

Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

Światło z reakcji chemicznej - chemoluminescencja

Opracowanie: dr Karol Kacprzak, Wydział Chemii UAM

Większość reakcji chemicznych związana jest ze zmianami energii substratów/produktów co objawia się wydzielaniem bądź pochłanianiem ciepła (reakcje egzo- i endotermiczne). Stosunkowo rzadkim przypadkiem jest wykorzystanie części energii wytworzonej w reakcji do wzbudzenia elektronowego reagentów lub produktów reakcji. W takim przypadku powrót do stanu podstawowego i towarzysząca jemu emisja części energii w formie promieniowania elektromagnetycznego w zakresie widzialnym objawia się świeceniem. Zjawisko takie określa się mianem chemoluminescencji. Najogólniej proces chemoluminescencji wyrazić można równaniem:



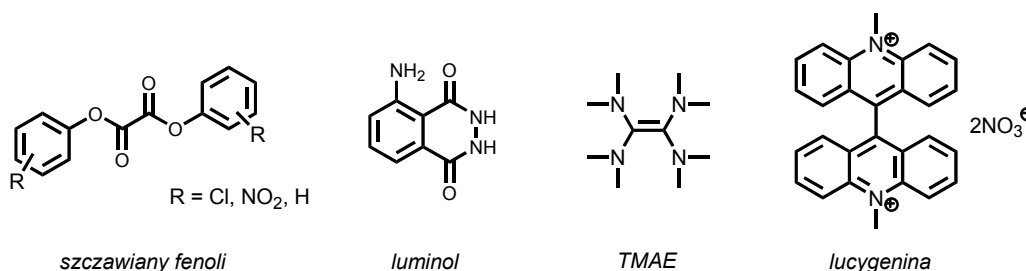
gdzie: A i B są reagentami, AB* - wzbudzony związek pośredni, C - produkt

Wydajność chemoluminescencji określa się ilościowo poprzez wyznaczenie jej wydajności kwantowej. 100% wydajność kwantowa oznacza proces w którym każda reagująca cząsteczka emituje jednostkowy kwant światła. W praktyce nie spotyka się tak efektywnych procesów chemoluminescencji, za silnie "świecące" reakcje przyjmuje się procesy >0.1% wydajności kwantowej (oznacza to, że 1 na 999 cząsteczek emituje promieniowanie w formie światła widzialnego).

Do najbardziej znanych związków, które w niektórych reakcjach (zwłaszcza utleniania) wykazują chemoluminescencję należą biały fosfor, tlen singletowy oraz związki organiczne wśród których najważniejsze są szczawiany fenoli („Cyalume”, otrzymywany w niniejszym ćwiczeniu, fot. 1), luminol, tetrakis(dimetyloamino)etylen (TMAE) oraz lucygenina (rys. 1).



Fot. 1. Przykłady chemoluminescencyjnych zabawek opartych o reakcje utleniania szczawianów organicznych (fot. zaczerpnięto z <http://jc-ft.com/Pictures/glowstick/glowstick.html>).

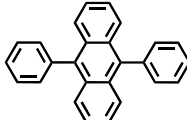
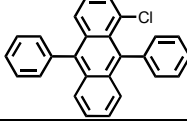
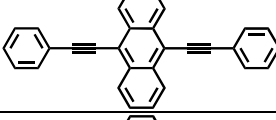
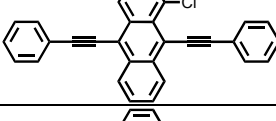
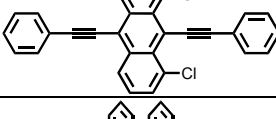
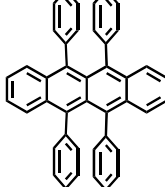
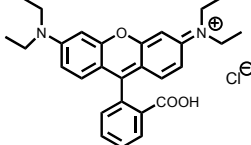


Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

Rys. 1. Przykłady najpopularniejszych substancji wykazujących chemoluminescencję w reakcjach.

Praktyczne zastosowanie w ratownictwie, wojsku, turystyce oraz rozrywce znalazła reakcja utleniania szczawianów organicznych: dwunitrofenyłu, trójchlorofenyłu lub *tert*-butyłu, za pomocą rozcieńzonego, bezwodnego roztworu nadtlenku wodoru w mieszaninie ftalanu dwumetylu i alkoholu *tert*-butylowego z dodatkiem katalizatora – salicylanu sodu oraz fluoryzujących przenośników energii (sensybilizatorów). Właściwa kombinacja i stężenia reagentów oraz dobór sensybilizatora umożliwia otrzymanie światła w rozmaitych kolorach (Tabela 1) oraz o różnej intensywności świecenia. O komercyjnym sukcesie takich „chemicznych latarek” zadecydowało użycie sensybilizatorów, których udział sprawia, że wydajność kwantowa procesu świecenia sięga aż kilkudziesięciu procent! Drugą istotną innowacją opracowaną przez amerykańską firmę Cyanamid Company była konstrukcja latarki w formie elastycznej rurki wypełnionej nadtlenkiem wodoru w której znajduje się kruchy pojemnik z estrami kwasu szczawowego oraz sensybilizatorem. Po jego rozbiciu przez wygięcie rurki następuje zmieszanie odczynników i reakcja połączona z emisją światła – wszystko bez kontaktu z chemikaliami.

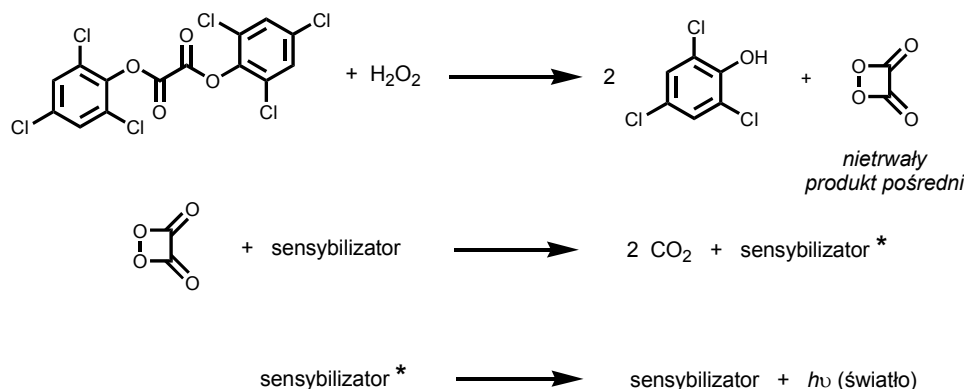
Tabela 1. Przykłady popularnych sensybilizatorów.

Sensybilizator	Wzór	Kolor emitowanego światła
9,10-difenyloantracen (DPA)		niebieski
1-chloro-9,10-difenyloantracen (1-chloro(DPA)) 2-chloro-9,10-difenyloantracen (2-chloro(DPA))		niebiesko-zielony efektywniejszy niż DPA
9,10-bis(fenyletynylo)antracen (BPEA)		zielony (486 nm)
1-chloro-9,10-bis(fenyletynylo)antracen		żółto-zielony, stosowany w wyrobach o wysokiej intensywności świecenia
1,8-dichloro-9,10-bis(fenyletynylo)antracen		żółty
Rubren		pomarańczowo-żółty (550 nm)
Rodamina B		czerwony

Uproszczony mechanizm chemoluminescencji szczawianów organicznych obejmuje trzy podstawowe etapy (Schemat 1). Pierwszym jest utlenienie estru za pomocą H₂O₂ w wyniku czego powstają dwie cząsteczki fenolu oraz nietrwały związek pośredni 1,2-dioksetandion. Związek ten ulega spontanicznie rozkładowi z wydzielaniem

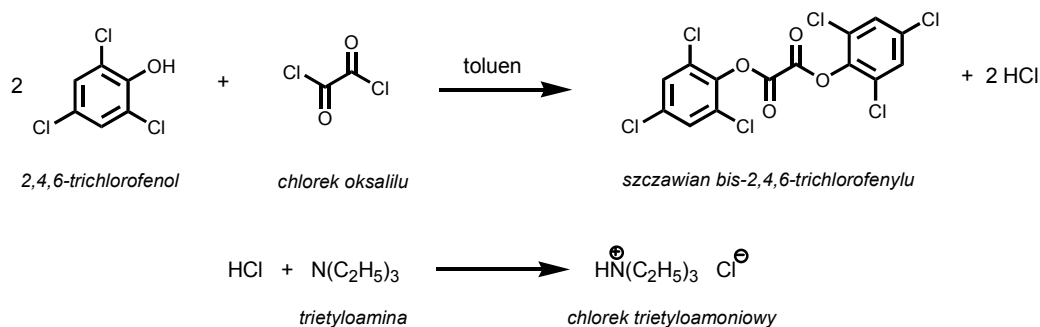
Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

CO₂ a energia tego procesu zostaje wykorzystana do wzbudzenia elektronowego sensybilizatora. Przejście sensybilizatora ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego związane jest z wypromieniowaniem części energii w formie światła (jego intensywność i długość fali – kolor zależą do budowy chemicznej fotosensybilizatora).



Schemat 1. Uproszczony mechanizm chemoluminescencji reakcji utleniania szczawianów organicznych wobec sensybilizatorów.

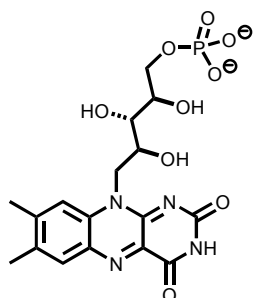
Estry kwasu szczawiego z fenolami najdogodniej otrzymuje się w reakcji dichlorku kwasu szczawiego (chlorek oksalilu) z odpowiednim fenolem wobec trzeciorzędowej aminy np. trietyloaminy, która wiąże wydzielający się w reakcji HCl w formie chlorku trietyloamoniowego (Schemat 2). Reakcję prowadzi się w toluenie, w którym rozpuszczają się tylko substraty, produkty natomiast wytrącają się w miarę postępu reakcji (co dodatkowo przesuwa równowagę reakcji w kierunku ich tworzenia). Oba produkty oddziela się z mieszaniny przez sączenie próżniowe. Następnie usuwa się chlorek trietyloamoniowy przez wytrząsanie z wodą (sól jonowa rozpuszczalna w wodzie) a docelowy szczawian fenolu sączy się, suszy i krystalizuje z toluenu.



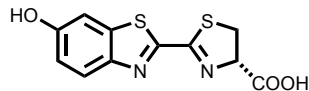
Schemat 2.

Warto wspomnieć, że w przyrodzie ożywionej spotyka się bardzo często świecenie organizmów – od bakterii do kręgowców – jest to specjalny rodzaj chemoluminescencji określany mianem bioluminescencji (fot. 2). Mechanizm procesów bioluminescencyjnych obejmuje reakcje chemiczne różnego rodzaju związków chemicznych określanych zbiorczą nazwą lucyferyn, które pod wpływem wyspecjalizowanych enzymów (lucyferazy lub fotoproteiny) ulegają przemianom z wytworzeniem światła. Najbardziej typowe przedstawione są poniżej:

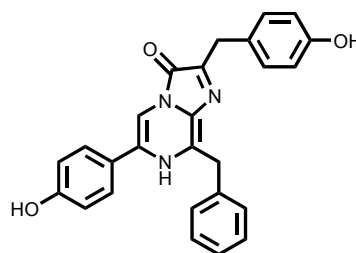
Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*



ryboflawina
(bakterie)
wymaga długołańcuchowego aldehydu



lucyferyna
(owady)
wymaga ATP



koelenterazyna
(organizmy morskie)

Jest rzeczą wartą podkreślenia, że procesy obejmujące wytworzenie mechanizmów kodujących i zawiadujących bioluminescencją odbywały się wielokrotnie i niezależnie od siebie u różnych organizmów w toku ewolucji. Znaczenie bioluminescencji obejmuje szereg ważnych procesów m.in. kamuflaż, dezorientację lub odstraszenie agresora bądź wabienie partnera lub ofiary.



Fot. 2. Samica świetlika świętojańskiego (*Lampyris noctiluca*)

Cześć eksperymentalna:

Synteza szczawianu bis-2,4,6-trichlorofenyłowego

W suchej kolbie okrągłodennej o pojemności 25 mL zaopatrzonej w suche mieszadło magnetyczne umieszcza się 0.79 g 2,4,6-trichlorofenolu oraz 9 mL suchego toluenu. Następnie dodaje się za pomocą strzykawki 0.56 mL (0.4 g) trietyloaminy (**uwaga: ciecz lotna o nieprzyjemnym zapachu**), zawartość kolby miesza a następnie kolbę zamyka korkiem i umieszcza na mieszadle magnetycznym w łaźni lodowej (krystalizator z pokruszonym lodem). Po oziębieniu (kilka minut) do mieszanego magnetycznie roztworu w kolbie wprowadza się za pomocą drugiej strzykawki 0.20 mL (0.28 g) chlorku oksalilu (**uwaga: związek toksyczny i lotny**). Obserwuje się szybkie wydzielenie chlorowodoru trietyloamoniowego. Następnie usuwa się łaźnię lodową, kolbę osusza z zewnątrz papierowym ręcznikiem i podłącza suchą chłodnicę zwrotną. Mieszaninę ogrzewa się do łagodnego wrzenia przez 30-40 minut celem zakończenia reakcji. Po tym czasie wyłącza się ogrzewanie i pozostawia kolbę do ochłodzenia. Następnie umieszcza się kolbę w łaźni lodowej i po 10 minutach sączy stały produkt reakcji na lejku Buchnera (można przemyć kolbę porcją zimnego heksanu). Osad na lejku przemywa się dwukrotnie małymi porcjami (5-10 mL) zimnego heksanu. Osad z lejku przenosi się do małej kolbki stożkowej (25 mL) i



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Projekt PO KL *Poczuj chemię do chemii – zwiększenie liczby absolwentów kierunku CHEMIA na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu*

zawiesza w 10-12 mL wody co ma na celu odmycie rozpuszczalnej soli amoniowej. Zawiesinę miesza się magnetycznie lub energicznie wytrząsa przez 2-3 minuty. Nierozpuszczalną w wodzie zawiesinę produktu sączy się ponownie na lejku Buchnera. Osad po wyjęciu z lejka osusza się przez wyciskanie między bibułowymi sączkami. Produkt należy zważyć i obliczyć wydajność reakcji. Surowy produkt można rekrytalizować z minimalnej ilości wrzącego toluenu, po ochłodzeniu w lodzie otrzymuje się krystaliczny produkt, który oddziela się przez sączenie (do przeniesienia całości osadu z kolby na lejek używa się niewielkiej ilości zimnego heksanu).

Chemoluminescencja szczawianów organicznych

W 3 dużych probówkach z korkiem umieścić 20 mL roztworu szczawianu bis-2,4,6-trichlorofenyłu oraz salicylanu sodu (dostarcza asystent) a następnie kolejno w każdej inny rodzaj sensybilizatora w ilości kilku miligramów (na końcu łopatką, dostarcza asystent). Próbówki umieścić na łaźni wodnej celem szybszego rozpuszczenia sensybilizatorów. W zaciemnionym pomieszczeniu dodać za pomocą strzykawki 0.35 mL perhydrołu (30% H_2O_2) do każdej probówki i dobrze wymieszać. Obserwuje się intensywną chemoluminescencję, która może trwać do kilku godzin.