

Całkiem niezwykła herbatka

Chemiluminescencja z udziałem polifenoli zawartych w zielonej herbacie

Marek Ples

Herbatą nazywamy zwykle napój, którego głównym składnikiem jest napar przyrządzany z liści i pąków grupy roślin należących do rodzaju *Camellia*, w szczególności herbaty chińskiej *Camellia sinensis*. Rośliny te uprawiane są w licznych krajach strefy zwrotnikowej.

Początki herbaty giną w pomroce dziejów. Najczęściej przytaczaną legendą jest ta mówiąca o mitycznym chińskim cesarzu Shennongu, który już w 2737 roku p.n.e. miał przypadkowo uzyskać pierwszy napar z liści herbaty. Jednak dopiero X wiek p.n.e. przynosi pierwsze wiarygodne zapiski na ten temat.

Do Europy herbata trafiła dopiero w początkowych latach XVII wieku, kiedy przywieźli ją tu ze swoich wypraw Holendrzy. Z biegiem czasu napój ten stał się jednym z najpopularniejszych, chociaż początkowo, ze względu na wysoką cenę, smakiem herbaty mogli się cieszyć jedynie najbardziej zamożni.

Myślę, że nie będzie przesadą, jeśli stwierdzę, że herbata i wszystko, co z nią związane, bardzo silnie wrosła w naszą kulturę. Temat ten wykorzystał choćby Lewis Carroll w swojej naj słynniejszej książce:

– Nalej sobie więcej herbaty – rzekł z wielką powagą Szarak.

– Jeszcze w ogóle nie piłam – odparła Alicja urażona tą propozycją. – Trudno więc, abym nalała sobie więcej.

– Chciałaś powiedzieć, że trudno, abyś nalała sobie mniej – wtrącił się Kapelusznik. – Przecież znacznie łatwiej jest nalać sobie więcej niż nic.

Lewis Carroll: Alicja w Krainie Czarów, rozdział VII, tłum. Antoni Marianowicz (Warszawa: Nasza Księgarnia, 1988)

Problem odmierzania ilości cieczy mniejszej niż nic jest niewątpliwie interesujący, ale pozostawmy go Alicji i Kapelusznikowi. My natomiast zastanówmy się nad inną kwestią, która tylko pozornie wydaje się absurdalna: czy herbata może świecić? Okazuje się, że tak – i nie trzeba do tego żadnej magii, a jedynie nieco wiedzy i chęci do eksperymentowania [1].

Wykonanie

By przeprowadzić opisywane doświadczenie musimy zaopatrzyć się w potrzebne substancje. Jak szanowny Czytelnik zapewne się domyśla, pierwszą z nich będzie herbata. Ważne jest, by była

to herbata zielona. W doświadczeniu wykorzystano herbatę *sencha* (Fot.1). Gatunek herbaty nie jest krytyczny – można wykorzystać inną herbatę zieloną, nawet ekspresową.



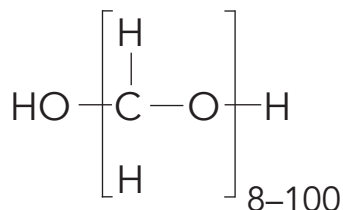
Fot.1 – Zielona herbata *sencha* wykorzystana w doświadczeniu

Poza herbatą będziemy potrzebowali także następujących odczynników:

- paraformaldehydu $\text{OH}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$,
- węglanu sodu Na_2CO_3 ,
- nadtlenu wodoru H_2O_2 3%.

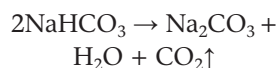
Paraformaldehyd jest polimerem z grupy polieterów. Związek ten jest homopolimerem, to znaczy składa się z powtarzających się podstawowych jednostek jednego rodzaju, czyli tzw. merów. Paraformaldehyd posłuży nam w doświadczeniu jako donor aldehydu mrówkowego HCHO . Do doświadczenia nadaje się związek, którego cząsteczki mają dłu-

gość $n=8-100$ merów (Rys.1). Substancja ma zwykle postać białego proszku.



Rys.1 – Wzór strukturalny paraformaldehydu

W razie braku węgla sodu Na_2CO_3 związek ten można łatwo otrzymać w wyniku rozkładu termicznego wodorowęglanu sodu NaHCO_3 (łatwo dostępnego w handlu spożywczym jako „soda oczyszczona”) według równania reakcji:



Reakcja ta zachodzi w temperaturze powyżej 60°C , wystarczy więc wyprażyć wyłożony cienką warstwą wodorowęglan, by otrzymać tak potrzebny nam węgiel sodu.

Nadtlenek wodoru H_2O_2 o stężeniu 3% można kupić w aptece jako wodę utlenioną stosowaną przy dezynfekcji skałceń.

Należy pamiętać, że w czasie doświadczenia może dochodzić do uwalniania się pewnych ilości formaldehydu, który jest toksyczny. Węgiel sodu działa drażniąco na oczy. Nadtlenek wodoru w stężeniu 3% jest nieszkodliwy, natomiast 30% jest silnie żrący – w kontakcie ze skórą powstają białe, odbarwione plamy, a przy dłuższej ekspozycji może dochodzić do zmian martwiczych. Należy zachować normalne przy pracy z chemikaliami środki ostrożności.

Pierwszą czynnością, którą musimy wykonać jest przygotowanie wywaru herbacianego. Odważamy więc 1,8-2 g herbaty i przenosimy ją do 200 cm^3 wody o temperaturze około 90°C . W przypadku wykorzystania her-

baty ekspresowej wystarczy jedna torebka. Płyn powinien być mieszany w ciągu następnych trzech minut. Po tym czasie klarowny płyn o barwie zielonkavo-żółtej powinien zostać odsączony.

W 40 cm^3 powstałego wyciągu herbacianego trzeba rozpuścić 1,6 g paraformaldehydu i 4 g węgla sodu. Paraformaldehyd dosyć opornie rozpuszcza się w wodzie, ale dodatek węgla sodu i mieszanie wyraźnie przyspiesza ten proces. Mimo wszystko całkowite rozpuszczenie obu substancji wymaga nieco czasu. W tym czasie roztwór ciemnieje i nabiera barwy brązowej (Fot.2).



Fot.2 – Wyciąg zielonej herbaty z dodatkiem paraformaldehydu i węgla sodu.

Płyn należy ochłodzić do temperatury pokojowej. Odczyn roztworu powinien być zasadowy – najlepsze warunki dla zajścia opisywanej reakcji występują dla pH równego 11. Należy sprawdzić to za pomocą papierka wskaźnikowego lub w inny sposób i w razie konieczności skorygować nieco ilość dodanego węgla sodu.

W tym momencie pomieszczenie trzeba zaciemnić i po chwili potrzebnej na przyzwyczajenie oczu do ciemności dodać do roztworu 40 cm^3 3% nadtlenu wodoru. Można też wykorzystać H_2O_2 o stężeniu 30%, czyli perhydrol.

Wtedy wystarczy użyć jedynie 1-2 cm^3 utleniacza. Po chwili roztwór zaczyna świecić niezbyt silnym, ale wyraźnie widocznym blaskiem o barwie czerwonej (Fot.3).



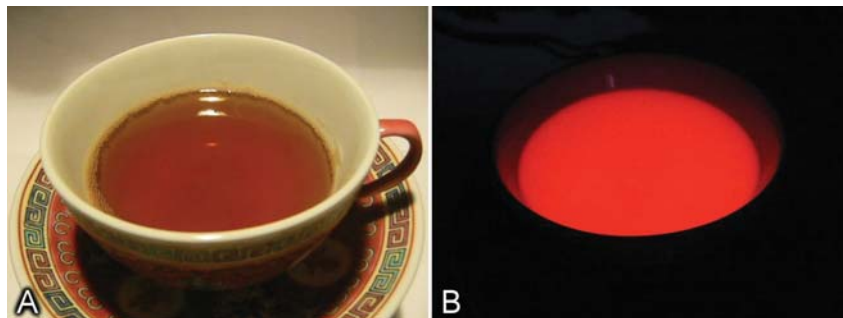
Fot.3 – Chemiluminescencja roztworu (ISO 400, 3s)

Emisja światła trwa kilka, kilkanaście sekund. W tym samym czasie roztwór także się pieni – powstają pewne ilości gazów. Po zakończeniu reakcji roztwór przyjmuje barwę żółtą (Fot.4).



Fot.4 – Roztwór po reakcji

Dla większego, powiedziałbym nawet – teatralnego efektu roztwór można przygotować w naczyniu może mniej odpowiednim z punktu widzenia chemika, natomiast bardziej pasującym do przedmiotu doświadczenia, tj. w filiżance (Fot.5). Naczynie po skończonej pracy trzeba oczywiście bardzo dokładnie i przynajmniej kilkakrotnie umyć.



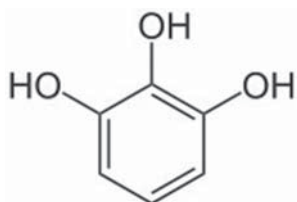
Fot.5 – Roztwór reakcyjny w filiżance; A – wyciąg zielonej herbaty z dodatkiem paraformaldehydu i węglaanu sodu; B – chemiluminescencja roztworu po dodaniu nadtlenuku wodoru (ISO 400, 3s)

Doświadczenie zwykle wywiera duże wrażenie na widzach z racji zaskakującego efektu chemiluminescencji. Zmiany barwy roztworu także są czynnikiem rodzącym zainteresowanie zachodzącymi w układzie procesami.

Wyjaśnienie

O typie reakcji, która zachodzi w opisywanym doświadczeniu donieśli Trautz i Schorigin już w pierwszych latach XX wieku [2]. W odkryciu pomógł przypadek. Wielu fotografów zauważyło, że podczas wywoływania zdjęć wykorzystywane przy tym roztwory świeciły dosyć słabym, ale wyraźnie dostrzegalnym w ciemni światłem. Okazało się, że za to dosyć zaskakujące zjawisko odpowiedzialny był stosowany jako wywoływacz pirogalol, czyli 1,2,3-trihydroksybenzen $C_6H_6O_3$ (Rys.2)

Pirogalol należy do polifenoli. Są to organiczne związki chemiczne z grupy fenoli, tj. związków zawierających grupy hydroksylowe, związane bezpośrednio z atomami węgla w pierścieniu aromatycznym. Polifenole zawierają



Rys.2 – Wzór strukturalny pirogalolu

przynajmniej dwie grupy hydroksylowe.

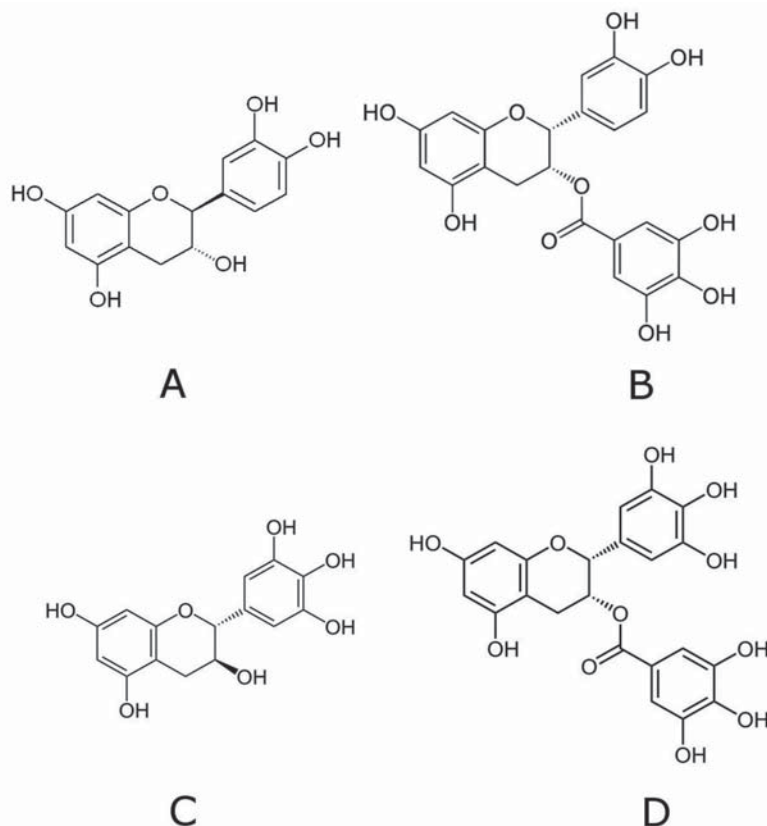
Substancje te występują naturalnie w roślinach. Polifenole dzielą się na podatne na hydrolizę taniny, będące estrami kwasu galusowego i sacharydów oraz związki należące do klasy fenylopropanoidów, takie jak flawonoidy i lignany. Największą i najlepiej poznaną grupą związków polifenolowych są flawonoidy [3].

Wiele związków polifenolowych występuje także w zielonej

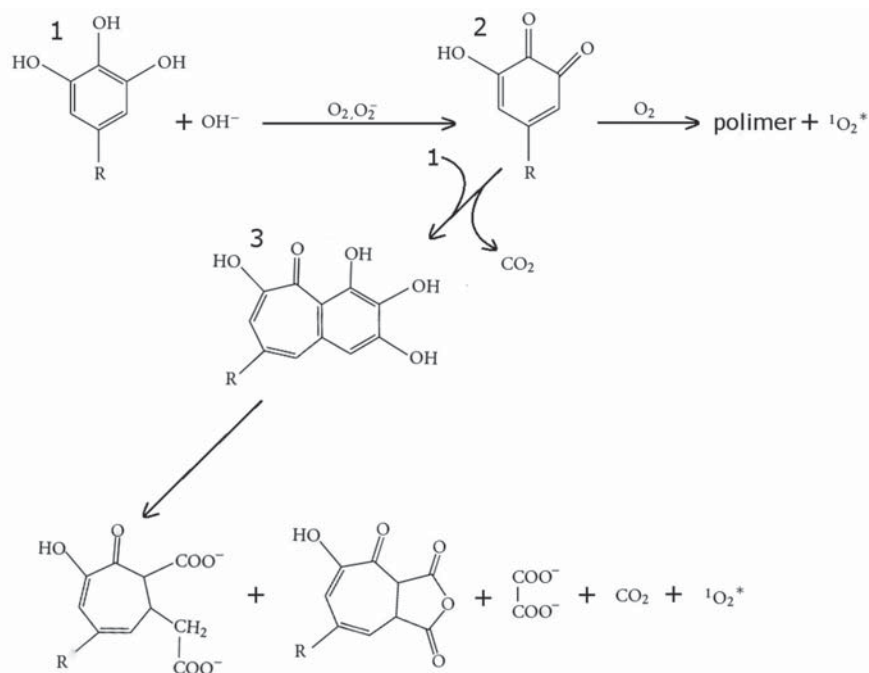
herbacie. Na Rys.3 przedstawiono wzory tylko niektórych z nich [4].

Reakcji Trautza-Schorigina ulega nie tylko pirogalol, ale także wiele innych polifenoli, także tych zawartych w herbacie. Umożliwia to wykonanie opisanego doświadczenia. Mechanizm reakcji jest stosunkowo skomplikowany i w uproszczeniu przedstawia go schemat widoczny na Rys.4 [5].

Polifenol 1, którym może być np. pirogalol ($R=H$) lub inny związek polifenolowy, jak choćby kwas galusowy ($R = COOH$), w alkalicznych warunkach, w obecności aldehydu mrówkowego zostaje utleniony do odpowiedniego ortochinonu 2. Dalej reakcja może bieć dwoma odmiennymi szlakami: ortochinon w obecności tlenu szybko polimeryzuje lub reaguje z kolejną cząsteczką związku wyjściowego. W przypadku pirogalolu powstaje wtedy purpurogalina 3, która w warunkach reakcji ulega rozkładowi.

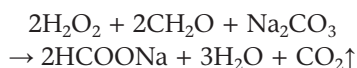


Rys.3 – Związki polifenolowe występujące w herbacie; A – epikatechina, B – galusan epikatechiny, C – epigalokatechina, D – galusan epigalokatechiny



Rys.4 – Schemat reakcji Trautza-Schorigina; opis w tekście, gwiazdką oznaczono stan wzbudzony tlenu singletowego

Za wydzielanie się dwutlenku węgla może odpowiadać także biegnąca równolegle reakcja zachodząca według poniższego równania [1]:



Wyjaśnienie to może być jednak niepełne, ponieważ istnieją doniesienia, że powstająca mieszanina gazów, obok dwutlenku węgla i aldehydu mrówkowego, zawiera także wodór [6].

Z naszego punktu widzenia najważniejsze jest to, że jednym z produktów obu szlaków reakcji jest tlen singletowy $^1\text{O}_2$.

Stanem podstawowym tlenu O_2 jest stan trypletowy $^3\text{O}_2$ o dwóch niesparowanych elektronach (rodnik). Jest to więc sytuacja dosyć nietypowa. Tlen singletowy $^1\text{O}_2$, jako występujący w stanie o wyższej energii jest nietrwały i może ulegać spontanicznemu przekształceniu do tlenu trypletowego $^3\text{O}_2$. Różnica energii, równa 94,3 kJ/mol musi więc zostać oddana do środowiska. Tutaj dzieje się to na sposób emisji promieniowania elektromagnetycznego o długości fali $\lambda =$

1270 nm. Promieniowanie to leży w zakresie podczerwieni i jako takie nie jest widzialne dla naszych oczu. W czasie doświadczenia koncentracja powstającego tlenu singletowego jest jednak na tyle duża, że w momentach zderzeń dwóch jego cząsteczek dochodzi do emisji fali elektromagnetycznej o długości $\lambda = 634$ nm. Takie promieniowanie jest już doskonale widoczne jako światło o pięknej, czerwonej barwie, co właśnie obserwujemy w doświadczeniu [7].

Oczywiście istnieją także inne metody otrzymywania tlenu w stanie singletowym. Najczęściej polecaną w literaturze, przynajmniej jeśli chodzi o działania pokazowe, jest przepuszczanie gazowego

chlorku przez schłodzony, alkaliczny roztwór 30% nadtlenu wodoru [8]. Sposób ten jest jednak dosyć problematyczny z racji wykorzystania silnie toksycznego gazu, a także żrącego roztworu nadtlenu. Jak się wydaje, wygodniejszą metodą jest wykorzystanie dichloroizocyjanuranu sodu, co pozwala na uniknięcie stosowania wolnego chloru [9].

Opisana w niniejszej pracy metoda uzyskiwania tlenu singletowego i jego chemiluminescencji nie wymaga stosowania silnie toksycznych substancji ani stężonego nadtlenu wodoru. Zastosowanie łatwych do zdobycia i bezpiecznych surowców (herbata, apteczna woda utleniona) predestynuje ten sposób do zastosowania w praktyce szkolnej czy uczelnianej, a także na wszelkiego rodzaju pokazach naukowych.

Myślę, że czytelnikowi należy się tutaj wyjaśnienie, dlaczego w doświadczeniu nie można wykorzystać czarnej herbaty jako najczęściej spożywanej w naszym kręgu kulturowym. Dzieje się tak, ponieważ w procesie produkcji tego rodzaju herbaty jej liście są poddawane m.in. fermentacji, podczas której zawarte w niej polifenole ulegają w dużej mierze utlenieniu. Z tych powodów w przypadku jej wykorzystania nie zaobserwowalibyśmy chemiluminescencji.

mgr Marek Ples
marek.ples@o2.pl
www.weirdscience.eu

Literatura:

- [1] Panzarasa G., Sparnacci K., *Glowing Teacup Demonstration: Trautz-Schorigin Reaction of Natural Polyphenols*, Journal of Chemical Education, 2012, 89, str. 1297–1300,
- [2] Trautz M., *Über neue Lumineszenzerscheinungen*, Zeitschrift für wissenschaftliche photographie, photophysik und photochemie, 1904, 2, str. 217-223,
- [3] Quideau S. P., Deffieux D., Douat-Casassus C. L., Pouységou L., *Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis*, Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50 (3),
- [4] Łuczaj W., *Metody oznaczania polifenoli (katechin oraz teafławin) występujących w herbatach*, Gazeta Farmaceutyczna, 2008, 5,
- [5] Nicholaos P. Evmiridis, Athanasios G. Vlessidis, and Nicholas C. Thanasoulas, *Chemical Analysis through CL-Detection Assisted by Periodate Oxidation*, Bioinorganic Chemistry and Applications, 2007,
- [6] Pluciński T., *Doświadczenia chemiczne*, 1997, Wydawnictwo Adamantan, str. 28-29,
- [7] Laingl M., *The Three Forms of Molecular Oxygen*, Journal of Chemical Education, 1989, 66 (6), str. 453-455,
- [8] Roesky H.W., Möckel K., *Niezwykły świat chemii*, 2001, Wydawnictwo Adamantan, str. 161-163
- [9] Ples M., *Światło z retorty*, Chemia w Szkole, Agencja AS Józef Szewczyk, 2014, 5, str. 33-34