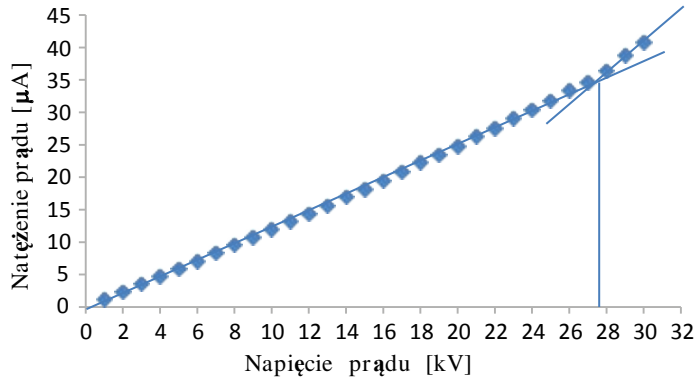
W celu analizy moczu człowieka na zawartość kwasu L-askorbinowego zebrano poranny mocz od 10 potencjalnie zdrowych ochotników, po czym każdemu z nich podano po 2 tabletki preparatu *Rutinoscorbin*. Z uwagi na to, że największe stężenie kwasu L-askorbinowego pojawia się w moczu po ok. 2,5 h od jego zażycia (rysunek 4), próbkę ponownie pobrano właśnie po takim czasie. Rozcieńczoną 5 razy próbkę poddano analizie.

Próbki do rozdzielenia elektroforetycznego doprowadzono do optymalnej wartości pH = 8,25 za pomocą buforu boranowego o stężeniu 0,03 mol/dm^3. W takim zasadowym środowisku kwas L-askorbinowy dysocjuje na aniony, które wędrują do anody w trakcie elektroforezy. Należy podkreślić, że w przypadku analizy moczu, ze względu na jego złożony skład (tzw. skomplikowaną matrycę) konieczne jest także dodawanie innych substancji, np. środków powierzchniowo czynnych.

Do analizy elektroforetycznej wybrano kapilarę o wymiarach 64,5 cm × 75 µm. Optymalna do pomiarów okazała się temperatura 26°C. Kluczowy jest także dobór odpowiedniego napięcia. O typowych jego wartościach, jak również o płynących w rezultacie wielkościach prądów informuje rysunek 5. W opisanych tu eksperymentach wybrano jako optymalne napięcie 28 kV.



Rysunek 4. Farmakokinetyka kwasu L-askorbinowego – zależność jego stężenia w moczu od czasu, wydalanym po podaniu *Rutinoscorbinu*

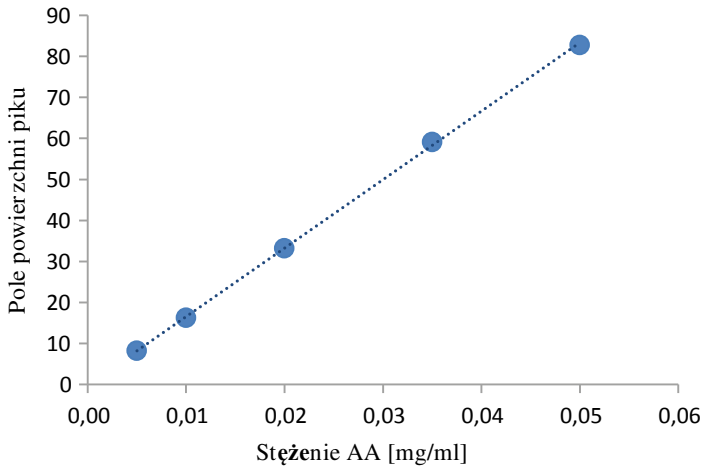


Rysunek 5. Zależność natężenia prądu od przykładanego napięcia w układzie do elektroforezy

4. Metodyka pomiaru

Z uwagi na to, że elektroforeza kapilarna należy do metod porównawczych i nie jest możliwe bezpośrednie wyznaczenie stężenia analitu w badanej próbce, niezbędne jest wykonanie krzywej kalibracyjnej, z równania której można wyliczyć nieznane stężenie danego związku (rysunek 6).

eprasa.pl 3b97c860cb



Rysunek 6. Krzywa kalibracyjna- zależność pola powierzchni piku absorpcyjnego od stężenia kwasu L-askorbinowego

5. Wyniki analiz

Szczegółowe wyniki analiz zebrano w Tabeli 1.

Z kolei wyniki oznaczeń kwasu L-askorbinowego w moczu człowieka zebrano w Tabeli 2.

Oznaczona zawartość kwasu L-askorbinowego w moczu człowieka mieści się w przedziale 0,086 – 0,379 mg/ml moczu. Zauważmy jednak, że nie u wszystkich ochotników zaobserwować można obecność witaminy C w moczu. Wydaje się, że u tych osób farmakokinetyka kwasu L-askorbinowego przebiega inaczej: jest on wydalany po czasie innym niż 2,5 godziny albo cała jego dostarczona ilość uległa degradacji w organizmie i dlatego nie została wydalona wraz z moczem. Jest to zagadnienie bardziej medyczne niż chemiczne. W artykule tym pokazaliśmy jedynie, jaką metodą można mierzyć zawartość kwasu L-askorbinowego w różnych materiałach.

Tabela 1. Wyniki oznaczeń kwasu L-askorbinowego w preparatach farmaceutycznych

Preparat farmaceutyczny	Obliczona zawartość witaminy C [mg]	Deklarowana zawartość witaminy C [mg]	Względne odchylenie standardowe [%]	Procent deklarowanej zawartości [%]
Rutinoscorbin	104,66	100,0	13,88	104,7
Cerutin	103,36	100,0	4,92	103,4
Monovitan	104,84	100,0	9,23	104,8
Witamina C Polski Lek	90,74	100,0	1,68	90,7
Plusssz gold	38,96	26,4	3,77	147,6
Plusssz multiwitamina	85,21	80,0	8,77	106,5

Tabela 2. Wyniki oznaczeń kwasu L-askorbinowego w moczu człowieka

Ochotnik	Zawartość witaminy C ± odchylenie standardowe [mg/ml moczu]
1	0,238 ± 0,022
2	nie wykryto
3	nie wykryto
4	0,379 ± 0,018
5	nie wykryto
6	0,166 ± 0,001
7	0,214 ± 0,001
8	nie wykryto
9	0,091 ± 0,001
10	0,086 ± 0,006

Izabella Kośka,
Dr hab. Paweł Kubalczyk
Katedra Chemii Środowiska, Wydział Chemii
Uniwersytet Łódzki

Bibliografia

[1] K. Janda, M. Kasprzak, J. Wolska, *Witamina C- budowa, właściwości, funkcje i występowanie*, Pomeranian Journal of Life Sciences 61 (2015) 419-425;
[2] A. Kantorska, *Witamina C rola i znaczenie dla organizmu,* Praca poglądowa w ramach specjalizacji z farmacji aptecznej
[3] M. A. Ross, *Determination of ascorbic acid and uric acid in plasma by high-performance liquid chromatography*, Journal of Chromatography B 657 (1994) 197-200;
[4] Z. Gazdik, O. Zitka, J. Petrlova, V. Adam, J. Zehnalek, A. Horna, V. Reznicek, M. Beklova, R. Kizek, *Determination of vitamin C (ascorbic acid) using high performance liquid chromatography coupled with electrochemical detection*, Sensors 8 (2008) 7097-7112;
[5] M. Chiari, M. Nesi, G. Carrea, P. G. Righetti, *Determination of total vitamin C in fruits by capillary zone electrophoresis*, Journal of Chromatography 645 (1993) 197-200;
[6] Y. Peng, Y. Zhang, J. Ye, *Determination of phenolic compounds and ascorbic acid in different fractions of tomato by capillary electrophoresis with electrochemical detection*, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 56 (2008) 838–1844.
[7] Bioanalytical Method Validation. Guidance for Industry by U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration. Guide valid from May 2018.

W następnym wydaniu polecamy m.in.:

- Chemia hormonów sterydowych
- Zadania z I etapu 66. Krajowej Olimpiady Chemicznej
- Zadania dla szkół podstawowych

eprasa.pl 3b97c860cb

„Chromy” bez chromu

Powłoki galwaniczne pokrywają armaturę łazienkową, znajdują się na śrubach, chronią elementy dekoracyjne w motoryzacji. Popularnie nazywane są „chromami”. Chrom na elementach samochodu to powłoka mikroskopijnej grubości, która nadaje lustrzany efekt blasku. Tworzy trwałą warstwę zabezpieczającą.

Naukowcy z Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego opracowali nową technikę wytwarzania nowych stopów niklu, miedzi i wolframu metali oraz pokrywania elementów mikroskopijną warstwą ochronną i dekoracyjną. **Pokryte nimi przedmioty wyglądają tak samo pięknie, nie korodują, nie uczulają i nie uwalniają szkodliwych pierwiastków.**

Prace prowadził m.in. dr Paweł Bącal, który jest jednym z założycieli spinn-off Inelco. Firma powstała, aby komercjalizować wyniki prac badawczych i rozwijać je w produkty rynkowe.

Naukowcy potrafią też uzyskać efekt chromowanej powierzchni bez użycia chromu. Zamiast niego stosują inny, własny materiał. To ważne, ponieważ chrom został uznany przez Unię Europejską za substancję niebezpieczną. Nawet niewielkie ilości niektórych z jego związków mogą być szkodliwe dla człowieka, a szczególnie narażeni są pracownicy zakładów galwanicznych. Na razie jednak nie ma go czym zastąpić, dlatego producenci nadal mogą go wykorzystywać, lecz wymaga to uzyskania specjalnego zezwolenia albo konieczne jest jego wytwarzanie poza UE.

„Dysponujemy podobnymi do chromu materiałami, które nie ustępują mu twardością, mają podobną barwę, mogą dawać połysk jak lustro, a ich wytwarzanie jest znacznie bardziej ekologiczne – nie tylko ze względu na to, że nie wykorzystuje się szkodliwych odczynników i nie używa chromu, ale że w ich produkcji zużywa się mniej wody i energii elektrycznej” – mówi dr Paweł Bącal.

„Koloratorium” – tajemnice do odkrycia i moc nagród do zdobycia

Dzieci uwielbiają rozwiązywać zagadki rodem z detektywistycznych filmów i animacji, dorośli również mają do nich słabość. Dlatego najnowsza odsłona „Koloratorium” – programu społecznego FFiL Śnieżka SA – to nie lada gratka zarówno dla uczniów, jak i nauczycieli. A to wszystko za sprawą wyjątkowych zadań konkursowych, które pozwolą na wykorzystanie wiedzy z chemii i biologii do odkrywania tajemnic świata. Do zdobycia są w pełni wyposażone, szkolne minilaboratoria, a także wiele innych atrakcyjnych nagród.

Zagadki detektywistyczne rozbudzają ciekawość świata, która jest niezwykle cenną cechą u dzieci, dlatego warto wzmacniać otwartość najmłodszych na otaczające je środowisko i rządzące nim prawa. W ramach najnowszej odsłony konkursu „Koloratorium”, uczniowie mogą wcielić się w rolę detektywów i pod okiem pedagogów wygrać dla swoich szkół kolorowe pracownie biologiczno-chemiczne, a także zdobywać nagrody indywidualne.

Jak dołączyć do programu? W „Koloratorium” mogą uczestniczyć publiczne i niepubliczne szkoły podstawowe z miejscowości liczących do 20 tys. mieszkańców – wystarczy, że założą swój profil na platformie „Koloratorium”. W pierwszym etapie uczniowie wraz z nauczycielami zdobywają punkty za różnorodne aktywności wskazane w regulaminie. Do wielkiego finału przejdą placówki szkolne, które uzyskają najwięcej punktów – ich zadaniem będzie wówczas stworzenie krótkiego filmu w oparciu o temat zaproponowany przez organizatorów. O atrakcyjne nagrody oraz dodatkowe punkty dla swoich szkół mogą również powalczyć uczniowie, w ramach specjalnie przygotowanego dla nich konkursu indywidualnego. Wyniki najnowszej odsłony „Koloratorium” zostaną ogłoszone w maju 2020 roku.

Dziesięć najbardziej kreatywnych i zaangażowanych w realizację zadań konkursowych szkół z całej Polski otrzyma profesjonalne wyposażenie minilaboratoriów wraz z umeblowaniem, produkty Śnieżki na remont pracowni oraz wiele innych, ciekawych nagród.

Zapraszamy do udziału w programie – tajemnice czekają na swoich odkrywców!

Szczegółowe informacje na temat „Koloratorium” oraz panel rejestracyjny dostępne są na stronie: **www.koloratorium.pl**

eprasa.pl 3b97c860cb

Świecący cukierek

fosforyzujące układy organiczne

Marek Ples

Zjawiska, którym towarzyszy świecenie, cieszą się szczególnym zainteresowaniem samych uczniów, jak i nauczycieli. Jest to związane z tym, że w ten sposób można się przekonać naocznie o istnieniu molekularnych mechanizmów rządzących naszym światem. Takie doświadczenie z pewnością łatwiej i szybciej trafia do wyobraźni, niż samo opracowanie teoretyczne. Nie bez znaczenia jest też fakt, że interesujący efekt wywołuje zaciekawienie i dążenie do jego zrozumienia. A to jest przecież istotą nauki! Dlatego w tym artykule chciałbym omówić właśnie takie fascynujące zjawisko.

Fosforescencja jest jednym z typów luminescencji, to jest procesów, w których dochodzi do powstania promieniowania elektromagnetycznego z zakresu światła widzialnego. Zjawisko to polega na emisji światła przez niektóre substancje w efekcie uprzedniego naświetlenia promieniowaniem o określonej długości fali, a co za tym idzie, także o odpowiedniej energii. Czas fosforescencji jest stosunkowo długi, a jej trwanie mierzy się w okresach rzędu od pojedynczych sekund do wielu godzin. Odróżnia to fosforescencję od fluorescencji, która jest podobnym zjawiskiem, lecz w jej przypadku emisja światła ustaje niemal natychmiast (w czasie rzędu 10^{-8} s) po ustaniu działania czynnika wzbudzającego.

Fosforescencję wykazuje wiele substancji, na przykład domieszkowane solami metali ciężkich siarczki cynku i berylowców, glinian (rzadziej w literaturze nazywany aluminianem) strontu $SrAl_2O_4$, czy azotki glinu i boru [1]. Materiały te są jednak często stosunkowo kłopotliwe w otrzymywaniu, a dostępność do nich może być utrudniona. Istnieje jednak sposób otrzymywania substancji fosforescencyjnych na tyle prosty, że można go wypróbować w domowym lub szkolnym laboratorium.

Doświadczenie

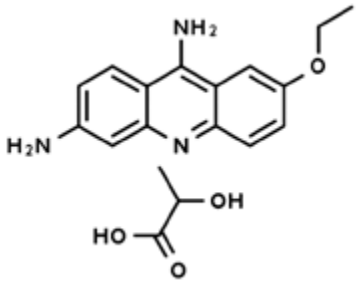
Ostrzeżenie: w przedstawionych doświadczeniach nie są wykorzystywane żadne silnie toksyczne substancje, ale trzeba jak zawsze zachować ostrożność. Ekspozycja na duże dawki mleczanu etakrydyny i fluoresceiny może mieć negatywny wpływ na zdrowie. Obie substancje są także wydajnymi barwnikami i z łatwością plamią odzież lub skórę. Szczególnie niebezpieczne jest ogrzewanie do roztopienia mieszaniny cukrów, ponieważ oparzenia tego rodzaju lepką cieczą są trudne w leczeniu. Należy zawsze korzystać z odpowiednich środków ochrony osobistej!

Potrzebne są jedynie łatwe do zdobycia substancje chemiczne:

- cukier (mieszanina glukozy i fruktozy),
- mleczan etakrydyny $C_{18}H_{21}N_3O_4$ [2].

Jeśli chodzi o cukry, to najlepiej wykorzystać cukierek typu landrynki, w skład którego – poza bardzo niewielkimi ilościami dodatków smakowych i barwników – wchodzą właśnie wspomniane cukry. Syrop skrobiowy stosowany jako dodatek do cukierków skutecznie powstrzymuje krystalizację cukru, która mogłaby przeszkadzać w doświadczeniu.

Mleczan etakrydyny jest substancją o właściwościach odkażających i można go kupić w aptece, pod nazwą rywanol. Strukturę cząsteczki tego wydajnego barwnika fluorescencyjnego przedstawia Rys. 1 [3].



Rys. 1 – Wzór strukturalny mleczanu etakrydyny

Jeden cukierek należy pokruszyć (Fot.1). Nie ma tu szczególnego znaczenia barwa samego cukierka, ale ze względów praktycznych lepiej wybierać te o jasnych barwach, najlepiej przezroczyste.

Mieszaninę cukrów trzeba dokładnie wymieszać z małą szczyptą, dosłownie kilkoma miligramami mleczanu etakrydyny mającego postać żółtego proszku (Fot. 2).

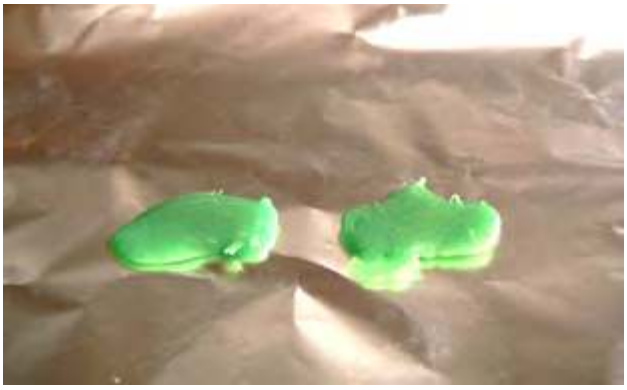
Fot. 1 – Mieszanina cukrów

eprasa.pl 3b97c860cb

Fot. 2 – Rywanol

Tak otrzymaną mieszaninę należy ogrzewać aż do stopienia nad palnikiem alkoholowym, gazowym lub przy wykorzystaniu elektrycznej płyty grzejnej. Ogrzewanie musimy prowadzić w niezbyt wysokiej temperaturze, stosunkowo powoli, tak by nie doprowadzić do przesadnego zwęglenia cukrów – czy jak kto woli – do ich karmelizacji. Z tego powodu konieczne jest też ciągłe mieszanie. Wraz ze wzrostem temperatury mieszanina staje się coraz bardziej płynna, a jej lepkość spada. Upłynnioną masę trzeba jeszcze mieszać przez minutę lub dwie, po czym wylać na zimną powierzchnię, najlepiej pokrytą spożywczą folią aluminiową.

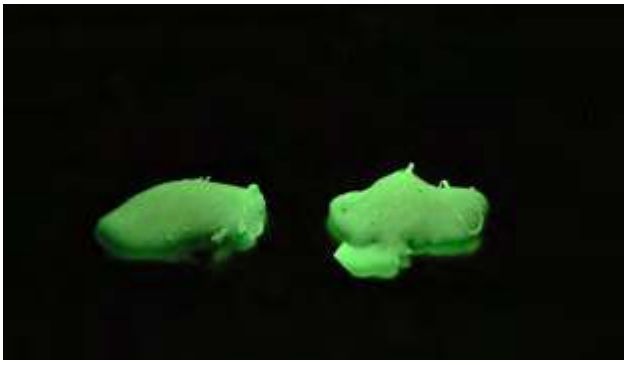
Po ochłodzeniu otrzymujemy szklisty stop (Fot. 3), zabarwiony rywanolem na zielony kolor. Na wszelki przypadek nadmienię, że tak otrzymany „cukierek" nie jest już jadalny.



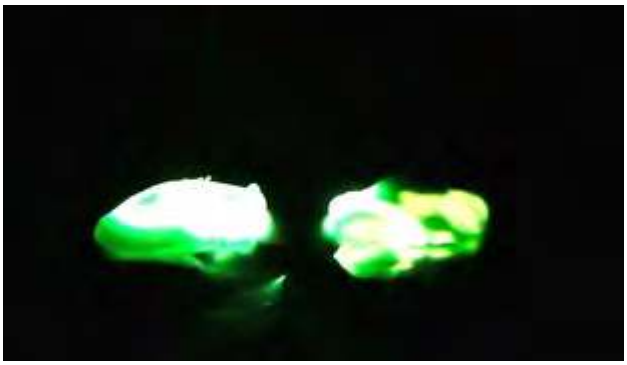
Fot. 3 – Stop cukrów z rywanolem

Na świetle stop nie przejawia jakichś specjalnych właściwości. Wystarczy go jednak naświetlić światłem żarówki, a następnie szybko usunąć źródło światła. Można zaobserwować wtedy trwającą kilka do kilkunastu sekund, zadziwiająco intensywną fosforescencję barwy jasnozielonej (Fot. 4).

Do naświetlania najlepiej stosować światło o jak najwyższej energii. Naświetlanie monochromatycznym światłem czerwonym nie daje żadnych efektów, w przeciwieństwie do monochromatycznego światła niebieskiego – czy raczej fioletowego (λ=405 nm) – pochodzącego z półprzewodnikowego lasera, które zapewnia efekt dużo silniejszy niż światło żarówki (Fot. 5). Także czas dostrzegalnej fosforescencji jest wtedy wyraźnie dłuższy.



Fot. 4 – Fosforescencja stopu po naświetleniu żarówką



Fot. 5 – Fosforescencja stopu po naświetleniu laserem półprzewodnikowym

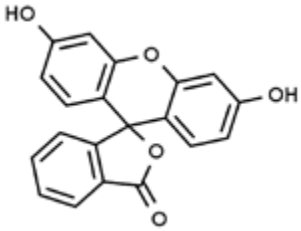
Proces naświetlania można powtarzać wielokrotnie, za każdym razem obserwując fosforescencję. Należy jednak pamiętać, że otrzymany stop jest higroskopijny – należy go chronić przed wilgocią.

Możemy przygotować także **inny organiczny układ** zdolny do fosforescencji. Musimy w tym celu zgromadzić:

- alkohol poliwinylowy $[CH_2CH(OH)]_n$,
- fluoresceinę $C_{20}H_{12}O_5$.

Alkohol poliwinylowy jest syntetycznym polimerem, złożonym z reszt alkoholu winylowego C_2H_4O. Co ciekawe, najczęściej jednak otrzymuje się go z poli(octanu winylu) o wzorze sumarycznym $(C_4H_6O_2)_n$. Omawiany związek ma bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym. W warunkach normalnych wykorzystana przeze mnie próbka (masa molowa = 80000 g/mol) miała postać drobnych białych kryształów widocznych na Fot. 6.

Z kolei fluoresceina jest pochodną ksantenu $C_{13}H_{10}O$ (Rys.2), która w środowisku zasadowym wykazuje zielonożółtą fluorescencję. Związek ten jest bardzo wydajnym



Rys. 2 – Wzór strukturalny fluoresceiny

eprasa.pl 3b97c860cb

Fot. 6 – Alkohol poliwinylowy

barwnikiem, także fluorescencyjnym – świecenie roztworu tej substancji oświetlonego światłem ultrafioletowym jest widoczne nawet przy rozcieńczeniu rzędu jednego do kilkudziesięciu milionów.

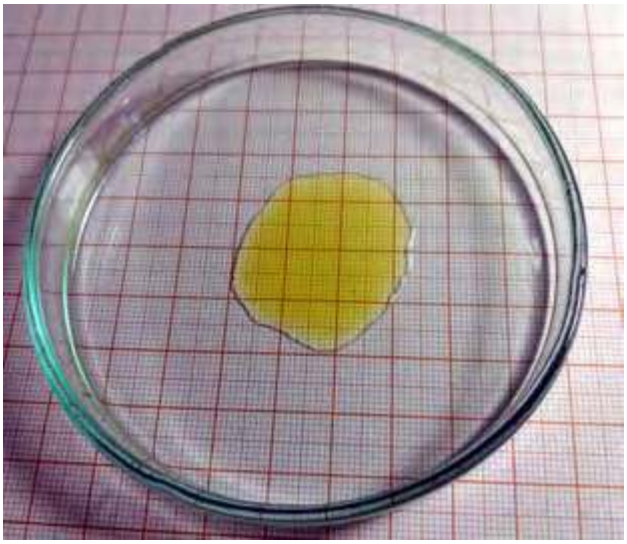
Fluoresceina jest pomarańczowoczerwoną substancją krystaliczną (Fot. 7). Bywa dostępna także w formie soli sodowej noszącej nazwę uraniny.

Fot. 7 – Fluoresceina

Musimy teraz przygotować roztwór alkoholu poliwinylowego w kilkunastu, kilkudziesięciu centymetrach sześciennych wody destylowanej. Uprzedzam, że związek ten rozpuszcza się dosyć opornie w wodzie, a cały proces należy prowadzić na ciepło – konieczne jest też intensywne mieszanie. Alkoholu należy dodać w takiej ilości, aby powstały roztwór miał postać lepkiej cieczy. Do tak otrzymanego roztworu trzeba następnie wprowadzić szczyptę fluoresceiny i kontynuować mieszanie. Ewentualne nierozpuszczalne pozostałości musimy odsączyć – przydatny jest zestaw do sączenia próżniowego. Uzyskany płyn na świetle widzialnym ma barwę pomarańczową, jednak po oświetleniu światłem UV wspaniale fluoryzuje na zielono (Fot. 8).

Fot. 8 – Roztwór alkoholu poliwinylowego i fluoresceiny w wodzie

Kilka centymetrów sześciennych roztworu trzeba następnie wylać cienką warstwą do szerokiego i płaskiego naczynia szklanego lub po prostu na szklaną płytkę (Fot.9).



Fot. 9 – Roztwór wylany cienką warstwą w naczyniu

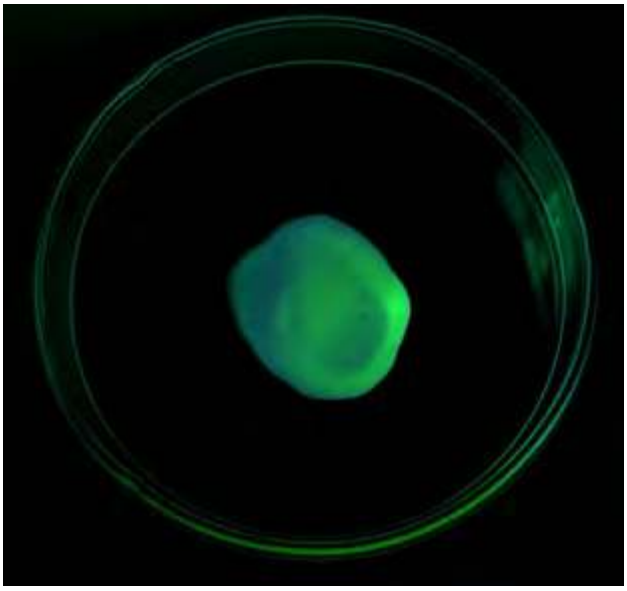
Płyn trzeba teraz pozostawić do wyschnięcia w temperaturze pokojowej lub nieco wyższej, np. na grzejniku. Po odparowaniu wody i dokładnym wysuszeniu pozostaje cienka, żółtawa błonka zbudowana z alkoholu poliwinylowego i niewielkiej domieszki fluoresceiny (Fot. 10).

Błonka fluoryzuje w świetle UV i podobnie jak poprzednio uzyskane szkliwo cukrowe z rywanolem fosforyzuje po naświetleniu (Fot. 11).

Interesujący efekt uzyska się także nasączając roztworem alkoholu poliwinylowego papier lub bibułę i wysuszając go. Po takim papierze można w ciemności „rysować" za pomocą promienia wskaźnika laserowego (światło o barwie niebieskiej lub fioletowej), ponieważ pozostawia on świecące przez pewien czas ślady.

eprasa.pl 3b97c860cb

Fot. 10 – Błonka



Fot. 11 – Zaobserwowana fosforescencja

Wyjaśnienie

Jak wyjaśnić zachodzące tutaj zjawiska? Większość zjawisk luminescencyjnych – opierających się na absorpcji energii promienistej, a następnie ponownej jej emisji – trwa bardzo krótko, bo jedynie do 10 nanosekund. W przypadku fluorescencji przeskok elektronów z poziomu wzbudzenia do stanu podstawowego zachodzi bezpośrednio, w bardzo krótkim czasie.

W przypadku fosforescencji absorpcja promieniowania o określonej długości fali powoduje, podobnie jak w fluorescencji, wzbudzenie cząsteczki barwnika do jednego z singletowych stanów wzbudzonych. Następnie dochodzi w czasie rzędu pikosekund do przejść oscylacyjno-rotacyjnych VR, kiedy część energii wzbudzenia zostaje rozproszona w postaci ciepła. W czasie kolejnych procesów cząstka zostaje sprowadzona do niższego singletowego stanu wzbudzonego. Dla materiałów wykazujących fosforescencję zachodzi wtedy częste przejście międzysystemowe ISC ze stanu singletowego do trypletowego. Według kwantowej reguły wyboru jednak tylko przejścia między stanami o tej samej multipletowości zachodzą z dużym prawdopodobieństwem. Przejście do stanu podstawowego jest więc utrudnione z racji małego prawdopodobieństwa takiego przejścia i dzięki temu proces ten może trwać dłuższy czas po ustaniu wzbudzenia. Powrót cząsteczki do elektronowego stanu podstawowego następuje – po ponownej utracie części energii w trakcie przejść wibracyjnych VR – w procesie fosforescencji. Obserwujemy to jako zanikającą szybciej lub wolniej poświatę. Pozostała część energii zostaje wtedy oddana do środowiska w postaci promieniowania elektromagnetycznego z zakresu światła widzialnego.

Z racji strat energii długość fali światła emitowanego w procesie fosforescencji jest zawsze dłuższa niż długość fali światła wzbudzającego, często dłuższa nawet od fali światła fluorescencji zachodzącej w analogicznym przypadku, co nazywamy przesunięciem Stokesa [4].

Trzeba też zaznaczyć, że czas i intensywność fosforescencji zależy w dużej mierze od temperatury. W wyższej temperaturze, na skutek silnych drgań termicznych cząstek dochodzi do efektywniejszego rozpraszania energii, co pociąga za sobą zmniejszenie intensywności, a nawet całkowity zanik fluorescencji.

Opisane zjawisko wykazuje wiele substancji. Pierwszymi otrzymanymi przez człowieka były tak zwane kamienie bolońskie, będące jednym z ciekawszych osiągnięć siedemnastowiecznych alchemików. Z chemicznego punktu widzenia były one siarczkami metali – głównie baru Ba, wapnia Ca i cynku Zn – do których sieci krystalicznych wprowadzono śladowe ilości jonów innych metali, takich jak np. miedz Cu, srebro Ag i inne. Zachęcam Czytelników do własnych eksperymentów, zarówno z omawianymi dziś organicznymi układami fosforescencyjnymi, jak i z opisanymi przeze mnie w jednym z dawniejszych numerów „Chemii w Szkole" substancjami analogicznymi do kamieni bolońskich [5].

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

Literatura:

[1] Katsumata T., Sasajima K., Nabae T., Komuro S., Morikawa T., *Characteristics of Strontium Aluminate Crystals Used for Long-Duration Phosphors*, Journal of the American Ceramic Society, 2005, 81 (2), str. 413–416
[2] Pluciński T., *Doświadczenia chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 1997
[3] Ples M., *Więcej światła! O fluorescencji rywanolu*, Chemia w Szkole, 6 (2015), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 16-18
[4] Jabłoński A., *Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes*, Nature, vol. 131, 1933
[5] Ples M., *Jak uwięzić światło? O skutkach domieszkowania siarczku cynku*, Chemia w Szkole, 1 (2017), Agencja AS Józef Szewczyk, str. 12-18

eprasa.pl 3b97c860cb

Matura próbna

z Wydziałem Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego i Dziennikiem Polskim 2018 – cz. II

Karol Dudek-Różycki, Michał Płotek, Tomasz Wichur

Poniżej prezentujemy II część arkusza z Matury Próbnej organizowanej z Wydziałem Chemii UJ i Dziennikiem Polskim.

Zadanie 11. (0-2)
W celu całkowitego wytrącenia z roztworu jonów fluorkowych do 100 cm^3 kwasu fluorowodorowego wprowadzono nadmiar zasady litowej. W wyniku zachodzącej reakcji z roztworu wytrącił się osad, który po osuszeniu zważono.

Oblicz pH (z dokładnością do pierwszego miejsca po przecinku) kwasu fluorowodorowego zastosowanego w eksperymencie, jeżeli wiesz, że masa wytrąconego osadu fluorku litu była równa 6,5 g.

Zadanie 12.
Poniżej przedstawiono schemat ilustrujący wybrane przemiany chromu i jego związków.

Zadanie 12.1. (0-1)
Oceń, czy poniższe informacje są prawdziwe. Zaznacz P, jeśli informacja jest prawdziwa, albo F – jeśli jest fałszywa.

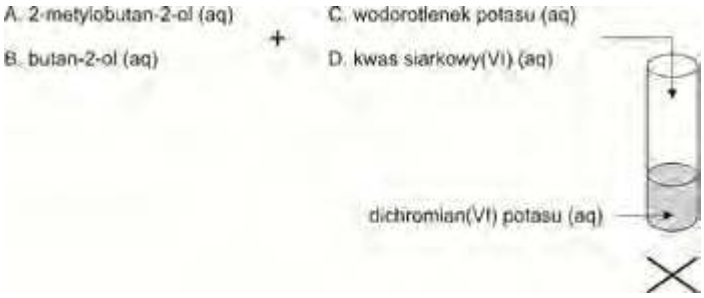
1.	Przemiana oznaczona numerem 1 zachodzi po dodaniu zasady potasowej do roztworu K_2CrO_4.	**P**	**F**
2.	W czasie przemiany oznaczonej numerem 2 obserwuje się zmianę zabarwienia roztworu z żółtej na zieloną.	**P**	**F**
3.	Przemianę oznaczoną numerem 3 można przeprowadzić, działając gazowym chlorem na metaliczny chrom w podwyższonej temperaturze.	**P**	**F**

Zadanie 12.2. (0-1)
Oceń, czy przemianę oznaczoną numerem 1 na schemacie można zaliczyć do procesów utlenienia i redukcji. Odpowiedź uzasadnij.

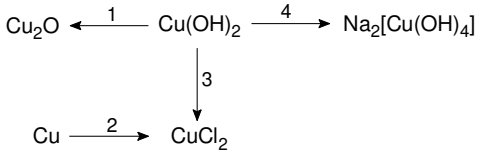
Zadanie 12.3. (0-1)
Zaprojektuj doświadczenie, które pozwoli przeprowadzić przemianę oznaczoną numerem 2 na schemacie.

Uzupełnij schemat doświadczenia – <u>podkreśl nazwę jednego alkoholu (A lub B) oraz nazwę jednej substancji zapewniającej odpowiednie środowisko reakcji (C lub D)</u>, które należy wprowadzić do probówki zawierającej dichromian(VI) potasu w celu przeprowadzenia przemiany oznaczonej numerem 2 na schemacie.

Schemat doświadczenia:



Zadanie 13.
Poniżej przedstawiono schemat ilustrujący wybrane przemiany miedzi i jej związków.



Zadanie 13.1. (0-1)
Uzupełnij tabelę, wpisując przy każdym stwierdzeniu <u>numer jednej reakcji (1-4)</u>, której dotyczy to stwierdzenie.

Stwierdzenie	Numer reakcji, której dotyczy stwierdzenie
W reakcji biorą udział dwie substancje proste, różniące się stanem skupienia.	
Reakcję tę można przeprowadzić stosując jako substrat fruktozę w środowisku zasadowym w podwyższonej temperaturze.	
Reakcji towarzyszy roztworzenie osadu i powstanie szafirowego roztworu o odczynie innym niż kwasowy.	

Zadanie 13.2. (0-1)
Jedna z substancji, której wzór znajduje się na schemacie zawiera w swojej strukturze jon kompleksowy. Napisz <u>nazwę jonu</u>, o którym mowa.

Zadanie 14.
Liczba oktanowa (LO) określa odporność benzyny na spalanie stukowe w silnikach o zapłonie iskrowym. W celu określenia liczby oktanowej benzyny należy porównać

eprasa.pl 3b97c860cb

proces spalania tego paliwa ze spalaniem mieszaniny wzorcowej zawierającej heptan oraz izooktan (2,2,4-trimetylopentan). Jeżeli analizowana mieszanka spala się jak izooktan to przyjmuje się, że jej LO = 100, jeżeli spala się jak heptan to LO = 0. Liczba oktanowa paliwa odpowiada więc procentowi objętościowemu izooktanu w mieszaninie izooktanu i heptanu, która wywołuje identyczną ilość stuków w czasie spalania, co mieszanka analizowana.

W poniższej tabeli zebrano właściwości dwóch węglowodorów.

Węglowodór	Liczba oktanowa	Gęstość [kg·m^{-3}]
cykloheksan	83	779
heksan	25	660

Zadanie 14.1. (0-2)
Oblicz liczbę oktanową mieszanki paliwowej przygotowanej przez zmieszanie 100 g cykloheksanu oraz 100 g heksanu. W obliczeniach pomiń proces kontrakcji objętości. Wynik napisz z dokładnością do jedności.

Zadanie 14.2. (0-1)
Dokończ poniższe zdanie tak, aby było prawdziwe. W tym celu podkreśl po jednej właściwej odpowiedzi w kolumnach I (A lub B) oraz II (C, D lub E).

Benzyny stanowią jedną z frakcji otrzymywanych w czasie:

Kolumna I		Kolumna II
A. pirolizy węgla kamiennego,	w skład której wchodzą węglowodory zawierające od 5 do 12 atomów węgla, będące w warunkach normalnych	**C.** gazami
		D. cieczami
B. destylacji ropy naftowej,		**E.** ciałami stałymi

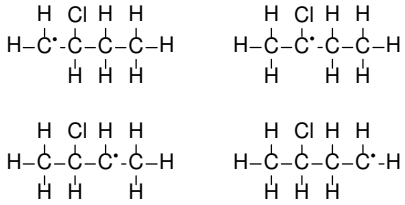
Zadanie 15.
2-Chlorobutan poddano procesowi chlorowania na świetle. W wyniku zachodzącego procesu otrzymano mieszaninę wielu związków, w tym dichloropochodnych, wśród których znalazły się *związek A* oraz *związek B*. O *związku A* wiadomo, że nie wykazuje zdolności do skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego, z kolei *związek B* posiada dwa atomy węgla, którym można przypisać stopień utlenienia równy zeru.

Zadanie 15.1. (0-1)
Stosując wzory sumaryczne napisz równanie reakcji całkowitego spalania dichloropochodnej butanu, jeśli wiesz, że oprócz produktów charakterystycznych dla całkowitego spalania alkanów, w reakcji powstaje chlorowodór.

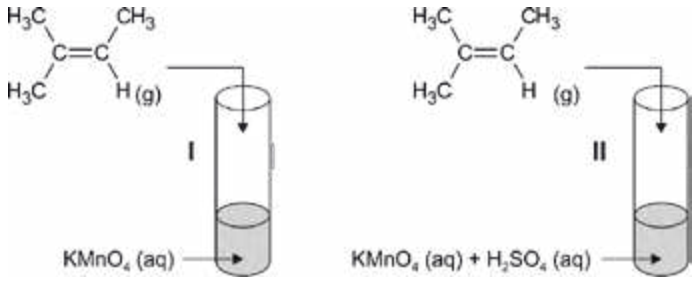
Zadanie 15.2. (0-1)
Napisz, w postaci ilu stereoizomerów może występować związek B.

Zadanie 15.3. (0-1)
Reakcja chlorowania 2-chlorobutanu na świetle przebiega według mechanizmu rodnikowego. Poniżej przedstawiono wzory elektronowe kreskowe czterech rodników, które powstają w trakcie chlorowania 2-chlorobutanu.

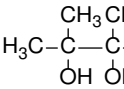
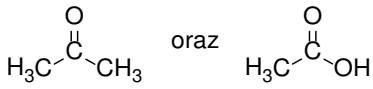
Otocz pętlą wzór tego rodnika, którego reakcja z rodnikiem chlorkowym (Cl·) prowadzi do powstania związku A.



Zadanie 16.
Utlenianie alkenów manganianem(VII) potasu może prowadzić do różnych produktów w zależności od odczynu wodnego roztworu, w którym prowadzi się reakcję. W celu zbadania tej zależności przeprowadzono doświadczenie utleniania 2-metylobut-2-enu, którego przebieg przedstawiono na poniższym schemacie.



W trakcie doświadczeń zaszły reakcje redoks, w których wyniku otrzymano charakterystyczne dla danego środowiska produkty redukcji związków manganu oraz następujące organiczne produkty reakcji:

	Probówka I	Probówka II
Organiczne produkty reakcji		

Zadanie 16.1. (0-1)
Wskaż obserwacje towarzyszące reakcji zachodzącej w probówce I.

Po wprowadzeniu 2-metylobut-2-enu do wodnego roztworu $KMnO_4$ w probówce I obserwuje się zmianę zabarwienia roztworu z (fioletowej/zielonej/niebieskiej) na (bezbarwną/bladoróżową/żółtą). Reakcji tej (towarzyszy/nie towarzyszy) wytrącenie brunatnego osadu.

Zadanie 16.2. (0-1)
Podaj liczbę moli elektronów oddawanych przez 1 mol cząsteczek 2-metylobut-2-enu w czasie przemiany zachodzącej w probówce II.

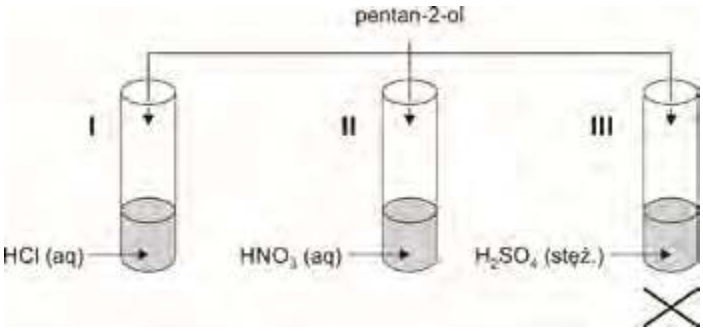
eprasa.pl 3b97c860cb

Zadanie 16.3. (0-1)
Napisz nazwę metody rozdziału mieszanin, która wykorzystując różnice w temperaturach wrzenia poszczególnych związków, pozwoliłaby rozdzielić organiczne produkty reakcji zachodzącej w probówce II.

Zadanie 16.4. (0-1)
Przeanalizuj budowę cząsteczki 2-metylobut-2-enu i odpowiedz na poniższe pytanie. Wpisz TAK lub NIE do tabeli i podaj uzasadnienie.

Czy 2-metylobut-2-en może występować w postaci izomerów geometrycznych *cis-trans*?	

Zadanie 17.
Przeprowadzono doświadczenie chemiczne, którego przebieg zilustrowano na schemacie:



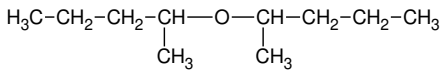
W probówce I zachodzi proces substytucji nukleofilowej, w probówce II proces estryfikacji, a w probówce III proces odwodnienia alkoholu prowadzący do otrzymania związku nienasyconego.

Zadanie 17.1. (0-1)
Stosując wzory sumaryczne napisz równanie reakcji zachodzącej w probówce I.

Zadanie 17.2. (0-1)
Narysuj wzór półstrukturalny estru powstającego w probówce II.

Zadanie 17.3. (0-1)
Napisz nazwę głównego produktu procesu odwadniania pentan-2-olu, zachodzącego w probówce III.

Zadanie 17.4. (0-1)
W probówce III w niższych temperaturach oprócz związku nienasyconego może powstawać również eter o wzorze:



Przeanalizuj budowę cząsteczki narysowanego eteru i odpowiedz na poniższe pytanie. Wpisz TAK lub NIE do tabeli i podaj uzasadnienie.

Czy pomiędzy cząsteczkami narysowanego powyżej eteru mogą powstawać wiązania wodorowe?	

Zadanie 18.
Przeprowadzono doświadczenie, w którym próbkę propan-1-olu o objętości 6 cm^3 i gęstości 0,800 $g \cdot cm^{-3}$ poddano reakcji utlenienia, w wyniku czego otrzymano kwas propanowy. W mieszaninie poreakcyjnej znajdowała się niewielka ilość nieutlenionego propan-1-olu, bowiem wydajność reakcji utlenienia była mniejsza od 100%. W celu określenia wydajności reakcji, mieszaninę poreakcyjną rozcieńczono w kolbie miarowej do objętości 100 cm^3, uzyskując roztwór, z którego pobrano próbkę o objętości 10 cm^3. Do próbki tej dodano 10 cm^3 wody destylowanej, a następnie, dodając stopniowo zasady sodowej o stężeniu 0,5 $mol \cdot dm^{-3}$ wobec odpowiedniego wskaźnika pH stwierdzono, że do zobojętnienia tej próbki potrzeba 14,2 cm^3 zasady. Poniżej przedstawiono schematy reakcji zachodzących podczas przeprowadzania opisanego doświadczenia:

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2COOH$$

$$CH_3CH_2COOH + NaOH \longrightarrow CH_3CH_2COONa + H_2O$$

Zadanie 18.1. (0-1)
Wyjaśnij krótko, dlaczego obecność propan-1-olu nie wpływa na objętość zasady sodowej potrzebną na zobojętnienie kwasu propanowego.

Zadanie 18.2. (0-2)
Oblicz wydajność reakcji utlenienia propan-1-olu. Wynik napisz z dokładnością do jedności.

Zadanie 19.
W celu identyfikacji nieznanej substancji X uczeń wykonał następujące próby:

I. Do probówki zawierającej substancję X wprowadził niewielką ilość żółtego roztworu chlorku żelaza(III) – nie zaobserwował charakterystycznych zmian.
II. Do probówki zawierającej substancję X wprowadził niewielką ilość stężonego kwasu azotowego(V) – zawartość probówki zabarwiła się na kolor żółty.
III. Do probówki zawierającej substancję X wprowadził niewielką ilość świeżo strąconego wodorotlenku miedzi(II) – zaobserwował roztworzenie wodorotlenku i powstanie klarownego roztworu o fioletowym zabarwieniu.

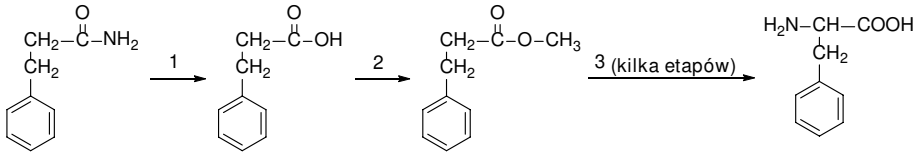
Zadanie 19.1. (0-1)
Napisz nazwę próby, którą wykonał uczeń w punkcie III.

Zadanie 19.2. (0-1)
Spośród poniższych substancji podkreśl jedną, która mogła być substancją X.

- aldehyd benzoesowy,
- tripeptyd o sekwencji Tyr-Val-Ile,
- 1-fenyloetano-1,2-diol,
- tripeptyd o sekwencji Phe-Ala-Gly.

eprasa.pl 3b97c860cb

Zadanie 20.
Poniżej przedstawiono schemat ilustrujący jedną z metod otrzymywania fenyloalaniny.



Zadanie 20.1. (0-1)
Przemianę oznaczoną na schemacie numerem 1 przeprowadzono, wykorzystując jako jeden z substratów wodny roztwór kwasu siarkowego(VI). W konsekwencji zaszła reakcja analogiczna do tej, jaka zachodzi pomiędzy acetamidem oraz wodą w środowisku kwasu siarkowego(VI), a jej nieorganicznym produktem była sól, w której stosunek molowy kationów do anionów wynosi 2:1.

Napisz wzór opisanej powyżej soli, która była produktem przemiany 1.

Zadanie 20.2. (0-1)
Stosując wzory półstrukturalne związków organicznych, napisz równanie przemiany 2, jeśli wiesz, że do jej przeprowadzenia użyto metanolu.

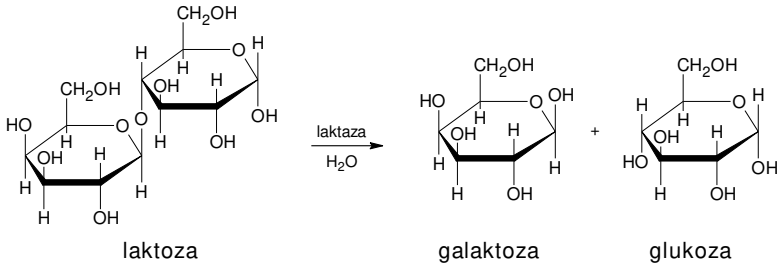
Zadanie 20.3. (0-1)
Przedostatnim etapem sekwencji reakcji oznaczonych na schemacie numerem 3 była hydroliza ugrupowania estrowego, która biegła w środowisku zasady potasowej. W konsekwencji fenyloalaninę otrzymano w formie jonu, charakterystycznego dla tego aminokwasu w środowisku zasadowym.

Narysuj wzór półstrukturalny (grupowy) opisanego jonu.

Zadanie 20.4. (0-1)
W wyniku reakcji fenyloalaniny z pewnym aminokwasem powstaje dipeptyd o masie cząsteczkowej równej 222 u.

Wykorzystując trójliterowe kody napisz wszystkie możliwe sekwencje tego dipeptydu.

Zadanie 21.
Laktoza to disacharyd zbudowany z dwóch reszt cukrów prostych: galaktozy oraz glukozy. Podobnie do maltozy dwucukier ten wykazuje właściwości redukujące. Za trawienie laktozy w organizmie ludzkim odpowiedzialny jest enzym laktaza. Jest on bardzo aktywny w okresie dziecięcym, ale u większości ludzi w okresie dorastania jego produkcja ulega stopniowemu wstrzymaniu. Jednocześnie produkty zawierające laktozę zaczynają być dla tych osób niestrawne. Proces trawienia laktozy przebiega zgodnie z poniższym schematem.



Zadanie 21.1. (0-1)
Przeanalizuj schemat trawienia laktozy i napisz nazwę wiązania, które ulega hydrolizie w czasie tego procesu.

Zadanie 21.2. (0-1)
Uzupełnij zdania opisujące budowę i właściwości laktozy. Podkreśl właściwe określenie spośród wymienionych w każdym nawiasie.

Podobnie jak w przypadku sacharozy, hydroliza tego związku (może / nie może) zachodzić w wodnych roztworach kwasów nieorganicznych. Laktoza (jest / nie jest) związkiem optycznie czynnym. Laktoza, podobnie do sacharozy, w temperaturze pokojowej jest (cieczą / ciałem stałym) i dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach (polarnych / niepolarnych).

Zadanie 21.3. (0-1)
Określ typ anomerii laktozy, galaktozy i glukozy na schemacie trawienia laktozy. Zaznacz α, jeżeli dany cukier przedstawiono w postaci anomeru α lub zaznacz β, jeżeli cukier przedstawiono w postaci anomeru β.

1.	Typ anomeru laktozy przedstawiony na schemacie w informacji wprowadzającej.	**α**	**β**
2.	Typ anomeru galaktozy przedstawiony na schemacie w informacji wprowadzającej.	**α**	**β**
3.	Typ anomeru glukozy przedstawiony na schemacie w informacji wprowadzającej.	**α**	**β**

eprasa.pl 3b97c860cb

Odpowiedzi

Zadanie 11. (0-2)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 1. Atomy, cząsteczki i stechiometria chemiczna. Zdający: 1.5) dokonuje interpretacji jakościowej i ilościowej równania reakcji w ujęciu molowym, masowym i objętościowym (dla gazów); 1.6) wykonuje obliczenia z uwzględnieniem wydajności reakcji i mola dotyczące: mas substratów i produktów (stechiometria wzorów i równań chemicznych), objętości gazów w warunkach normalnych. 4. Kinetyka i statyka chemiczna. Zdający: 4.9) interpretuje wartości stałej dysocjacji, pH, pK_w; 5. Roztwory i reakcje zachodzące w roztworach wodnych. Zdający: 5.6) stosuje termin stopień dysocjacji dla ilościowego opisu zjawiska dysocjacji elektrolitycznej;

Przykład poprawnego rozwiązania:

M (LiF) = 26 g·mol^{-1}

1 mol – 26 g

x – 6,5 g

x = 0,25 mol

1 mol LiF – 1 mol F^-

0,25 mol LiF – 0,25 mol F^-

W czasie reakcji zachodzącej pomiędzy zasadą litową, a kwasem fluorowodorowym z roztworu zostają usunięte wszystkie jony fluorkowe, zarówno te znajdujące się w roztworze w formie zdysocjowanej, jak i te, które w roztworze wyjściowym były związane w postaci cząsteczek HF. W związku z tym wyznaczona ilość jonów fluorkowych odpowiada wyjściowemu stężeniu kwasu fluorowodorowego:

$n_{0(HF)}$ = 0,25 mol

0,25 mol HF – 0,1 dm^3

y – 1 dm^3

y = 2,5 mol HF => $C_{0(HF)}$ = 2,5 mol·dm^{-3}

$$K_{HF} = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} = \frac{[H^+]^2}{C_{0(HF)} - [H^+]} = 6,3 \cdot 10^{-4}$$

ponieważ:

$$\frac{C_{0(HF)}}{K_{HF}} = \frac{2,5}{6,3 \cdot 10^{-4}} = 3968,3 > 400$$

możemy zastosować uproszczoną formę równania 2:

$$\frac{[H^+]^2}{C_{0(HF)} - [H^+]} \approx \frac{[H^+]^2}{C_{0(HF)}} = 6,3 \cdot 10^{-4}$$

$$[H^+]^2 = 2,5 \cdot 6,3 \cdot 10^{-4}$$

$$[H^+]^2 = 15,75 \cdot 10^{-4}$$

$$[H^+] = 4,0 \cdot 10^{-2} = 0,04$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(0,04) = 1,398 = 1,4$$

Schemat punktowania: 2 pkt – zastosowanie poprawnej metody, poprawne wykonanie obliczeń; 1 pkt – zastosowanie poprawnej metody i popełnienie błędów rachunkowych prowadzących do błędnego wyniku liczbowego lub poprawnego wyniku podanego ze złą dokładnością; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi..

Uwaga: W rozwiązaniu zdającego musi pojawić się wskazanie, że $\frac{C_{0(HF)}}{K_{HF}} > 400$*; jeżeli takie wskazanie się nie pojawi, zdający nie ma prawa zastosowania uproszczenia wzoru. Zastosowanie uproszczenia bez wskazania, że* $\frac{C_{0(HF)}}{K_{HF}} > 400$ *traktowane jest zatem jako błąd metody – zdający otrzymuje 0 pkt za rozwiązanie zadania.*

Zadanie 12.1. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów. III. Opanowanie czynności praktycznych.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 5. Roztwory i reakcje zachodzące w roztworach wodnych. Zdający: 5.11) projektuje i przeprowadza doświadczenia pozwalające otrzymać różnymi metodami […] sole. 7. Metale. Zdający: 7.7) przewiduje produkty redukcji […] dichromianu(VI) potasu w środowisku kwasowym. 8. Niemetale. Zdający: pisze równania reakcji ilustrujących typowe właściwości chemiczne niemetali, w tym reakcje: […] chloru […] z metalami […];

Poprawna odpowiedź:

1.	Przemiana oznaczona numerem 1 zachodzi po dodaniu zasady potasowej do roztworu K_2CrO_4.	P	F
2.	W czasie przemiany oznaczonej numerem 2 obserwuje się zmianę zabarwienia roztworu z żółtej na zieloną.	P	F
3.	Przemianę oznaczoną numerem 3 można przeprowadzić, działając gazowym chlorem na metaliczny chrom w podwyższonej temperaturze.	P	F

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

eprasa.pl 3b97c860cb

Zadanie 12.2. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 6. Reakcje utleniania i redukcji. Zdający: 6.1) wykazuje się znajomością i rozumieniem pojęć: stopień utlenienia, utleniacz, reduktor, utlenianie, redukcja; 6.3) wskazuje utleniacz, reduktor, proces utleniania i redukcji w podanej reakcji redoks;

Przykład poprawnej odpowiedzi:

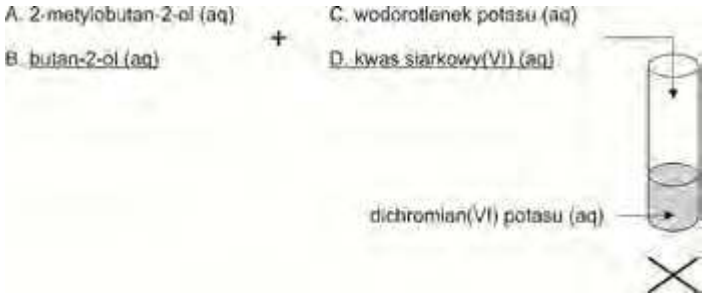
- Opisana reakcja nie jest reakcją utleniania i redukcji, ponieważ w jej czasie nie dochodzi do wymiany elektronów.
- Opisana reakcja nie jest reakcją utleniania i redukcji, ponieważ pierwiastki wchodzące w skład substratów nie zmieniły stopni utlenienia.

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 12.3. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 10. Hydroksylowe pochodne węglowodorów – alkohole i fenole. Zdający: 10. 5) opisuje działanie: […] $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ na alkohole pierwszo-, drugorzędowe;

Schemat doświadczenia:



Schemat punktowania: 1 pkt – poprawne podkreślenie obu odczynników; 0 pkt – poprawne podkreślenie jednego odczynnika, inna odpowiedź lub brak odpowiedzi.

Zadanie 13.1.

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji. II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 5. Roztwory i reakcje zachodzące w roztworach wodnych. Zdający: 5.11) projektuje i przeprowadza doświadczenia pozwalające otrzymać różnymi metodami […] wodorotlenki i sole. 8. Niemetale. Zdający: 8.9) opisuje typowe właściwości chemiczne tlenków pierwiastków o liczbach atomowych od 1 do 30, w tym zachowanie wobec wody, kwasów i zasad; zapisuje odpowiednie równania reakcji; 16. Cukry. Zdający: 16.5) opisuje właściwości glukozy i fruktozy; […] planuje i wykonuje doświadczenie pozwalające na odróżnienie tych cukrów;

Poprawna odpowiedź:

Stwierdzenie	Numer reakcji, której dotyczy stwierdzenie
W reakcji biorą udział dwie substancje proste, różniące się stanem skupienia.	**2**
Reakcję tę można przeprowadzić stosując jako substrat fruktozę w środowisku zasadowym w podwyższonej temperaturze.	**1**
Reakcji towarzyszy roztworzenie osadu i powstanie szafirowego roztworu o odczynie innym niż kwasowy.	**4**

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 13.2

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	III etap edukacyjny: 7. Sole. Zdający: 7. 2) […] tworzy nazwy soli na podstawie wzorów i odwrotnie;

Poprawna odpowiedź: anion tetrahydroksomiedzianowy(II).

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

eprasa.pl 3b97c860cb

Zadanie 14.1. (0-2)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji.	III etap edukacyjny 5. Woda i roztwory wodne. 6) prowadzi obliczenia z wykorzystaniem pojęć: […] masa roztworu, gęstość; IV etap edukacyjny – poziom podstawowy 5. Paliwa – obecnie i w przyszłości. Zdający: 5.3) wyjaśnia pojęcie liczby oktanowej (LO) i podaje sposoby zwiększania LO benzyny;

Przykład poprawnego rozwiązania:

100 g cykloheksanu (d = 0,779 g·cm^{-3})
zajmuje objętość 128,4 cm^3

100 g heksanu (d = 0,660 g·cm^{-3})
zajmuje objętość 151,5 cm^3

Całkowita objętość mieszanki:
128,4 cm^3 + 151,5 cm^3 = 279,9 cm^3

% cykloheksanu w mieszance:
(128,4/279,9)·100% = 45,9%

% heksanu w mieszance:
(151,5/279,9)·100% = 54,1%

Liczba oktanowa paliwa wynosi:

$$LO = \frac{45{,}9\% \cdot 83 + 54{,}1\% \cdot 25}{100\%} = 51{,}6 \approx 52$$

Schemat punktowania: 2 pkt – zastosowanie poprawnej metody, poprawne wykonanie obliczeń; 1 pkt – zastosowanie poprawnej metody i popełnienie błędów rachunkowych prowadzących do błędnego wyniku liczbowego lub zastosowanie poprawnej metody, poprawne wykonanie obliczeń i napisanie wyniku ze złą dokładnością; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 14.2. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji.	IV etap edukacyjny – poziom podstawowy 5. Paliwa – obecnie i w przyszłości. Zdający: 5. 2) opisuje przebieg destylacji ropy naftowej i węgla kamiennego; wymienia nazwy produktów tych procesów i uzasadnia ich zastosowania; IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 9. Węglowodory Zdający: 9.6) określa tendencje zmian właściwości fizycznych (stanu skupienia, temperatury topnienia itp.) w szeregach homologicznych alkanów, alkenów i alkinów;

Poprawna odpowiedź:

Kolumna I		Kolumna II
pirolizy węgla kamiennego,	w skład której wchodzą węglowodory zawierające od 5 do 12 atomów węgla, będące w warunkach normalnych	gazami
destylacji ropy naftowej,		**cieczami**
		ciałami stałymi

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 15.1. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 9. Węglowodory Zdający: 9.7) opisuje właściwości chemiczne alkanów, na przykładzie następujących reakcji: spalanie […] (pisze odpowiednie równania reakcji);

Poprawna odpowiedź:

$$2C_4H_8Cl_2 + 11O_2 \rightarrow 8CO_2 + 6H_2O + 4HCl$$

$$C_4H_8Cl_2 + \frac{11}{2}\ O_2 \rightarrow 4CO_2 + 3H_2O + 2HCl$$

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawne zapisanie równania reakcji; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 15.2. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 9. Węglowodory Zdający: 9.5) rysuje wzory strukturalne i półstrukturalne […], izomerów optycznych węglowodorów i ich prostych fluorowcopochodnych […]

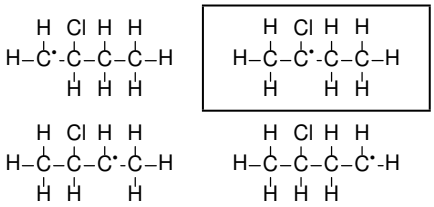
Poprawna odpowiedź: 3
Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 15.3. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 9. Węglowodory Zdający: 9.7) opisuje właściwości chemiczne alkanów, na przykładzie następujących reakcji: spalanie, podstawianie (substytucja) atomu (lub atomów) wodoru przez atom (lub atomy) chloru albo bromu przy udziale światła (pisze odpowiednie równania reakcji); 9.11) wyjaśnia na prostych przykładach mechanizmy reakcji substytucji, addycji, eliminacji; zapisuje odpowiednie równania reakcji;

eprasa.pl 3b97c860cb

Poprawna odpowiedź:



Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 16.1. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 7. Metale. Zdający: 7.7) przewiduje produkty redukcji związków manganu(VII) w zależności od środowiska […]; 9. Węglowodory. Zdający: 8.9) opisuje właściwości chemiczne alkenów, na przykładzie następujących reakcji: […] zachowanie wobec zakwaszonego roztworu manganianu (VII) potasu […];

Poprawna odpowiedź:
Po wprowadzeniu 2-metylobut-2-enu do wodnego roztworu $KMnO_4$ w probówce I obserwuje się zmianę zabarwienia roztworu z (**fioletowej**/zielonej/niebieskiej) na (**bezbarwną**/bladoróżową/żółtą). Reakcji tej (**towarzyszy**/nie towarzyszy) wytrącenie brunatnego osadu.
Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna podkreślenie wszystkich określeń; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 16.2. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 6. Reakcje utleniania i redukcji. Zdający: 6. 1) wykazuje się znajomością i rozumieniem pojęć: stopień utlenienia, utleniacz, reduktor, utlenianie, redukcja; 6.2) oblicza stopnie utlenienia pierwiastków w jonie i cząsteczce związku nieorganicznego i organicznego;

Poprawna odpowiedź: 6 (moli).
Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 16.3. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	III etap edukacyjny 1. Substancje i ich właściwości. Zdający: 1.8) opisuje proste metody rozdziału mieszanin i wskazuje te różnice między właściwościami fizycznymi składników mieszaniny, które umożliwiają ich rozdzielenie […]; IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 5. Roztwory i reakcje zachodzące w roztworach wodnych. Zdający: 5.4) opisuje sposoby rozdzielenia roztworów właściwych (ciał stałych w cieczach, cieczy w cieczach) na składniki;

Poprawna odpowiedź: destylacja.
Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 16.4. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 9. Węglowodory Zdający: 9.5) […] uzasadnia warunki wystąpienia izomerii cis-trans w cząsteczce związku o podanej nazwie […];

Poprawna odpowiedź:

Czy 2-metylobut-2-en może występować w postaci izomerów geometrycznych *cis-trans*?	NIE

Przykład poprawnego uzasadnienia:
Aby związek mógł występować w postaci izomerów geometrycznych (*cis-trans*) oba podstawniki na każdym z atomów węgla tworzących wiązanie podwójne muszą różnić się od siebie.
Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź i poprawne uzasadnienie; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 17.1. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 10. Hydroksylowe pochodne węglowodorów – alkohole i fenole. Zdający: 10.3) opisuje właściwości chemiczne alkoholi, na przykładzie etanolu i innych prostych alkoholi w oparciu o reakcje: […] reakcje z HCl i HBr […] zapisuje odpowiednie równania reakcji;

eprasa.pl 3b97c860cb

Poprawna odpowiedź:

$C_5H_{11}OH + HCl \rightarrow C_5H_{11}Cl + H_2O$

lub

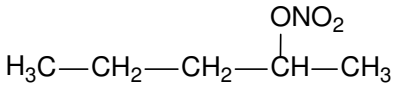
$C_5H_{12}O + HCl \rightarrow C_5H_{11}Cl + H_2O$

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawne zapisanie równania reakcji; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 17.2. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji. II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 10. Hydroksylowe pochodne węglowodorów – alkohole i fenole. Zdający: 10.3) opisuje właściwości chemiczne alkoholi, na przykładzie etanolu i innych prostych alkoholi w oparciu o reakcje: […] reakcję z nieorganicznymi kwasami tlenowymi […]; zapisuje odpowiednie równania reakcji; 13. Estry i tłuszcze. Zdający: 13.1) opisuje strukturę cząsteczek estrów i wiązania estrowego. 13.3) rysuje wzory strukturalne i półstrukturalne estrów […].

Poprawna odpowiedź:



Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna zapisanie wzoru półstrukturalnego; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 17.3. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 10. Hydroksylowe pochodne węglowodorów – alkohole i fenole. Zdający: 10.3) opisuje właściwości chemiczne alkoholi, na przykładzie etanolu i innych prostych alkoholi w oparciu o reakcje: […] odwodnienie do alkenów, […]; zapisuje odpowiednie równania reakcji;

Poprawna odpowiedź: pent-2-en.
Schemat punktowania: 1 pkt – poprawne zapisanie nazwy; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 17.4. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 3. Wiązania chemiczne. Zdający: 10.7) opisuje i przewiduje wpływ rodzaju wiązania (jonowe, kowalencyjne, wodorowe, metaliczne) na właściwości fizyczne substancji nieorganicznych i organicznych.

Poprawna odpowiedź:

Czy pomiędzy cząsteczkami narysowanego powyżej eteru mogą powstawać wiązania wodorowe?	**NIE**

Przykład poprawnego uzasadnienia: Powyższy związek nie zawiera w cząsteczce atomów wodoru związanych z atomem F, O lub N.
Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź i poprawne uzasadnienie; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 18.1. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów. .	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 10. Hydroksylowe pochodne węglowodorów – alkohole i fenole. Zdający: 10.3) opisuje właściwości chemiczne alkoholi, na przykładzie etanolu i innych prostych alkoholi […] zapisuje odpowiednie równania reakcji; 10.8) na podstawie obserwacji wyników doświadczenia (np. z NaOH) formułuje wniosek o sposobie odróżniania fenolu od alkoholu;

Poprawna odpowiedź: Propan-1-ol nie reaguje z zasadą sodową.
Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 18.2. (0-2)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji.	III etap edukacyjny 5. Woda i roztwory wodne. 5.6) prowadzi obliczenia z wykorzystaniem pojęć: stężenie procentowe, masa substancji, masa rozpuszczalnika, masa roztworu, gęstość; oblicza stężenie procentowe roztworu nasyconego w danej temperaturze (z wykorzystaniem wykresu rozpuszczalności); IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 1. Atomy, cząsteczki i stechiometria chemiczna. Zdający: 1.5) dokonuje interpretacji jakościowej i ilościowej równania reakcji w ujęciu molowym, masowym i objętościowym (dla gazów); 1.6) wykonuje obliczenia z uwzględnieniem wydajności reakcji i mola dotyczące: mas substratów i produktów (stechiometria wzorów i równań chemicznych), objętości gazów w warunkach normalnych.

Przykład poprawnego rozwiązania:

$V_{NaOH} = 14{,}2\ cm^3$, $c_{NaOH} = 0{,}5\ mol \cdot dm^{-3}$

$\Rightarrow n_{NaOH} = 0{,}0071\ mol = n_{kwasu\ propanowego}$

$n_{NaOH} = n_{kwasu\ propanowego} = 0{,}0071\ mol$

eprasa.pl 3b97c860cb

0,0071 mol kwasu propanowego – 10 cm^3
x – 100 cm^3
x = 0,0710 mol kwasu propanowego
$V_{propan\text{-}1\text{-}olu}$ = 6 cm^3, $d_{propan\text{-}1\text{-}olu}$ = 0,800 $g \cdot cm^{-3}$
=> $m_{propan\text{-}1\text{-}olu}$ = 4,8 g

1 mol propan-1-olu – 60 g
y – 4,8 g
y = 0,08 mol propan-1-olu

Z 1 mol propan-1-olu można otrzymać 1 mol kwasu propanowego, zatem z 0,08 mol propan1-olu można przy wydajności 100% otrzymać 0,08 mol kwasu propanowego.

0,08 mol – 100%
0,0710 mol – z
z = 88,75% ≈ 89%

Schemat punktowania: 2 pkt – zastosowanie poprawnej metody, poprawne wykonanie obliczeń; 1 pkt – zastosowanie poprawnej metody i popełnienie błędów rachunkowych prowadzących do błędnego wyniku liczbowego lub zastosowanie poprawnej metody i zapisanie wyniku ze złą dokładnością; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 19.1. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji. II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 15. Białka. Zdający: 15.4) planuje i wykonuje doświadczenie pozwalające na identyfikację białek (reakcja biuretowa i ksantoproteinowa).

Poprawna odpowiedź: Próba biuretowa (reakcja Piotrowskiego).
Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 19.2. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 10. Hydroksylowe pochodne węglowodorów – alkohole i fenole. Zdający: 10.8) na podstawie obserwacji wyników doświadczenia […] formułuje wniosek o sposobie odróżniania fenolu od alkoholu; 14. Związki organiczne zawierające azot. Zdający: 14.14) […] rozpoznaje reszty podstawowych aminokwasów (glicyny, alaniny i fenyloalaniny) w cząsteczkach di- i tripeptydów; 15. Białka. Zdający: 15.4) planuje i wykonuje doświadczenie pozwalające na identyfikację białek (reakcja biuretowa i ksantoproteinowa).

Poprawna odpowiedź:
- aldehyd benzoesowy,
- tripeptyd o sekwencji Tyr-Val-Ile,
- 1-fenyloetano-1,2-diol,
- **<u>tripeptyd o sekwencji Phe-Ala-Gly.</u>**

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 20.1. (0-1)

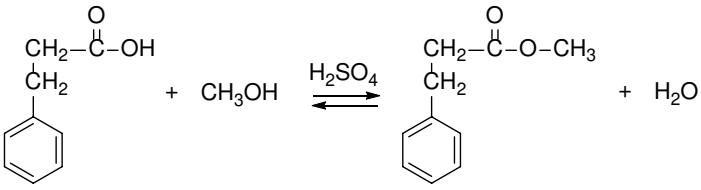
Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 14. Związki organiczne zawierające azot. Zdający: 14.7) zapisuje równania reakcji acetamidu z wodą w środowisku kwasu siarkowego(VI) i z roztworem NaOH;

Poprawna odpowiedź: $(NH_4)_2SO_4$.
Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 20.2. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji. II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 13. Estry i tłuszcze. Zdający: 13.2) […] zapisuje równania reakcji alkoholi z kwasami karboksylowymi (wskazuje na rolę stężonego H_2SO_4);

Poprawna odpowiedź:



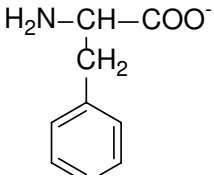
Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna zapisanie równania reakcji z zastosowaniem wzorów półstrukturalnych; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 20.3. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 13. Estry i tłuszcze. Zdający: 13.4) wyjaśnia przebieg reakcji octanu etylu: z wodą, w środowisku o odczynie kwasowym i z roztworem wodorotlenku sodu; ilustruje je równaniami reakcji;

eprasa.pl 3b97c860cb

Poprawna odpowiedź:



Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 20.4. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	III etap edukacyjny 5. Woda i roztwory wodne. 5. 6) prowadzi obliczenia z wykorzystaniem pojęć: stężenie procentowe, masa substancji […] IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 14. Związki organiczne zawierające azot. Zdający: 14.14) tworzy wzory dipeptydów i tripeptydów, powstających z podanych aminokwasów.

Poprawna odpowiedź: Phe-Gly, Gly-Phe.
Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 21.1. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji. II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 16. Cukry. Zdający: 16.6) wskazuje wiązanie O-glikozydowe […];

Poprawna odpowiedź: wiązanie O-glikozydowe (lub glikozydowe).
Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 21.2. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
I. Wykorzystanie i tworzenie informacji. II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	III etap edukacyjny 5. Woda i roztwory wodne. Uczeń: 5.1) bada zdolność do rozpuszczania się różnych substancji w wodzie; 9. Pochodne węglowodorów. Substancje chemiczne o znaczeniu biologicznym. Zdający: 9.16) […] opisuje właściwości fizyczne sacharozy […]; IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 16. Cukry. Zdający: 16.8) projektuje i przeprowadza doświadczenie pozwalające przekształcić sacharozę w cukry proste;

Poprawna odpowiedź:
Podobnie jak w przypadku sacharozy, hydroliza tego związku (**<u>może</u>**/nie może) zachodzić w wodnych roztworach kwasów nieorganicznych. Laktoza (**<u>jest</u>**/nie jest) związkiem optycznie czynnym. Laktoza, podobnie do maltozy, w temperaturze pokojowej jest (cieczą/**<u>ciałem stałym</u>**) i dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach (**<u>polarnych</u>**/niepolarnych).
Schemat punktowania: 1 pkt – poprawne podkreślenie wszystkich określeń w nawiasach; 0 pkt – inna lub brak odpowiedzi.

Zadanie 21.3. (0-1)

Wymagania ogólne	Wymagania szczegółowe
II. Rozumowanie i zastosowanie nabytej wiedzy do rozwiązywania problemów.	IV etap edukacyjny – poziom rozszerzony 16. Cukry. Zdający: 16.3) […]rysuje wzory taflowe (Hawortha) […]

Poprawna odpowiedź:

1.	Typ anomeru laktozy przedstawiony na schemacie w informacji wprowadzającej.	**<u>α</u>**	β
2.	Typ anomeru galaktozy przedstawiony na schemacie w informacji wprowadzającej.	α	**<u>β</u>**
3.	Typ anomeru glukozy przedstawiony na schemacie w informacji wprowadzającej.	**<u>α</u>**	β

Schemat punktowania: 1 pkt – poprawna odpowiedź; 0 pkt – inna odpowiedź lub brak odpowiedzi.

Dr Karol Dudek-Różycki
Dr Michał Płotek
Mgr Tomasz Wichur
Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego
maturauj@chemia.uj.edu.pl

eprasa.pl 3b97c860cb

51st — International Chemistry Olympiad France — Paris — 2019

„making science together !"

51. Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna w Paryżu (Francja) 21-30.07.2019 r.

Marek Orlik, Aleksandra Misicka-Kęsik

ZADANIA TEORETYCZNE

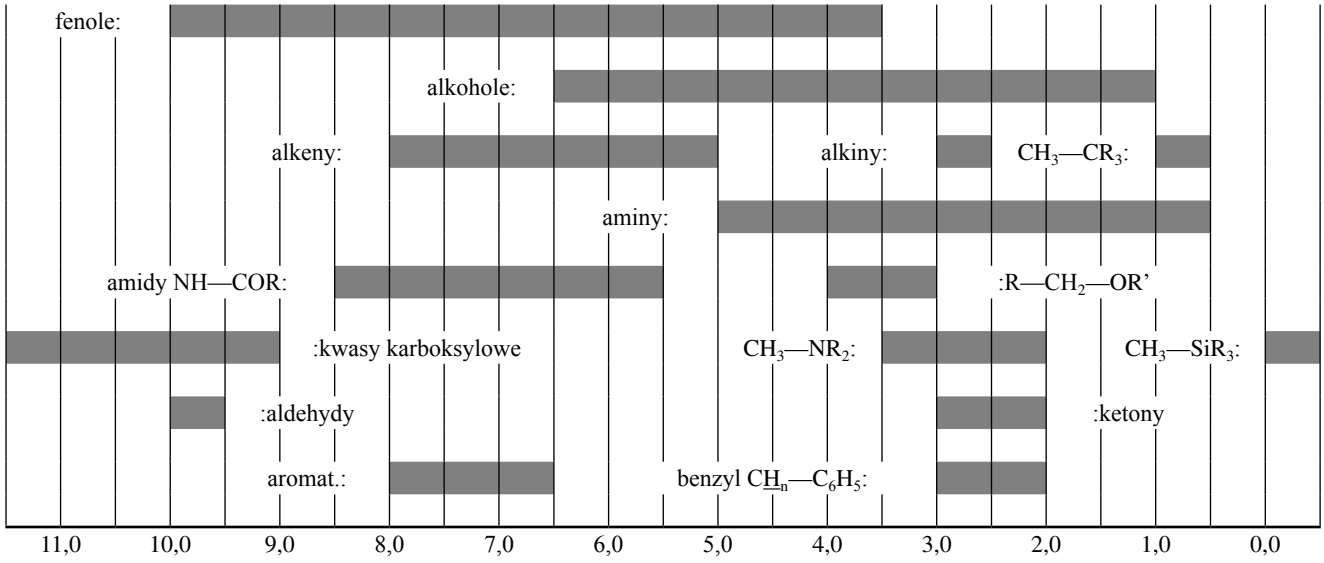
Stałe fizyczne i równania

W niniejszych zadaniach teoretycznych przyjmuje się, że aktywności wszystkich form w roztworach wodnych są dobrze przybliżane przez stężenia w mol L^{-1}. Dla dalszego uproszczenia wzorów i wyrażeń pomija się w nich standardowe stężenie $c° = 1$ mol L^{-1}.

Stała Avogadra:	$N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
Uniwersalna stała gazowa:	$R = 8{,}314$ J mol^{-1} K^{-1}
Standardowe ciśnienie:	$p° = 1$ bar $= 10^5$ Pa
Atmosferyczne ciśnienie:	$P_{atm} = 1$ atm $= 1{,}013$ bar $= 1{,}013 \cdot 10^5$ Pa
Zero skali Celsjusza:	273,15 K
Stała Faradaya:	$F = 9{,}6485 \cdot 10^4$ C mol^{-1}
Wat:	1 W = 1 J s^{-1}
Kilowatogodzina:	1 kWh $= 3{,}6 \cdot 10^6$ J
Stała Plancka:	$h = 6{,}6261 \cdot 10^{-34}$ J s
Prędkość światła w próżni:	$c = 2{,}998 \cdot 10^8$ m s^{-1}
Ładunek elementarny:	$e = 1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ C
Elektronowolt	1 eV $= 1{,}6022 \cdot 10^{-19}$ J
Moc elektryczna:	$P = \Delta E \times I$
Sprawność energetyczna:	$\eta = P_{uzyskane}/P_{zastosowane}$
Relacja Plancka-Einsteina:	$E = hc/\lambda = h\nu$
Równanie stanu gazu doskonałego:	$pV = nRT$
Energia swobodna Gibbsa (entalpia swobodna):	$G = H - TS$
	$\Delta_r G° = -RT \ln K°$ $\Delta_r G° = -n\,F\,E_{cell}°$
	$\Delta_r G = \Delta_r G° + RT \ln Q$

Iloraz reakcji Q dla reakcji a A(aq) + b B(aq) = = c C(aq) + d D(aq):	$Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$
Równanie Hendersona–Hasselbalcha:	$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[AH]}$
Równanie Nernsta–Petersona: gdzie Q jest ilorazem reakcji dla połówkowej reakcji redukcji	$E = E^o - \frac{RT}{zF}\ln Q$ dla $T = 298$ K, $\frac{RT}{F}\ln 10 \approx 0{,}059$ V
Prawo Beera–Lamberta:	$A = \varepsilon l c$
Równania kinetyczne w postaci całkowej:	
- zerowego rzędu:	$[A] = [A]_0 - kt$
- pierwszego rzędu:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
- drugiego rzędu:	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$
Czas połówkowy dla procesu pierwszego rzędu:	$\frac{\ln 2}{k}$
Liczbowo średnia masa molowa M_n:	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Średnia masa molowa M_w:	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Wskaźnik polidyspersyjności I_p:	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

Przesunięcia chemiczne wodoru (w ppm / TMS)



eprasa.pl 3b97c860cb

H-H Stałe sprzężenia H-H (w Hz)

Typ wodoru	$\lvert J_{ab}\rvert$ (Hz)
$R_2CH_aH_b$	4-20
$R_2H_aC—CR_2H_b$	2-12 dla swobodnej rotacji: 6-8 ax-ax (cykloheksan): 8-12 ax-eq lub eq-eq (cykloheksan): 2-5
$R_2H_aC—CR_2—CR_2H_b$	Dla swobodnej rotacji: < 0,1 w innym przypadku (sztywność): 1-8
$RH_aC=CRH_b$	*cis*: 7-12 *trans*: 12-18
$R_2C=CH_aH_b$	0,5-3
$H_a(CO)—CR_2H_b$	1-3
$RH_aC=CR—CR_2H_b$	0,5-2,5

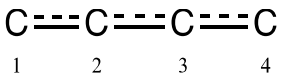
eq = ekwatorialny, ax = aksjalny

Tabela spektroskopii IR

Typ drgania	σ (cm^{-1})	Intensywność
alkohol O—H (rozciągające)	3600-3200	silne
kwas karboksylowy O—H (rozciągające)	3600-2500	silne
N—H (rozciągające)	3500-3350	silne
≡C—H (rozciągające)	3300	silne
=C—H (rozciągające)	3100-3000	słabe
C—H (rozciągające)	2950-2840	słabe
–(CO)—H (rozciągające)	2900-2800	słabe
C≡N (rozciągające)	2250	silne
C≡C (rozciągające)	2260-2100	zmienne
aldehyd C=O (rozciągające)	1740-1720	silne
bezwodnik C=O (rozciągające)	1840-1800; 1780-1740	słabe; silne
ester C=O (rozciągające)	1750-1720	silne
keton C=O (rozciągające)	1745-1715	silne
amid C=O (rozciągające)	1700-1500	silne
alken C=C (rozciągające)	1680-1600	słabe
aromatyczne C=C (rozciągające)	1600-1400	słabe
CH_2 (zginające)	1480-1440	pośrednie
CH_3 (zginające)	1465-1440; 1390-1365	pośrednie
C—O—C (rozciągające)	1250-1050	silne
C—OH (rozciągające)	1200-1020	silne
NO_2 (rozciągające)	1600-1500; 1400-1300	silne

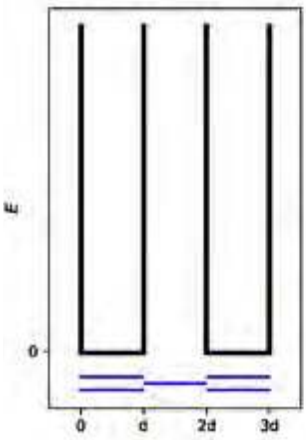
Zadanie 1. Nieskończona studnia potencjału i butadien

Wzór cząsteczki buta-1,3-dienu często zapisuje się w postaci CH_2=CH–CH=CH_2, z występującymi na przemian pojedynczymi i podwójnymi wiązaniami. Jednak chemiczna reaktywność tej substancji nie jest zgodna z takim zapisem i lepiej jest opisać elektrony π, rozprowadzając je wzdłuż trzech wiązań.

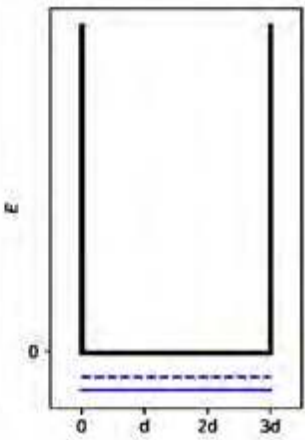


Taki układ można przedstawić modelowo jako jednowymiarowe (1D) pudło potencjału (inaczej – nieskończoną studnię), wewnątrz której znajdują się swobodne elektrony. Energia elektronu w nieskończenie wysokiej studni o długości L wynosi: $E_n = \frac{n^2h^2}{8m_eL^2}$, gdzie n jest **niezerową**, dodatnią liczbą całkowitą,

1. Rozważmy dwa różne modele. Na poniższych diagramach, **dla każdego modelu** narysuj **schematycznie** położenie przynajmniej trzech, najniższych energetycznie poziomów E_n w taki sposób, aby pokazać, jak względne poziomy energetyczne różnią się między sobą w ramach danego modelu i między modelami.



Model 1 (« zlokalizowany »): Elektrony π są zlokalizowane w skrajnych wiązaniach i należą do dwóch oddzielonych nieskończonych studni potencjału o długości *d*.

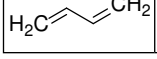


Model 2 (« zdelokalizowany »): Elektrony π są zdelokalizowane na całą cząsteczkę i należą do pojedynczej nieskończonej studni potencjału o długości 3*d*.

2. Na poprzednich diagramach pokaż **rozmieszczenie** elektronów π dla modelu 1 i **wyraź** całkowitą energię układu elektronów π w modelu 1 jako funkcję h, m_e oraz d.
3. Na poprzednich diagramach pokaż **rozmieszczenie** elektronów π dla modelu 2 i **wyraź** całkowitą energię układu elektronów π w modelu 2 jako funkcję h, m_e oraz d. Energia rezonansu (sprzężenia) oznacza całkowitą energię rozważanego tu układu π-elektronowego, od której odejmuje się sumę energii cząsteczek etylenu, zawierających tę samą liczbę elektronów.
4. Wyraź energię sprzężenia ΔE_c butadienu jako funkcję h, m_e oraz d.

Modele 1 i 2 są zbyt uproszczone. Poniżej rozważymy w szczegółach nowy model.

5. **Narysuj** trzy inne struktury rezonansowe butadienu stosując notację Lewisa.

Dla uwzględnienia rozmiaru atomów węgla, model 2 zostanie zmodyfikowany do modelu 3 w następujący sposób:

– nowa długość studni wynosi L i jest umieszczona na osi odciętych między punktami o współrzędnych 0 i L;

eprasa.pl 3b97c860cb

– atomy węgla umieszczone są na osi odciętych, dla współrzędnych $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ oraz $7L/8$.

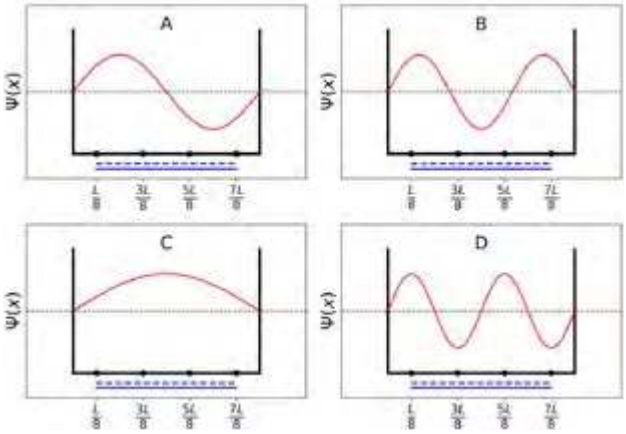
Dla każdego poziomu energetycznego o liczbie n, odpowiadająca mu funkcja falowa elektronu π ma postać:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Gęstość elektronowa π dla układu N electronów π wynosi:

$$\rho(x) = 2\sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Poniżej pokazane są (**w dowolnie przyjętej kolejności**) cztery funkcje falowe π, odpowiadające orbitalom molekularnym układu π.



6. **Uszereguj** energie odpowiadające tym czterem funkcjom falowym π (E_A, E_B, E_C i E_D).
7. **Oznacz** etykietami (A, B, C lub D) orbitale, które są wypełnione elektronami w butadienie.
8. W ramach modelu 3, **podaj** wartości funkcji falowych π, ψ_n dla obsadzonych poziomów energetycznych, w położeniach 0, $L/4$ oraz $L/2$, dla $n = 1$ i $n = 2$, w funkcji L.

$\psi_1(0) =$ $\psi_2(0) =$

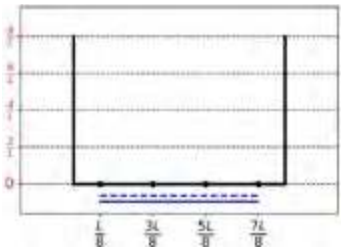
$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$ $\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$

$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$ $\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$

9. W ramach modelu 3, **podaj** wartości gęstości elektronowej π w położeniach 0, $L/4$ i $L/2$.

$\rho(0) =$ $\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$ $\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$

10. **Narysuj** przebieg gęstości elektronowej π między 0 i L.



11. **Uszereguj** następujące wiązania CC (B1, B2, …, B5) według ich rosnącej długości, stosując symbole: = lub <:
   B1: C1C2 w cząsteczce butadienu
   B2: C2C3 w cząsteczce butadienu
   B3: C3C4 w cząsteczce butadienu
   B4: CC w cząsteczce etanu
   B5: CC w cząsteczce etenu

Zadanie 2: Produkcja wodoru przez rozkład wody

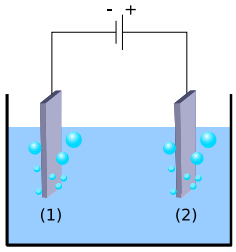
Dane są:

Związek	$H_2(g)$	$H_2O(c)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H°$ (kJ mol^{-1})	0	−285,8	−241,8	0
$S_m°$ (J mol^{-1} K^{-1})	130,6	69,9	188,7	205,2

Cząsteczkowy wodór (H_2) można stosować jako paliwo alternatywne w stosunku do paliw będących źródłem emisji dwutlenku węgla. Z tego powodu obniżenie kosztów produkcji wodoru i jej wpływu na środowisko jest bardzo poważnym wyzwaniem. Proces rozkładu wody wydaje się tu dobrym kandydatem do uzyskiwania wodoru w procesie technologicznym.

1. **Napisz** uzgodnione równanie rozkładu ciekłej wody, przyjmując w nim współczynnik stechiometryczny 1 dla wody.
2. Wykorzystując wyłącznie podane dane termodynamiczne, uzasadnij na drodze **odpowiednich obliczeń**, czy proces ten jest termodynamicznie korzystny w temp. 298 K.

   Rozkład wody może być przeprowadzony elektrochemicznie z wykorzystaniem dwóch elektrod zanurzonych w kwaśnej kąpieli wodnej, połączonych ze źródłem napięcia. (Rys. 1). Na obu elektrodach tworzą się pęcherzyki gazów.



Rys. 1 – Elektrolizer do rozkładu wody.

3. **Napisz** uzgodnione, wypadkowe elektrochemiczne reakcje połówkowe zachodzące na każdej z elektrod.
4. Wykorzystując wyłącznie podane dane termodynamiczne (lub pytanie 2), **wyprowadź** warunek, jaki musi spełniać przyłożone do elektrod napięcie $\Delta E_{applied}$, w porównaniu z wartością ΔE_{th} (którą trzeba **wyznaczyć**), aby proces był termodynamicznie korzystny w 298 K, gdy wszystkie substraty i produkty znajdują się w swoich stanach standardowych. **Zaznacz** prawidłowy warunek i **podaj** odpowiadającą mu wartość liczbową z dokładnością do 3 miejsc dziesiętnych.

eprasa.pl 3b97c860cb

☐ $\Delta E_{applied} = \Delta E_{th}$
☐ $\Delta E_{applied} > \Delta E_{th}$
☐ $\Delta E_{applied} < \Delta E_{th}$

gdzie ΔE_{th} = …….. V (podaj wynik z dokładnością do 3 miejsc dziesiętnych)

Jeśli nie możesz obliczyć ΔE_{th}, w dalszych obliczeniach przyjmij wartość 1.200 V.

W praktyce eksperymentalnej do zaobserwowania procesu rozkładu wody potrzebne jest wyższe napięcie. Dla danej katody platynowej, minimalne napięcie niezbędne do zaobserwowania rozkładu wody, ΔE_{min}, zależy od natury anody, jak wynika z danych przedstawionych w tabeli obok:

Anoda	ΔE_{min} (V)
IrO_x	1,6
NiO_x	1,7
CoO_x	1,7
Fe_2O_3	1,9

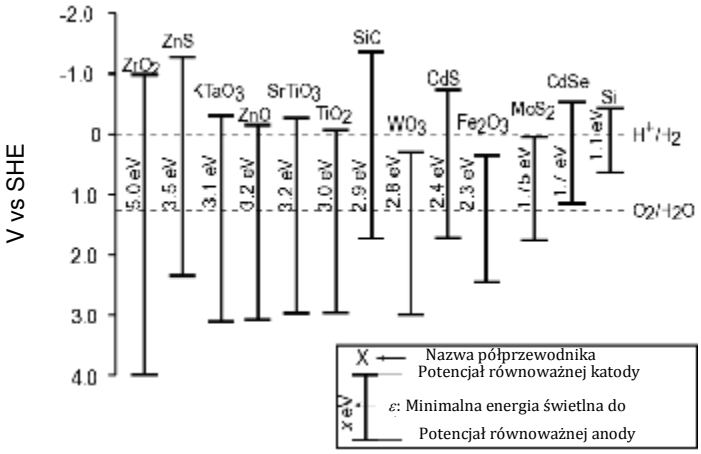
Różnica między ΔE_{min} i ΔE_{th} jest odpowiedzialna za straty energii w elektrolizerze.

5. **Podaj** wyrażenie na sprawność energetyczną urządzenia η_{elec} (ułamek mocy zużywanej na rozkład wody) jako funkcji ΔE_{th} i ΔE_{min}. Przyjmując identyczną wartość prądu *I*, **oblicz** sprawność energetyczną elektrolizy wody dla Pt jako katody i Fe_2O_3 jako anody. **Podaj** najbardziej wydajną anodę. (*jeśli nie możesz obliczyć η_{elec}, przyjmij dalej η_{elec} = 75%*)

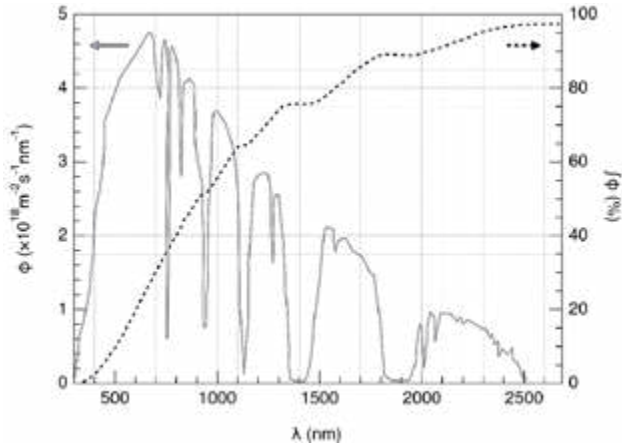
Metodą alternatywną do elektrolizy wody jest bezpośredni fotokatalityczny rozkład wody. Wykorzystuje ona półprzewodnik, który może być aktywowany przez absorpcję światła.

6. **Oszacuj** ułamek strumienia fotonów światła słonecznego, które mogą aktywować następujące półprzewodniki: TiO_2, CdS, Si. W uzasadnieniu **podaj** równania i jednostki użyte w obliczeniach.

	Przybliżony ułamek
TiO_2	%
CdS	%
Si	%



Rys. 2 – Warunek aktywacji i równoważne potencjały elektrodowe różnych półprzewodników. Linie przerywane odpowiadają potencjałom utleniania i redukcji wody. SHE = Standardowa elektroda wodorowa



Rys. 3 – Lewa oś: Krzywa rozkładu widmowego dla strumienia ϕ fotonów światła słonecznego. Strumień fotonów to liczba fotonów na jednostkę powierzchni, na jednostkę czasu, docierających do półprzewodnika. Prawa oś i linia przerywana: zbiorczy strumień fotonów (tzn. ułamek strumienia fotonów o mniejszej długości fali).

Aktywacja półprzewodnika powoduje modyfikację potencjałów powierzchniowych, przez co może on być traktowany jako dwie elektrody o różnych potencjałach.

7. Wykorzystując dane z rys. 2, z poniższej listy **wybierz** półprzewodnik(i), który/-e po aktywacji może/-gą pełnić rolę zarówno anody, jak i katody w reakcji rozkładu wody.

☐ ZrO_2 ☐ ZnO ☐ TiO_2 ☐ WO_3
☐ CdS ☐ Fe_2O_3 ☐ CdSe ☐ Si

8. **Podaj** półprzewodnik, co do którego można oczekiwać, że – zastosowany zarówno jako katoda i anoda - będzie najbardziej wydajny w reakcji rozkładu wody pod wpływem naświetlania światłem słonecznym.

Ostatnio badano wydzielanie H_2 i O_2, gdy półprzewodnik był naświetlany symulowanym promieniowaniem słonecznym w temp. T = 25°C i pod ciśnieniem p_{atm}. Stosując źródło światła padającego o P = 1,0 kW m^{-2} i fotoelektrodę o powierzchni S = 16 mm^2, uzyskano wytwarzanie wodoru w ilości V = 0,37 cm^3 of $H_2(g)$ po Δt = 1 godzinie prowadzenia reakcji.

9. **Oblicz** sprawność energetyczną konwersji η_{direct} (*Jeśli nie możesz obliczyć η_{direct}, przyjmij wartość η_{direct} = 10% w dalszych obliczeniach)*.
Można zatem porównać dwa sposoby konwersji energii słonecznej na wodór: bezpośrednią (*direct*) fotokatalizę i pośrednią foto-elektrolizę łączącą panel fotowoltaiczny z elektrolizerem. Wydajność dostępnych na rynku paneli fotowoltaicznych wynosi ok. η_{panels} = 20%.

10.Porównaj sprawności energetyczne dwóch sposobów: η_{direct} i $\eta_{indirect}$, przyjmując Fe_2O_3 i Pt jako materiały elektrod w procesie elektrolizy.

☐ $\eta_{direct} > \eta_{indirect}$ ☐ $\eta_{direct} \approx \eta_{indirect}$ ☐ $\eta_{direct} < \eta_{indirect}$

Zadanie 3: O chlorku srebra

Dane dla 298 K:
$pK_{s1}(AgCl) = 9{,}7$; $pK_{s2}(Ag_2CrO_4) = 12$
Stała trwałości kompleksu $[Ag(NH_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7.2}$

eprasa.pl 3b97c860cb

Potencjały względem standardowej elektrody wodorowej: Potencjał standardowy $Ag^+/Ag(s)$: $E°(Ag^+/Ag(s)) = 0,80$ V
Efektywny (*apparent*) potencjał $O_2(aq)/HO^-(aq)$ (w wodzie morskiej): $E'(O_2(aq)/HO^-(aq)) = 0,75$ V

Część A: Cytaty z lekcji chemii prowadzonej przez Louisa Josepha Gay-Lussaca

Poniższe cytaty, pochodzące z lekcji chemii, prowadzonej przez Louisa Josepha Gay-Lussaca (francuskiego chemika i fizyka, 1778–1850), dotyczą pewnych właściwości chlorku srebra.

Cytat A: „Opowiem teraz o chlorku srebra, ciele stałym o mlecznobiałej barwie. Można go łatwo otrzymać przez dodanie kwasu chlorowodorowego do wodnego roztworu azotanu srebra."

Cytat B: „Sól ta nie ma smaku, ponieważ jest nierozpuszczalna."

Cytat C: „Związek ten jest całkowicie nierozpuszczalny w alkoholu, a nawet w kwasach, z wyjątkiem stężonego kwasu chlorowodorowego, który łatwo go rozpuszcza."

Cytat D: „Z drugiej strony, chlorek srebra wykazuje dobrą rozpuszczalność w wodnym roztworze amoniaku."

Cytat E: „Zatem możemy spowodować, że chlorek srebra pojawi się ponownie przez dodanie kwasu, który reaguje z amoniakiem."

Cytat F: „Jeśli do odparowania słonej wody morskiej użyjemy srebrnego naczynia, otrzymamy zanieczyszczony chlorek sodu, zmieszany z mlecznobiałym ciałem stałym."

1. **Cytat A: Napisz** uzgodnione równanie reakcji chemicznej syntezy AgCl(s).
2. **Cytat B: Oblicz** rozpuszczalność *s* AgCl(s) w wodzie w temp. 298 K, w mol dm^{-3}.
3. **Cytat C:** W bardzo stężonym roztworze jonów chlorkowych tworzy się dobrze zdefiniowany kompleks o stechiometrii 1:2. Na poniższej jakościowej osi (o wartości pCl rosnącej z lewa na prawo), **zapisz** w każdym sektorze odpowiednią, dominującą formę zawierającą srebro (lub istniejącą w przypadku ciał stałych). Nie jest oczekiwane umieszczanie wartości pCl na granicach między tymi obszarami.

Cytat D: W wyniku dodawania amoniaku do chlorku srebra powstaje dobrze zdefiniowany kompleks o stechiometrii *n*.

4. **Napisz** uzgodnione równanie odpowiadające syntezie kompleksu $[Ag(NH_3)_n]^+$ z chlorku srebra i **oblicz** odpowiadającą mu wartość stałej równowagi. (*Jeśli nie możesz obliczyć K, w dalszych obliczeniach użyj wartości: $K = 10^{-3}$*
5. Do 0,1 mola chlorku srebra w 1 dm^3 wody dodawano amoniak tak długo, aż zniknęły ostatnie drobinki fazy stałej. Wtedy $[NH_3] = 1,78$ mol dm^{-3}. **Wyznacz** stechiometrię kompleksu, pomijając efekty rozcieńczenia roztworu.
6. **Napisz** uzgodnione równanie reakcji chemicznej, odpowiadające **cytatowi E**.
7. Zakładając, że woda morska jest słabo zasadowa i bogata w ditlen oraz że metaliczne srebro może w takich warunkach redukować ditlen, **napisz** uzgodnione równanie reakcji chemicznej odpowiadające tworzeniu ciała stałego wspomnianego w **Cytacie F**. Dla ditlenu przyjmij współczynnik stechiometryczny 1. **Oblicz** stałą równowagi tej reakcji w 298 K.

Część B: Metoda Mohra

Metoda Mohra oparta jest na kolorymetrycznym miareczkowaniu Cl^- przez Ag^+ w obecności chromianu potasu ($2K^+$, CrO_4^{2-}). Trzy krople (~ 0,5 cm^3) roztworu K_2CrO_4 o stężeniu ok. $7,76 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} dodano do $V_0 = 20,00$ cm^3 roztworu chlorku sodu o nieznanym stężeniu C_{Cl}. Roztwór ten miareczkowano następnie roztworem azotanu srebra (Ag^+, NO_3^-) o stężeniu $C_{Ag} = 0,050$ mol dm^{-3}, co natychmiast doprowadza do powstawania stałej substancji **A**. Dla $V_{Ag} = 4,30$ cm^3 pojawia się czerwony osad (ciało stałe **B**).

8. **Napisz** uzgodnione równania dwóch reakcji zachodzących w trakcie tego doświadczenia. **Oblicz** odpowiadające im stałe równowagi $K°_1$ i . $K°_2$
9. **Zidentyfikuj** oba ciała stałe **A** i **B**.
10. **Oblicz** nieznane stężenie C_{Cl} jonów chlorkowych w roztworze chlorku sodu. (*Jeśli nie możesz obliczyć C_{Cl}, w dalszych obliczeniach przyjmij $C_{Cl} = 0,010$ mol dm^{-3}*)
11. **Oblicz** minimalną objętość V_{Ag}(min), dla którego AgCl(s) ulega wytrąceniu.
12. **Oblicz** pozostałe (resztkowe) stężenie $[Cl^-]_{res}$ jonów chlorkowych, dla którego zaczyna się wytrącać chromian srebra. Porównując odpowiednie dwie wartości **uzasadnij**, dlaczego CrO_4^{2-} jest dobrym wskaźnikiem punktu końcowego miareczkowania.

Zadanie 4: Od prochu dymnego do odkrycia jodu

Żyjący w XIX wieku francuski przedsiębiorca B. Courtois specjalizował się w produkcji azotanu **A** ($\mathbf{M_A}(NO_3)_m$), używanego do wytwarzania prochu dymnego. Początkowo importowany z Azji, **A** był później produkowany z azotanu **B** ($\mathbf{M_B}(NO_3)_n$) w wyniku reakcji wymiany ze związkiem **C**, otrzymywanym z glonów.

1. **Ustal** wzory azotanów **A** i **B** wiedząc, że są to bezwodne sole metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych ($\mathbf{M_A}$ i $\mathbf{M_B}$). Jeden z azotanów zawiera nie więcej niż 1 %mas. niemetalicznych zanieczyszczeń, podczas gdy drugi zawiera 9 ± 3 %mas zanieczyszczeń. Zawartość metali $\mathbf{M_A}$ i $\mathbf{M_B}$ w próbkach wynosi, odpowiednio, 38,4 %mas i 22,4 %mas. Odpowiedź **uzasadnij** obliczeniami. Aby otrzymać **A**, 262,2 g stałego związku **C** dodano do roztworu zawierającego 442,8 g **B**. Wiadomo, że ilość **B** jest nadmiarowa. W wyniku reakcji powstało 190,0 g białego osadu **D**, który usunięto przez odsączenie. Przesącz odparowano i uzyskaną z niego stałą mieszaninę **E** ogrzewano, aż masa próbki (zawierającej tylko azotyny NO_2^-) ustaliła się. Jedynym gazowym produktem był ditlen w ilości 60,48 dm^3 w temp. 0°C

eprasa.pl 3b97c860cb

i pod ciśnieniem 1 atm (można uważać ditlen za gaz doskonały).

2. **Oblicz** skład (w %mas) mieszaniny **E**, biorąc pod uwagę, że zawierała ona wyłącznie związki **A** i **B**, bez żadnych innych zanieczyszczeń oraz że **C** został użyty w czystym, bezwodnym stanie.
3. **Wyznacz** wzory związków **C** i **D** oraz **napisz** uzgodnione równania reakcji między **B** i **C**.

W 1811 roku Courtois, pracując z popiołami z alg, zauważył, że miedziane naczynia zużywają się szybciej niż zwykle. W trakcie gdy badał to zjawisko, do laboratorium wszedł jego kot i rozlał roztwór stężonego kwasu siarkowego na wysuszone, spopielone algi: natychmiast z naczynia wyłoniły się fioletowe pary (**1**) (kwas siarkowy jest czynnikiem utleniającym). W ten właśnie sposób został odkryty jod (I_2). To jod był przyczyną korozji miedzi (**2**). Jednak, ze względu na medyczne zastosowania jodu Courtois założył nową firmę, wytwarzającą jod w reakcji alg z chlorem (**3**). Obecnie jod otrzymywany jest z zestawu substratów (NO_3^-, I^-, H^+) (**4**) lub (IO_3^-, I^-, H^+) (**5**).

4. **Napisz** uzgodnione równania reakcji **1–5**.

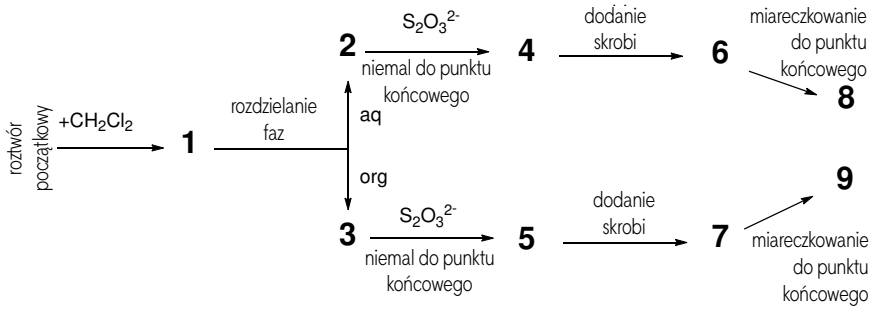
Rozpuszczalność jodu w wodzie jest bardzo niewielka, ale znacznie wzrasta pod wpływem dodatku jonów jodkowych. Tworzą one wtedy jony, takie jak trijodek, I_3^-:

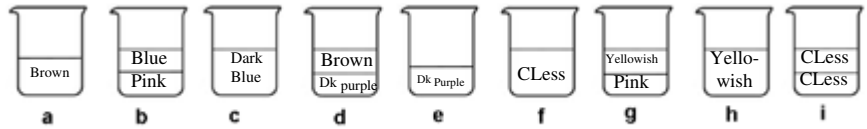
$$I^-(aq) + I_2(aq) = I_3^-(aq) \qquad (6)$$

Równowagę (**6**) można badać metodą ekstrakcji I_2 za pomocą dichlorometanu. W istocie, I^- oraz I_3^- nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, ale I_2 rozpuszcza się i w wyniku ekstrakcji ulega 15-krotnemu zatężeniu w dichlorometanie, w porównaniu z wodą. Przeprowadzony został następujący eksperyment. Na początku przygotowano roztwór przez rozpuszczenie kilku kryształków stałego jodu w 50,0 cm^3 wodnego roztworu jodku potasu (0,1112 g). Następnie dodano 50,0 cm^3 dichlorometanu i powstałą mieszaninę intensywnie mieszano do osiągnięcia stanu równowagi. Po rozdzieleniu faz, każdą z nich zmiareczkowano zużywając 16,20 cm^3 (faza organiczna) i 8,00 cm^3 (faza wodna) mianowanego wodnego roztworu pięciowodnego tiosiarczanu sodu (14,9080 g w 1,000 dm^3 roztworu), w obecności skrobi. Proces ten jest schematycznie pokazany niżej:

5. **Wskaż** odpowiadające sobie etapy na schemacie (**1–9**) i schematyczne obrazy je reprezentujące (**a–i**).

Etapy	*Obrazek*
1	
2	
3	
4	
5	





Objaśnienia kolorów: Brown – brązowy, Blue – niebieski, Dark Blue – ciemnoniebieski, Pink – różowy, Dk purple – ciemnopurpurowy, CLess – bezbarwny, Yellowish – żółtawy.

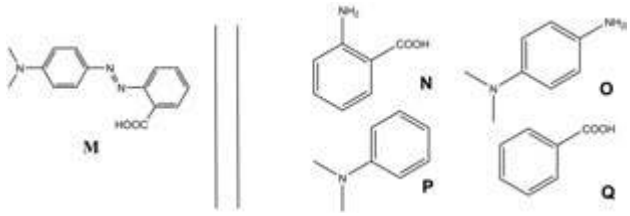
6	
7	
8	
9	

6. **Napisz** uzgodnione równania dwóch możliwych reakcji chemicznych w fazie wodnej, zachodzących w trakcie miareczkowania z udziałem form jodu i tiosiarczanu sodu.
7. **Oblicz** masę jodu użytego do przygotowania roztworu początkowego.
8. **Oblicz** stałą równowagi $K°$ dla równowagi odpowiadającej reakcji (**6**).

Zadanie 5: Kompleksy azobenzenu z β-cyklodekstryną jako podstawa nanomaszyn

Nanomaszyny są ugrupowaniami molekularnymi, które pozwalają na przemianę energii ze źródła na ruch w skali nano, z możliwym zastosowaniem jako sposób dostarczania leków. Wiele nanomaszyn wykorzystuje izomeryzację związków azowych (R–N=N–R') zachodzącą pod wpływem naświetlania.

1. **Narysuj** stereoizomery azobenzenu (H_5C_6–N=N–C_6H_5) oraz **narysuj** linię między dwoma atomami węgla, które są od siebie najbardziej oddalone. **Porównaj** obie te odległości (d_{trans} i d_{cis}).
2. **M** można otrzymać w dwóch etapach z prostych substratów (Rys. 1). Z sugerowanych substratów (od **N** do **Q**) **wybierz** te, z których można otrzymać **M** z najwyższym stopniem regioselektywności. W pierwszym etapie syntezy jako odczynnik używany jest azotyn sodu ($NaNO_2$) w zimnym wodnym roztworze kwasu chlorowodorowego.

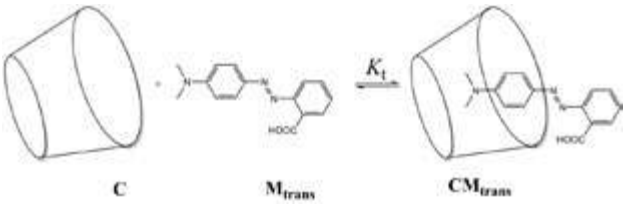


Rys. 1 – Możliwe substraty do syntezy M.

eprasa.pl 3b97c860cb

Wyznaczanie stałej asocjacji K_t

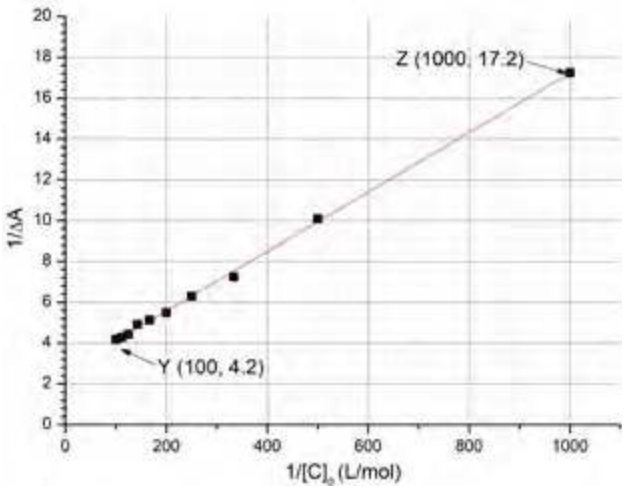
β-cyklodekstryna (**C**, Rys. 2) jest cyklicznym heptamerem glukozy, który może tworzyć kompleksy inkluzyjne z azozwiązkami. W pytaniach od 3 to 6 wyznaczymy spektroskopowo stałą asocjacji K_t, odpowiadającą tworzeniu kompleksu inkluzyjnego CM_{trans}, co zostało przedstawione na rys. 2.



Rys. 2 – Tworzenie inkluzyjnego kompleksu CM_{trans}.

Przygotowano serię roztworów przez zmieszanie **C** i $\mathbf{M_{trans}}$ w różnych proporcjach, w celu osiągnięcia odpowiednich początkowych stężeń $[\mathbf{C}]_0$ i $[\mathbf{M_{trans}}]_0$. Podczas gdy $[\mathbf{M_{trans}}]_0$ jest identyczne dla wszystkich roztworów, $[\mathbf{C}]_0$ jest różne. Dla ustalonej długości fali obserwujemy zmianę absorbancji ΔA między absorbancją każdego z tych roztworów i czystego roztworu $\mathbf{M_{trans}}$. Odnotowujemy molowe współczynniki absorpcji, odpowiednio, dla $\mathbf{CM_{trans}}$ i $\mathbf{M_{trans}}$: $\varepsilon_{CMtrans}$ i ε_{Mtrans}. L jest długością drogi optycznej promienia przechodzącego przez próbkę. Absorbancja **C** (ε_C) jest pomijalna.

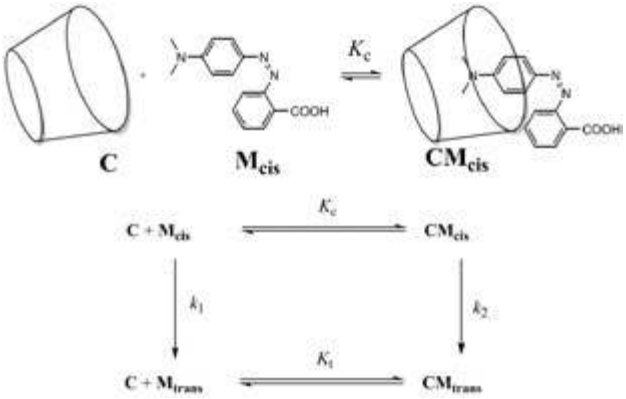
3. **Wykaż,** że $\Delta A = \alpha \cdot [\mathbf{CM_{trans}}]$ i **wyraź** α poprzez znaną(-e) stałą(-e).
4. **Wykaż,** że jeśli **C** znajduje się w dużym nadmiarze względem $\mathbf{M_{trans}}$ (tzn. $[\mathbf{C}]_0 >> [\mathbf{M_{trans}}]_0$), stężenie **C** może być uważane za stałe, $[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0$.
5. **Wykaż,** że jeśli **C** znajduje się w dużym nadmiarze względem $\mathbf{M_{trans}}$ (tzn. $[\mathbf{C}]_0 >> [\mathbf{M_{trans}}]_0$), to $\Delta A = \alpha \cdot \dfrac{\beta \cdot [\mathbf{C}]_0}{1 + K_t \cdot [\mathbf{C}]_0}$ i **wyraź** β poprzez stałą(-e) i początkowe stężenie(-a).
6. **Wyznacz** K_t na podstawie następującej eksperymenalnej krzywej (Rys. 3).



Rys. 3 – Zmienność $1/\Delta A$ w funkcji $1/[C]_0$.

Wyznaczanie stałej asocjacji K_c

W pytaniach 7 – 9 wyznaczymy, metodą pomiarów kinetycznych, stałą asocjacji K_c odpowiadającą tworzeniu kompleksu inkluzyjnego z $\mathbf{M_{cis}}$, $\mathbf{CM_{cis}}$. Próbkę zawierającą tylko $\mathbf{M_{trans}}$ naświetlono, wytwarzając w ten sposób znaną ilość $\mathbf{M_{cis}}$, $[\mathbf{M_{cis}}]_0$. $\mathbf{M_{cis}}$ (jako sama cząsteczka lub część kompleksu inkluzyjnego) izomeryzuje wtedy termicznie do $\mathbf{M_{trans}}$. W nieobecności **C** izomeryzacja przebiega zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu ze stałą szybkości k_1. Wszystkie równowagi kompleksowania ustalają się szybciej niż procesy izomeryzacji. Odpowiadający temu eksperymentowi schemat kinetyczny pokazany jest na rys. 4.



Rys. 4 – Kinetyczny schemat izomeryzacji $\mathbf{M_{cis}}$ w obecności **C**.

Szybkość zaniku r całkowitej ilości $\mathbf{M_{cis}}$ (wolnego i skompleksowanego) jest zdefiniowana jako:

$$r = k_1[\mathbf{M_{cis}}] + k_2[\mathbf{CM_{cis}}]$$

Eksperymentalnie wykazano, że r wykazuje charakterystykę odpowiadającą pozornej kinetyce pierwszego rzędu z pozorną stałą szybkości k_{obs}:

$$r = k_{obs}([\mathbf{M_{cis}}] + [\mathbf{CM_{cis}}])$$

7. **Wykaż,** że $k_{obs} = \dfrac{\gamma + \delta \cdot k_2 [\mathbf{C}]}{1 + K_c [\mathbf{C}]}$ i **wyraź** γ i δ poprzez znaną(-e) wielkość(-ci) stałą(-e).
8. **Wybierz**, pod jakim(-mi) warunkiem(-ami) czas połówkowy $t_{1/2}$ odpowiadający k_{obs} może być wyrażony w postaci: $t_{1/2} = \dfrac{\ln 2}{\gamma}\left(1 + K_c [\mathbf{C}]_0\right)$, jeśli $[\mathbf{C}]_0 >> [\mathbf{M_{cis}}]_0$.
   Uzasadnij matematycznie odpowiedź.
   - ☐ Bardzo wolna izomeryzacja $\mathbf{M_{cis}}$ w obrębie cyklodekstryny
   - ☐ Bardzo powolna izomeryzacja wolnego $\mathbf{M_{cis}}$
   - ☐ $\mathbf{CM_{cis}}$ bardzo trwały
   - ☐ $\mathbf{CM_{trans}}$ bardzo trwały
9. Zakładając, że warunek(ki) z pkt. 8 jest/są spełniony(-e), **wyznacz** K_c za pomocą regresji liniowej poniższych danych. Możesz użyć kalkulatora lub narysować wykres.

$[\mathbf{C}]_0$ (mol L^{-1})	$t_{1/2}$ (s)	$[\mathbf{C}]_0$ (mol L^{-1})	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	5,9
$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	3,2	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	7,7
$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	3,6	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	9,9
$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	4,1	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	12,6

eprasa.pl 3b97c860cb

Tworzenie nanomaszyn

Inny związek azobenzenu (dla którego $K_c << K_t$), początkowo w formie *trans*, jest kowalencyjnie zaszczepiany na krzemionce (Rys. 5). Pory w krzemionce wypełniane są barwnikiem (rodaminą B, szare kółka na Rys. 5). Pod wpływem dodatku C tworzy się kompleks inkluzyjny, który blokuje pory i zapobiega uwolnieniu barwnika.

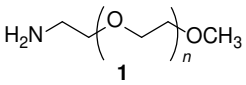
10. **Wybierz** najkorzystniejszy warunek (tylko jeden wybór), odpowiadający temu, że pory są początkowo blokowane w obecności **C**, a barwnik może być uwolniony pod wpływem naświetlania.
    - ☐ $K_t >> 1$
    - ☐ $K_t >> 1$ oraz $K_c << 1$
    - ☐ $K_t / K_c << 1$
    - ☐ $K_t >> 1$ oraz $K_c >> 1$
    - ☐ $K_c << 1$

    Proszek krzemionki ze związanym azobenzenem, z wprowadzonym barwnikiem, umieszczany jest w rogu kuwety (Rys. 6), dzięki czemu proszek ten nie może przedostać się do roztworu. Proszek jest następnie naświetlany promieniowaniem o długości fali λ_1 w celu wywołania uwalniania barwnika z porów (Rys. 5). Śledzenie tego uwalniania metodą spektroskopii absorpcyjnej polegało na pomiarze absorbancji roztworu dla długości fali λ_2.
11. **Wyznacz** λ_1.(nm)
12. **Wyznacz** λ_2.(nm)

Zadanie 6: Charakterystyka kopolimeru blokowego

Kopolimery blokowe, otrzymywane przez łączenie różnych polimerów (bloków), mają unikatowe właściwości, takie jak zdolność do samoorganizacji. W tym zadaniu analizuje się syntezę i charakterystykę takiej makrocząsteczki.

Badanie pierwszego bloku



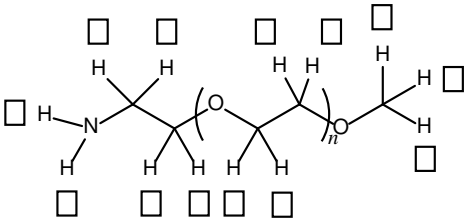
W pierwszej części przeanalizujemy rozpuszczalny w wodzie homopolimer **1** (α-metoksy-ω-aminopolietylenoglikol).

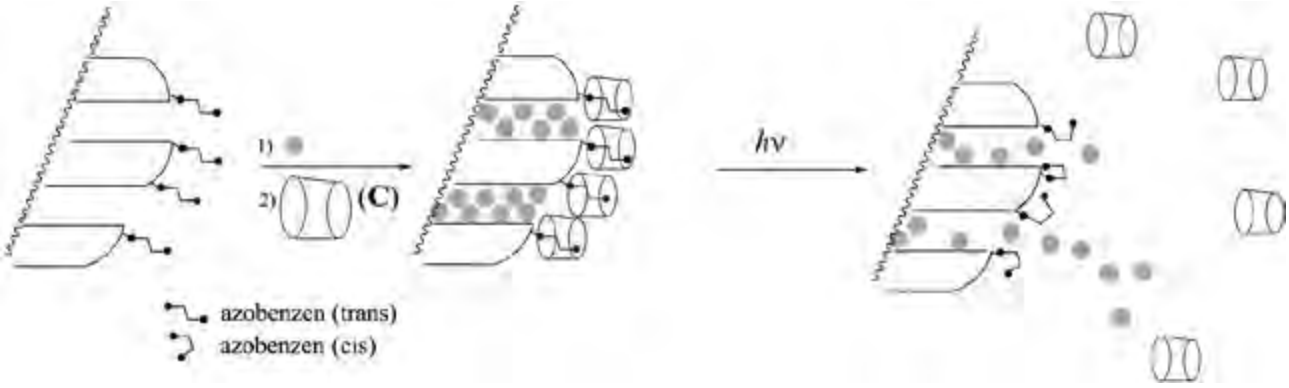
Widmo 1H NMR 1 (DMSO-d_6, 60 °C, 500 MHz) zawiera następujące sygnały:

Indeks	δ (ppm)	Powierzchnia piku
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133,7

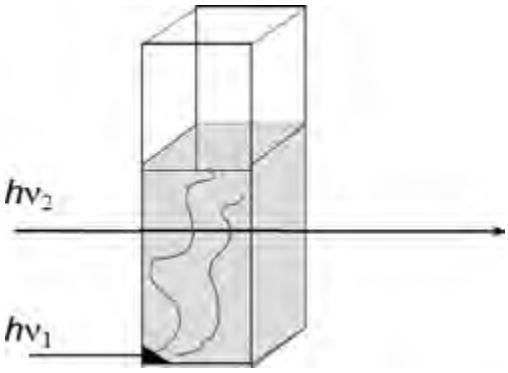
Tabela 1. * w obecności D_2O, sygnał przy 2,7 ppm zanika.

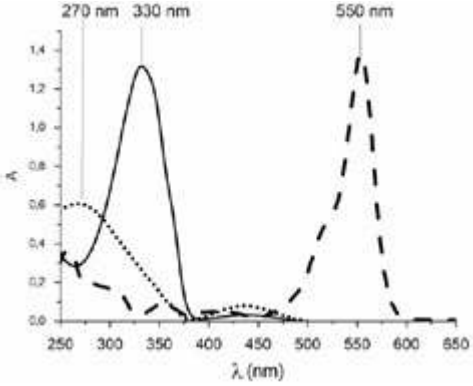
1. **Przypisz** sygnały ^{1}H NMR (a, b, c, d) z Tabeli 1 każdemu z odpowiednich protonów.





Rys. 5 – Rozszczepienie kompleksu inkluzyjnego azobenzen-cyklodekstryna indukowane przez wywołaną naświetlaniem izomeryzację, co umożliwia uwolnienie barwnika (szare kulki).





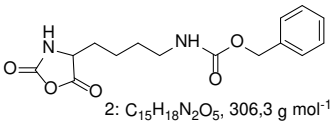
Rys. 6 – po lewej: zestaw eksperymentalny stosowany do śledzenia uwalniania barwnika; po prawej – widma absorpc-yjne trans-azobenzenu (linia ciągła), cis-azobenzenu (linia kropkowana) i rodaminy B (linia przerywana)

eprasa.pl 3b97c860cb

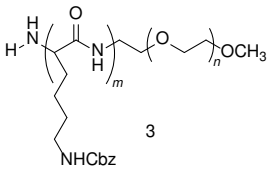
2. **Wyraź** średni stopień polimeryzacji *n* jako funkcję powierzchni A_{OC2H4} piku NMR powtarzającej się jednostki i powierzchni A_{OCH3} piku NMR końcowej grupy metylowej. **Oblicz** wartość *n*. (*Jeżeli nie potrafisz obliczyć n, przyjmij w dalszych obliczeniach wartość n = 100)*

Badanie kopolimeru dwublokowego

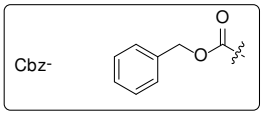
Syntezę drugiego bloku kopolimeru prowadzi się na drodze reakcji związku **1** ze związkiem **2** (*N*-karboksybezwodnik ε-(benzyloksykarbonylo)-lizyny). Prowadzi to do otrzymania blokowego kopolimeru **3.**



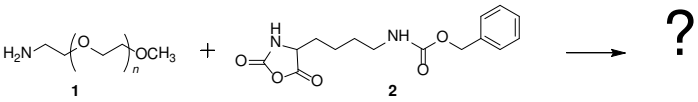
2: $C_{15}H_{18}N_2O_5$, 306,3 g mol^{-1}



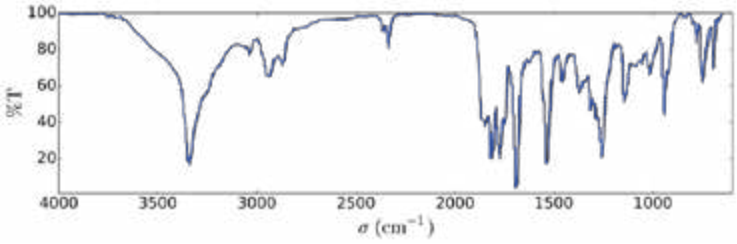
3



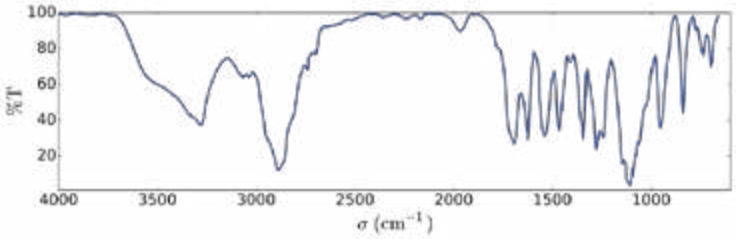
3. **Narysuj** produkt pośredni reakcji, który powstaje w pierwszym etapie po dodaniu **1** do **2**. Drugi etap mechanizmu prowadzi do powstania cząsteczki gazu **G**. **Narysuj** jego strukturę.



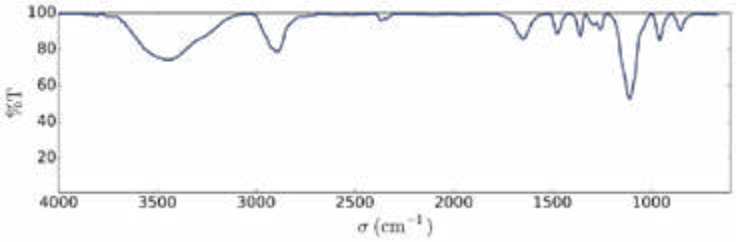
4. W celu scharakteryzowania związków wykonano pomiary widm w podczerwieni (IR). Przypisz trzy widma IR do związków **1**, **2** i **3**.



Związek:
☐ **1**
☐ **2**
☐ **3**

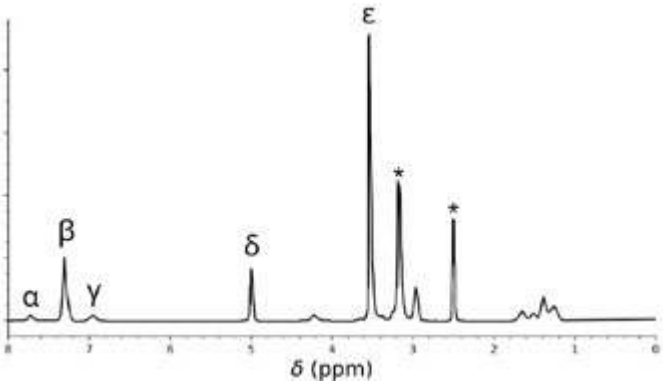


Związek:
☐ **1**
☐ **2**
☐ **3**



Związek:
☐ **1**
☐ **2**
☐ **3**

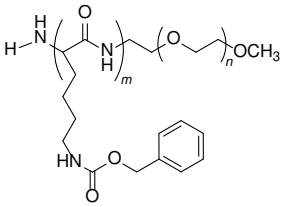
5. Widmo ^{1}H NMR kopolimeru **3** (w DMSO-d_6, 60 °C, 500 MHz) przedstawiono na Rys. 1. Wykorzystując niektóre lub wszystkie sygnały NMR, których powierzchnię zestawiono w Tabeli 2, **oblicz** jego liczbowo średnią masę molową M_n, biorąc pod uwagę wartość *n* z pytania 2. Dla twoich obliczeń, **zakreśl kółkiem** grupę(y) atomów, których użyłeś i **podaj** odpowiadające im symbol(e) (α, β…).



Rys. 1 – sygnały oznaczone gwiazdką * odpowiadają rozpuszczalnikowi i wodzie.

Tabela 2

Pik	Powierzchmia
α	22.4
ß	119
γ	23,8
δ	47,6
ε	622



W tej reakcji **1** z **2** powstały kopolimery: **3a** po 20 godz., **3b** po 25 godz. i **3c** po 30 godz., w 40°C. Wyniki eksperymentów chromatografii wykluczania (ang. *size-exclusion chromatography*) (SEC) przedstawiono na rys. 2.

6. **Przypisz** sygnały na rys. 2 kopolimerom **3a**, **3b** i **3c**.

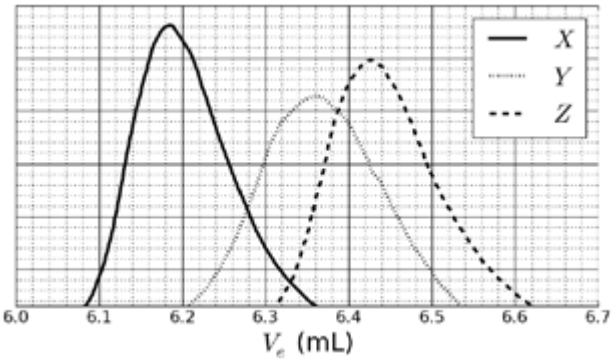
3a: ☐ *X* ☐ *Y* ☐ *Z*
3b: ☐ *X* ☐ *Y* ☐ *Z*
3c: ☐ *X* ☐ *Y* ☐ *Z*

W celu skalibrowania chromatogramu, zbadano mieszaninę wzorcowych polimerów o znanych masach (3, 30, 130, 700 i 7000 kg mol^{-1}) (Rys. 3).

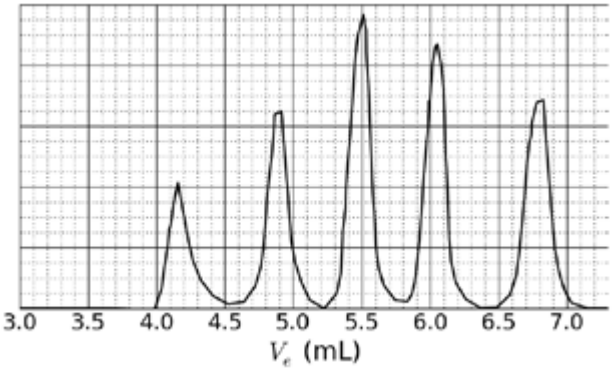
Logarytm masy molowej jest liniową funkcją objętości elucji V_e.

7. Na podstawie krzywych SEC na rys. 2 i 3, **określ** V_e polimeru, która odpowiada krzywej *X* i użyj jej do **oszacowania** stopnia polimeryzacji *m* jego drugiego bloku. **Podaj szczegółowo** swoje obliczenia; możesz użyć kalkulatora lub sporządzić wykres .

eprasa.pl 3b97c860cb



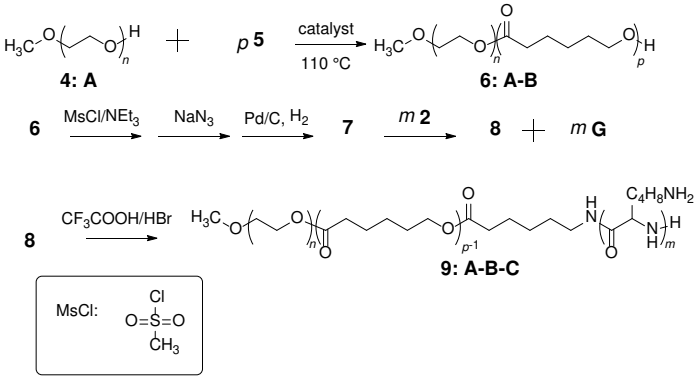
Rys. 2 – Chromatogram SEC **3a**, **3b** i **3c** w funkcji objętości elucji, V_e.



Rys. 3 – Chromatogram SEC mieszaniny wzorców.

Synteza trójblokowego kopolimeru

W zastosowaniach biologicznych, obejmujących tworzenie miceli, kopolimer trójblokowy **9** można zsyntetyzować poprzez wprowadzenie środkowego bloku **B**, używając monomeru **5**.

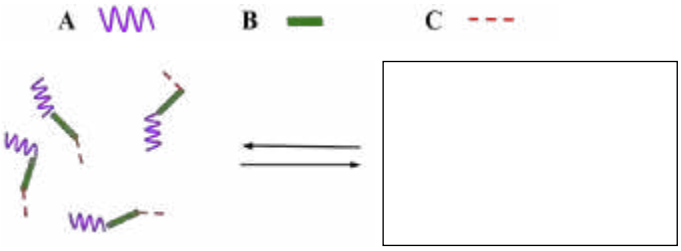


8. **Narysuj** struktury **5**, **7** i **8**.

   5 (nie otrzymuje się innych produktów niż **6:A-B**)
   7 (w ostatnim etapie tworzy się gaz)
   8

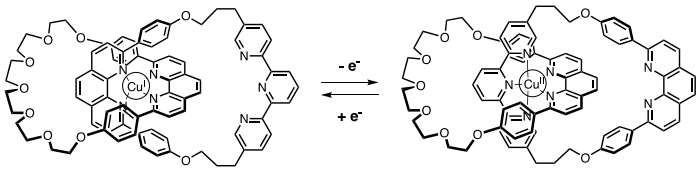
9. Amfifilowe kopolimery blokowe, takie jak **9: A-B-C**, mogą być wykorzystywane w medycynie, ponieważ w wodzie (pH = 7) ulegają samoorganizacji do miceli, które można stosować jako nośniki leków. **Przypisz** każdy blok kopolimeru do odpowiadającej mu właściwości. **Narysuj** schematycznie micelę tylko z 4 łańcuchami polimeru.

A: ☐ hydrofobowy ☐ hydrofilowy
B: ☐ hydrofobowy ☐ hydrofilowy
C: ☐ hydrofobowy ☐ hydrofilowy



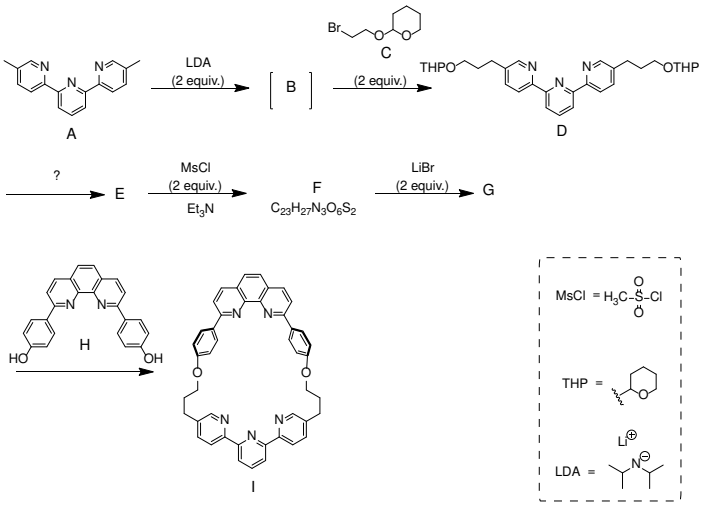
Zadanie 7: Ruch pierścienia w [2]katenanie

W 2016 r. Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii przyznano J.-P. Sauvage'owi, Sir J. F. Stoddartowi i B. L. Ferindze *„za projektowanie i syntezę maszyn molekularnych"*. Przykładem takich maszyn jest [2]katenan, cząsteczka składająca się z dwóch splecionych pierścieni. W tym układzie, jeden makrocykl zawiera pojedynczy ligand fenatrolinowy (dwukleszczowy), a drugi zawiera dwa ligandy: fenantrolinowy i terpirydynowy (trójkleszczowy). Jon miedzi jest koordynowany przez jeden ligand z każdego makrocyklu. W zależności od stopnia utlenienia miedzi (+I lub +II), uzyskuje się dwie konfiguracje (Rys. 1).



Rys. 1 – Multistabilność pierścienia w [2]katenanie.

Synteza makrocyklu przebiega następująco:

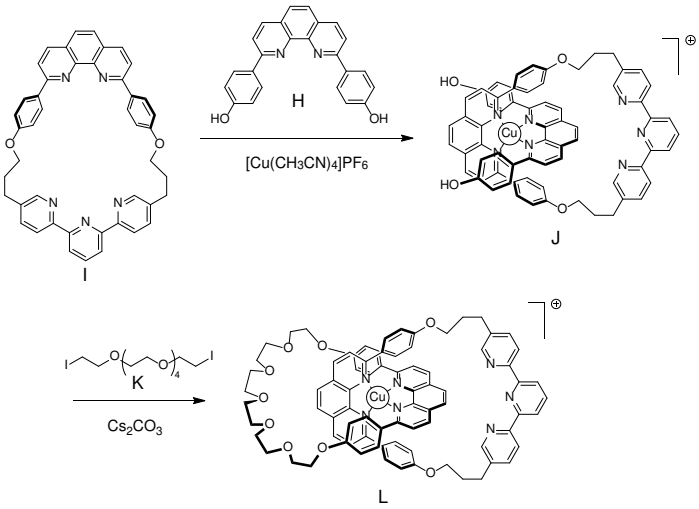


1. **Narysuj** strukturę **B**.
2. **Narysuj** struktury **E**, **F** i **G**.

eprasa.pl 3b97c860cb

3. Spośród poniższych warunków reakcji **wybierz** ten/te, który/-e umożliwia/-ją otrzymanie **E** z **D**
   ☐ H^+, H_2O ☐ $NaBH_4$, CH_3OH
   ☐ OH^-, H_2O ☐ H_2, Pd/C, THF
4. W podanej strategii syntezy MsCl służy do wprowadzenia:
   ☐ Grupy opuszczającej
   ☐ Grupy zabezpieczającej
   ☐ Grupy deaktywującej
   ☐ Grupy kierującej
5. **G** otrzymuje się w reakcji pomiędzy **F** i LiBr w acetonie. Ta reakcja to:
   ☐ Elektrofilowe podstawienie aromatyczne
   ☐ Nuklefilowe podstawienie aromatyczne
   ☐ S_N1
   ☐ S_N2
6. **Narysuj** stan przejściowy etapu określającego szybkość reakcji **F** → **G**, pokazując geometrię 3D. Przedstaw tylko jedno centrum reakcji. Główny łańcuch węglowy może być reprezentowany jako grupa R.

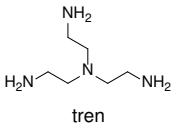
   Synteza [2]katenanu **L** wykorzystuje efekt matrycowy kompleksu miedzi:



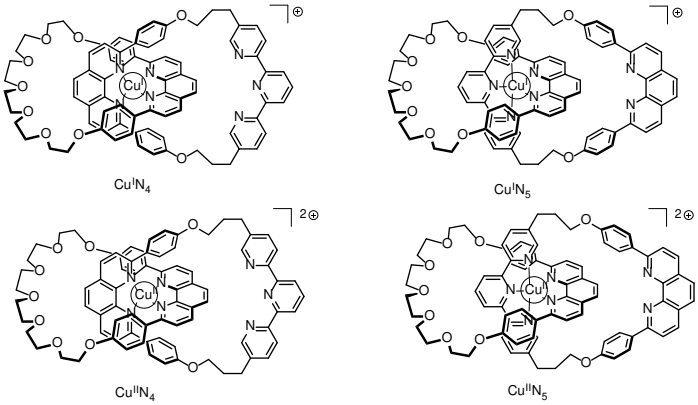
7. **Napisz** pełną konfigurację elektronową Cu(0) w stanie podstawowym. Podaj stopień utlenienia Cu w kompleksie **J** i napisz konfigurację elektronową wolnego jonu Cu, odpowiadającego **J**.
8. **Wybierz** geometrię jonu miedzi w **L**. Zakładając idealną geometrię ligandów wokół centrum miedziowego, **narysuj** poziomy energetyczne orbitali d w polu krystalicznym. **Wypełnij** diagram tych orbitali. **Podaj** maksymalną wartość spinu (S) dla tego kompleksu.
   Geometria Cu w **L** jest:
   ☐ Oktaedryczna
   ☐ Tetraedryczna
   ☐ Kwadratowa płaska
   ☐ Bipiramidalna trygonalna

   Rozszczepienie i zapełnienie orbitali d:
   $S =$

9. Spośród następujących związków, **wybierz** te(n), który(-e) może(-gą) usunąć jon miedzi z **L**, aby uzyskać wolny [2]katenan:
   ☐ CH_3CN ☐ KCN
   ☐ NH_4PF_6 ☐ tren



   W [2]katenanie **L**, jon miedzi może występować na dwóch stopniach utlenienia (+I) lub (+II), a każdy z nich wykazuje odmienną sferę koordynacyjną (odpowiednio, tetra- lub penta-koordynację).



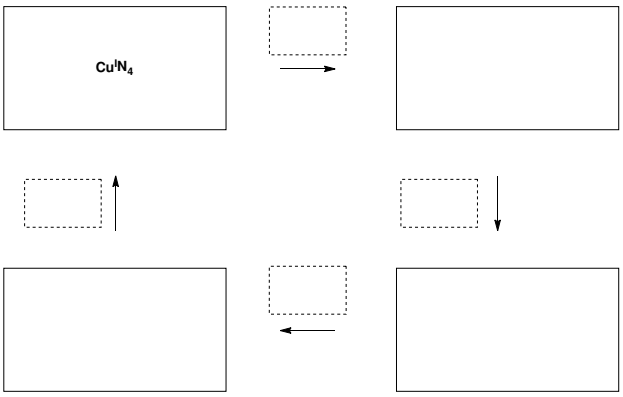
Rys. 2 – Stany [2]katenanu **L**

   Stabilność kompleksów Cu(I) można wydedukować porównując ich struktury elektronowe ze strukturą elektronową gazu szlachetnego

10. Wypełnij puste miejsca liczbą lub zaznacz odpowiedni kwadrat :
   Kompleks Cu^IN_4 ma … elektronów w sferze koordynacyjnej metalu
   Kompleks Cu^IN_5 ma … elektronów w sferze koordynacyjnej metalu
   Kompleks Cu^IN_4 jest ☐ bardziej / ☐ mniej stabilny niż kompleks Cu^IN_5

11. Wypełnij prostokąty obrysowane linią ciągłą wpisując oznaczenia odpowiednich kompleksów z rys. 2. i **uzupełnij** sekwencję, tak aby możliwe było uzyskanie elektrochemicznej kontroli nad systemem – poprzez wpisanie w kwadraty obrysowane linią przerywaną następujących symboli:

(obrót); + e^- ; – e^-,.

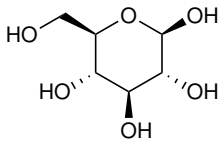


eprasa.pl 3b97c860cb

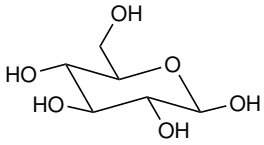
Zadanie 8: Identyfikacja i synteza inozytoli

W tym zadaniu zdefiniujemy „strukturę 3D" i wzór perspektywiczny, tak jak pokazano dla cząsteczki glukozy na poniższym rysunku.

Inozytole to cykloheksano-1,2,3,4,5,6-heksole. Niektóre z tych 6-członowych związków węglowych, w szczególności mio-inositol, biorą udział w wielu procesach biologicznych



Struktura 3D



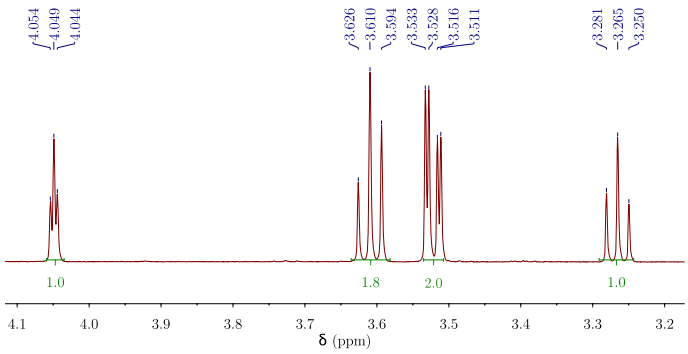
Wzór perspektywiczny

Struktura mio-inozytolu

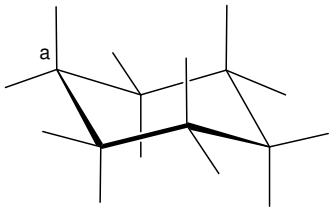
1. **Narysuj** wzór strukturalny inozytoli, bez zaznaczania stereochemii.

   Ta rodzina cząsteczek składa się z 9 różnych stereoizomerów, w tym enancjomerów.

2. **Narysuj** wszystkie struktury 3D stereoizomerów, które są czynne optycznie. W tym zadaniu analizowana jest struktura szczególnego inozytolu, zwanego mio-inozytolem. Dominuje tylko jeden z jego konformerów krzesłowych, a jego strukturę można wywnioskować z widma ^{1}H NMR. Poniższe widmo zarejestrowano na aparacie 600 MHz w D_2O. W widmie nie zaobserwowano żadnego innego sygnału pochodzącego od tego związku. Wyniki integracji są pokazane na widmie jako liczby poniżej każdego sygnału.



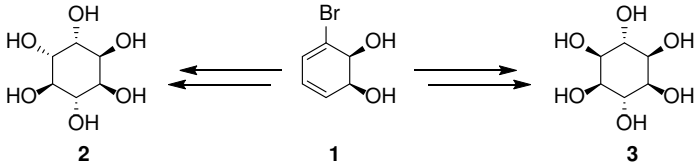
3. **Podaj** wzór cząsteczkowy dominującego związku wyprowadzonego z mio-inozytolu w tej próbce, który jest zgodny pod względem liczby protonów obserwowanych w widmie ^{1}H NMR.
4. Na podstawie liczby i wyników integracji sygnałów protonowych, **podaj** liczbę płaszczyzn symetrii, która(e) istnieje(ą) w tej cząsteczce.
5. **Uzupełnij** poniższy perspektywiczny rysunek najbardziej stabilnej konformacji mio-inozytolu. Następnie **oznacz** każdy atom wodoru odpowiednią literą (**a**, **b**, **c** lub **d**) zgodnie z powyższym widmem NMR. Na poniższym rysunku proton **a** musi się znajdować na zaznaczonym węglu **a**. **Narysuj** jego strukturę 3D.



Struktura 3D:

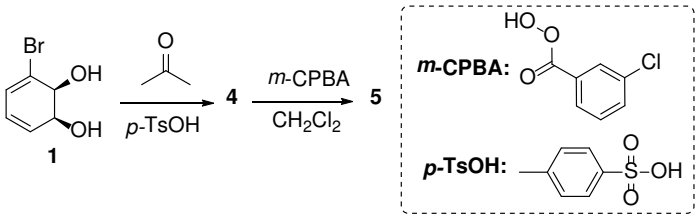
Synteza inozytoli

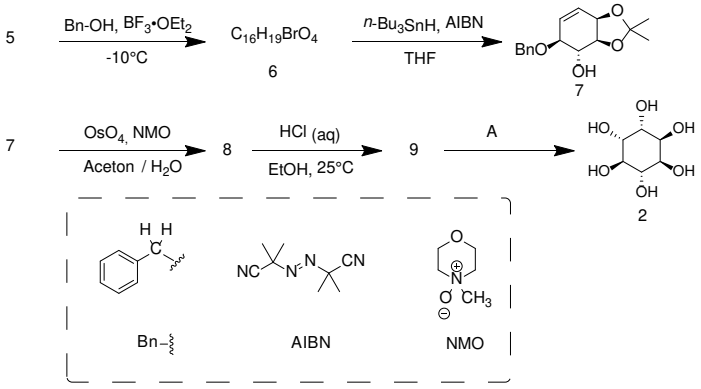
Do zastosowań medycznych przydatne jest syntetyzowanie pewnych fosforanów inozytoli na dużą skalę. Przeanalizujemy syntezę inozytolu **2** z bromodiolu **1**.



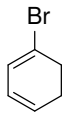
6. **Wybierz** prawidłową/-e relację/e strukturalną/-e pomiędzy **2** i **3**.
   - ☐ enancjomery
   - ☐ diastereomery
   - ☐ epimery
   - ☐ atropoizomery

Inozytol **2** można otrzymać ze związku **1** w 7 etapach.





7. **Narysuj** strukturę 3D związku **4**.
8. Reakcja prowadząca do związku **5** przebiega na podwójnym wiązaniu o największej gęstości elektronowej. Rozważ poniżej strukturę 1-bromo-1,3-cykloheksadienu, który jest podstrukturą **4**. **Zakreśl** kółkiem wiązanie podwójne o największej gęstości elektronowej. Na oddzielnych strukturach **przedstaw** wszystkie efekty elektronowe spowodowane obecnością bromu.



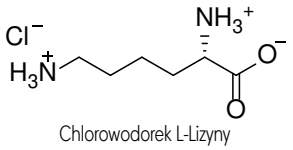
eprasa.pl 3b97c860cb

9. **Narysuj** strukturę 3D głównego diastereoizomeru **5**.
10. **Podaj** całkowitą liczbę stereoizomerów **5** możliwych do otrzymania w tej syntezie, wychodząc z czystego enancjomerycznie związku **1**.
11. W etapie **5** → **6** może powstawać inny produkt o tym samym wzorze cząsteczkowym, oznaczony jako **6'**. **Narysuj** struktury 3D **6** i **6'**.
12. **Narysuj** struktury 3D głównych diastereomerów **8** i **9**.
13. **Wybierz** właściwy(-e) zestaw(-y) warunków **A** prowadzących do otrzymania **2**.
    - ☐ H_2, Pd/C ☐ HCOOH, H_2O
    - ☐ K_2CO_3, HF ☐ $BF_3 \cdot OEt_2$
14. Jeżeli brom nie jest obecny w związku **1**, oprócz **2** otrzymuje się inny stereoizomer. Biorąc pod uwagę, że stereoselektywność reakcji zachodzących w tej syntezie pozostaje niezmieniona i że następujące etapy wymagają takiej samej liczby równoważników jak dla **2**, **narysuj** strukturę 3D tego stereoizomeru i **wskaż** jego relację z **2**.
    - ☐ enancjomery ☐ diastereoizomery
    - ☐ epimery ☐ atropoizomery
15. Dla syntezy **2** z **1**, **wybierz** etap(y) usuwania grup blokujących lub kierujących.
    - ☐ **1** → **4** ☐ **7** → **8**
    - ☐ **4** → **5** ☐ **8** → **9**
    - ☐ **5** → **6** ☐ **9** → **2**
    - ☐ **6** → **7**

Zadanie 9: Synteza lewobupiwakainy

Część I.

Bupiwakaina jest miejscowym anestetykiem (sprzedawanym jako Markaina) znajdującym się na liście podstawowych leków Światowej Organizacji Zdrowia. Chociaż lek ten jest obecnie stosowany jako mieszanina racemiczna, wykazano, że jeden enancjomer bupiwakainy, lewobupiwakaina (*levobupivacaine*), jest mniej kardiotoksyczny, a zatem bezpieczniejszy niż racemat. Lewobupiwakainę można syntetyzować z naturalnego aminokwasu L-lizyny.

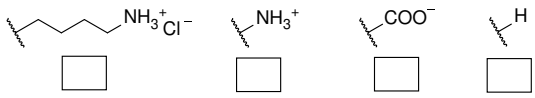


Chlorowodorek L-Lizyny

1. **Przypisz** konfigurację absolutną centrum stereogenicznemu w chlorowodorku L-lizyny i **uzasadnij** swoją odpowiedź podając kolejność podstawników według ich ważności.

Konfiguracja: Ważność 1 > 2 > 3 > 4:

☐ *R*
☐ *S*

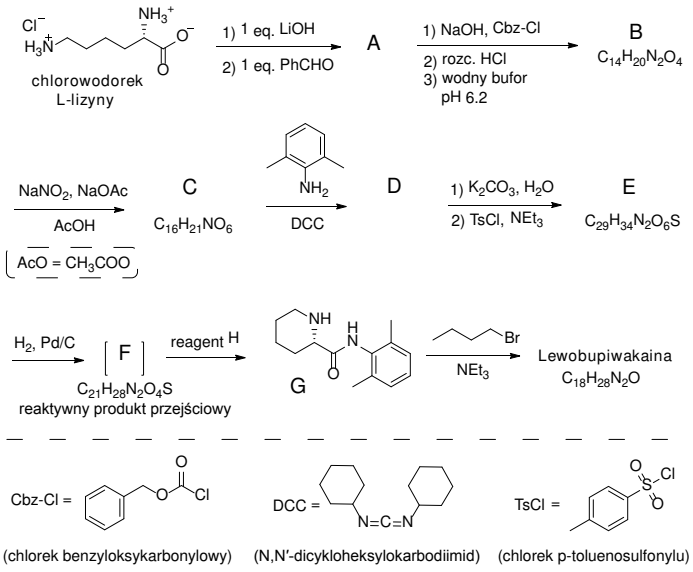


2. Przedrostek L w L-lizynie odnosi się do konfiguracji względnej. **Wybierz** wszystkie prawidłowe określenia:
    - ☐ Wszystkie naturalne L-aminokwasy są lewoskrętne.
    - ☐ Naturalne L-aminokwasy mogą być lewo- albo prawoskrętne
    - ☐ Wszystkie naturalne L-aminokwasy są (*S*).
    - ☐ Wszystkie L-aminokwasy są (*R*).

Często chcemy, aby reagowała tylko jedna z grup aminowych obecnych w L-lizynie. Sól Cu^{2+} z w roztworze wodnym zawierającym nadmiar wodorotlenku może selektywnie maskować reaktywność jednej z grup aminowych. Po utworzeniu kompleksu może ulegać reakcji tylko nieskompleksowana grupa aminowa.

3. Biorąc pod uwagę, że L-lizyna działa jako ligand dwukleszczowy i dwie cząsteczki L-lizyny koordynują jeden jon Cu^{2+} w obecności wodnego roztworu wodorotlenku, **narysuj** strukturę tego pośredniego kompleksu.

Na szczęście w syntezie lewobupiwakainy, przedstawionej poniżej, ta sama grupa aminowa reaguje nawet bez soli Cu^{2+}.



Od tego miejsca możesz używać skrótów zaproponowanych na schemacie powyżej.

4. **Narysuj** strukturę związku **A**, z zaznaczeniem stereochemii.

5. Przekształcenie L-lizyny w **A** jest (**wybierz** właściwą/-e odpowiedź/odpowiedzi:
    - ☐ Rekcją enancjoselektywną.
    - ☐ Reakcją enancjospecyficzną.
    - ☐ Reakcją regioselektywną.

eprasa.pl 3b97c860cb

6. **Narysuj** struktury związków **B–F**, z zaznaczeniem właściwej stereochemii.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	**C** $C_{16}H_{21}NO_6$
D	**E** $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. Jaka jest rola DCC w przekształceniach **C** → **D**?
   - ☐ Grupa blokująca grupę aminową
   - ☐ Grupa blokująca grupę hydroksylową
   - ☐ Czynnik aktywujący w tworzeniu wiązania amidowego

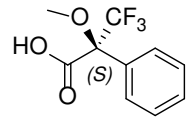
8. TsCl jest stosowany w syntezie, aby umożliwić:
   - ☐ Podstawienie nukleofilowe grupy aminowej
   - ☐ Podstawienie elektrofilowe grupy aminowej
   - ☐ Podstawienie nukleofilowe grupy hydroksylowej.
   - ☐ Podstawienie elektrofilowe grupy hydroksylowej.

9. **Zaznacz** wszystkie możliwe odczynniki, które mogą być użyte jako odczynnik **H**:
   - ☐ rozc. HCl
   - ☐ K_2CO_3
   - ☐ rozc. $KMnO_4$
   - ☐ $SOCl_2$
   - ☐ Zn/HCl
   - ☐ H_2SO_4
   - ☐ rozc. NaOH
   - ☐ PCl_5

10. **Narysuj** strukturę lewobupiwakainy $C_{18}H_{28}N_2O$, z zaznaczeniem właściwej stereochemii.

Część II.

Synteza lewobupiwakainy wymaga zastosowania enancjomerycznie czystej L-lizyny. Powszechną metodą potwierdzania czystości enancjomerycznej aminokwasów jest ich transformacja w amidy przy użyciu kwasu Moshera (patrz struktura izomeru (*S*), poniżej).



Kwas (S)-Moshera

11. **Narysuj** strukturę amidu utworzonego w wyniku derywatyzacji grupy α-aminowej L-lizyny kwasem (S)-Moshera. Dokładnie pokaż stereochemię każdego centrum chiralnego.

12. **Ile produktów powstanie** z racemicznej lizyny i kwasu (S)-Moshera (należy wziąć pod uwagę, że tylko grupa α-aminowa lizyny ulega derywatyzacji)?
   - ☐ Dwa diastereoizomery.
   - ☐ Cztery diastereoizomery.
   - ☐ Mieszanina racemiczna dwóch enancjomerów
   - ☐ Cztery związki: dwa enacjomery i dwa diastereoizomery.

13. **Wybierz** metodę(y), która(e) może/-gą być użyta/-e do ilościowego określenia czystości enancjomerycznej lizyny, po jej derywatyzacji kwasem (S)-Moshera:
   - ☐ Spektroskopia NMR
   - ☐ Chromatografia cieczowa
   - ☐ Spektrometria mas
   - ☐ Spektroskopia UV-vis

Prenumerata 2020

I. PRENUMERATĘ NA ROK 2020 MOŻNA ZAMÓWIĆ BEZPOŚREDNIO U WYDAWCY

■ **Przez internet:** zakładka *Prenumerata 2020* na stronie www.aspress.com.pl i wypełniając formularz zamówienia na podstronie prenumeraty

■ **e-mailem: szewczyk24@gmail.com** ■ **telefonicznie:** 606 201 244 ■ **listownie:** Agencja AS Józef Szewczyk, ul. Warchałowskiego 2/58, 02-776 Warszawa

Cena prenumeraty w 2020 roku

Tytuł	Liczba wydań (I i II półrocze)	Cena egzemplarzowa	Cena prenumeraty rocznej	Cena prenumeraty w I półroczu
Dwumiesięczniki				
Chemia w Szkole	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50
Geografia w Szkole	6 (3+3)	27,50	165,00	82,50
Fizyka w Szkole z Astronomią	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00
Wiadomości Historyczne z WOS	6 (3+3)	30,00	180,00	90,00

Zamów prenumeratę przez Internet
www.aspress.com.pl/prenumerata-2020/

eprasa.pl 3b97c860cb

II. PRENUMERATA DOSTARCZANA PRZEZ FIRMY KOLPORTERSKIE:

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

III. NUMERY ARCHIWALNE DRUKOWANE dostępne są w ograniczonym zakresie. Przed złożeniem zamówienia prosimy o kontakt pod adresem: szewczyk24@gmail.com.

Cynk i palce cynkowe

– czyli o znaczeniu cynku w życiu człowieka

Spośród całej mnogości różnorodnych składników odżywczych niezbędnych dla prawidłowego funkcjonowania ludzkiego organizmu, takich jak węglowodany, lipidy, białka, witaminy, istotne są też mikroelementy i makroelementy.

Joanna Kurek

Mikroelementy w organizmie człowieka pełnią szereg bardzo istotnych funkcji: odpowiadają za prawidłowe funkcjonowanie narządów wewnętrznych, są składnikami: enzymów i płynów ustrojowych, budują tkanki, a w szczególności tkankę kostną. Podstawowymi mikroelementami są: chrom, cynk, fluor, kobalt, mangan, molibden, miedź, bor, selen i żelazo. Dzienne zapotrzebowanie organizmu na mikroelementy kształtuje się na poziomie około 100 mg. Do makroelementów zalicza się natomiast tak zwane pierwiastki biogenne: węgiel, wodór, azot, tlen, siarkę, a także sód, potas, wapń i magnez.

Ze wzrostem świadomości na temat zdrowego i odpowiednio zbilansowanego sposobu odżywiania, a także z powodu coraz większej dostępności różnorodnych warzyw i owoców pochodzących z różnych stron świata coraz trudniej jest dobrać składniki poszczególnych posiłków tak, by wraz z nimi dostarczyć organizmowi naprawdę niezbędnych składników w odpowiednich ilościach.

Obecnie duży nacisk kładzie się na odpowiedni poziom magnezu w organizmie. Jednak bardzo istotna jest też odpowiednia ilość cynku wprowadzanego do organizmu. Jeśli w diecie jest go zbyt mało w stosunku do zapotrzebowania organizmu, to aby uniknąć wielu poważnych, niekorzystnych dla zdrowia skutków, należy go suplementować.

Badania nad rolą cynku w rozwoju organizmów żywych rozpoczął w 1869 roku Jules Raulin (uczeń Louisa Pasteura). Wykazał on, że pierwiastek ten jest niezbędny do zachowania funkcji życiowych grzyba z rodzaju *Aspergillus* (rodzaj grzybów pleśniowych). Zawartość cynku w ludzkich tkankach po raz pierwszy określono w 1926 roku i uznano go za składnik pełniący istotną funkcję biologiczną, a nie będący produktem przemiany materii czy substancją zbędną organizmowi. Z kolei w 1934 roku stwierdzono, że jony tego metalu są niezbędne do zachowania funkcji życiowych u szczurów.

Dalsze intensywne badania doprowadziły do dokonania w 1939 r. bardzo ważnego odkrycia: białka - enzymu *anhydrazy węglanowej*, w której cynk pełni funkcję kofaktora. W kolejnych latach odkryto kolejne enzymy, w skład cząsteczek których wbudowany jest cynk, np. *karboksypeptydazę*. Przełomem w badaniach nad rolą cynku w organizmie człowieka okazało się odkrycie w 1985 roku tak zwanych „*palców cynkowych* “. Zapoczątkowało to dogłębne badania nad biologiczną rolą cynku, których efektem jest obecny stan wiedzy o różnorodnych, ważnych funkcjach jonów cynkowych w organizmach żywych.

Ogólne informacje o cynku i jego związkach

Cynk zajmuje 29. miejsce spośród pierwiastków zawartych w skopie ziemskiej, co stanowi około 0,0007 %. Najważniejszymi minerałami, w skład których wchodzi cynk, są: blenda cynkowa ZnS oraz smitsonit $ZnCO_3$ (ruda cynku). ZnS występuje przy tym w dwóch odmianach: α-ZnS (sfaleryt) i β-ZnS (wurcyt). Ciekawym, ale rzadko występującym minerałem (w USA) jest willemit Zn_2SiO_4, wykazujący fluorescencję w świetle ultrafioletowym. Ważną

eprasa.pl 3b97c860cb

solą jest siarczan(VI) cynku $ZnSO_4 \times 7H_2O$ znany także pod nazwą: witriol cynku.

Cynk jest srebrzystym, ważnym metalem, użytkowym. Ze względu na jego zależne od temperatury właściwości można otrzymać go w formie proszku cynkowego (jest kruchy w temperaturze pokojowej i wyższej od 150°C) lub w postaci drutu lub blachy, dzięki ciągliwości i plastyczności wykazywanej w zakresie temperatur 97-147°C. Wykorzystuje się go do tworzenia cynkowych powłok antykorozyjnych na stopach żelaza, do produkcji mosiądzu (stop cynku z miedzią), różnorodnych wyrobów metalowych (np. rury, druty, blachy) oraz ogniw galwanicznych.

Cynk jest dość reaktywnym pierwiastkiem, gdyż reaguje z tlenem, siarką, chlorem, fluorem, rozcieńczonym kwasem solnym, chlorowodorem, roztworem kwasu fluorowodorowego lub fluorowodorem, stężonym 63% kwasem azotowym(V), a także z wodnym roztworem wodorotlenku sodu lub bezwodnym, stopionym wodorotlenkiem sodu. Jego różnorodne związki są białe lub bezbarwne, gdyż kationy cynku Zn^{2+} w różnym otoczeniu chemicznym są bezbarwne, co związane jest z brakiem nieobsadzonych poziomów d w jego konfiguracji elektronowej. Źródłem barw soli takich jak chromian cynku $ZnCrO_4$ czy cyjanożelazian(III) cynku $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ są aniony tych soli. Tlenek ZnO znajduje zastosowanie jako biały pigment w farbach malarskich i jako wypełniacz w kauczukach oraz w technologii ceramicznej przy otrzymywaniu szkliw i emalii.

Znaczenie cynku w organizmie

Wspomniany wyżej jako niezbędny mikroelement, cynk ma kluczowe znaczenie w procesach biochemicznych zachodzących w organizmie człowieka, a także u zwierząt i roślin. Średnio w całym organizmie człowieka znajduje się około 2,2 grama cynku, czyli tylko nieco mniej niż żelaza. W zasadzie cynk i żelazo znajdują się blisko granicy pomiędzy mikro- i makroelementami, ponieważ ich ilość w ludzkim organizmie jest względnie wysoka w porównaniu z innymi mikroelementami, a zarazem dość niska w porównaniu z makroelementami, takimi jak: sód, potas, wapń czy magnez.

Cynk obecny jest praktycznie w każdej komórce ludzkiego organizmu, gdzie transportowany jest przy pomocy białek, a do najważniejszych zaliczane są białka z rodziny ZnT (powodują obniżenie cytozolowej puli cynku, poprzez jego transport poza komórkę) i Zip (zwiększają zawartość tego pierwiastka w cytoplazmie komórki, powodując jego napływ z zewnątrz lub mobilizując jego pulę pęcherzykową). Ponadto innym transporterem cynku są metalotioneiny (MT). W większych ilościach cynk występuje w największym organie, czyli skórze, poza tym w oczach, we włosach i paznokciach, a także w przypadku mężczyzn w gruczole krokowym.

Ponad 200 różnych enzymów (a według niektórych źródeł nawet 300) w ludzkim organizmie potrzebuje jonów cynku do prawidłowej pracy, podobnie jak różne hormony. Magnez i cynk są tymi mikroelementami, które mają znaczenie dla aktywności największej liczby enzymów w organizmie. Wynika to ze zdolności cynku do tworzenia stabilnych kompleksów z białkami, w których kationy cynku Zn^{2+} tworzą wiązania koordynacyjne z atomami azotu, grupami -SH i grupami karboksylowymi -COOH bocznych łańcuchów aminokwasów, głównie cysteiny i histydyny. Ułatwia to szybka wymiana ligandów wobec jonu Zn^{2+}, które ulegają koordynacji na sposób tetraedryczny.

Białka katalityczne, do których działania konieczna jest obecność jonów metali, można ogólnie podzielić na: metaloenzymy (trwale wiążące jony metali) oraz na enzymy, które są aktywowane jonami metali, przy czym jon metalu nie wiąże się trwale z białkiem. W przypadku jonów cynku do pierwszej grupy enzymów należą m.in.: *karboksypeptydaza A*, *dysmutaza ponadtlenkowa*, *anhydraza węglanowa* oraz *dehydrogenaza alkoholowa*, a do drugiej - *enolaza i dehydropeptydaza*. Uważa się, że cynk jest jedynym metalem niezbędnym do działania we wszystkich znanych sześciu klasach enzymów.

Anhydraza węglanowa, występująca głównie w nerkach i płucach, była pierwszym enzymem, w którym wykryto jony cynku w roli kofaktora. Katalizuje ona odwracalną reakcję między dwutlenkiem węgla i wodą z wytworzeniem jonu wodorowęglanowego. Poprzez udział w tej reakcji cynk pośrednio, ale znacząco wpływa na gospodarkę kwasowo-zasadową organizmu, regulując ją zarówno w płucach na etapie wydalania dwutlenku węgla, jak i w kanalikach nerkowych warunkując odtwarzanie jonu wodorowęglanowego i wydalanie jonu wodorowego.

W enzymie trawiennym, jakim jest ***karboksypeptydaza***, jon cynku koordynowany jest w złożony sposób i ma za zadanie przyciągać do siebie reaktywne grupy karboksylowe uczestniczące w reakcji rozerwania C-końcowego wiązania peptydowego.

Jony cynku znajduje się w strukturze enzymu ***dysmutazy ponadtlenkowe*j**, która odpowiada za neutralizację (dysmutazę) rodnika ponadtlenkowego, czyli katalizuje jego rozpad do cząsteczki tlenu i nadtlenku wodoru.

Jony cynku są elementem struktury enzymu ***dehydrogenazy alkoholowej*,** który katalizuje odwracalne przekształcanie alkoholu etylowego w aldehyd octowy. Zatem niedobory cynku w organizmie utrudniają metabolizm alkoholu, przez co nawet małe jego dawki powodują szybki stan upojenia alkoholowego. Ponadto *dehydrogenaza alkoholowa* pełni funkcję leczniczą w zatruciach glikolem etylenowym i metanolem. Po wniknięciu do organizmu zarówno glikol etylenowy jak i metanol ulegają utlenieniu pod wpływem *dehydrogenazy alkoholowej* do odpowiednich toksycznych aldehydów. Jednak reakcję tę można skutecznie zahamować podając większe dawki alkoholu etylowego. Leczniczy efekt etanolu polega w tym przypadku na przejęciu przez niego roli inhibitora kompetycyjnego reakcji utleniania, co w efekcie powoduje wydalenie metanolu czy glikolu etylenowego w formie niezmienionej.

Poza wymienionym już wyżej działaniem cynku, okazało się, że pełni on też funkcję inhibitora enzymów, gdyż niektóre z nich mają w swoich strukturach miejsca wiążące

eprasa.pl 3b97c860cb

jony Zn^{2+}, takich jak: *enolaza*, *dehydrogenaza aldehydu 3-fosfoglicerynowego*, *fruktozo-1,6-bisfosfataza*, *dehydrogenaza aldehydowa*, białkowa *fosfataza tyrozynowa* czy *kaspaza 3*.

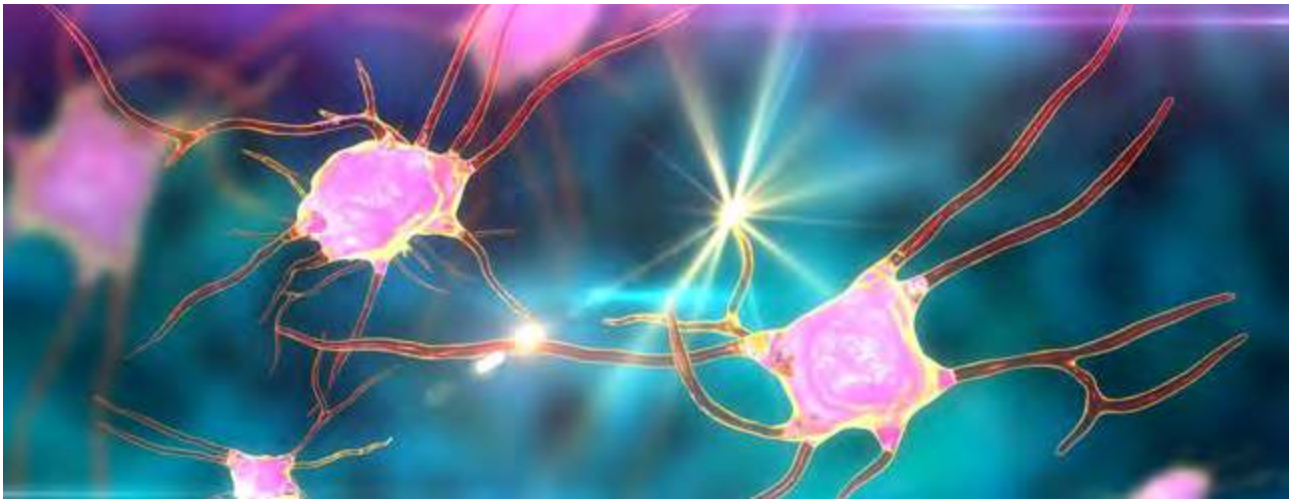
Można wskazać szczególną rolę jonów cynku w poszczególnych narządach. Jednym z organów jest **trzustka**, w której jony cynku uczestniczą w syntezie, regulacji wydzielania i przekazywaniu sygnałów o obecności insuliny, jak również w wydzielaniu glukagonu oraz wydzielaniu i aktywacji trzustkowych egzoenzymów trawiennych. Zarówno niedobór jak i nadmiar cynku w organizmie powoduje obniżenie wydzielania enzymów trawiennych przez trzustkę. Jony cynku zmagazynowane w pęcherzykach tego narządu eliminowane są z organizmu poprzez wydzielenie do światła jelita cienkiego, skąd są wydalane lub częściowo wchłaniane.

Cynk ma też wpływ na jeden z najistotniejszych organów w ciele jakim jest ludzki **mózg** oraz ośrodkowy układ nerwowy. Jest jednym z czynników niezbędnych do jego rozwoju i prawidłowego funkcjonowania. Ta szczególnie istotna rola kationu cynkowego wynika z tego, że w ośrodkowym układzie nerwowym metal ten, poza swoimi podstawowymi funkcjami, moduluje przewodzenie sygnałów nerwowych w synapsach, a także reguluje przewodzenie sygnałów. Odpowiednie kompleksy z jonami cynku występują w wyższych ewolucyjnie obszarach mózgowia, takich jak kora mózgowa oraz struktury układu limbicznego, odpowiedzialne między innymi za zarządzanie emocjami, odbieranie i przetwarzanie wrażeń zmysłowych, czyli węchu, smaku, słuchu, widzenia czy odczuwania bólu, a także za procesy uczenia się i formowania pamięci.

Wymienione wyżej mechanizmy działania cynku w mózgu i na ośrodkowy układ nerwowy mają istotny wpływ na procesy prowadzące do chorób neurodegeneracyjnych, do których zaliczana jest też choroba Alzheimera. Choroba ta ma charakter otępienny i najczęściej dotyka osoby po 65 roku życia. Liczne badania dotyczące tego schorzenia dowodzą, że cynk może być jednym z czynników prowadzących do jej rozwoju, gdyż w jej przebiegu dochodzi do zaburzeń komórkowej gospodarki cynkiem. Cynk, w fizjologicznym zakresie pH, może indukować przejście rozpuszczalnych monomerów amyloidu β w nierozpuszczalne, formujące włókna, toksyczne oligomery, które odkładają się w postaci złogów amyloidu-β, a brak tego pierwiastka w pęcherzykach synaptycznych powoduje spadek formacji płytek (co wykazano w badaniach u starczych modelowych zwierząt). Poza tym zjawiskiem cynk wpływa też hamująco na enzymy cyklu Krebsa, co w efekcie może powodować wybiórczą śmierć neuronów cholinergicznych – zjawisko charakterystyczne dla choroby Alzheimera.

Podsumowując, cynk pełni w organizmie człowieka szereg następujących funkcji:

- wspiera układ immunologiczny, w przypadku przeziębienia wspomaga szybsze zdrowienie. Duże ilości tego pierwiastka obecne są w leukocytach, które zwalczają infekcje. Dlatego suplementacja cynkiem w trakcie infekcji jest jak najbardziej uzasadniona.
- suplementowanie cynku w okresie okołooperacyjnym skraca znacznie czas hospitalizacji, podobno niekiedy nawet dwukrotnie; jest to istotne, gdyż w tym czasie dochodzi do szybkiego wypłukiwania cynku z organizmu,
- poprawia kondycję grasicy; wskazane jest suplementowanie cynku w dawkach 15-30 mg dziennie przez osoby po czterdziestym roku życia, kiedy to grasica w naturalny sposób ulega znacznemu zmniejszeniu i dlatego ograniczeniu ulega produkcja hormonów pobudzających organizm do produkcji komórek krwi zwalczających infekcje.
- wpływa na przyspieszenie gojenia się ran i sprawia, że skóra jest zdrowsza, ma też wpływ na prawidłowy stan włosów i paznokci,
- uczestniczy w metabolizmie kwasów nukleinowych, w biosyntezie RNA i DNA, uczestniczy także w modyfikacji transkrypcji i naprawy DNA,
- jest niezbędny do wszelkich podziałów komórkowych zachodzących w organizmie, indukuje lub hamuje apoptozę,



Cynk jest jednym z czynników niezbędnych do rozwoju i prawidłowego funkcjonowania mózgu.

eprasa.pl 3b97c860cb

- wspomaga zachowanie dobrego wzroku poprzez utrzymywanie prawidłowego stężenia witaminy A w osoczu, a także wpływa na poprawę pamięci, gdyż moduluje procesy uczenia się i zapamiętywania,
- wspomaga leczenie schorzeń takich jak: cukrzyca, choroby tarczycy, zapalenie jelit, hemoroidy, wrzody żołądka,
- umożliwia właściwe odbieranie bodźców słuchowych i smakowych,
- aktywuje lub inhibituje różnorodne enzymy,
- reguluje komórkowe przekazywanie sygnałów, a także zachowywanie równowagi między procesami utleniania i redukcji, ponieważ wykazuje właściwości silnie antyoksydacyjne (zwalcza wolne rodniki),
- jest niezbędny do produkcji hormonów wzrostu, męskich hormonów płciowych, w tym także testosteronu, hormonów sterujących układem immunologicznym,
- w zrównoważonych dawkach, u mężczyzn przyczynia się do produkcji zdrowego nasienia, co wraz z odpowiednim poziomem testosteronu może przełożyć się na poprawę płodności.
- wywiera korzystny wpływ w leczeniu chorób prostaty; w zdrowym gruczole krokowym (prostacie, narządzie otaczającym cewkę moczową) znajdują się duże ilości cynku, lecz u mężczyzn z łagodnym przerostem prostaty (efekt pojawiający się z wiekiem) stężenie jonów cynku często jest niskie. W tym przypadku przyjmowanie suplementów cynku może prowadzić do zmniejszenia się gruczołu.

W związku z tak szerokim wachlarzem różnorodnych funkcji cynku w organizmie istotne jest, by jego wewnątrzkomórkowe stężenie utrzymywane było w stanie homeostazy. Obniżony jak i podwyższony poziom jonów cynku prowadzi do zaburzeń metabolizmu komórkowego, czego końcowym efektem jest śmierć komórek.

Optymalne dawki cynku

Zawartość cynku w zdrowym organizmie waha się w przedziale 1,6-4 g, co uzależnione jest od masy ciała. Przyjmuje się, że dorosłe osoby powinny dziennie dostarczać do organizmu 15-20 mg tego pierwiastka, a szczegółowe zestawienie dawek uzależnione od wieku i płci, co przedstawia Tabela 1.

Tabela 1. Zalecane dzienne dawki cynku dla różnych grup wiekowych

Grupa wiekowa		Płeć	Cynk [mg]
Niemowlęta	0 – 12 m.ż.	dziewczęta i chłopcy	5
Dzieci	1 – 10 r. ż.	dziewczęta i chłopcy	10
Młodzież	11 lat +	chłopcy	15
		dziewczęta	12
Dorośli		mężczyźni	15
		kobiety	12
		kobiety ciężarne	15
		kobiety karmiące piersią	19

Objawy i skutki niedoboru cynku

Około stu lat temu lekarze w Egipcie zauważyli, że cynk jest istotnym dla prawidłowego rozwoju organizmu pierwiastkiem. Spostrzeżenie to dotyczyło młodych chłopców, którzy odznaczali się niskim wzrostem i słabym rozwojem fizycznym, a ich głównym pożywieniem był przaśny chleb. Po zmodyfikowaniu diety, w której było więcej cynku, chłopcy zaczęli rozwijać się prawidłowo.

Niedobór cynku charakteryzuje się wieloma objawami, które można podzielić na krótkotrwałe, wynikające z chwilowego niedoboru tego pierwiastka, takie jak: podrażnienie skóry, częste infekcje, utrata włosów oraz na występujące przy długotrwałym niedoborze tego pierwiastka: spowolnienie wzrostu u dzieci (jak w powyższym przykładzie z Egiptu), wolniejsze gojenie się ran, powstanie stanów zapalnych skóry, pojawienie się problemów z pamięcią i koncentracją, niedokrwistość, kurzą ślepotę, problemy hormonalne, a nawet bezpłodność, brak apetytu i utratę smaku.

Dzieci, które nie jedzą produktów spożywczych pochodzenia zwierzęcego, są obciążone wysokim ryzykiem wystąpienia niedoborów cynku. Szczególnie dieta bogata w błonnik powoduje zaburzenia we wchłanianiu cynku z pokarmów. Kobieta w ciąży przekazuje rozwijającemu się dziecku spore ilości cynku ze swojego organizmu, jest więc narażona na ryzyko wystąpienia niedoborów tego pierwiastka. Z kolei osoby po pięćdziesiątym roku życia mają obniżoną zdolność wchłaniania cynku z diety. Ponadto spożywanie umiarkowanych ilości alkoholu powoduje wypłukiwanie cynku zgromadzonego w wątrobie i w konsekwencji jego wydalanie. Bywa, że niedobory cynku powodują powstawanie białych plamek na paznokciach lub sprawiają, że paznokcie łatwo się łamią.

Dlatego tak ważne jest stosowanie właściwego odżywiania poprzez urozmaiconą i dobrze zbilansowaną dietę, gdyż w ten sposób dostarcza się organizmowi odpowiednie ilości cynku.

Objawy i skutki nadmiaru cynku

Wysokie dawki cynku mogą działać toksycznie. W zasadzie niemożliwe jest jednak zatrucie cynkiem będące efektem doustnego spożycia nadmiernych ilości suplementów z cynkiem, ponieważ organizm obroni się przed takim zdarzeniem poprzez wymioty. Przypadki zatruć cynkiem są zatem rzadkie i mogą wynikać z narażenia zawodowego na związki cynku lub w wyniku nadmiernej suplementacji podanej różnymi drogami. Jednak długotrwałe przyjmowanie cynku w dużych dawkach, czyli ponad 150 mg dziennie, może spowodować problemy z wchłanianiem miedzi, wapnia i żelaza oraz obniżyć odporność i obniżać stężenie frakcji cholesterolu HDL. W wyniku zaburzeń wchłaniania miedzi dochodzi do upośledzenia utylizacji żelaza i syntezy hemu, czego konsekwencją jest anemia. Jednak, choć z jednej strony nadmiar cynku indukuje niski poziom miedzi, to jednak z drugiej strony niedobór cynku nasila toksyczny wpływ miedzi. Dane literaturowe informują także, że cynk jest silną i szybko działającą trucizną na ośrodkowy układ nerwowy, powodując nieodwracalne zmiany.

eprasa.pl 3b97c860cb

Szczególnie bogatymi źródłami cynku pochodzenia zwierzęcego są m.in, ostrygi, małże, krewetki, ryby, sery.

Produkty spożywcze zawierające cynk

Cynk jest zawarty w produktach spożywczych pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, przy czym należy pamiętać, że te ostatnie zapewniają jego znacznie lepszą biodostępność – wchłania się z nich około 10 procent cynku. W owocach cynk praktycznie nie występuje. Wchłanianie cynku z pokarmów jest regulowane hormonalnie przez organizm i zachodzi głównie w jelicie cienkim.

Szczególnie bogatymi źródłami cynku pochodzenia zwierzęcego są: ostrygi, małże, krewetki, ryby, np. sardynki, mięso, drób i podroby, nabiał, jajka. Przykładowo, w jednej surowej ostrydze zawarte jest średnio 12 mg cynku. Do źródeł roślinnych bogatych w cynk należy zaliczyć: pestki dyni, migdały, pomidory, płatki owsiane, fasolę, różne orzechy, nasiona i pełne ziarna zbóż, czosnek, cebula, kiełki pszenne, zielony groszek.

Bogate w cynk są produkty pochodzenia roślinnego m.in. pestki dyni, migdały, fasola, orzechy.

Tabela 2. Produkty spożywcze zawierające duże ilości cynku

	Produkt spożywczy	Wielkość porcji	Zn [mg]	Zn [mg]/100g produktu
Pochodzenia zwierzęcego	wołowina mielona	85 g	4,6	5,4
	wątroba wołowa	85 g	5,2	6,1
	ostrygi surowe	6 średnich	**76,4**	**-**
	ostrygi wędzone	85 g	**103,0**	**121**
	ostrygi z puszki	85 g	**77,3**	**91**
	kurczak bez skóry	85 g	2,1	2,47
	płastuga	85 g	0,5	0,59
	indyk	85 g	1,7	2,0
	jajo	1 duże	0,5	-
	jogurt	0, 28 l	2,0	-
	mleko 1%	0,28 l	1,0	-
	ser cheddar	28 g	0,9	3,2
	ser szwajcarski	28 g	1,1	3,9
Pochodzenia roślinnego	soczewica	1 szklanka	2,5	-
	słonecznik nasiona	28 g	1,4	5,0
	płatki owsiane	1 szklanka	1,1	-
	orzechy pekan	28 g	1,6	5,7
	orzechy ziemny	28 g	0,9	3,2
	orzech włoski	28 g	0,8	2,85
	nerkowiec prażony	28 g	1,6	5,7
	migdały prażone	28 g	1,4	5,0
	groch włoski	1 szklanka	2,5	-
	fasola biała drobna	1 szklanka	2,5	-
	fasola czarna	1 szklanka	1,9	-
	fasola czerwona kidney	1 szklanka	1,9	-
	masło orzechowe	2 łyżki stołowe	0,9	-
	chleb pszenny pełnoziarnisty	1 kromka	0,4	-
	kiełki pszenicy	1/4 szklanki	3,6	-
	gorzka czekolada	porcja 30g	3,2	10,6
	gorzkie kakao	porcja 30g	1,8	6,8

eprasa.pl 3b97c860cb

Przyswajalność cynku z produktów roślinnych ograniczone jest przez obecność błonnika, a właściwie zawartego w nim kwasu fitynowego, który łącząc się z cynkiem, z wytworzeniem nierozpuszczalnego związku (podobnie jak kwas szczawiowy) hamuje jego wchłanianie. Cynk występuje też w grzybach, takich jak: boczniaki, pieczarki oraz shitake. W 500 g opakowaniu pieczarek zawarte jest 2,9 mg Zn. W 50 g suszonych grzybów shitake znajduje się 3,8 mg cynku, co odpowiada też 500 g opakowaniu świeżych boczniaków.

Wśród produktów spożywczych źródłem cynku jest także gorzkie kakao i gorzka czekolada. Przykładowe zestawienie produktów roślinnych i zwierzęcych zawierających cynk wraz z jego orientacyjną ilością prezentuje Tabela 2.

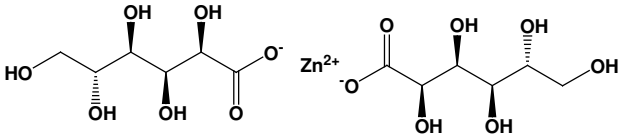
W przypadku produktów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego ilość zawartego w nich cynku uzależniona jest także od jego zawartości w danej glebie. Gleby dość intensywnie nawożone nawozami fosforanowymi i wapniowymi znacznie ograniczają pobór cynku przez rośliny. Z kolei wchłanianie cynku z pokarmów ulega zwiększeniu w obecności kwasu cytrynowego, a zmniejszenie - w obecności produktów spożywczych zawierających żelazo niehemowe (produkty roślinne), a także w obecności miedzi.

Pożytecznym komentarzem do powyższego zestawienia może być wskazanie pożytecznej roli cynku konsumowanego razem z kawą, herbatą czy czekoladą. Jedną z przyczyn starzenia się organizmu jest bowiem tak zwany stres oksydacyjny. W trakcie tego procesu wytwarzają się rodnikowe ponadtlenki, wywołujące w organizmie jego starzenie się, stany zapalne, nowotwory i choroby neurodegeneracyjne.

Odkryto, że cynk może skutecznie aktywować związki organiczne w organizmie w celu efektywnego przeciwdziałania stresowi oksydacyjnemu, poprzez dostarczanie do organizmu herbaty, kawy, wina czy też czekolady wraz z jonami cynku. Czynnikiem aktywnym w wymienionych środkach spożywczych są *polifenole*, a w nich w szczególności istotny jest *fragment hydrochinonowy*. Chociaż on sam nie wykazuje oczekiwanej aktywności, to w postaci kompleksu z jonami cynku naśladuje działanie opisanego wyżej enzymu *dysmutazy ponadtlenkowej*, chroniącej organizm przed negatywnymi skutkami reakcji utlenienia (lipidów, białek czy nawet ludzkiego genomu). Możliwe, że w przyszłości te produkty spożywcze będą produkowane z dodatkiem cynku w odpowiedniej formie.

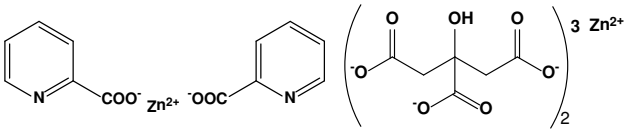
„Cynk organiczny"

Powyżej wskazano, że w przypadku niedoborów cynku w organizmie człowieka można, a nawet trzeba wprowadzić jego suplementację. Obecnie dostępnych jest wiele suplementów zawierających ten pierwiastek w odpowiedniej postaci chemicznej. Często poza cynkiem elementem towarzyszącym w tych preparatach jest też magnez w odpowiedniej formie. Jak wiadomo, nie każda forma danego suplementowanego składnika jest jednakowo łatwo przyswajalna przez organizm. W przypadku cynku stosuje się tak zwany „cynk organiczny", czyli sól cynku(II) z anionem organicznym. Glukonian cynku $C_{12}H_{22}O_{14}Zn$ jest najlepiej biodostępną formą tego pierwiastka, a wzory składników tego związku przedstawia poniższy rysunek (Rys.1).



Rysunek 1. Jony tworzące glukonian cynku

Innymi, mniej popularnymi, ale również dobrymi suplementami cynku są: octan cynku, pikolinian cynku $(C_6H_5NO_2)_2Zn = C_{12}H_{10}N_2O_4Zn$ (Rys 2) oraz cytrynian cynku $(C_6H_5O_7)_2Zn_3 = C_{12}H_{10}O_{14}Zn_3$ (Rys 2), jednak nie wykazują one korzystnego działania w czasie przeziębienia. Z kolei tak prosta sól, jak siarczan(VI) cynku („cynk nieorganiczny") może wywołać zaburzenia żołądkowe.

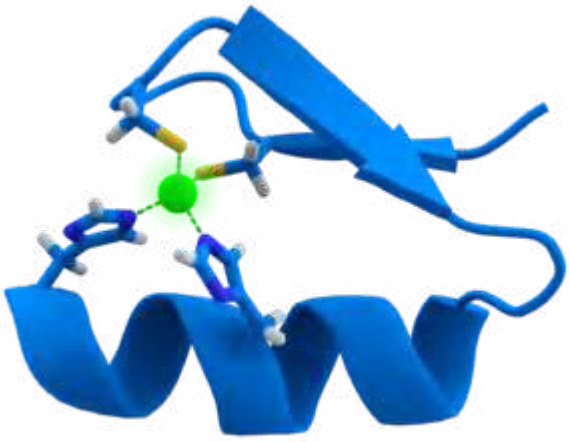


Rysunek 2. Jony tworzące pikolinian cynku (po lewej) i cytrynian cynku (po prawej stronie).

Znaczna większość wielowitaminowych suplementów diety zawiera cynk w dawce odpowiadającej zalecanemu dziennemu spożyciu, czyli 10, 30 lub 50 mg na kapsułkę lub tabletkę.

Czym są palce cynkowe i wstążka cynkowa?

Cynk pełni też bardzo ważną funkcję jako składnik domeny białkowej występującej w białkach wiążących DNA, a biorącej bezpośredni udział w związaniu cząsteczki kwasu nukleinowego przez białko. Domeną tą są ***palce cynkowe.***

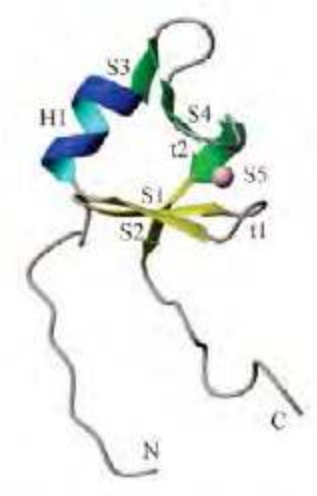


Rysunek 3. Ogólny wygląd palca cynkowego: jon cynku(II) (zielony) jest połączony z dwiema resztami histydyny i dwiema resztami cysteiny (żółte fragmenty); kolorem niebieskim oznaczony jest łańcuch niekoordynujących aminokwasów.

eprasa.pl 3b97c860cb

Pojedynczy ***palec cynkowy*** zbudowany jest z 28 aminokwasów związanych z jonem cynku. Jako klasyczny model *palca cynkowego* przyjmuje się motyw złożony z dwóch reszt cysteiny i dwóch reszt histydyny, koordynujących jon cynku i oddzielonych od siebie innymi niekoordynującymi aminokwasami, określanymi, jako „spacers" (Rys. 3). Kształt uformowanej struktury przestrzennej *palca cynkowego* uzależniony jest od kolejności aminokwasów, które są koordynowane przez jon cynku oraz tych, które koordynacji nie ulegają.

Palec cynkowy, aby połączył się z DNA lub inną biocząsteczką, uzyskuje hydrofobowy rdzeń oraz trójwymiarową formę złożoną z dwóch β-kartek (jednej z możliwych drugorzędowych struktur białka) oraz α-helisy, dzięki czemu dokonuje się wiązanie i rozpoznawanie określonej sekwencji kwasów nukleinowych. W wyniku tego wiązania domena białka uzyskuje strukturę przestrzenną przypominającą „palce zaciskające się na pałeczce". Cynk poprzez stabilizację struktur ***palców cynkowych*** pełni w komórce bardzo istotne funkcje, odgrywając ważną rolę w regulacji replikacji i naprawy DNA, transkrypcji i translacji, proliferacji i dojrzewania komórek, apoptozy, a także odpowiedzi na metale.

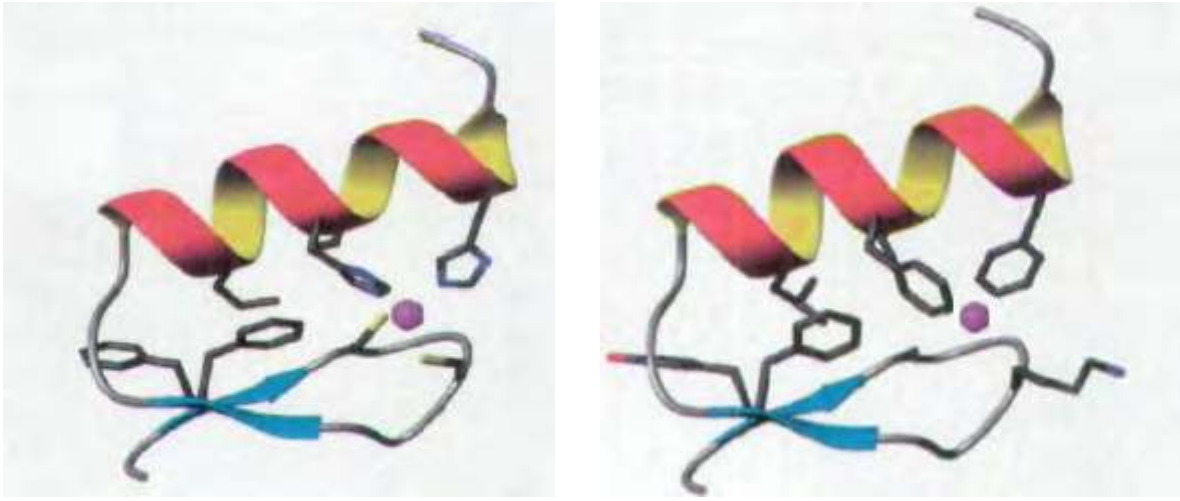


Rysunek 4. Struktura wstążki cynkowej: jon cynku (fioletowa kulka), fragmenty białkowe niekoordynujące (kolor niebieski i zielony)

Inną ciekawą strukturą jest ***wstążka cynkowa***, który także odgrywa bardzo istotną rolę w procesach podziałów komórkowych oraz oddziaływaniach z kwasami nukleinowymi i różnymi białkami. ***Wstążkę cynkową*** (Rys. 4) tworzą dwie β-spinki C-terminalne i dwie β-spinki N-terminalne (β – zakręty, zmieniające kierunek łańcucha peptydowego), formujące podjednostki miejsca wiążącego jon cynku, a miejscami tymi są 4 reszty cysteinowe. ***Wstążka cynkowa*** jest domeną obecną w większości białek uczestniczących w procesie transkrypcji i translacji, takich jak np.: czynnik inicjacji transkrypcji (TFIIB), transkrypcyjny czynnik elongacji SII (TfIIS) i inne czynniki transkrypcyjne, polimerazy RNA, topoizomerazy czy białka rybosomalne.

Sztuczne palce cynkowe

Sztuczne p*alce cynkowe* byłyby pomocnym narzędziem w wielu schorzeniach, gdyby można było je odpowiednio modyfikować, tak by pełniły funkcję zaprojektowanych leków. Dziesięciolecia odkodowywania i odkrywania sekwencji DNA oraz genów pozwoliły zgromadzić niezbędną wiedzę w tym zakresie. Początki prac nad sztucznymi palcami cynkowymi rozpoczęto w 1998 roku. Stephen Mayo zaprojektował sztuczny fragment białka o tak określonej strukturze, aby odpowiadała ona *palcowi cynkowemu*. Po komputerowym wymodelowaniu takiego palca okazało się, że ma on bardzo podobny kształt do prawdziwego palca cynkowego, będącego częścią białka Zif268. Zdumiewające było natomiast to, że ten *sztuczny palec cynkowy* miał zupełnie odmienną sekwencję aminokwasów (Rysunek 5).



Rysunek 5. Lewy rysunek: struktura *naturalnego* palca cynkowego z białka Zif268, z jonem cynku(II) oznaczonym jako fioletowa kulka; prawy rysunek: struktura *sztucznego* palca cynkowego. Oba palce mają tę samą strukturę przestrzenną, jednak zawierają inne fragmenty łańcuchów bocznych aminokwasów.

eprasa.pl 3b97c860cb

Od kilkunastu lat prowadzone są badania nad *sztucznymi palcami cynkowymi*, tak by były w stanie przyłączać się do odpowiedniej sekwencji DNA. Ponadto modyfikacje palców cynkowych mogą też polegać na przyłączaniu do nich cząsteczek leków, których zadaniem byłoby przyłączenie się, cięcie, klejenie czy też blokowanie odpowiednich fragmentów DNA. Obecnie istnieje już możliwość określenia sekwencji aminokwasów w helisie łańcucha polipeptydowego, a oddziaływania pomiędzy poszczególnymi fragmentami generują jej odpowiedni skręt.

Jednym z potencjalnych praktycznych zastosowań sztucznych *palców cynkowych* jest leczenie choroby Huntingtona, wywoływanej przez uszkodzenie pojedynczego genu. Odpowiednio zaprojektowane *sztuczne palce cynkowe* pozwoliłyby zmniejszyć produkowanie huntingtyny – zmutowanego białka w komórkach (które ma zbyt dużo powtórzeń sekwencji CAG pod rząd), czyli stanowiłyby obiecujący sposób leczenia choroby Huntingtona. W testach działania palca cynkowego na mysim modelu choroby Huntingtona wykazano istotnie jego korzystne działanie, bez wystąpienia szkodliwych efektów ubocznych. W niedalekiej przyszłości rozważa się przeprowadzenie analogicznych badań na ludziach.

Podsumowanie

Badania nad funkcjami cynku w organizmie człowieka, w tym w procesach zachodzących na poziomie komórkowym ujawniły, jak ważny jest dla niego ten pierwiastek. Zgromadzona wiedza umożliwiła także poznanie przyczyn schorzeń wywołanych nieprawidłowym poziomem jonów cynku w organizmie.

Pomimo tego, że zasób wiedzy na temat roli cynku jest ciągle poszerzany, to jednak nadal niewyjaśnionych pozostaje wiele kwestii związanych z jego działaniem w organizmie. Dotyczy to, między innymi, molekularnych mechanizmów oddziaływania białek zawierających cynk w patologiach układu nerwowego (metalotioneiny), dotąd niezidentyfikowanych fizjologicznie funkcji transporterów z rodzin Zip i ZnT czy też ustalenia wpływu cynku na procesy zapalne.

Zadania rachunkowe

Zadanie 1.
Oblicz procent masowy poszczególnych pierwiastków w glukonianie cynku $C_{12}H_{22}O_{14}Zn$, (M=455,68 g/mol).
Odpowiedź: C = 31,6 %, H = 4,82 %, O = 49,15 %, Zn = 14,35 %.

Zadanie 2.
Cytrynian cynku i pikolinian cynku stanowią główny składnik suplementów diety wspomagających dodatkowe dostarczanie cynku do organizmu. Oblicz, czy w 20 g cytrynianu cynku (M = 574,4 g/mol) zawarte jest tyle samo/więcej/mniej cynku, co w 34,6 g pikolinianu cynku (M=331,4 g/mol).
Wyniki podaj do drugiego miejsca po przecinku.

Odpowiedź:
w 20 g cytrynianu cynku zawarte jest 6,83 g cynku, a w 34,6 g pikolinianu cynku zawarte jest 6,83 g cynku, czyli w obie próbki zawierają taką samą ilość cynku

Zadanie 3.
Wiedząc, że suplementy diety z cynkiem są tabletkowane, a w pojedynczej tabletce zawarte jest 30 mg cynku oblicz, ile tabletek można wytworzyć z 1,5 g cytrynianiu cynku (M = 574,4 g/mol, M_{Zn}= 65,4 g/mol).
Odpowiedź:
W 1,5 g cytrynianu cynku jest zawarte 170 mg cynku, czyli można otrzymać 5 sztuk tabletek (po 30 mg cynku każda) i zostanie 20 mg cynku w postaci cytrynianu cynku

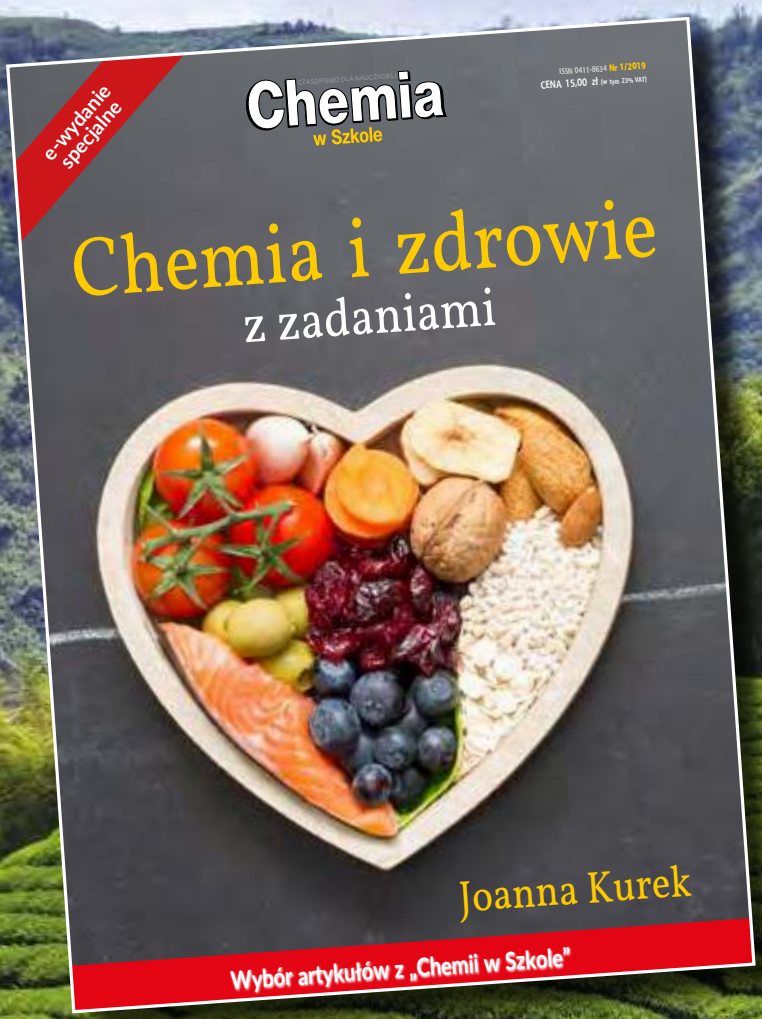
Dr Joanna Kurek
Wydział Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza

Literatura:

[1] W. Mizerski, Tablice chemiczne, wydanie III uzupełnione, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 2003.
[2] L. Stryer, Biochemia, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, 1986, Warszawa.
[3] Zinc – Fact Sheet for Health Professionals, https://ods.od.nih.gov/factsheets/Zinc-HealthProfessional/
[4] E. Mocchegiani, J. Romeo, M. Malavolta, Zinc: dietary intake and impact of supplementation on immune function in elderly, Age (Dordr). 2013, 35(3): 839–860.
[5] B. Gapys, A. Raszeja-Specht, H. Bielarczyk, Role of zinc in physiological and pathological processes of the body, Journal of Laboratory Diagnostics, Diagn Lab 2014; 50(1): 45-52
[6] A. L. Friedlich, J.Y. Lee, T. van Groen, et al. Neuronal zinc exchange with the blood vessel wall promotes cerebral amyloid angiopathy in an animal model of Alzheimer's disease. J Neurosci 2004;24(13): 3453-3459.
[7] I. Ivanovi-Burmazovi, Chocolate, Tea, or Coffee with Zinc Could Reduce Oxidative Stress, Lab Manager, November 02, 2018.
[8] W. Maret, Zinc biochemistry: from a single zinc enzyme to a key element of life. Adv Nutr 2013; 4(1): 82-91
[9] E. Mocchegiani, C. Bertoni-Freddari, F. Marcellini, et al. Brain, aging and neurodegeneration: role of zinc ion availability. Prog Neurobiol. 2005; 75(6): 367-390.
[10] P. I. Oteiza. Zinc and the modulation of redox homeostasis. Free Radic Biol Med 2012; 53(9): 1748-1759.
[11] L. M. Plum, R. Lothar, H. Hajo. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. Int J Environ Res Public Health 2010; 7: 1342-1365.
[12] H. Puzanowska-Tarasiewicz, L. Kuźmicka, M. Tarasiewicz. Funkcje biologiczne wybranych pierwiastków. III. Cynk – składnik i aktywator enzymów. Pol Merk Lek 2009; XXVII, 161, 419
[13] H. W. Querfurth, F.M. LaFerla. Alzheimer's disease. N Engl J Med 2010; 362(4): 329-344.
[14] W. Wang, J. I. Post, K.E. Dow, et al. Zinc and copper inhibit nerve growth factor-mediated protection from oxidative stress-induced apoptosis. Neurosci Lett 1999; 8; 259(2): 115-8.
[15] B. L. Vallee, K.H. Falchuk. The biochemical basis of zinc physiology. Physiol Rev 1993; 73: 79–118.
[16] M. D. Bosco, D.M. Mohanasundaram, C.J. Drogemuller, et al. Zinc and zinc transporter regulation in pancreatic islets and the potential role of zinc in islet transplantation. Rev Diabet Stud 2010; 7(4): 263-274.
[17] L. Guo, L. A. Lichten, M.-S. Ryu. STAT5-glucocorticoid receptor interaction and MTF-1 regulate the expression of ZnT2(Slc30a2) in pancreatic acinar cells. PNAS 2010; 107(7): 2818–2828.
[18] A. R. Kay, K. Tóth. Is Zinc a Neuromodulator? Sci Signal 2009;1(19): re3
[19] P. Bubber, Z.J. Ke, G.E. Gibson. Tricarboxylic acid cycle enzymes following thiamine deficiency. Neurochem Int 2004; 45(7): 1021-1028.
[20] A. Ronowska, A. Dyś, A. Jankowska-Kulawy, et al. Short-term effects of zinc on acetylcholine metabolism and viability of SN56 cholinergic neuroblastoma cells. Neurochem Int 2010; 56(1):143-151.
[21] G. Nalepa, Sztuczne palce cynkowe, Wiedza i życie, 1998, nr 1.
[22] S. Mayo, De novo protein design: fully automated sequence selection. Science, 1997, 3;278(5335):82-7.
[23] M. Garriga-Canut, C. Agustín-Pavón, F. Herrmann, A. Sánchez, M. Dierssen, C. Fillat, M. Isalan, Synthetic zinc finger repressors reduce mutant huntingtin expression in the brain of R6/2 mice, PNAS, 2012 109 (45) E3136-E3145.
[24] A. Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej cz.3., Wydawnictwo Naukowe PWN, wydanie 3 uzupełnione, Warszawa 1998.
[25] Kaur, G., Subramanian, S. The insertion domain 1 of class IIA dimeric glycyl-tRNA synthetase is a rubredoxin-like zinc ribbon. J. Struct. Biol. 2015, doi.org/10.1016/j.jsb.2015.02.004
[26] M. Okuda, A. Tanaka, Y. Arai, M. Satoh, H. Okamura, A. Nagadoi, F. Hanaoka, Y. Ohkuma, Y. Nishimura, A novel zinc finger structure in the large subunit of human general transcription factor TFIIE, J. Biol. Chem. 2005, 279, 49, 51395, DOI: 10.1074/jbc.M404722200.

eprasa.pl 3b97c860cb

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



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

Wydanie specjalne
w wersji elektronicznej
(plik PDF)

Tylko 15 zł!

Formularz zamówienia na: www.aspress.com.pl/specjalne/

PRENUMERATA 2020

Szczegóły i formularz zamówienia na

www.aspress.com.pl/prenumerata-2020/

eprasa.pl 3b97c860cb