



# Gazetka Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej



Wydział  
Technologii i  
Inżynierii  
Chemicznej



Wydział  
Technologii i Inżynierii  
Chemicznej

Numer 5  
Grudzień 2011



## WYDANIE ŚWIĄTECZNE



Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie



# SŁOWNIK CHEMICZNY ANGIELSKO-POLSKI INŻYNIERA



aberrated=obarczony aberracjami  
 aberration-free=bezaberracyjny  
 aberration-free=wolny od aberracji  
 abhesive=substancja zapobiegająca przywieraniu  
 abichite=abichit  
 abietate=abietynian  
 abietic acid=kwas abietynowy  
 abiogenesis=abiogeneza  
 abiotic=abiotyczny  
 abiotic=nieożywiony  
 abiotic=pozbawiony życia  
 ablation=ablacja  
 ablation=chłodzenie ablacyjne  
 ablation material=materiał na osłony ablacyjne  
 ablation moraine=morena ablacyjna  
 ablative=ablacyjny  
 ablative heat-shield=osłona cieplna ablacyjna  
 ablator=materiał na osłony ablacyjne  
 able pattern=wzorec zmienny  
 able to sea=zdatny na morze o statku  
 able-bodied=sprawny fizycznie  
 able-bodied=zdolny do służby  
 abluvium=abluwium  
 abnormal behavior signature=świadcstwo dziwnego zachowania  
 abnormal behavior signature=sygnatura nienormalnego zachowania  
 abnormal behavior signature=symptom nienormalnego zachowania  
 abnormal end=zakończenie awaryjne  
 accessory cards=karty dodatkowe  
 accessory gear box=skrzynka napędu akcesoriów  
 accessory kit=zestaw akcesoriów  
 accessory mineral=minerał towarzyszący

accessory shaft=wał napędzający akcesoria  
 accessory slots=gniazda dodatkowe  
 accessory slots=gniazda na akcesoria  
 accident conditions=stany awaryjne  
 accident dose=dawka z wypadku  
 accident initiator=wydarzenie zapoczątkowujące awarię  
 accident insurance=ubezpieczenie od wypadków  
 accident of the sea=wypadek morski  
 accident prevention=zapobieganie nieszczęśliwym wypadkom  
 accident rate=wskaźnik wypadkowości  
 administrative domain=domena administracyjna  
 administrative operations=operacje administracyjne  
 administrative operator=adminiator  
 administrative operator station=stacja administratora  
 administrative operator station=terminal kontrolera  
 administrative repository=repozytorium administracyjne  
 administrative staff=personel administracyjny  
 administrative user=adminiator  
 administrator privileges=uprawnienia administratora  
 admiralty brass=mosiądz morski  
 admiralty brass=mosiądz okrętowy  
 admiralty nickel=mosiądz niklowy  
 axial run-out=bicie wzdłużne  
 axial seal=uszczelka w układzie wzdłużnym dociskana osiowo  
 axial symmetry=symetria osiowa  
 axial thrust=nacisk osiowy  
 axial vector=wektor osiowy  
 axial-flow compressor=sprężarka osiowa  
 axial-flow fan=wentylator osiowy  
 axial-flow pump=pompa osiowa  
 axial-flow turbine=turbina osiowa  
 axially=osiowo  
 axinite=aksynit  
 axiom of choice=aksjomat wyboru  
 axiom of completeness=aksjomat zupełności  
 axiom of comprehension=aksjomat wyróżniania  
 axiom of countability=aksjomat przeliczalności  
 axiom of difference=aksjomat różnicy  
 axiom of existence=aksjomat istnienia  
 axiom of extensionality=aksjomat jednoznaczności  
 axiom of infinity=aksjomat nieskończoności  
 axiom of pairs=aksjomat pary

**słownik  
chemiczny  
polsko-angielski**  
**Polish-English  
Chemical  
Dictionary**

## POLECAMY SŁOWNIK

WNT Słownik chemiczny angielsko-polski  
 B. Semeniuk i G. Maludzińska  
 Słownik zawiera ok. 40 000 wyjściowych terminów angielskich z zakresu chemii czystej i stosowanej, procesów chemii przemysłowej oraz dyscyplin pokrewnych. W stosunku do poprzedniego wydania słownik powiększono o ponad 8000 nowych terminów związanych z najdynamiczniej rozwijającymi się dziedzinami chemii i obszarami jej zastosowań praktycznych, takimi jak ochrona środowiska, synteza chemiczna, nowoczesne metody analityczne i pomiarowe, chemia makromolekularna i technologia tworzyw sztucznych, chemiczne aspekty biotechnologii i in.



**WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ**  
**al. Piastów 42, 71-065 Szczecin**



**REDAKTOR NACZELNY: Andrzej Günther - redakcja@zut.edu.pl**

**REDAKCJA: Daria Günther, Emilia Brejska**

**KOREKTA: Mariusz Gniot**

**WSPÓŁPRACUJĄ: Paulina Piątkowska,**

**WYDAWCA: WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ**

**Gazeta jest wydaniem w formie PDF (e-wydaniem).**

**Wszystkich chętnych w tworzeniu kolejnych wydań**

**zapraszam gorąco do współpracy.**

Zbliżają się święta Bożego Narodzenia i nadchodzi Nowy Rok 2012. Życzę Technologiczno-Chemicznej Braci Studenckiej zdrowia, nieodpartego zainteresowania studiowaniem chemii i technologii, terminowych zaliczeń i osiągnięcia wysokich ocen na egzaminach a także, a może przede wszystkim, jasnych perspektyw, dobrze płatnej pracy zawodowej, rzecz jasna, zgodnej z odbytymi studiami.

*Paul*



*Z okazji pierwszych urodzin Gazetki WTiCh, a także zbliżających się Świąt Bożego Narodzenia chciałbym życzyć przede wszystkim spełnienia marzeń, zdrowia, dobrych ocen, motywacji do nauki oraz wspaniałego Sylwestra, Wszystkim Czytelnikom, Dziekanowi, Mirosławie El Fray, Magdalenie Lubińskiej, Pracownikom WTiCh i Studentom składa  
Andrzej Günther*



# RUTEN W CZORAJ I DZIŚ – OD ŚNIADECKIEGO DO GRUBBSA

## HISTORIA ODKRYCIA RUTENU

Oficjalnym odkrywcą rutenu jest rosyjski uczonek, Karl Ernst Klaus (1844). Nazwa pierwiastka pochodzi od łacińskiej nazwy Rosji: „Ruthenia”. Klaus dogłębnie zbadał właściwości chemiczne rutenu oraz wyznaczył jego masę atomową. Jednak sam ruten mógł zostać odkryty znacznie wcześniej.

Istnieje duże prawdopodobieństwo, że pierwszym odkrywcą rutenu był polski chemik, lekarz i filozof, Jędrzej Śniadecki. W 1808 napisał on pracę pt. „Rosprawa o nowym metallu w surowey platynie odkrytym”,

## WŁAŚCIWOŚCI RUTENU

W układzie okresowym ruten umiejscowiony jest w bloku elektronowym d, grupie 8, okresie 5. Zaliczany jest do platynowców lekkich i wykazuje podobne do nich właściwości chemiczne. W przyrodzie występuje bardzo rzadko- pod względem rozpowszechnienia zajmuje 74. miejsce, a jego zawartość w skorupie ziemskiej nie przekracza 0,01 ppm. [2]

Ruten jest szarobiałym, lśniąącym metalem, twardym i kruchym, łatwym do sproszkowania, o gęstości 12,37 g·cm<sup>-3</sup>. Topi się w temperaturze 2607K. Aktywność chemiczna rutenu jest niewielka. Nie rozтворя się on w HCl, HNO<sub>3</sub>, ani w wodzie królewskiej. Po silnym ogrzaniu reaguje z tlenem, siarką, fosforem, fluorem i chlorem. W związkach występuje

## ZASTOSOWANIA RUTENU

Ruten znajduje liczne zastosowania m. in. jako składnik stopów specjalistycznych, cechujących się wysoką twardością i wytrzymałością oraz

## KATALIZATORY GRUBBSA

Kompleksy przedstawione na rysunku są katalizatorami reakcji zwanej metatezą olefin (alkenów).



Użycie katalizatorów rutenowych umożliwiło wykorzystanie reakcji metatezy na szeroką skalę. Do zalet metatezy należy powstawanie niewielkich ilości produktów ubocznych i niebezpiecznych odpadów a także zmniejszenie liczby etapów wielu syntez.

### Przykładowe zastosowania metatezy:

synteza organiczna- m. in. synteza asymetryczna  
przemysł farmaceutyczny- produkcja leków

### produkcja polimerów:

- zabezpieczanie powłok skrzydeł samolotowych

- pokrycie płyt CD/DVD

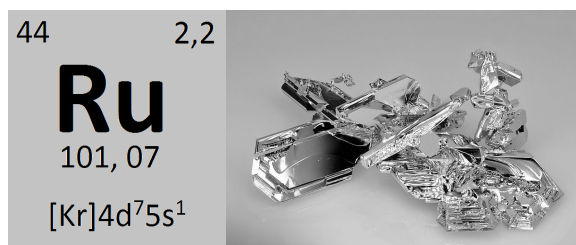
- tworzywa sztuczne

przemysł petrochemiczny- zwiększanie liczby oktanowej benzyny.

Pierwszym rutenowym katalizatorem metatezy jest związek 1. otrzymany

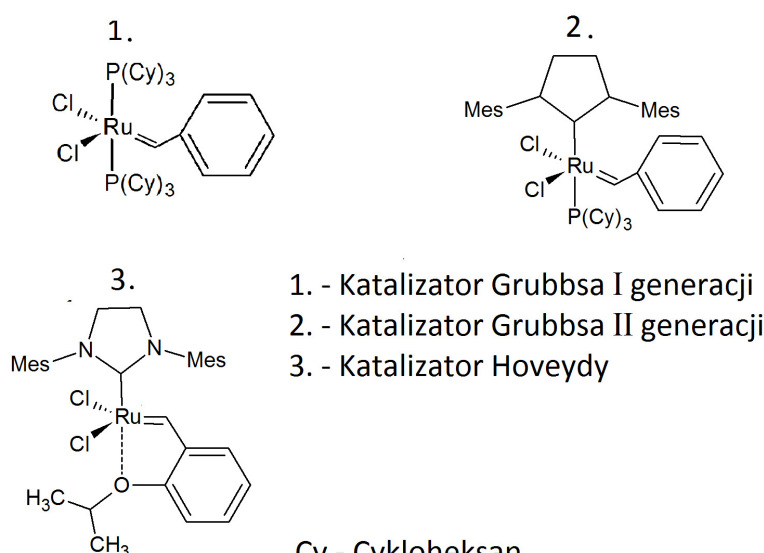
a następnie na jej podstawie wygłosił wykład na Uniwersytecie Wileńskim. Praca Śniadeckiego dotyczyła analizy chemicznej samorodków platyny pod kątem poszukiwania nowych pierwiastków. Prócz czterech znanych wcześniej pierwiastków, towarzyszących platynie (Ir, Os, Pd, Rh), odkrył nowy, nieznan wcześniej metal, któremu nadał nazwę vestium, pochodzącą od nowo odkrytej planetoidy Westa. Wedle wszelkiego prawdopodobieństwa owym tajemniczym metalem był właśnie ruten. O odkryciu nowego pierwiastka Śniadecki poinformował Instytut Francuski w Paryżu. Jego doświadczenie nie zostało jednak potwierdzone przez członków komisji, a tym samym polski uczonek nie został uznany za odkrywcę rutenu. [1]

na różnych stopniach utleniania (od -II do VIII). Znałe tlenki rutenu to lotny RuO<sub>4</sub> o nieprzyjemnym zapachu (analogiczny do OsO<sub>4</sub>), a także RuO<sub>2</sub>. Podobnie jak inne platynowce, ma tendencję do tworzenia licznych związków kompleksowych. [3]



specyficznymi właściwościami elektrycznymi. [3]

Duże znaczenie we współczesnej chemii mają organiczne kompleksy rutenu. [1, 4]



1. - Katalizator Grubbsa I generacji
2. - Katalizator Grubbsa II generacji
3. - Katalizator Hoveydy

Cy - Cykloheksan

Mes- 2,4,6-trimetylofenyl

przez R. Grubbsa. Następnie syntezowano katalizatory II generacji oraz katalizatory Hoveydy. Różnią się one trwałością, reaktywnością, kompatybilnością z różnymi grupami funkcyjnymi itd., zatem stosowane są w różnych rodzajach metatezy. [4, 5]

W roku 2005 Robert H. Grubbs, Richard R. Schrock oraz Yves Chauvin uhonorowani zostali Nagrodą Nobla za badania nad reakcją metatezy olefin. [4]

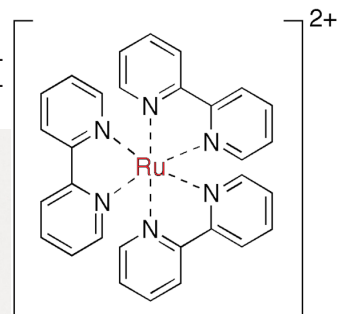
### TRIS-(2,2'-BIPYRIDYLO)RUTEN(II)

Związek ten, w skrócie oznaczany jako  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , zasługuje na uwagę ze względu na swoje charakterystyczne właściwości optyczne.  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  pochłania światło w zakresie widzialnym oraz UV. Stan wzbudzony tego kompleksu charakteryzuje się długim czasem życia. Przy powrocie do stanu podstawowego emitowany jest foton o długości fali ok. 600 nm, co odpowiada światłu czerwonemu

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  jest stosowany jako katalizator fotoredoks. Po wzbudzeniu jest on silnym reduktorem

( $E \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*} / \text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+} = -0,86\text{V}$ ). Z kolei forma utleniona kompleksu jest silnym utleniaczem

( $E \text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+} / \text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} = 1,26\text{V}$ ).  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  utlenia wodę do tlenu cząsteczkowego i jonów  $\text{OH}^-$ , co w przyszłości może być wykorzystane w ogniwach paliwowych.



### FOTODEGRADACJA ŚCIEKÓW

Ciekawym zastosowaniem bipirydynowych kompleksów rutenu może okazać się fotodegradacja zanieczyszczeń przemysłowych i ścieków, zawierających substancje toksyczne, np. pestycydy czy fenole.

Schemat działania prototypowego fotodetoksykatora ścieków opartego na  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  przedstawiony jest na rysunku obok.

Pod wpływem promieni słonecznych  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  osadzony na zeolicie ulega wzbudzeniu, a następnie utlenieniu przez rozpuszczony w wodzie tlen. Powstały  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  powoduje utlenienie zanieczyszczeń organicznych (np. fenoli, pestycydów), powracając do stanu zredukowanego. [6]

### BIOSENSOR DNA

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  wykorzystuje się w różnych metodach analitycznych, opartych na reakcjach fotoredoks. Jako przykład posłużyć może elektroluminescencyjny biosensor DNA.

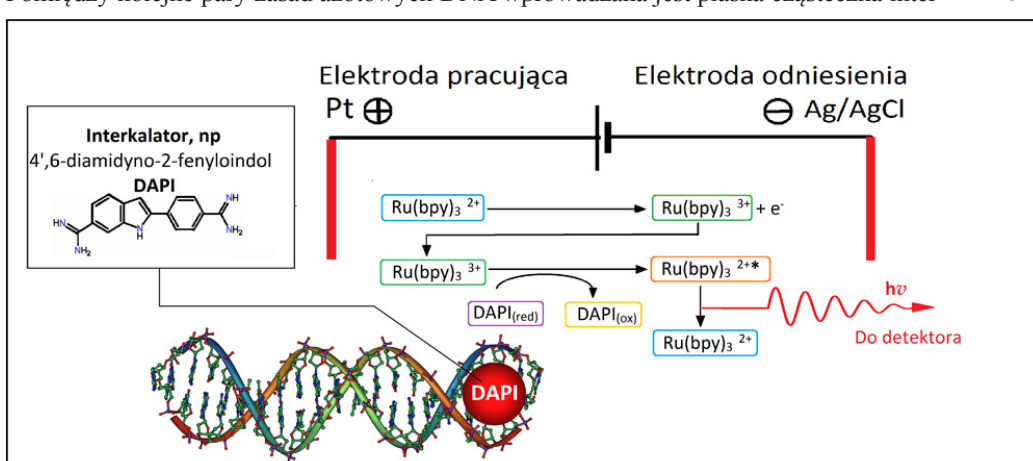
Wykrywanie DNA metodą ECL (electrogenatedchemiluminescence) ma wiele zalet, m.in. nie wykorzystuje radioizotopów, posiada bardzo wysoką czułość, a pomiar jest szybki, prosty i łatwo go zautomatyzować.

Opisana metoda pozwala na wykrywanie DNA zhybrydowanego (dwóch nici połączonych zgodnie z zasadą komplementarności).

Proces detekcji DNA metodą ECL przebiega następująco:

Na powierzchni elektrody pracującej immobilizowane są nici ssDNA (DNA jednoniciowe). Następuje hybrydacja DNA (łączenie się nici DNA, zgodnie z zasadą komplementarności)

Pomiędzy kolejne pary zasad azotowych DNA wprowadzana jest płaska cząsteczka inter-



### Bibliografia

- [1]. Wiedza i Życie 2/2011, wyd. Prószyński Media
- [2]. A. Bielański- Podstawy chemii nieorganicznej, Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2008
- [3]. D. L. Heiserman- Księga pierwiastków chemicznych wyd. Prószyński i S-ka, Warszawa 1997
- [4]. Ł. Gułajski- Próby opracowania syntezy wybranych katalizatorów typu Hoveydy-

-Grubbsa potencjalnie użytecznych w reakcji polimeryzacji, Warszawa 2006

[5]. M. Tryznowski-Zastosowanie kompleksowych związków rutenu osadzonych na nośniku polimerowym, jako katalizatorów metatezy olefin-praca magisterska, Warszawa 2003

[6]. W. Szubiński- Opracowanie zeolitowych oraz półprzewodnikowych katalizatorów fotodegradacji wód oraz ścieków, Katowice 2006

[7]. Z. Changa, J. Zhoua, K. Zhaoa, N. Zhuc, P. Hea, Y. Fang-  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  -doped silica

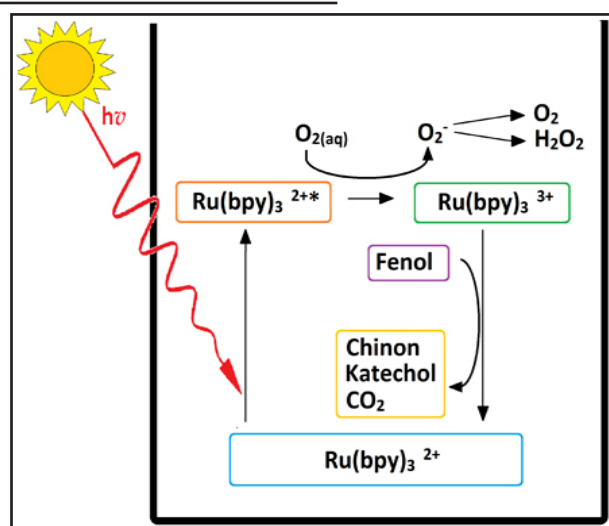
nanoparticle DNA probe for the electrogeneratedchemiluminescence detection of DNA hybridization, Science Direct, 2006

[8]. Bioelectrochemistry70 (2007) 228–234

**Praca konkursowa zgłoszona przez użytkownika: Alderon.**

**link do pracy**

<http://biomist.pl/chemia/ruten-wczoraj-i-dzis/2590>



katalatora, np. DAPI (4', 6-diamidyno-2-fenylindol)  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  utleniany jest na elektrodzie pracującej do  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  utlenia interkalator, redukując się do  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$  (stan wzbudzony)

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$  powraca do stanu podstawowego, emitując kwanty światła o długości fali ok. 620 nm, odpowiadającej światłu czerwonemu. Intensywność światła jest proporcjonalna do ilości zhybrydowanego DNA

Detektor mierzy intensywność światła i na tej podstawie określa ilość zhybrydowanego DNA

Ponieważ metoda tą wykrywane jest jedynie DNA zhybrydowane, jest ona użyteczna do określania stopnia podobieństwa sekwencji łańcuchów DNA pobranych z dwóch różnych komórek (w obrębie niekomplementarnych zasad azotowych hybrydacja nie zajdzie). Na tej podstawie możliwe jest np. wyznaczenie stopnia pokrewieństwa gatunkowego (jeżeli zmiesza się DNA pochodzące od dwóch różnych gatunków).

Za pomocą  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  możliwe jest także oznaczanie szczawianów, NADH i wielu innych związków. Różne modyfikacje techniki ECL pozwalają na wykrywanie uszkodzeń materiału genetycznego, przeprowadzanie testów immunologicznych czy rozpoznawanie komórek nowotworowych. [7, 8]

## BIBLIOTEKA CHEMIKA

## CHEMIA ORGANICZNA.



„Chemia Organiczna”, praca zbiorowa brytyjskich chemików – Jonathana Claydena, Nicka Greevesa, Stuarta Warrena i Petera Wothersa to jeden ze światowych bestsellerów podręcznikowych, wydana po raz pierwszy w 2001 r. Polska wersja oparta jest na tekście piątego wydania angielskiego, w stosunku do którego została poprawiona i uzupełniona a także podzielona na cztery tomy. Tom III został prze-

łożony głównie przez dziekana naszego Wydziału, jednak swój udział w tym miały także prof. Halina Kwiecień, dr Monika Gąsiorowska i dr Marta Sawicka, zaś jeden z rozdziałów tłumaczony był przez dr Barbarę Berezę z Wrocławia, co spowodowane było narzuconym bardzo krótkim terminem, związanym z wewnętrznymi problemami Wydawnictw Naukowo-Technicznych. Jest to bowiem ostatnia publikacja tej bardzo zasłużonej firmy wydawniczej, powstała już w czasie jej likwidacji. Tłumaczami pozostałych tomów byli chemicy z Warszawy i Siedlec. Podręcznik ten z powodzeniem konkuruje z podobnym autorstwa Johna McMurry, przełożonego przez chemików z UAM w Poznaniu.

Trudne zagadnienia projektowania syntez w oparciu o koncepcję analizy retrosyntetycznej i syntonów (E.J.Corey, nagroda Nobla 1990), przewidywania stereochemii produktów, metod analizy strukturalnej a także zastosowań omawianych związków organicznych zostały podane w sposób przejrzysty i interesujący. Mimo swojej objętości należy jednak podchodzić do tego podręcznika jako do podstaw nowoczesnej chemii organicznej, nie zaś samej chemii, której obszar jest olbrzymi (dotychczas, od roku 1828 – gdy otrzymanie mocznika zapoczątkowało chemię organiczną, opisano syntezę i właściwości wielu milionów związków organicznych i liczba ta stale rośnie) a ponadto przenika się ona z jednej strony z biochemią i biologią, z drugiej zaś z chemią nieorganiczną i fizyką.

Pod względem form przekazu jest w podręczniku Claydena dużo wzorów strukturalnych i wielokolorowo, czytelnie podanych schematów reakcji, podsumowań, reguł wnioskowania, a także informacji o chemikach odkrywających tę dziedzinę wiedzy, Twórcach chemii organicznej. Polecam go jako podstawę do studiowania chemii a także jako cenne spojrzenie na nowoczesną chemię i jej filozofię, przydatne dla kadry naukowej Wydziału.

*prof. ZUT, dr hab. inż. Jacek Soroka*



Niech na co dzień,  
nie od święta,  
będzie Pani uśmiechnięta.  
Niech też zdrowie tęgie będzie  
i projektów niech przybędzie.  
Wesołych Świąt Bożego Narodzenia  
oraz szczęśliwego Nowego Roku  
zyczymy  
dr hab. inż. Mirosławie El Fray  
- SKN Alpha Reaktywni



*Zdrowych i rodosnych  
Świąt wszystkim  
pracownikom  
WKŚiR oraz WTiCh  
zyczy II Rok OŚ*



*Pomódlmy się w Noc Betlejemską,  
w Noc Szczęśliwego Rozwiązania,  
by wszystkie się nam rozplątały węzły;  
konflikty, powikłania.*

*Oby się wszystkie trudne sprawy  
porozkręcały jak supelki,  
własne ambicje i urazy  
zaczęły śmieszyć jak kukielki.*

*Oby w nas paskudne jedze  
pozamieniały się w oświeczki,  
a w oczach mądre lzy stanęły  
jak na choince barwnej świeczki.*

*(ks. J. Twardowski)*

*Niech się spełnią Bożonarodzeniowe życzenia,  
te trudne i łatwe do spełnienia.  
Niech się spełnią te duże i małe,  
mówione głośno  
lub niemówione wcale.*

*Wesołych Świąt i wszelkiej pomyślności w przyszłym roku  
Użytkownikom, Sympatykom i Przyjaciolom Portalu Biomist  
życzy  
Administracja Biomist.pl*



*Z okazji Świąt Bożego Narodzenia chciałabym życzyć zdrowia, szczęścia i radości  
oraz szczęśliwego Nowego Roku wszystkim pracownikom WTiCh, których miałam  
zaszyt poznać przez te V semestrów. Również mojemu przyjacielowi Andrzejowi  
oraz wszystkim z mojej grupy Inżynierii Chemicznej i Procesowej - trzymajcie się  
ciepło YTY, YTY, Paulina Piątkowska.*



# OD DĘBOWEGO LIŚCIA, PRZEZ ATRAMENT, DO ŚWIECENIA WZBUDZONEGO TLENU

Jak wiadomo, przyroda która nas otacza przeprowadza w gigantycznej skali różnorakie reakcje chemiczne. Mam tutaj na myśli reakcje przeprowadzane przez organizmy żywe, od najprostszych jednokomórkowców po skomplikowane organizmy, np. człowiek. Niektóre związki są produkowane w masowej skali, inne w skali mniejszej a jeszcze inne pojawiają się sporadycznie. I tak

o ile celuloza jest produkowana w miliardach ton rocznie przez wszystkie rośliny o tyle niektóre substancje można spotkać tylko w określonej grupie organizmów. W otaczającej nas przyrodzie są dziesiątki tysięcy fantastycznych związków chemicznych! Od dawna chemicy a przed nimi alchemicy uczyli si je izolować z materiału naturalnego i oczyszczać.

Niektóre z nich mogą być dla nas bardzo cenne pod kątem zastosowania co reakcji chemicznych czy efektywnych doświadczeń. I tak też jest w tym, o czym chcę opisać. Dobry chemik powinien nie tylko posługiwać się gotowymi chemikaliami, ale także poznać tajniki ich otrzymywania i dostrzec ich bogactwo w otaczającym świecie, którego często nie zauważamy, niestety. Ale wiele ciekawych związków chemicznych zostało otrzymanych z materiału naturalnego, głównie roślinnego, zanim nauczone się je otrzymywać sztucznie w laboratorium. Dzisiaj wiele chemikaliów można kupić, ale ich cena bywa odstraszała lub są inne obostrzenia utrudniające życie chemikom. A czy nie jest fascynujące odkryć rąbek tajemnej wiedzy alchemików? Czy nie byłoby dobrze pokonać tę samą drogę, jaką oni przebyli by dojść do odkrycia? Jak kilka wieków temu czy nawet kilkanaście wieków temu, mając ograniczone możliwości sprzętowe i wiedzę, potrafiiono otrzymać niektóre substancje? A jednak spory udział w zachowaniu starożytnej wiedzy jak i ówczesnej, rozwijanej dopiero, mieli alchemicy, czy to w Europie, czy to w Azji.

Wróćmy jednak do roślin. Produkują one dużą różnorodność związków chemicznych. Jak wszyscy wiemy, podstawą życia roślin jest fotosynteza, ale poza produkcją cukrów produkują całą gamę klas związków chemicznych. Weźmy np. owoc pomarańczy. Pokryty jest skórka, która zawiera pęcherzyki wypełnione jakimś płynem. Obierając pomarańczę na skórze zostaje nam jakiś pachnący, tłusty płyn, czasem tryska ze skórki i może trafić w oko. Olej ten jest łatwopalny. Zasadniczym składnikiem tego olejku jest limonen, węglowodór nienasycony z dwoma wiązaniami nienasyconymi, więc jest alkenem, a konkretnie dienem. I tak mnożąc przykłady okaże się, że wiele roślin produkuje dość specyficzne substancje. Znajdziemy tutaj i węglowodory o fikuśnej strukturze, których synteza w laboratorium wymagałaby wiele pracy i byłaby kosztowna, ale także przeróżne alkohole, fenole, związki karbonylowe, np. kamforę, liczne kwasy organiczne (jak cytrynowy), estry, aminy, związki wielofunkcyjne. Nie można jednak ich wszystkich opisać, za to skupię się na jednym, który można łatwo przerobić na pewien użyteczny chemicznie fenol w bardzo efektywnym doświadczeniu.

Już od dawien dawna wykorzystywano przy wyprawianiu skór zwierząt wyciągi z niektórych roślin lub ich części. Wiele bowiem roślin produkuje substancje o takich właściwościach i te substancje nazywamy garbnikami. Typowym garbnikiem roślinnym jest tanina. Tanina zawarta jest w różnych ilościach i spełnia funkcję ochronną, stwarzając warunki niesprzyjające do rozwoju wielu chorobotwórczych mikroorganizmów czy pasożytniczych szkodników. Dzięki jej obecności niektóre gatunki drewna są bardzo trwałe, np. dąb. Źródłem taniny może być kora wielu drzew, np. dębu, świerka czy nawet jodły, dzięki której zawdzięcza ona swoją nazwę, gdyż w starogermańskim języku słowo tanna oznaczało jodłę, a świąteczną choinkę w języku niemieckim nazywa się Tannenbaum. Zasadniczym składnikiem taniny są estry kwasu galusowego i digalusowego. W niektórych roślinach kwas ten występuje w postaci wolnej, ale najczęściej jednak tworzy estry. Natomiast wolnej postaci występuje rzadziej, np. w niewielkich ilościach w liściach herbaty. Najczęściej tworzy pochodne jako tzw. kwas taninowy.

Kwas taninowy to ester kwasu galusowego i digalusowego z glukozą, zawiera zmienne ilości reszt tych kwasów, gdyż glukoza posiada aż 5 grup OH mogących ulegać estryfikacji. Pewnym osobliwym źródłem taniny są galasy – narosła na liściach niektórych roślin, np. dębu, buka. Szczególnie okazałe galasy występują na liściach dębu (zdjęcie).

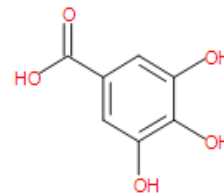
Mają kulisty kształt i nieraz ich średnica dochodzi do 3 cm, takie liście z kulistymi naroślami możemy sami znaleźć. Galasy są efektem żerowania larw niektórych owadów. Larwa rozwijając się wewnątrz liścia wymusza na roślinie wytworzenie galasu, który jest pokarmem dla larwy a roślina jednocześnie ogranicza żerowanie larwy do określonego miejsca. Ponieważ jednak galas jest formą obronną rośliny, przeto zawiera on znaczne ilości taniny, a co za tym idzie, kwasu taninowego i galusowego. Sporo tanin zawiera także



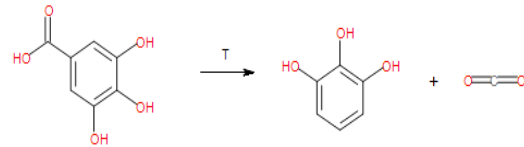
herbata, ale nie w formie kwasu taninowego, tylko w nieco innych formach. Kwas galusowy tworzy także estry z innymi fenolami dając silnie przeciwutleniające: w herbacie poza taninami znajdziemy duże ilości galusanu epigallokatechiny. Jednakże ze względu na łatwość utleniania ilość tego związku podczas przechowywania herbaty spada. Poniżej widzimy przykładowe struktury kwasu taninowego opartego na kwasie digalusowym (1) oraz galusowego (2). [rys. na dole]. Spójrzmy na wzór kwasu galusowego. Jest to kwas 3,4,5-trihydroksybenzoowy.

Związek będący zarówno kwasem karboksylowym jak i fenolem. Wszyscy chyba słyszeli o reakcji fenolu z chlorkiem żelaza w szkole średniej. Tak samo reaguje kwas galusowy. Z r-rem FeCl<sub>3</sub> daje bardzo mocne niebieskoczarne zabarwienie, lepiej widoczne po rozcieńczeniu. Już na początku średniowiecza, bo ok. roku 500 upowszechniono recepturę atramentu, która jeszcze do dziś dzień jest wykorzystywana, choć w znacznej części wyparły

ją inne atramenty, ale użycie galasów do produkcji atramentu wspomina już Pliniusz Starszy (23 – 79 n. e.). Taninę uzyskaną z galasów mieszano z roztworem siarczanu żelaza (II), który też daje barwną reakcję. Podczas pisania takim atramentem tlen atmosferyczny utlenia żelazo (II) do żelaza (III)

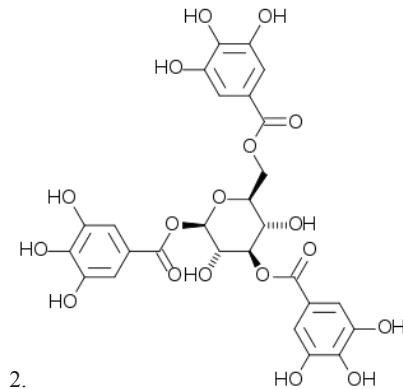
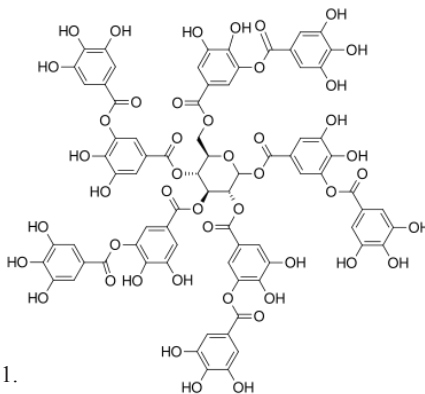


i utrwała czarnobrazowy kolor pisma. Związki posiadające sąsiedztwo grup polarnych z karboksylową ulegają dość łatwo reakcji dekarboksylacji. Prażony kwas galusowy rozkłada się z wydzielaniem dwutlenku węgla i powstaje fenol, zwany od tej metody otrzymywania kwasem pirogalusowym (greckie pyros – ogień).



Jak wiemy, fenole są słabymi kwasami, ale obecność 3 grup OH zwiększa jego kwasowość, dlatego związek ten pierwotnie pospolicie nazywano kwasem pirogalusowym, ze względu na kwasowe zachowanie w wielu reakcjach chemicznych. Dzisiaj kwas pirogalusowy znany jest wśród chemików najczęściej pod nazwą pirogalol, ale bywa też zamiennie stosowana nazwa kwas pirogalusowy. Fenol ten bardzo łatwo się utlenia w zasadowym środowisku i służy do oznaczania tlenu. Jest więc używany jako reduktor. Już ponad 100 lat temu podczas eksperymentów z pirogalolem pod kątem zastosowania jako wywoływacza fotograficznego zauważono, że pewne r-ry zawierające pirogalol poddane reakcji utleniania świecą w ciemności na czerwono! Jest to spowodowane tym, że w reakcjach tych powstaje wzbudzony tlen, czyli singletowy. Tlen ten przechodząc do stanu podstawowego (trypletowego) emituje czerwone światło. Jeśli eksperymentowano w ciemni fotograficznej, to zapewne odkrycie tego było dość łatwe i wzbudziło zdziwienie wśród odkrywców.

Skoro wiele otaczających nas roślin zawiera sporo pochodnych kwasu galusowego, to czy można się pokusić o otrzymanie tego kwasu? Jak się okazuje, można i to całkiem łatwo, na szczęście dla domowych eksperymentatorów. Kwas taninowy był znany alchemikom, ale kwas galusowy został w postaci czystej otrzymany dopiero w 1785 roku przez Scheele. Wykazał on, że





kwasy tanninowe jest innym związkiem niż galusowy. W pierwszej połowie XIX stulecia struktura kwasu tanninowego pozostawała zagadką ze względu na jego chemiczne podobieństwo do kwasu galusowego. W 1854 roku Strecker ogrzewając roztwór kwasu tanninowego z dodatkiem kwasu solnego otrzymał kwas galusowy i glukozę, udowadniając, że kwas tanninowy jest estrem kwasu galusowego oraz glukozy (glikozydem). Kilkanaście lat później odkryto także istnienie kwasu digalusowego który łatwo hydrolizuje do kwasu galusowego, a kwas tanninowy jest glikozydem zarówno kwasu galusowego jak i digalusowego. Kolejna zagadka przyrody została rozwiązana. O otrzymanie kwasu galusowego z materiału roślinnego możemy sami się teraz pokusić. Wokół nas znajduje się wiele surowców, których można do tego użyć, wystarczy rozejrzeć się dokoła. Zasadniczo pierwotną metodą było rozdrobnienie materiału roślinnego, zalanie wodą i odstawienie do fermentacji za pomocą odpowiednich zastępów grzybów, enzymem hydrolizującym taniny jest tannaza. Szybszą i nowszą metodą było ogrzewanie wodnej zawiesiny rozdrobnionego materiału z dodatkiem kwasu siarkowego lub solnego. Podaję oryginalne przepisy z British Pharmacopeia:

1) Jedną część sproszkowanych galasów zalać czterokrotną ilością 20% kwasu siarkowego. Utrzymywać w temperaturze wrzenia przez 1,5 godziny. Gorący wywar przesączyć przez szmatę.

Po ochłodzeniu z r-ru wypadają kryształy. Należy je odsączyć lub zebrać w inny sposób, rozpuścić ponownie w gorącej wodzie, dodać węgla aktywnego, zagotować i gorący r-r przesączyć. Po ochłodzeniu powstają kryształy.

2) W naczyniu porcelanowym lub szklanym (ew. plastikowym) proszkowane galasy zalać wodą destylowaną do uzyskania konsystencji rzadkiego ciasta. Pozostawić na na powietrzu na okres około 4 tygodni, uzupełniając wodę destylowaną w miarę potrzeby i mieszając miążgę drewnianym lub plastikowym patyczkiem. Nie należy używać metalowych narzędzi podczas prac z kwasem galusowym! Po fermentacji pastę wycisnąć przez szmatę, a wyciśniętą pozostałość zalać wodą destylowaną i zagotować, utrzymując wrzenie kilkanaście min. Następnie odcedzić gorący przez szmatę, a gorący roztwór przepuścić przez złożę z węglem aktywnym. Po ochłodzeniu pojawiają się kryształy kwasu galusowego. Dalsze oczyszczanie, jeśli jest konieczne, polega na rozpuszczeniu w gorącej wodzie, potraktowaniu węglem aktywnym, odsączeniu gorącego r-ru i krystalizacji.

Oczywiście średnio doświadczony eksperymentator poradzi sobie z tym. Analogiczne procesy można przeprowadzić z innymi surowcami. O wiele mniej pracy nas czeka, jeśli użyć gotowej taniny, kupionej np. w aptece, ale nie może to być tzw. białczan taniny. Otrzymany przez nas kwas galusowy słabo rozpuszcza się w zimnej wodzie (w 15 °C jego rozpuszczalność wynosi zaledwie 1 g), ale w gorącej wodzie jego rozpuszczalność przekracza 30 g. Krystalizuje z jedną cząsteczką wody. Ogrzewany do temperatury ponad 100 °C traci wodę krystaliczną, czyli ok. 10% masy. Ogrzewany dalej zaczyna się rozkładać z wydzieleniem dwutlenku węgla oraz pirogalolu. Ulega sublimacji przy wolnym ogrzewaniu, jak inne kwasy benzoesowe. Podczas sublimacji również ulega rozkładowi na pirogalol, więc ogrzewając kwas suchy kwas galusowy można otrzymać kryształy pirogalolu jako resublimat.

Podam także sposób wytworzenia pirogalolu przez reakcję dekarboksylacji. Dogodnie jest reakcję przeprowadzić w rozpuszczalniku o wysokiej temperaturze wrzenia. Może to być nafta albo podobne do niej rozpuszczalniki czy też rozpuszczalniki o wysokich temperaturach wrzenia. Reakcję przeprowadza się w temperaturze 190-220 °C. Kwas galusowy, który powinien być wcześniej odwodniony, umieszcza się w naczyniu, np. kolbie kulistej, zalewa rozpuszczalnikiem, aby cały

kwasy były pokryte i ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną na łaźni olejowej lub czaszy grzejnej. Po osiągnięciu odpowiedniej temperatury zaczynają się wydzielać pęcherzyki dwutlenku węgla. Temperaturę utrzymuje się aż do zakończenia ich wydzielenia. Sam kwas jest prawie nierozpuszczalny w węglowodorach, ale pirogalol lepiej, więc część pirogalolu krystalizuje dopiero po ochłodzeniu mieszaniny. Drugim sposobem jest użycie gliceryny, która jest mniej palna niż węglowodorowe rozpuszczalniki, więc i bezpieczniejsza. Zamiast gliceryny polecam aby spróbować użyć glikolu etylenowego, który wrze w 198 stopniach, więc nadmiarowe ciepło zostanie zużyte na odparowanie rozpuszczalnika. Reakcję można prowadzić w zestawie do destylacji zwrotnej a wylot chłodnicy połączyć z probówką wypełnioną wodą wapienną, celem zaobserwowania końca reakcji, gdyż nie zależnie od użytego rozpuszczalnika nie zawsze jest możliwość obserwacji pęcherzyków dwutlenku węgla powstających w mieszaninie. Pirogalol odsąca się i krystalizuje z chloroformu lub mieszaniny toluen-etanol (ze względu na cenę można użyć taniego izopropanolu, a toluen można zastąpić benzenem). Innym sposobem oczyszczania jest technika resublimacji pirogalolu. Otrzymany pirogalol trzymać szczelnie zamknięty ze względu na tendencję do utleniania.

A teraz kilka doświadczeń do wykonania także w domowych warunkach. Jeśli jest możliwość, możemy kupić nieco taniny albo pokusić się o jej zdobycie z materiału roślinnego. Jeśli mamy możliwość, to latem lub początkiem jesieni zbierzmy nieco galasów. Jeśli takowej możliwości nie ma, można je zastąpić korą świerkową lub dębową, ale te surowce zawierają mniej taniny i są trudniejsze do rozdrobnienia, a najlepsze do użycia są wiórki. Kilkanaście galasów rozdrabniamy np. przez utarcie i zalewamy wodą, ok. 150 ml. Naczynie zamykamy i odstawiamy na jeden dzień. Zamiast czekać dzień, można też otrzymaną masę zagotować przez kilkanaście min. Roztwór ten posłuży do wykonania kilku doświadczeń:

Można sprawdzić jego smak, jest gorzki i ściągający, bo kwas tanninowy wiąże białka i dzięki tej reakcji garbuje skórę.

Sprawdzić odczyn papierkiem wskaźnikowym, jest wyraźnie kwaśny.

Na szkiełku lub parownicy ustawić kilka małych gwóźdźki i zalać roztworem taniny, po kilku godzinach powstaje czarna ciecz. O czym świadczy podobny efekt, jeśli użyć czerwonego wina zamiast r-ru taniny?

Do probówki wrzucić kilka kryształków siarczanu żelaza (III) i zadać 2 ml wody destylowanej, po rozpuszczeniu dodać taką samą objętość roztworu taniny. Powstaje czarniebieski atrament, kolor lepiej widać po rozcieńczeniu. W przypadku użycia kory świerkowej efekt nie jest tak zadowalający.

Wykonać próbę Fehlinga i Tollensa. W pierwszym przypadku powstaje ceglasty osad tlenku miedzi (I), w drugim osad metalicznego srebra (ale nie w postaci pięknego lustra jak bywa z aldehydami).

W 2 czystych probówkach umieścić po 2 ml ciepłego białka jaja kurzego. Do jednej dodajemy taką samą objętość r-ru taniny i wytrząsamy. Już po chwili białko jest ścięte i nie wykazuje oznak działalności mikroorganizmów przez wiele dni, podczas białko w drugiej probówce ulegnie zepsuciu. Doświadczenie ilustruje działanie taniny podczas garbowania skór, wiążąc białka zawarte w skórze.

A teraz kilka probówkowych doświadczeń z kwasem galusowym, który mogliśmy sami otrzymać. Sporządźmy kilkadziesiąt ml r-ru kwasu galusowego.

1 ml r-ru kwasu zadać w probówce kilkoma kroplami chlorku żelaza (III). Powstaje intensywne atramentowe zabarwienie, reakcja jest bardzo czuła.

Wykonać próbę Fehlinga oraz Tollensa, w obu przypadkach wynik jest pozytywny.

Małą ilość kryształków kwasu galusowego zadać w probówce 1 ml st. kwasu siarkowego (Uwaga!). Podczas ogrzewania probówki powstaje piękne rubinowe zabarwienie od tworzącej się mieszaniny barwników,

zwanej brunatem alizarynowym.

Mieszanka chlorku baru z wodorotlenkiem potasu wytrąca niebieski osad.

Ogrzewać powoli np. w łaźni piaskowej probówkę z kwasem galusowym i zaobserwować resublimację pirogalolu na ściankach wraz z wodą krystalizacyjną, jeśli kwas nie był dostatecznie suchy.

Idąc dalej z kwasu galusowego mogliśmy otrzymać pirogalol. Zatem i z nim można wykonać kilka reakcji probówkowych.

Grudkę pirogalolu rozpuścić w probówce z kilkoma ml wody. Dodać ok 1 ml ługu potasowego, probówkę zatakać palcem i wstrząsać co najmniej pół minuty. Nie otwierać! Probówka powinna zawiązać przysusana do palca, a r-r przybrać kolor brunatny wskutek utleniania pirogalolu. Jeśli tę probówkę, ciągle zamkniętą, wetknąć do zimnej wody i odsunąć palec, to woda zajmie dodatkowo 1/5 objętości probówki, wskutek zużycia tlenu przez pirogalol.

Do probówki wlać kilka ml świeżo przegotowanej, ale nie wrzącej wody, dodać nieco r-ru wodorotlenku potasu lub sodu i na koniec r-r pirogalolu i wstrząsnąć celem wymieszania. Woda zabarwia się od góry na brunatno, wskutek dyfuzji tlenu atmosferycznego do wody. Woda nieprzegotowana, wskutek wyższej zawartości rozpuszczonego tlenu brunatniej w całej objętości bardzo szybko.

Do probówki z r-rem pirogalolu dodać r-ru chlorku żelaza (III). Pojawia się czerwobrunatne zabarwienie (reakcja „atramentowa” fenoli).

Jednakże w tytule i w treści pojawiło się także słowo o świeceniu singletowego tlenu! To doświadczenie jest chyba najlepszym zwieńczeniem całej pracy ambitnego czytelnika, który postanowił przebyć drogę od galasów do pirogalolu. Doświadczenie należy wykonać w ciemności albo na wolnym powietrzu, albo w dobrze wentylowanym pomieszczeniu, ze względu na gryzące pary w nim powstające. Gwarantuję jednak, że wysiłek się opłaci. Będą nam potrzebne: pirogalol, formalina, węglan potasu oraz nadtlenek wodoru, najlepiej w postaci perhydroflu, ale handlowe wybielacze zawierające po kilkanaście % nadtlenu też są wystarczające. Jeśli posiadamy szczyptę luminolu, to doświadczenie będzie prawdziwą rozkoszą dla chemika-amatora! Zatem do pracy!

Sporządzamy nasycony roztwór węglanu potasu oraz ok. 10% r-r pirogalolu (1 g pirogalolu i woda destylowana do objętości ok. 10 ml). Jeśli mamy luminol, to dorzucimy kilka kryształków do 20 ml r-ru węglanu potasu i dobrze zamieszajemy, gdyż rozpuszcza się dość powoli. W osobnych naczynkach przygotowujemy 10 ml formaliny i 30 ml perhydroflu. Przestrzeganie dokładności nie jest tutaj zbyt wymagane na szczęście. W dużej zlewce, najlepiej o pojemności co najmniej 1 litra mieszczymy 20 ml r-ru węglanu potasu, 10 ml r-ru pirogalolu oraz wlewamy 10 ml formaliny. Najlepiej, jeśli zlewka umieszczona jest na tacce lub kawałku tektury, gdyż zawartość mieszaniny podczas reakcji może wykpić poza zlewkę. W ciemności wlewamy 30 ml perhydroflu lub handlowego wybielacza oparte go na nadtlenu wodoru. Mieszanka mocno się burzy i powstaje czerwone światło! Po kilkunastu sekundach gaśnie, ale jeśli dodaliśmy kryształków luminolu, to miejsce światła czerwonego zajmuje światło niebieskie!. Jest to jedno z najpiękniejszych doświadczeń, jakie można zademonstrować, ale wadą są gryzące pary powstające podczas reakcji. Pod wyciągiem lub na wolnym powietrzu nie ma to jednak znaczenia.

Literatura:

- [1] „Chemia organiczna w probówce”; Hermann Rompp, Hermann Raaf; WNT, 1990
  - [2] „Bazar chemiczny”; Stefan Sękowski; WSiP, 1981
  - [3] „Sposób wytwarzania pirogalolu z kwasu galusowego”; Opis patentowy nr 38572, 1955
  - [4] „Experiments on the Origin of Oak-Bark Tannin”; D. E. Hathway; Biochemical Journal, vol. 71, 1959
  - [4] <http://www.henriettesherbal.com/>
- Praca konkursowa zgłoszona przez użytkownika: DMchemik  
<http://biomist.pl/chemia/doswiadczenia-chemiczne/od-debowego-liscia-przez-atrament-do-swiecenia-wzbudzonego-tlenu/2453>

# Uwaga! Rozpoczynamy drugą edycję konkursu na najciekawszy artykuł dotyczący nauk przyrodniczych!

Konkurs rozpoczyna się 1 grudnia, trwa do 31 grudnia, rozstrzygnięcie konkursu 10 stycznia. Prace proszę wysłać na adres: [konkurs@biomist.pl](mailto:konkurs@biomist.pl)

## Nagrody w aktualnej edycji konkursu:

### Miejsce pierwsze:

Książka: „Mózg: fascynacje, problemy, tajemnice”

autorstwa prof. Jerzego Vetulaniego.

Upominek (niespodzianka)

Opublikowanie artykułu w Gazecie Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie

Wpis na oficjalnej stronie serwisu Biomist na Facebooku

Umieszczenie na liście laureatów, która będzie dostępna na Forum.

### Miejsce drugie:

Książka: „Piękno neurobiologii” autorstwa prof. Jerzego Vetulaniego.

Opublikowanie artykułu w Gazecie Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie

Wpis na oficjalnej stronie serwisu Biomist na Facebooku

Umieszczenie na liście laureatów, która będzie dostępna na Forum.

### Miejsce trzecie:

Opublikowanie artykułu w Gazecie Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej ZUT w Szczecinie

Wpis na oficjalnej stronie serwisu Biomist na Facebooku

Umieszczenie na liście laureatów, która będzie dostępna na Forum.

## Gorąco zapraszamy do wzięcia udziału!!!

Prace z pierwszej edycji konkursu szukaj w numerze.

Regulamin tutaj:

<http://forum.biomist.pl/regulamin-konkursu-na-najciekawszy-artykul-t307.html#entry1267>

## Polecamy na święta Polecamy na święta Polecamy

ZIMOWA PŁYTA ENYI „AND WINTER CAME...” ZAWIERA DWANAŚCIE UTWORÓW, Z KTÓRYCH WIĘKSZOŚĆ SĄ NOWYMI KOMPOZYCJAMI, SPECJALNIE NAPISANYMI DO TEGO ALBUMU. KRAŻEK ZAWIERA TAKŻE HYMN POCHODZĄCY Z XII WIEKU „OH COME, OH COME EMMANUEL”

ZASPIEWANY W JĘZYKU ANGIELSKIM I ŁACINIE. TA POZYCJA JEST REWELACYJNA NA OKRES ŚWIĄTECZNY NADAJĄCE SZCZEGÓLNY KLIMAT ŚWIĘTOM ORAZ SAMEJ ZIMIE.

- 1.And Winter Came
- 2.Journey Of The Angels
- 3.White Is In The Winter Night
- 4.O Come O Come Emmanuel
- 5.Trains & Winter Rains
- 6.Dreams Are More Precious
- 7.Last Time By Moonlight
- 8.One Toy Soldier
- 9.Stars & Midnight Blue
- 10.The Spirit Of Christmas Past
- 11.My! My! Time Flies!
- 12.Oiche Chiuin



# *Radosnych Świąt*

*Mamie i Tacie  
oraz Siostróm  
Sklada  
Syn Andrzej*

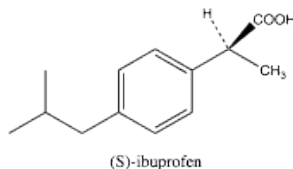
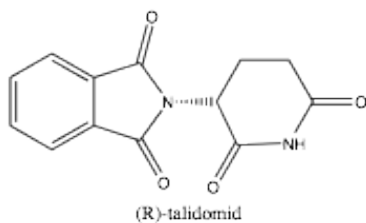


*Serdeczne życzenia zdrowych i pogodnych  
Świąt Bożego Narodzenia  
oraz wielu sukcesów zawodowych  
i w życiu prywatnym w Nowym Roku 2012  
wszystkim współpracownikom, doktorantom  
i dyplomantom Instytutu Polimerów  
sklada*

*Mirosława El Fray  
dyrektor Instytutu*

# BIOTRANSFORMACJE UŻYTECZNE W PRZEMYSŁE NA PRZYKŁADZIE ZWIĄZKÓW FOSFOROORGANICZNYCH

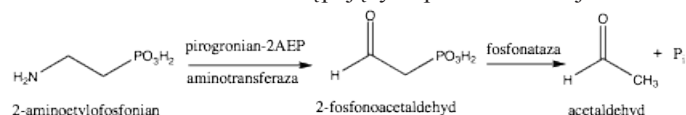
Murchison, meteoryt znaleziony po spadku w stanie Wiktorja w południowej Australii słynie z odkrycia w nim 18 aminokwasów białkowych pozaziemskiego pochodzenia, ponadto odkryto w nim obecność pochodnych kwasu fosfonowego. Na podstawie tego odkrycia istnieje hipoteza, że na ziemi zanim pojawiły się związki zawierające wiązanie tlen-fosfor istniały związki zawierające kowalencyjne wiązanie węgiel-fosfor (fosfoniany)<sup>1</sup>. Związki fosfonowe stanowią liczną grupę substancji. Przykładami mogą być fosfomycyna – antybiotyk o działaniu bakteriobójczym występujący pod handlową nazwą Monural<sup>2</sup>, fosfinitricyna – antybiotyk, analog strukturalny glutaminanu wykazujący aktywność antibakteryjną i herbicydową<sup>3</sup>, glifosat – składnik niektórych herbicydów, który hamuje wydzielanie bardzo ważnego dla roślin enzymu związanego z biosyntezą fenyloalaniny, tyrozyny i tryptofanu. Glifosat wszedł na rynek jako składnik herbicydu Roundup i stosowany jest w postaci soli amonowej lub izopropylamoniowej.



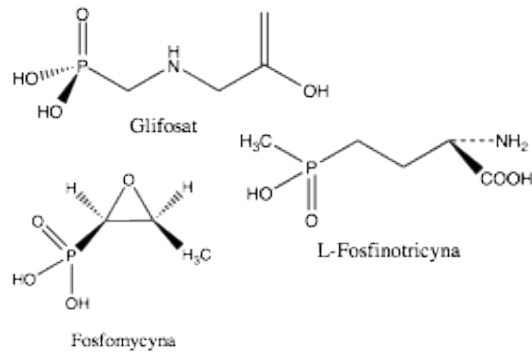
W produkcji leków i związków mających zastosowanie farmakologiczne ogromną przewagę nad reakcjami syntezy asymetrycznej mają biotransformacje. – reakcje chemiczne zachodzące z udziałem enzymów, w których następuje modyfikacja określonego fragmentu substratu. Reakcje takie posiadają wysoką stereo-, regio-, oraz chemospecyficzność co pozwala na uzyskanie tylko jednego enancjomeru z mieszaniny racemicznej substratu. Do biotransformacji wykorzystuje się mikroorganizmy takie jak grzyby czy bakterie.

W ostatnich latach próbuje się zminimalizować

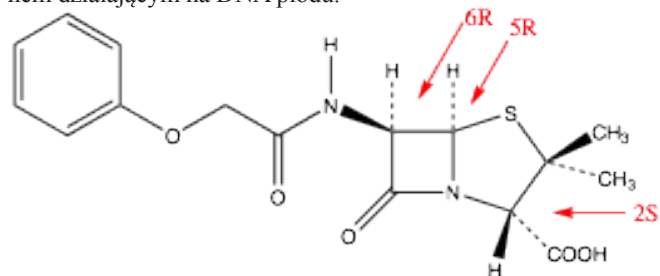
koszta produkcji leków zastępując niektóre etapy produkcji mikrobiologicznymi fermentacjami (przemysłowa produkcja witaminy C)<sup>6</sup>. Związki fosfonowe są biodegradowalne przez bakterie, które wykorzystują je jako źródło węgla i fosforu. Pierwszym zidentyfikowanym enzymem była fosfonaza wyizolowana z *B. Cereus* zdolna do degradacji 2-AEP na drodze dwóch następujących po sobie reakcji:



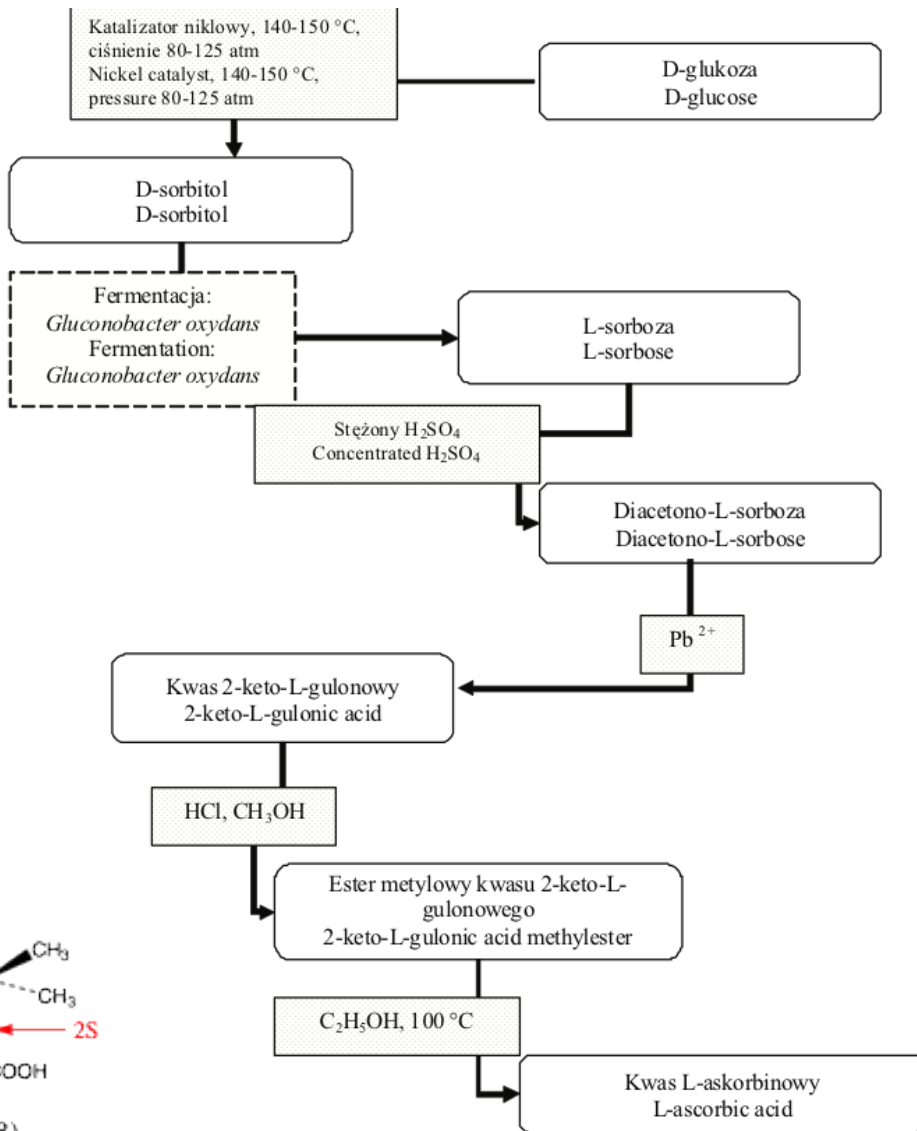
Istnieje szereg innych enzymów, które udało się uzyskać. Hydrolaza fosfonoocetanowa wyizolowana z *Pseudomonas fluorescens*, hydrolaza fosfopirogronianowa wyizolowana z *Burkholderia cepacia*. C-P liazy obecne na przykład u *E. coli* są zdolne do bezpośredniego cięcia wiązań węgiel-fosfor dając nieorganiczny fosforan oraz odpowiedni węglowodór. Aktywność enzymatyczna tych ostatnich jest obecna tylko w warunkach fizjologicznych i jak dotąd nie została potwierdzona w ekstraktach komórkowych.<sup>7</sup>

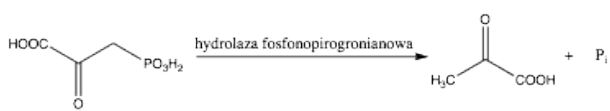


Wiele fosfonianów dzięki swojej budowie jest związkami farmakologicznie aktywnymi tak jak wymienione wyżej antybiotyki działające w oparciu o inhibicję enzymów. Fosfoniany mogą posiadać na dwa centra stereogeniczne, na atomie fosforu oraz na połączonym z nim atomie węgla i występować w postaci enancjomerów. Reakcje zachodzące w warunkach fizjologicznych w organizmie żywym są stereospecyficzne, jeśli lek, lub miejsce (region) z którym się wiąże ma właściwości przestrzenne. W rezultacie tego jeden z enancjomerów może mieć właściwości lecznicze, a drugi może wykazywać właściwości toksyczne lub nie reagować w określony sposób. Prostymi przykładami mogą być penicylina V, antybiotyk izolowany z pleśni *Penicillium*, mający konfigurację 2S, 5R, 6R. Jej enancjomer, jest poznanym aktywności biologicznej. (S)-ibuprofen jest środkiem przeciwbólowym i przeciwzapalnym, podczas gdy enancjomer R jest nieaktywny.<sup>4</sup> Talidomid, lek o działaniu przeciwwymiotnym oraz przeciwbólowym stosowany w latach 60. otrzymywany był jako mieszanina racemiczna. Udowodniono, że tylko enancjomer o konfiguracji R ma działanie lecznicze podczas gdy drugi jest silnym mutagenem działającym na DNA płodu.

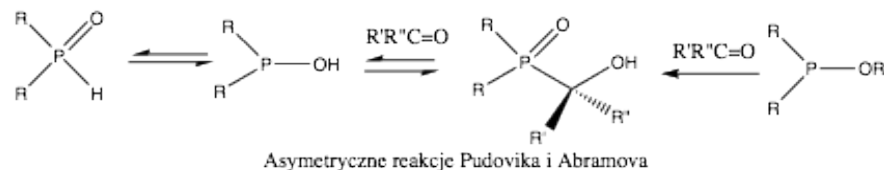


Penicylina V (konfiguracja 2S, 5R, 6R)



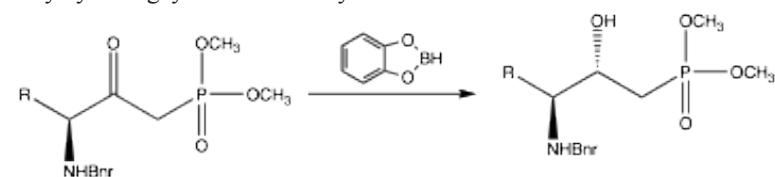


**B**ardzo interesującymi związkami należącymi do fosfonianów są hydroksyfosfoniany – analogi strukturalne hydroksykwasów. Do tej grupy również należą hydroksyfosfono-peptydy będące lekami na nadciśnienie oraz leki przeciw-wirusowe jak na przykład Cidofovir stosowany w leczeniu ospy. Znanych jest kilka metod syntezy optycznie czystych hydroksyfosfonianów: 1. Addycja fosfo-aldolowa prowadzona poprzez addycję fosforynów trialkilowych do związków zawierających grupę karbonylową w obecności katalizatorów protonodonorowych (reakcja Abramova) lub poprzez reakcję fosforynów dialkilowych ze związkami karbonylowymi w obecności katalizatora zasadowego (reakcja Pudovika).

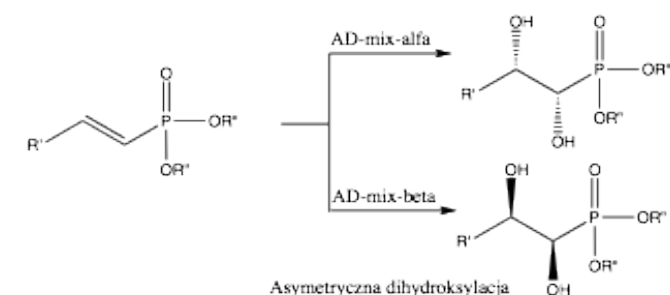
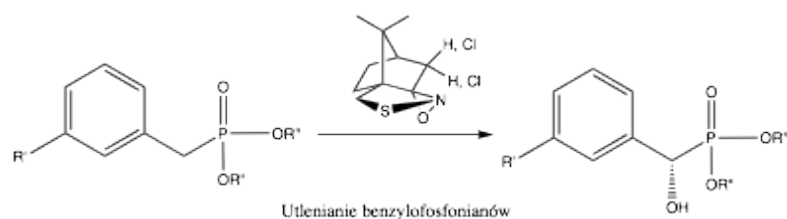


Substratem w addycji może być chiralny fosforyn (posiadający stereogeniczny atom fosforu) lub fosforyn otrzymywany z chiralnych alkoholi, amino-alkoholi i amin.

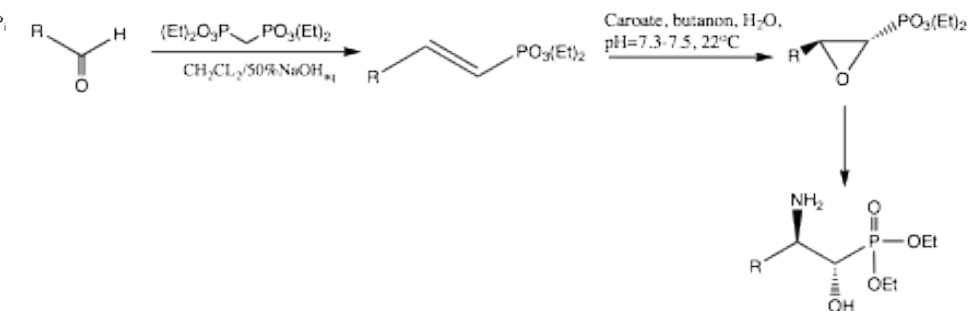
2. Drugą, jedną z najprostszych metod otrzymywania hydroksyfosfonianów jest redukcja ketofosfonianów. Przeprowadza się ją używając chiralnych substratów lub katalizatorów. Przeprowadzaną reakcją redukcji chiralnych (S)- $\beta$ -ketofosfonianów do (2R,3S)- $\beta$ -hydroksyfosfonianów. Najlepsze rezultaty otrzymywano gdy katalizatorem był ketecholoboran.



3. Trzecią metodą jest utlenianie wiązania podwójnego lub karboanionu stosując chiralne katalizatory. W przypadku dihydroksylacji stosuje się handlowo dostępne AD-mix- $\alpha$  lub  $\beta$ .



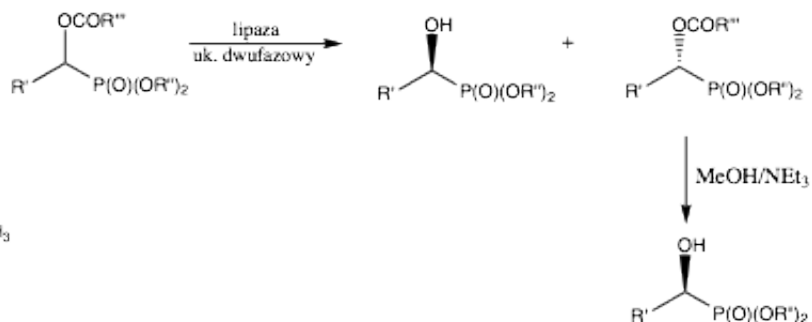
4. Dihydroksyfosfoniany lub aminohydroksyfosfoniany można otrzymać również na drodze utleniania wiązania podwójnego do epoksydów, które następnie są przekształcane w środowisku zasadowym. Produkty z bardzo wysokim nadmiarem diastereoizomerycznym otrzymuje się przeprowadzając reakcję w środowisku jak na poniższym schemacie. Tym sposobem otrzymano między innymi naturalny herbicyd – fosfotriksynę.



Metodą zastępującą wyżej wymienione reakcje asymetryczne jest biokataliza. Jest ona użyteczna ze względu na wysoką aktywność katalityczną, ogromny wybór katalizatora oraz wysoką selektywność.

Stosować można kilka metod biokatalitycznej syntezy hydroksyfosfonianów takich jak enancjoselektywna hydroliza acylofosfonianów z użyciem enzymów i mikroorganizmów, rozdział mieszaniny racemicznej hydroksyfosfonianów za pomocą estryfikacji, bioredukcję ketofosfonianów czy hydrolityczne otwarcie pierścienia oksiranowego w podstawionych 1,2-epoksyetanofosfonianach. Ze względu, że metoda pierwsza jest najczęściej stosowana, tylko ona zostanie tu przedstawiona.

5. Stosując enzymatyczną hydrolizę z użyciem lipazy z *Aspergillus niger* (AP6) i *Rhizopus oryzae* (F-AP15) otrzymano  $\alpha$ -hydroksyfosfoniany na drodze rozdziału kinetycznego  $\alpha$ -acylofosfonianów. Reakcję prowadzono w układzie dwufazowym heksan/eter t-butylometylowy, bufor fosforanowy pH=7.0 ze względu na mechanizm działania enzymów. W przypadku hydrolizy lipazą AP6 otrzymuje się zazwyczaj mieszaninę (S)- $\alpha$ -hydroksyfosfinanu oraz (R)- $\alpha$ -acyloksyfosfinianu. Izomery odwrotne otrzymano w przypadku, gdy R' = -CH<sub>2</sub>Ph, R'' = -Et, R''' = -Me, -CH<sub>2</sub>Cl



Wiele zespołów badawczych otrzymuje hydroksyfosfoniany na drodze biotransformacji i cały czas trwają próby zwiększania enancjoselektywności jak i skuteczności katalizy enzymatycznej poprzez modyfikację środowiska reakcji jak i samych preparatów enzymatycznych.

Prowadzenie reakcji z udziałem mikroorganizmów jest użyteczną metodą w przypadku związków fosforoorganicznych pozwalającą w prosty sposób otrzymać produkt o pożądanej konfiguracji absolutnej i względnie dużej czystości. Biotransformacje coraz częściej zastępują syntezę asymetryczną ze względu na wysoką aktywność katalityczną i ogromny wybór formy katalizatora.

Literatura:

- [1]. Studnik H., Lipok J. Możliwości biodegradacji związków fosfonowych przez cyjanobakterie
- [2]. Karta leku (APRD00987.) DrugBank
- [3]. Majewska P., Biotransformacje hydroksyfosfinianów z asymetrycznym atomem fosforu
- [4]. McMurry J. – Chemia Organiczna
- [5]. Pawlak D., Żyłańczyk-Duda E., Zastosowanie mikroorganizmów jako biokatalizatorów w reakcjach utleniania
- [6]. Duliński R. - Biotechnologiczne metody produkcji witamin z wykorzystaniem mikroorganizmów.
- [7]. Kononova S.V., Nesmeyanova M.A. - Phosphonates and Their Degradation by Microorganisms

Praca konkursowa zgłoszona przez użytkownika: matey23

Niech pod świąteczną choinką  
znajdzie się radość,  
szczęście, życzliwość, wzajemne zrozumienie  
i spełnienie marzeń  
w Nowym Roku.

Życzy Rodzinie oraz Wszystkim Kolegom  
i Koleżankom  
**Karolina Fall**

("falisiur")



Find us on  
**Facebook**

Dołącz do nas na facebooku  
[facebook.com/wtlich.zut](https://www.facebook.com/wtlich.zut)

Like



## Kochana Natalio!

Idą święta, magii czas  
Po choinkę idzim w las

Ale zaraz, poczekajcie  
Prezent Nacie najpierw dajcie

Dziś ma ona urodziny  
Niech się sypią serpentyny

Sto lat sto lat zaśpiewajmy  
Tortu na stół troche dajmy

Wpuśćmy do dom trochę gości  
Niech przyniosą Jej słodkości

Natko nasza ukochana  
Niech balanga trwa do rana

Zdrowia, szczęścia, pomyślności  
Obfitości i radości

Prawdziwej wolności  
i bezwarunkowej miłości

Życzą...  
Siostry Magda, Alicja, Pati i Emi  
z rodzicami

