



UNIwersytet  
ŁÓDZKI



WYDZIAŁ  
CHEMII  
Uniwersytet Łódzki



**Zielona Chemia wokół nas, czyli - co mają ze sobą  
wspólnego cebula, czosnek i kwaśne deszcze?**

**Grzegorz Mlostoń**

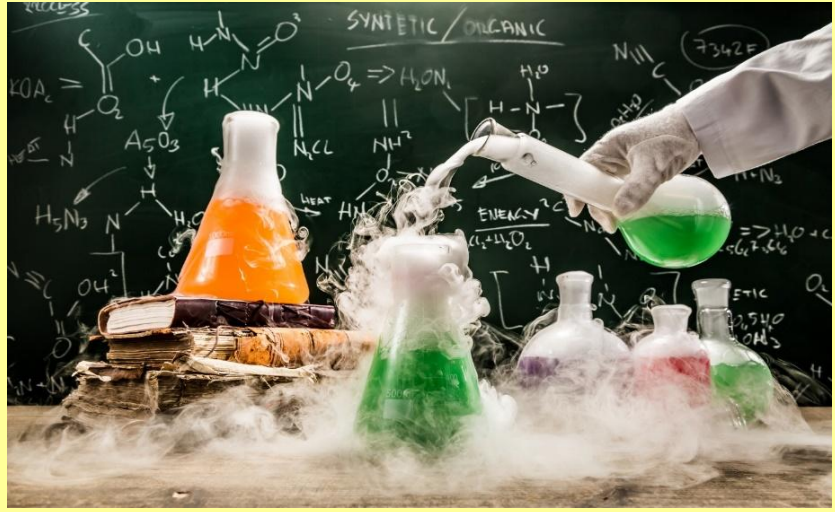
*Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Tamka 12, PL 91-403 Łódź  
E-mail: [grzegorz.mloston@chemia.uni.lodz.pl](mailto:grzegorz.mloston@chemia.uni.lodz.pl)*

# Czym jest Zielona Chemia ?

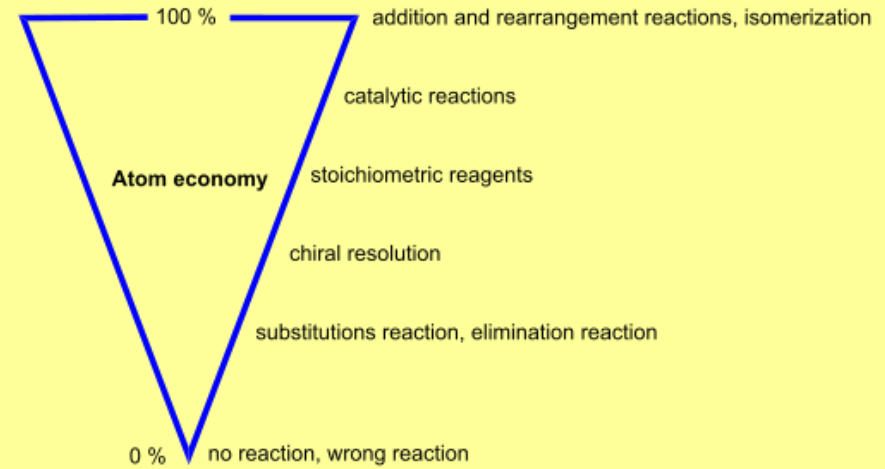
### The 12 Principles of Green Chemistry

Provides a framework for learning about green chemistry and designing or improving materials, products, processes and systems.

1. Prevent waste
2. Atom Economy
3. Less Hazardous Synthesis
4. Design Benign Chemicals
5. Benign Solvents & Auxiliaries
6. Design for Energy Efficiency
7. Use of Renewable Feedstocks
8. Reduce Derivatives
9. Catalysis (vs. Stoichiometric)
10. Design for Degradation
11. Real-Time Analysis for Pollution Prevention
12. Inherently Benign Chemistry for Accident Prevention



**Atom economy** (atom efficiency/percentage) is the conversion efficiency of a chemical process in terms of all atoms involved and the desired products produced. The simplest definition was introduced by Barry Trost in 1991 and is equal to the ratio between the mass of desired product to the total mass of reactants,



**Zielona chemia** to projektowanie produktów i procesów chemicznych, które minimalizują lub eliminują użycie i powstawanie substancji niebezpiecznych dla środowiska i zdrowia ludzi. Opiera się na 12 zasadach opracowanych przez Paula Anastasa i Johna Warnera (rok 1995), obejmujących m.in. zapobieganie powstawaniu odpadów, wykorzystanie surowców odnawialnych, minimalizację zużycia energii oraz projektowanie produktów, które ulegają biodegradacji.

# 10 Biblijnych Roślin o Wyjątkowych Właściwościach Zdrowotnych - Żywią i Leczą do Dziś



10



1



2



9



3



8

W tekstach biblijnych pojawia się 128 nazw roślin. Wśród nich są owoce, warzywa, zboża, krzewy, drzewa i zioła będące elementem codzienności mieszkańców starożytnego Izraela i sąsiednich krajów.



4



7



6



5

# Układ Okresowy Pierwiastków; Pierwiastki (metale i siarka jako niemetal) Wymienione w Tekstach Biblijnych

Układ okresowy pierwiastków chemicznych

1											13	14	15	16	17	18														
1	2,1 1 H wodór 1,008											2,0 5 B bor 10,811	2,5 6 C węgiel 12,011	3,0 7 N azot 14,007	3,5 8 O tlen 15,999	4,0 9 F fluor 18,998	- 10 Ne neon 20,180													
2	1,0 3 Li lit 6,941	1,5 4 Be beryl 9,012											1,5 13 Al glin 26,982	1,8 14 Si krzem 28,085	2,1 15 P fosfor 30,974	2,5 16 S siarka 32,065	3,0 17 Cl chlor 35,453	- 18 Ar argon 39,948												
3	0,9 11 Na sód 22,990	1,2 12 Mg magnez 24,305											0,9 19 K potas 39,098	1,0 20 Ca wapń 40,078	1,3 21 Sc skand 44,956	1,5 22 Ti tytan 47,867	1,7 23 V wanad 50,942	1,9 24 Cr chrom 51,996	1,7 25 Mn mangan 54,938	1,9 26 Fe żelazo 55,845	2,0 27 Co kobalt 58,933	2,0 28 Ni nikiel 58,693	1,9 29 Cu miedź 63,546	1,6 30 Zn cynk 65,39	1,6 31 Ga gal 69,723	1,8 32 Ge german 72,61	2,0 33 As arsen 74,922	2,4 34 Se selen 78,96	2,8 35 Br brom 79,904	- 36 Kr krypton 83,798
4	0,9 37 Rb rubid 85,468	1,0 38 Sr stront 87,62	1,3 39 Y itr 88,906	1,4 40 Zr cyrkon 91,224	1,6 41 Nb niob 92,906	2,0 42 Mo molibden 95,94	1,9 43 Tc technet 97,905	2,2 44 Ru ruten 101,07	2,2 45 Rh rod 102,906	2,2 46 Pd pallad 106,42	1,9 47 Ag srebro 107,868	1,7 48 Cd kadm 112,411	1,7 49 In ind 114,818	1,8 50 Sn cyna 118,710	1,9 51 Sb antymon 121,760	2,1 52 Te tellur 127,60	2,5 53 I jod 126,904	- 54 Xe ksenon 131,293												
5	0,7 55 Cs cez 132,905	0,9 56 Ba bar 137,327	1,1 57 La lantan 138,905	1,3 72 Hf hafn 178,49	1,5 73 Ta tantal 180,948	2,0 74 W wolfram 183,84	1,9 75 Re ren 186,207	2,2 76 Os osm 190,23	2,2 77 Ir iryd 192,217	2,2 78 Pt platyna 195,084	2,1 79 Au złoto 196,967	1,9 80 Hg rtęć 200,59	1,8 81 Tl tal 204,383	1,8 82 Pb ołów 207,2	1,9 83 Bi bismut 208,980	2,0 84 Po polon 208,982	2,2 85 At astat 209,987	- 86 Rn radon 222,018												
6	0,7 87 Fr frans 223,020	0,9 88 Ra rad 226,025	1,1 89 Ac aktyn 227,028	1,3 104 Rf rutherford 261,11	1,5 105 Db dubn 263,11	2,0 106 Sg seaborg 265,12	1,9 107 Bh bohr 264,10	2,2 108 Hs has 269,10	2,2 109 Mt meitner 268,10	2,1 110 Ds darmsztadt 281,10	2,1 111 Rg roentgen 280	1,9 112 Cn kopernik 285	1,8 113 Nh nihonium 284	1,8 114 Fl flerowium 289	1,9 115 Mc moscovium 288	2,0 116 Lv livermorium 292	2,2 117 Ts tennessine 294	- 118 Og oganeson 294												
7	0,7 87 Fr frans 223,020	0,9 88 Ra rad 226,025	1,1 89 Ac aktyn 227,028	1,3 104 Rf rutherford 261,11	1,5 105 Db dubn 263,11	2,0 106 Sg seaborg 265,12	1,9 107 Bh bohr 264,10	2,2 108 Hs has 269,10	2,2 109 Mt meitner 268,10	2,1 110 Ds darmsztadt 281,10	2,1 111 Rg roentgen 280	1,9 112 Cn kopernik 285	1,8 113 Nh nihonium 284	1,8 114 Fl flerowium 289	1,9 115 Mc moscovium 288	2,0 116 Lv livermorium 292	2,2 117 Ts tennessine 294	- 118 Og oganeson 294												

elektroujemność (wg Paulinga) → 2,1  
 liczba atomowa (l. porządkowa) → 1  
 masa atomowa, u → 1,008  
 symbol pierwiastka chemicznego → H  
 nazwa pierwiastka chemicznego → wodór

metale  
 niemetale  
▽ gazy  
▾ ciecze

1,1 58 Ce cer 140,116	1,1 59 Pr prazeodym 140,908	1,2 60 Nd neodym 144,242	1,2 61 Pm promet 144,913	1,2 62 Sm samar 150,36	1,0 63 Eu europ 151,964	1,1 64 Gd gadolin 157,25	1,2 65 Tb terb 158,925	1,2 66 Dy dysproz 165,5	1,2 67 Ho holm 164,930	1,2 68 Er erb 167,259	1,2 69 Tm tul 168,934	1,1 70 Yb iterb 173,04	1,2 71 Lu lutet 174,967
1,3 90 Th tor 232,038	1,5 91 Pa protaktyn 231,036	1,7 92 U uran 238,029	1,4 93 Np neptun 237,048	1,3 94 Pu pluton 244,064	1,0 95 Am ameryk 243,061	1,1 96 Cm kiur 247,070	1,2 97 Bk berkel 247,1	1,2 98 Cf kaliforn 251,080	1,2 99 Es einstein 252,088	1,2 100 Fm ferm 257,095	1,2 101 Md mendelew 258,098	1,1 102 No nobel 259,101	1,2 103 Lr lorens 262,110

# Siarka w Opisach Biblijnych



**Obraz Johna Martina – Zagłada Sodomy i Gomory (1852).**

**O zagładzie Sodomy i Gomory '.. w deszczu ognia i siarki ...' czytamy w 19 rozdziale Księgi Rodzaju.**



UNIWERSYTET  
ŁÓDZKI



## Siarka - 'Wszechobecny Duch Życia'

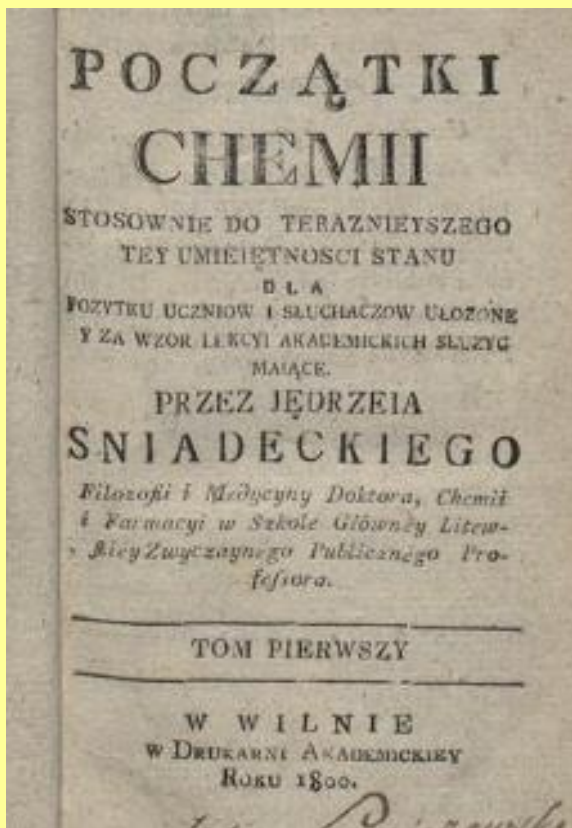


Paracelsus, właściwie: Phillippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim (ur. 10.11.1493; zm. 24.09.1541) – lekarz i przyrodnik, zwany ojcem nowożytnej medycyny .

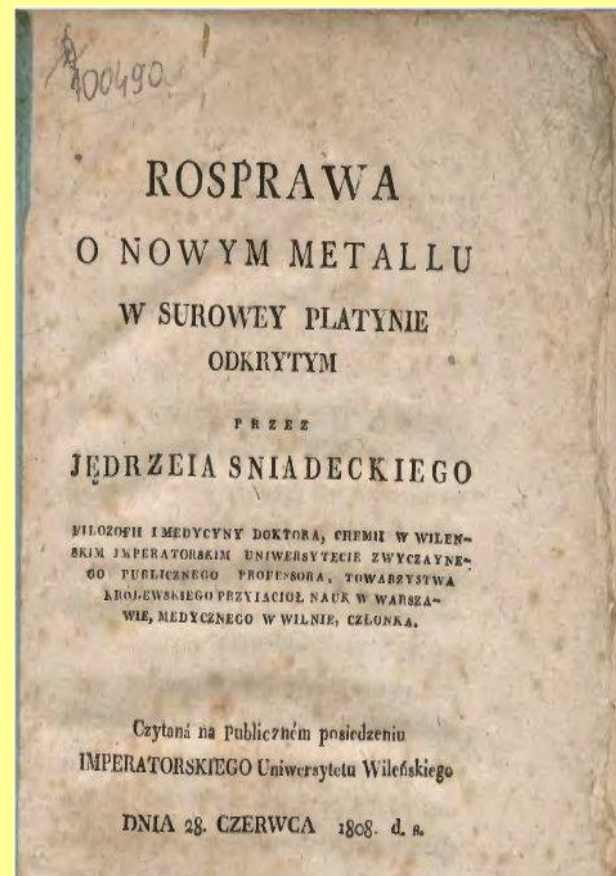
Według Paracelsusa, *Trzy pierwsze* lub *Tria Prima* (łac.): ♁

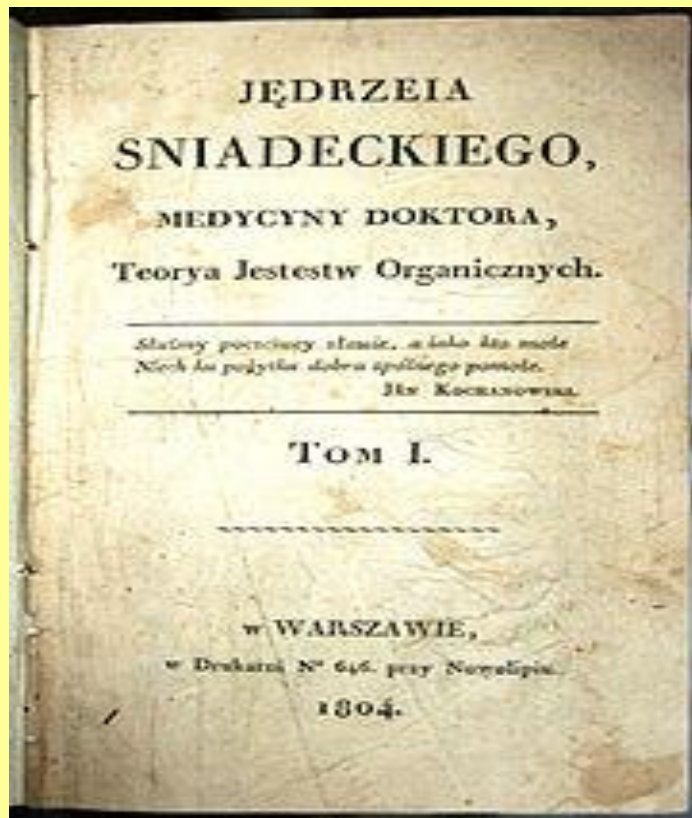
- → sól (podstawa materii) · ⊖ ♁
- → rteć (ciekłe połączenie pomiędzy Wysokim a Niskim) · ♀
- → siarka (wszechobecny duch życia) · ♁ ♁

# Jędrzej Śniadecki - 'Doktor Filozofii i Medycyny': Ojciec Polskiej Chemii



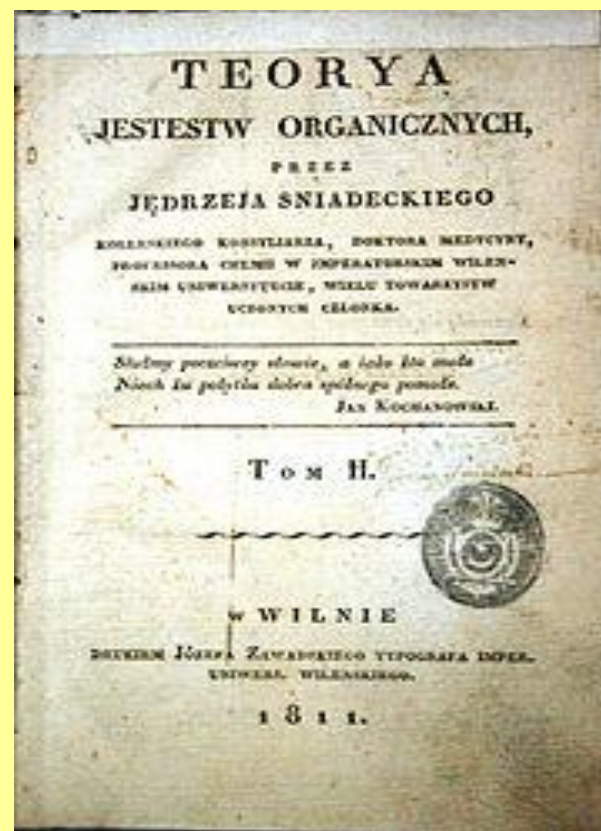
Jędrzej Śniadecki  
(30. November 1768 – 11. May 1838)





41. - Całe albowiem królestwo roślinne, jako szczególnie wodą i kwasem węglowym żyje, tak na wodę i tenże kwas, czyli na **węglík, wodoród, i kwasoród**, rozłożyć się ostatecznie daje. Zwierzęta wszystkie składają się z tychże samych pierwiastków, i **saletrorodu**, który jest po większej części przyczyną wszystkich różnic chemicznych, jakie pomiędzy niemi, a ciałami roślinnemi zachodzą.

42. - Do tych pierwiastków **fosfor i siarkę** tak w królestwie roślinnym jako i zwierzęcem doliczyć można.



73. - **Dochodzić natury wszystkich składów przyrodzonych i sztucznych; rozbierać istoty zawikłane na ich pierwiastki i tych własności dociekać; poznać i określić wszystkie ich podobne, pomiędzy sobą związki, jest zamiarem i zatrudnieniem Chemika.**

(I Tom)

# Siarka i Ludzie - Obrazy Współczesne



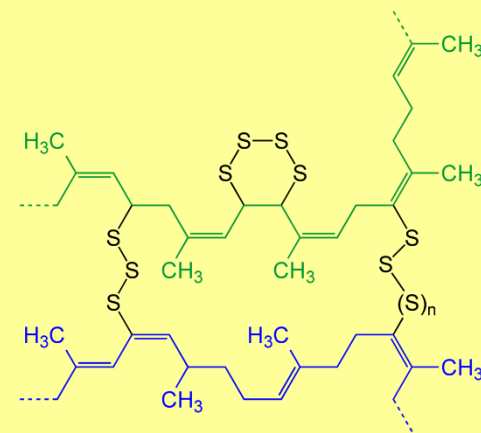
Indonezja posiada ponad 130 aktywnych *wulkanów*.  
W jednym z nich (Kawah Ijen) na wyspie Jawa  
wydobywana jest *siarka*.



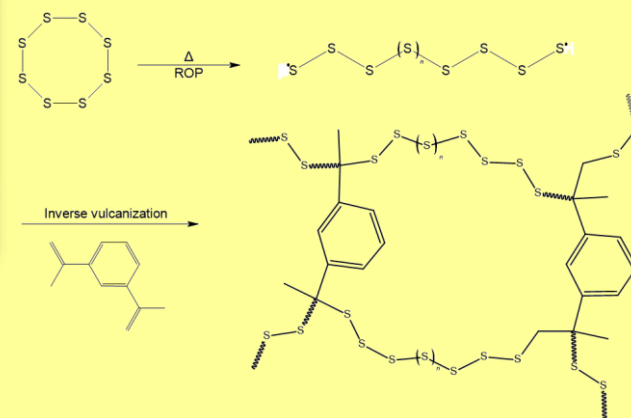


# Siarka Jako Produkt Uboczny Przemysłu Rafineryjnego, Vancouver, Canada, 2010 r.

## Wykorzystanie w Procesach Wulkanizacji



**Proces wulkanizacji  
(vulcanization)**



**Proces odwróconej wulkanizacji  
(inverse vulcanization)**

# O Gatunku *Allium* - Cebula i Czosnek w Kulturze, Medycynie oraz Gospodarce Polski



*Cebula i czosnek skakali przez mostek cebula się skąpała  
 czosnek się śmiał ..... hahahaha*

**Polska jest dziewiątym na świecie eksporterem cebuli (2.% globalnego obrotu), co potwierdza duże znaczenie tego warzywa w ogólnym obrocie produktami rolno-spożywczymi. Głównym odbiorcą polskiej cebuli jest Wielka Brytania (33% udziału w eksporcie)**

**Eksport czosnku w roku 2020 wyniósł 2499 tony; na pierwszym miejscu rankingu największych odbiorców polskiego czosnku utrzymała się Holandia.**

# O Gatunku *allium* - Cebula i Czosnek w Kulturze i Medycynie

Przypominamy sobie ryby, któreśmy jadaliby w Egipcie za darmo, i ogórki, i dynie, i **pory, i cebulę, i czosnek.**

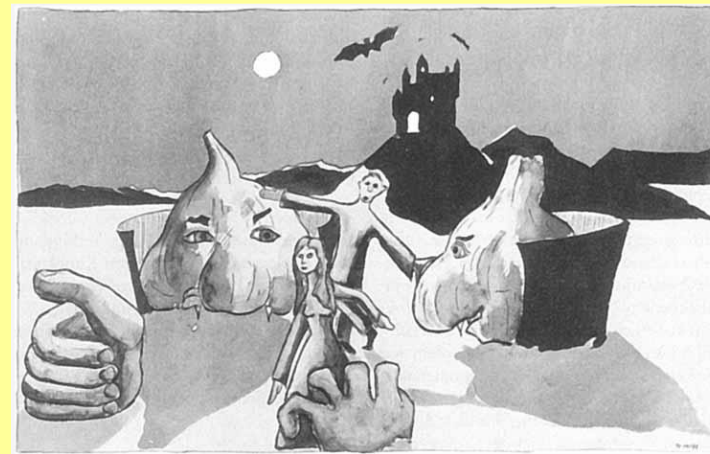
(Biblia Warszawska,  
4. Księga Mojżesza 11, 5)

*Daj mojej duszy chleb i cebulę do spożycia.*  
(Staroegipska modlitwa)

Poprawiają wygląd i sprawność ciała

Zapobiega chorobom nowotworowym, impotencji, gruźlicy, bólom zębów, chorobie krwi; jest skuteczna przeciwko ukąszeniom insektów oraz robaków.

Dowód medyczny: czosnek i cebula przeciwdziałają zwężeniu naczyń krwionośnych (B. H. S. Lau, M. A. Adetumbi und A. Sanchez, *Nutrition Res.* **1983**, 3, 119.)



# O Gatunku *allium* - Cebula i Czosnek w Kulturze i Medycynie

Słowianie używali czosnek jako lek przeciwko skutkom ukąszenia żmii.

W mitologii chińskiej czosnek uważano za roślinę, która może odwrócić "złe oko" - symbol nieszczęścia i niedoli.

W Afryce rybacy smarując swe ciało czosnkiem zabezpieczali się przed krokodylami.

Według jednej z arabskich legend czosnek wyrósł na odcisku jednej łapy szatana, gdy przyszło mu opuszczać raj.

Na długo przed wynalezieniem antybiotyków czosnek był stosowany na różnego rodzaju infekcje, od gruźlicy do duru brzuszego.

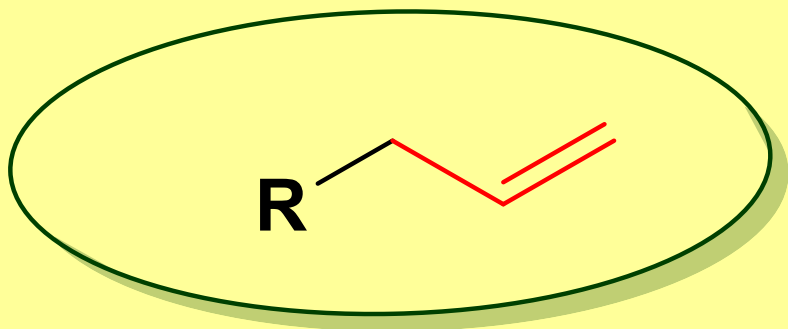
W czasie I wojny światowej czosnek znalazł zastosowanie w opatrywaniu ran.

Panaceum - bo nacieranie skroni olejkiem czosnkowym łagodzi bóle głowy i ułatwia zasypianie.



# Chemia Gatunku *allium*; Bogactwo Związków Allilowych (pochodne allilowe)

Pory, Czosnek, Cebula = *Allium* (“all” w języku celtyckim oznacza ‘ostry’).



‘Grupa allilowa’ (podstawnik allilowy) - ważny fragment struktury związków organicznych.

The image shows the cover of the journal 'ANGEWANDTE CHEMIE' from 1992. The title is in large, bold, black letters. Below the title, it says 'Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker'. The issue number '104/9' and the year '1992' are in the top right corner. The central image is a circular graphic with a garlic bulb in the center, surrounded by various chemical structures of sulfur-containing compounds, including allyl sulfides, disulfides, and thioethers. At the bottom left is the VCH logo. At the bottom right, there is text in German: 'Aufsätze: Polyene und Fullerene · Knoblauch- und Zwiebelchemie · Konformationsdesign' and 'Highlights: [BPh<sub>4</sub>]<sup>-</sup> als Ligand · Asymmetrische Synthesen · Anorganische Wirt-Gast-Chemie'.

# Cebula - Czynniki łzawiący (Lacrymatory Factor, LF)

*"Life itself is like an onion; it has a bewildering number of layers. You peel them off one by one and sometimes you cry."*

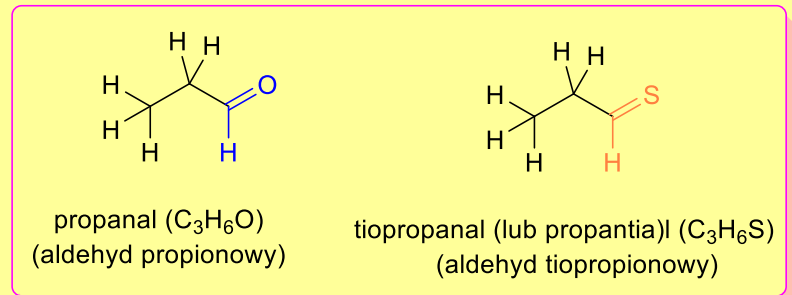
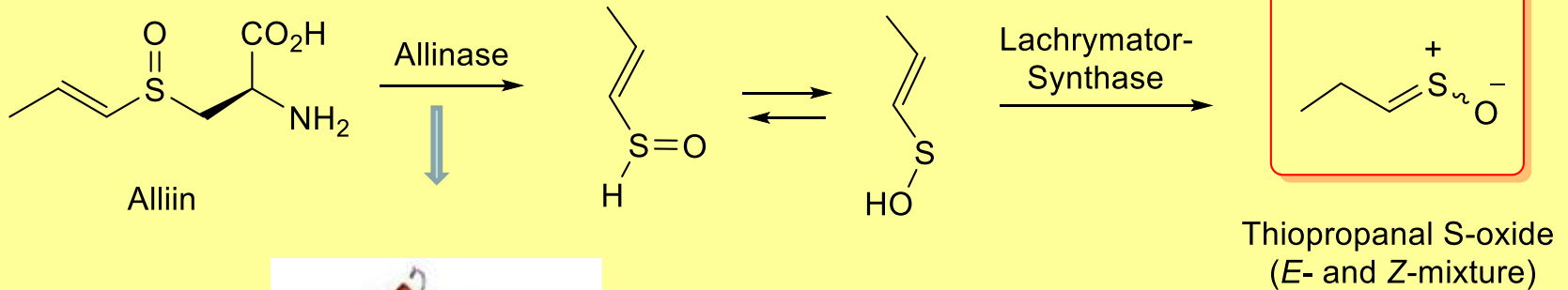
(Życie samo w sobie jest jak cebula i ma ono wiele warstw. Zrywasz je po kolei i czasem płaczesz.)

Carl Sandburg, amerykański poeta (1878–1967)

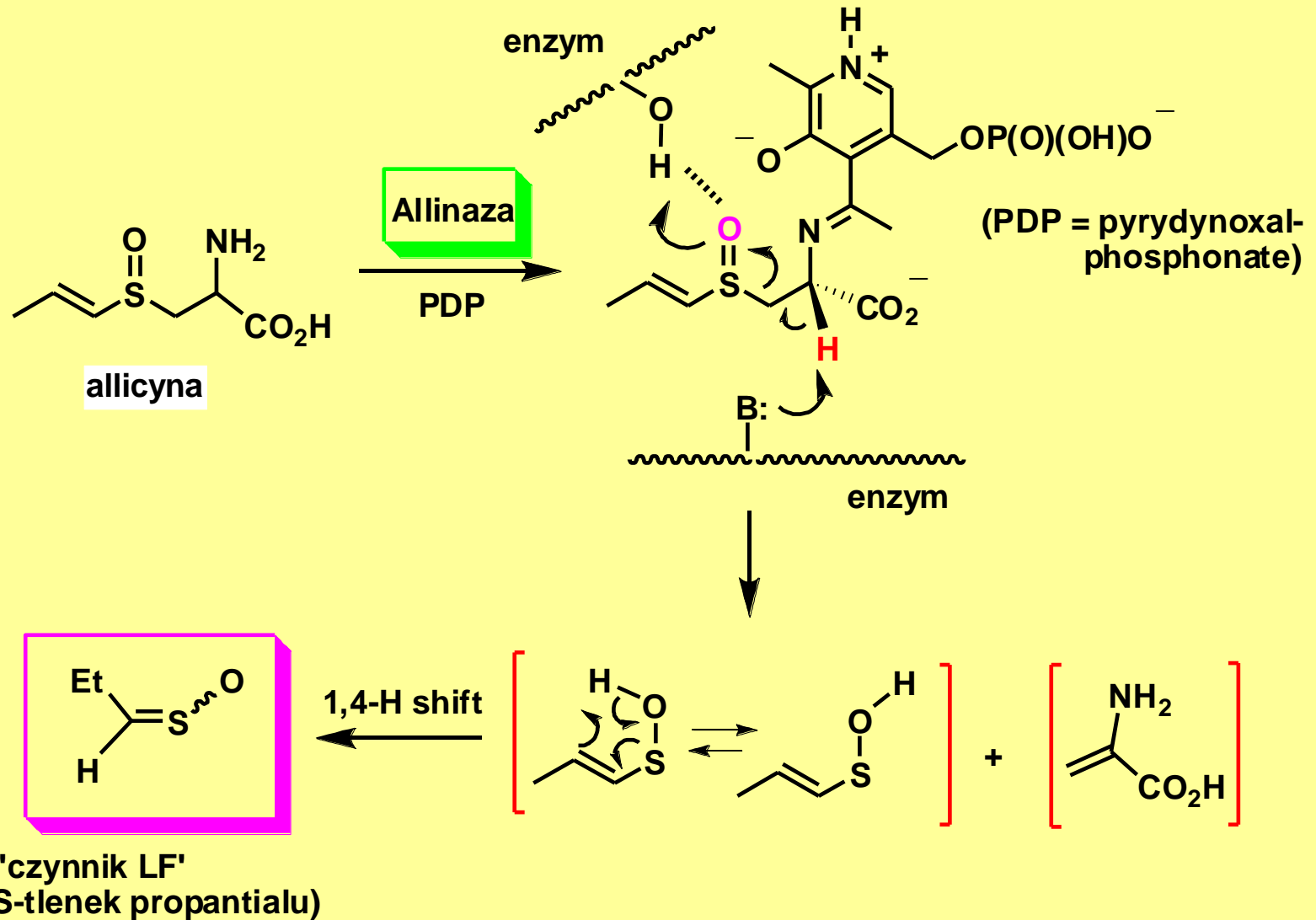
*"And if the boy have not a woman's gift to rain a shower of commanded tears,, an onion will do for such a shift which in a napkin being close conveyed, shall in despite enforce a watery eye."*

(A jeśli chłopak nie ma kobiecego daru, który mógłby zesłać deszcz łez, to cebula sprawdzi się jako środek wywołujący takie łzy, jako że w serwetce, gdy jest ona dobrze przyłożona, zawsze wywoła łzawienie oczu.)

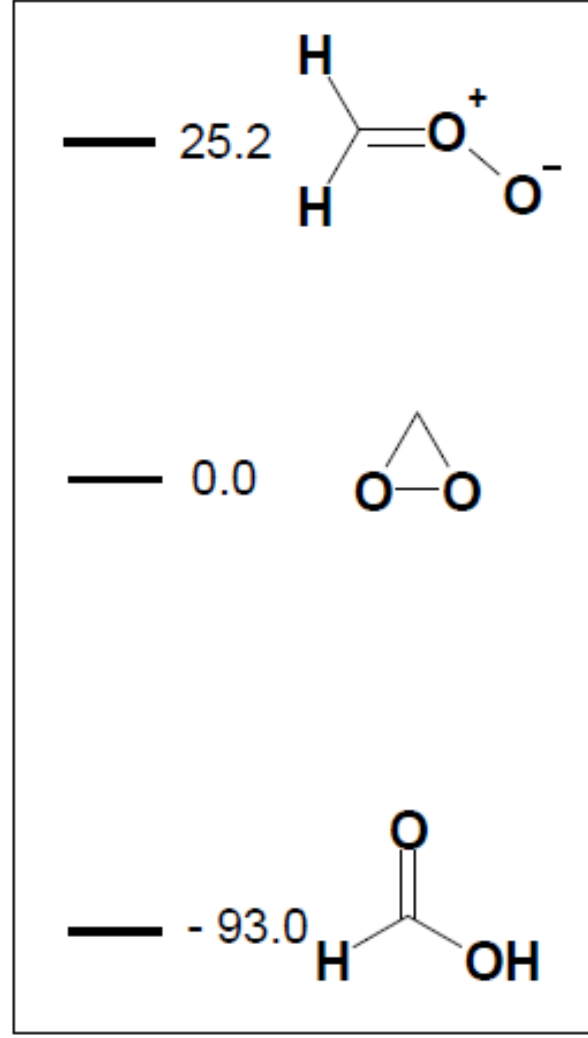
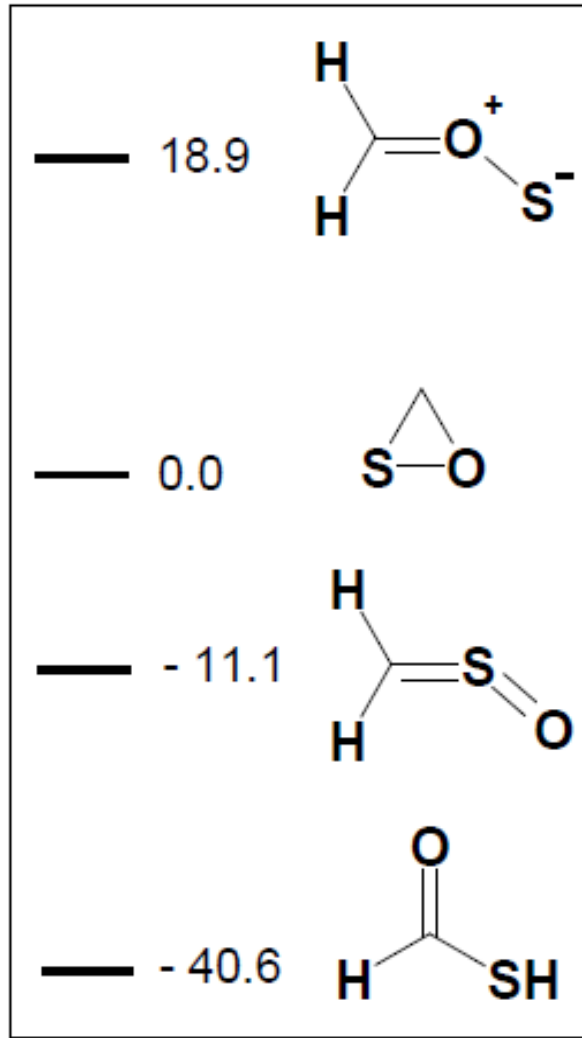
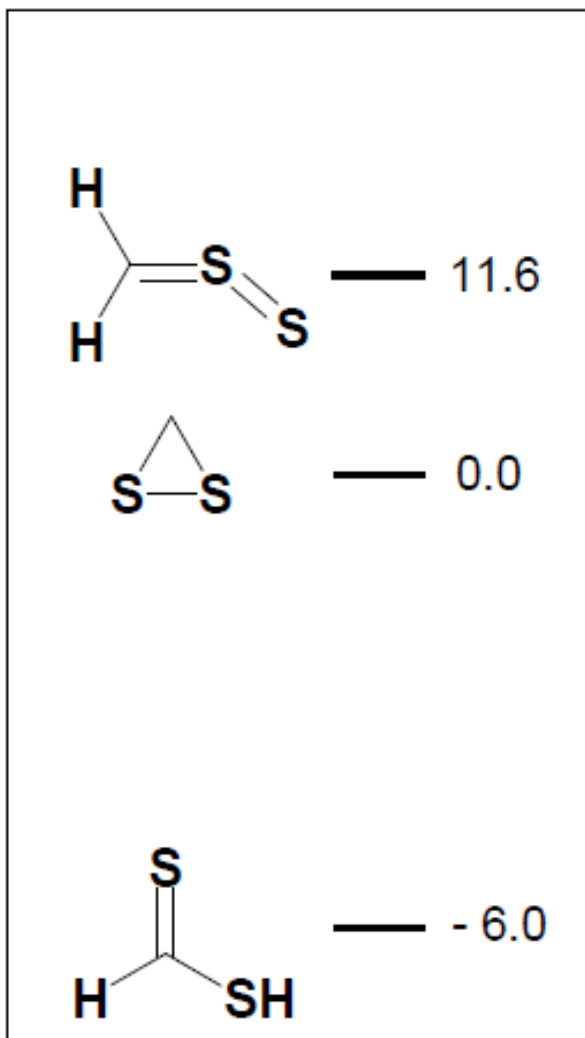
The Taming of the Shrew, Vorspiel 1, Szene Z. 122, W. Shakespeare (1564–1616)



# Mechanizm Reakcji Enzymatycznej Prowadzącej do Powstawania LF (allinaze involvement)



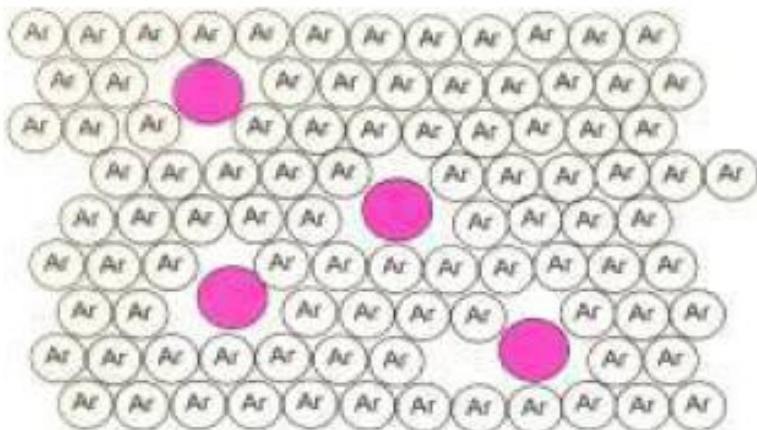
# Termodynamiczna Trwałość 3-Członowych Heterocykli Siarkowych i Tlenowych; Porównanie Trwałości Form Izomerycznych



# Technika Izolacji Matrycowej (Izolacja w Matrycy); Kinetic Stabilization of the Reactive Intermediates

**George Pimentel, George Porter 1954:**

Technique for immobilization of substrate molecules (guests) in cavities of a solid inert material (host)



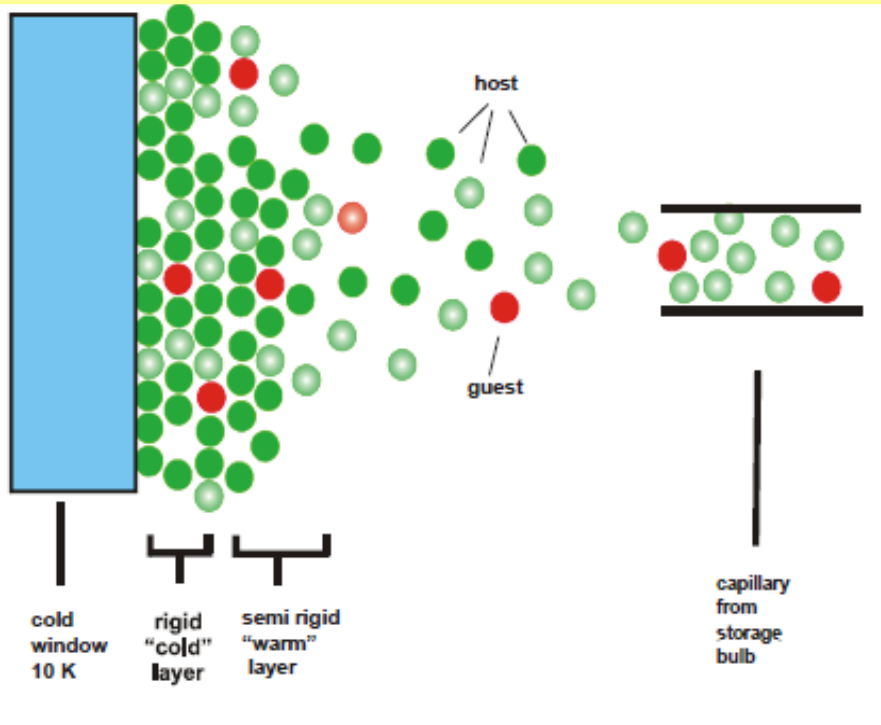
**Solid noble gas (mostly argon)**  
at 4 – 20 K, doped with  
substrate molecules in **low**  
concentration (0.5 – 0.1 %)

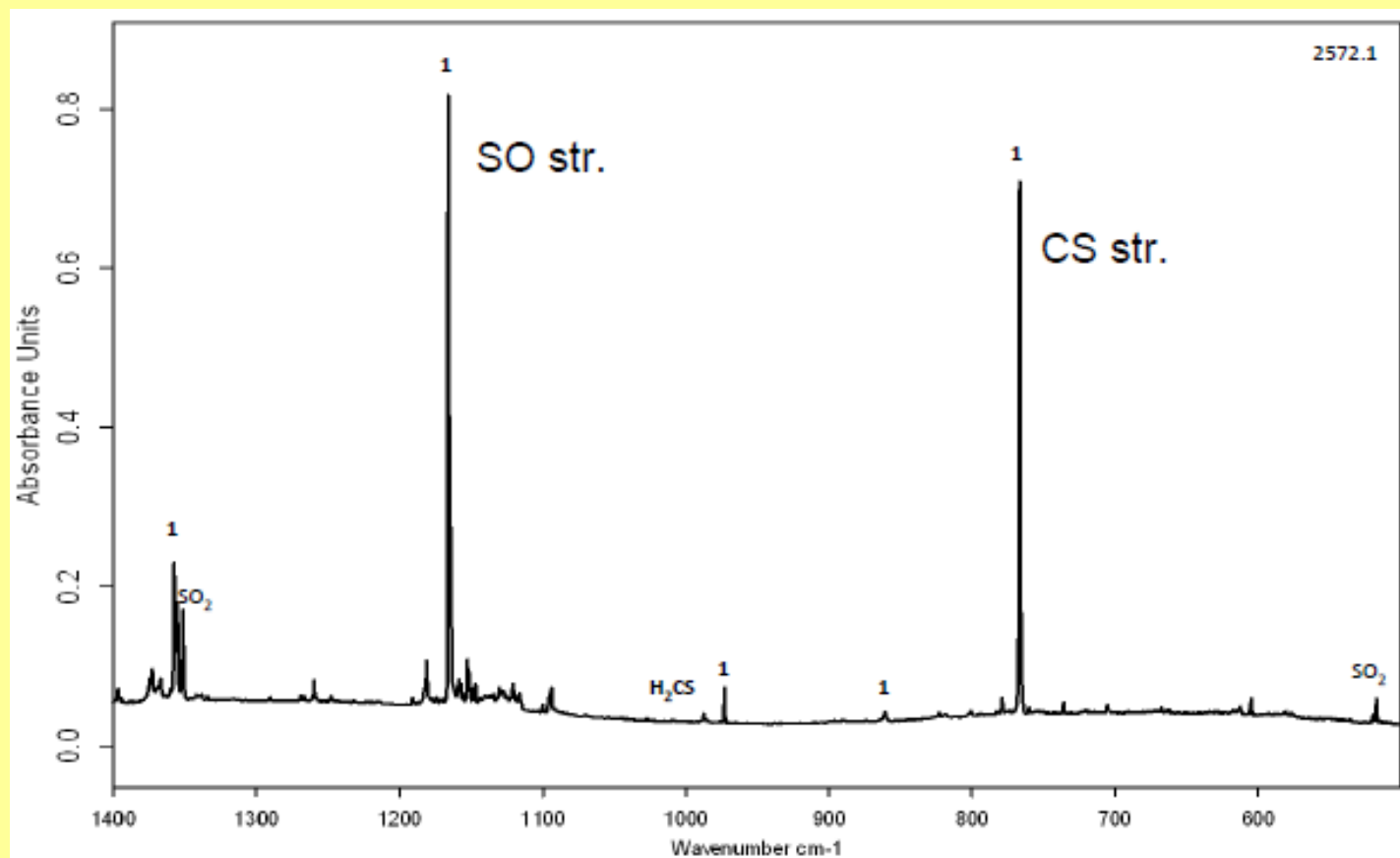
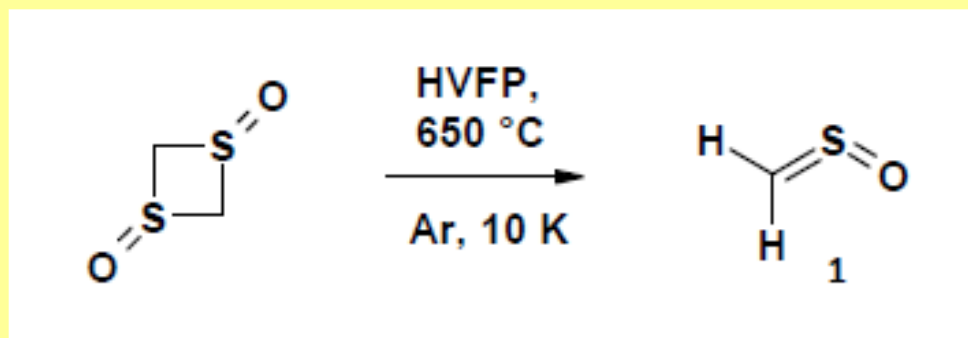


Substrate molecules are  
„isolated“ in a „matrix“ like raisins  
in a cake.

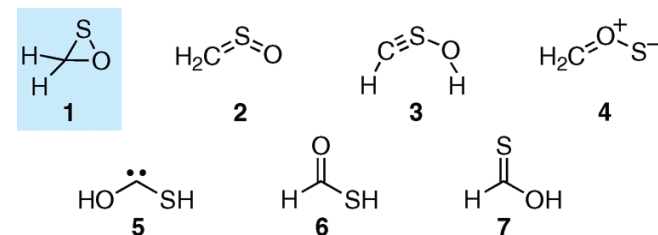
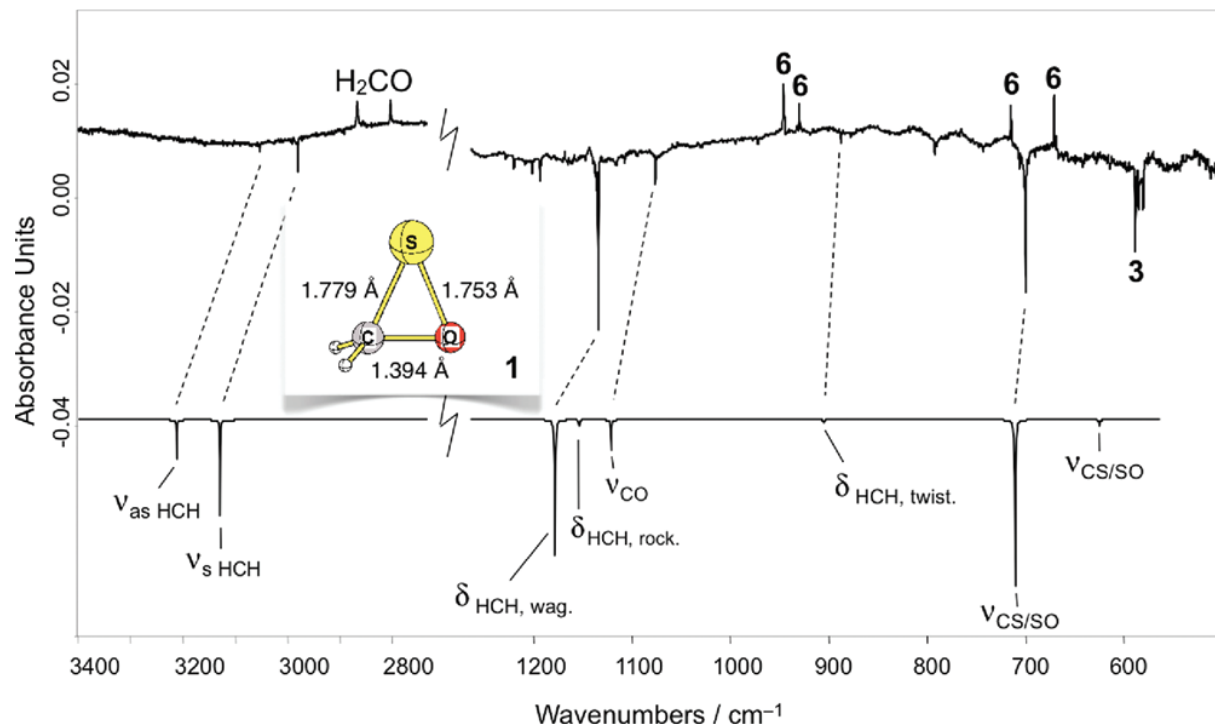
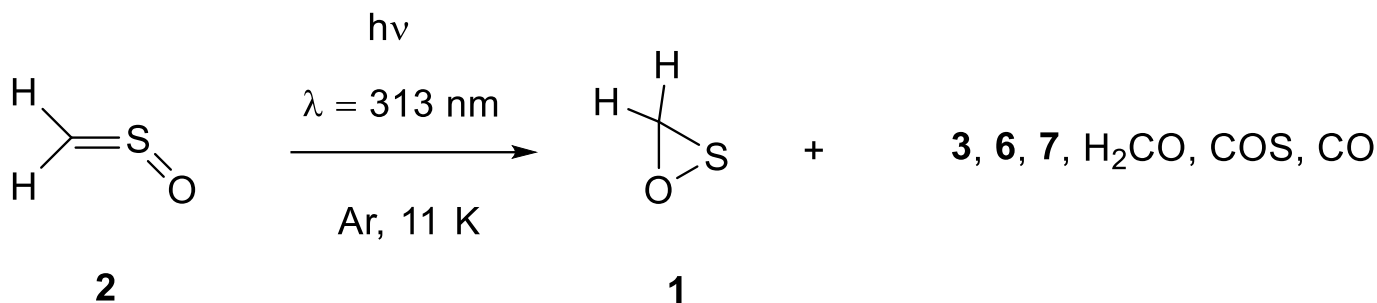
# Przygotowanie Matrycy ('ciasta rodzynekowego')

- condensation of gas mixture on the surface of a cold spectroscopic window (problem: volatility !)
- co-condensation (two jets)

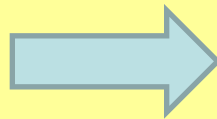




# Fotoliza Produktu Pirolizy ( $\lambda_{max} = 313 \text{ nm}$ ): Fotocyklizacja S-Tlenku Tioformaldehydu. Pierwsza Identyfikacja Macierzystego Oksatiiranu (w matrycy niskotemperaturowej)



# Przeciętne Wartości pH dla Niektórych, Popularnych Roztworów



Skala pH – ilościowa skala  kwasowości i zasadowości roztworów wodnych związków chemicznych

Skala ta jest oparta na aktywności jonów wodorowych  $H^+$  w roztworach wodnych.

Formalnie pH definiuje się jako:

$$pH = -\log_{10}[a(H^+)]$$

czyli minus logarytm dziesiętny aktywności jonów wodorowych  $a(H^+)$ .

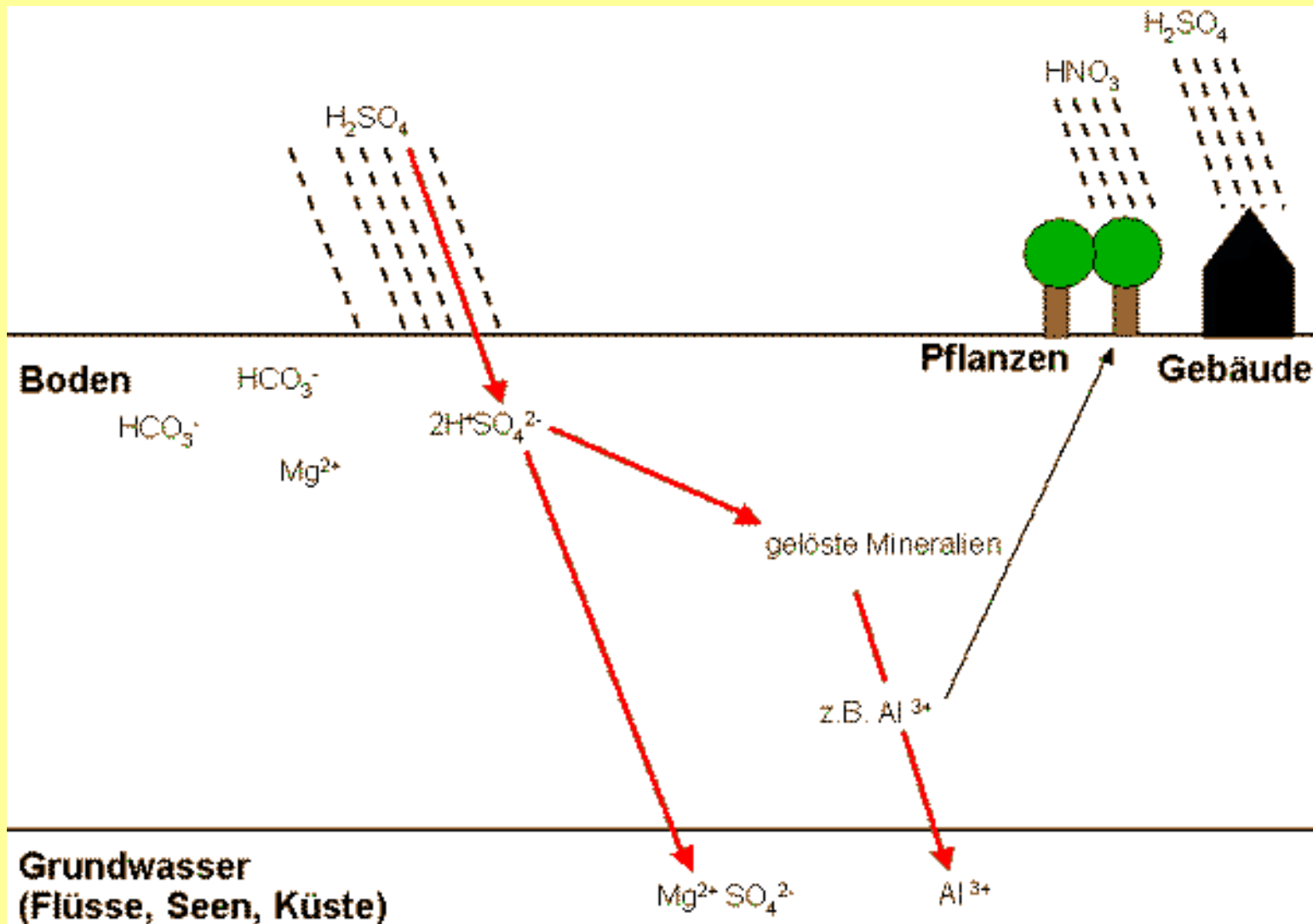
Pojęcie pH wprowadził duński biochemik Søren Sørensen w 1909 r.<sup>[1]</sup> Oryginalnie pH zostało zdefiniowane jako ujemny logarytm stężenia jonów wodorowych ( $H^+$ ).

Przykładowe wartości pH	
Substancja	pH
1 M kwas solny	0
0,1 M kwas solny	1
Sok żołądkowy	1,5 – 2
Sok cytrynowy	2,4
Coca-Cola	2,5
Ocet	2,9
Sok pomarańczowy	3,5
Piwo	4,5
Kawa	5,0
Herbata	5,5
Kwaśny deszcz	< 5,6
Mleko	6,5
Chemicznie czysta woda	7
Ślina człowieka	6,5 – 7,4
Krew	7,35 – 7,45
Woda morska	8,0
Mydło	9,0 – 10,0
Woda amoniakalna	11,5
Wodorotlenek wapnia	12,5
1 M roztwór NaOH	14

# Kwaśne Deszcze w Środowisku Naturalnym



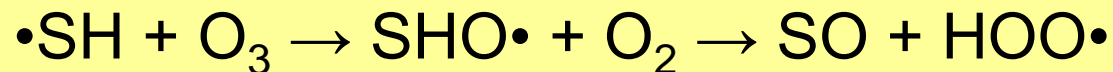
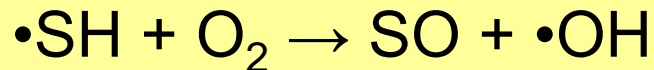
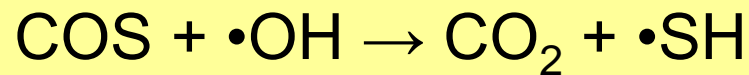
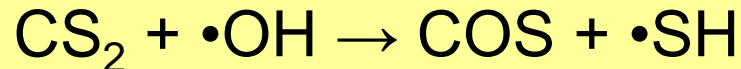
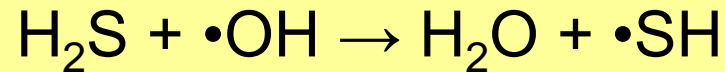
UNIWERSYTET  
ŁÓDZKI



**Kwaśne deszcze są wysoce szkodliwe dla środowiska naturalnego i stanowią jedną z głównych przyczyn ‘umierania lasów’.**

# Przyczyny kwaśnego deszczu: Reakcje prowadzące do powstawania kwasu siarkowego(IV) w atmosferze

## Utlenianie prostych związków nieorganicznych siarki



# Główne Źródła Lotnych Związków (tlenków!) Azotu i Siarki Wydzielanych do Atmosfery

Związki azotu	$N(g \cdot 10^{12} \cdot rok^{-1})$	Związki siarki	$S(g \cdot 10^{12} \cdot rok^{-1})$
Gazy biogeniczne	122	Sól morską	44
Wyładowania atmosferyczne	5	Źródła biogeniczne (oceany i ląd)	98
Spalanie biomasy	12	Wulkany	5
Spalanie różnych gatunków węgla	20	Przemysł metalowy i spalanie różnych gatunków węgla	104



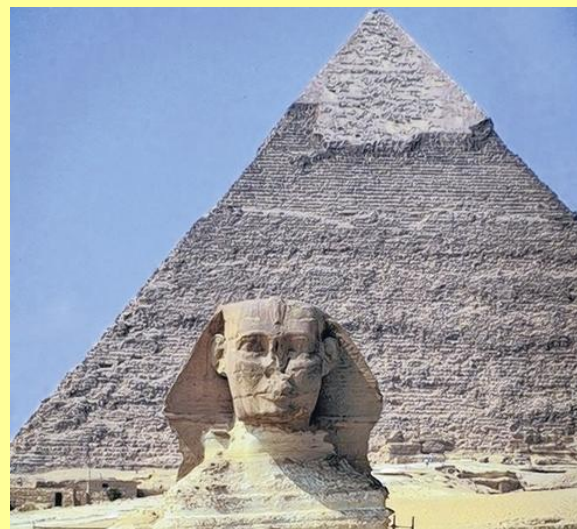


# Kwaśne Deszcze Zagrożeniem dla Środowiska Naturalnego; Przykłady

Obumarłe świerki w górach Harzu (Erzgebierge) (1998)

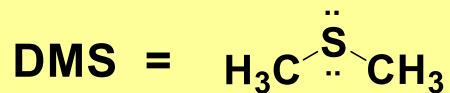
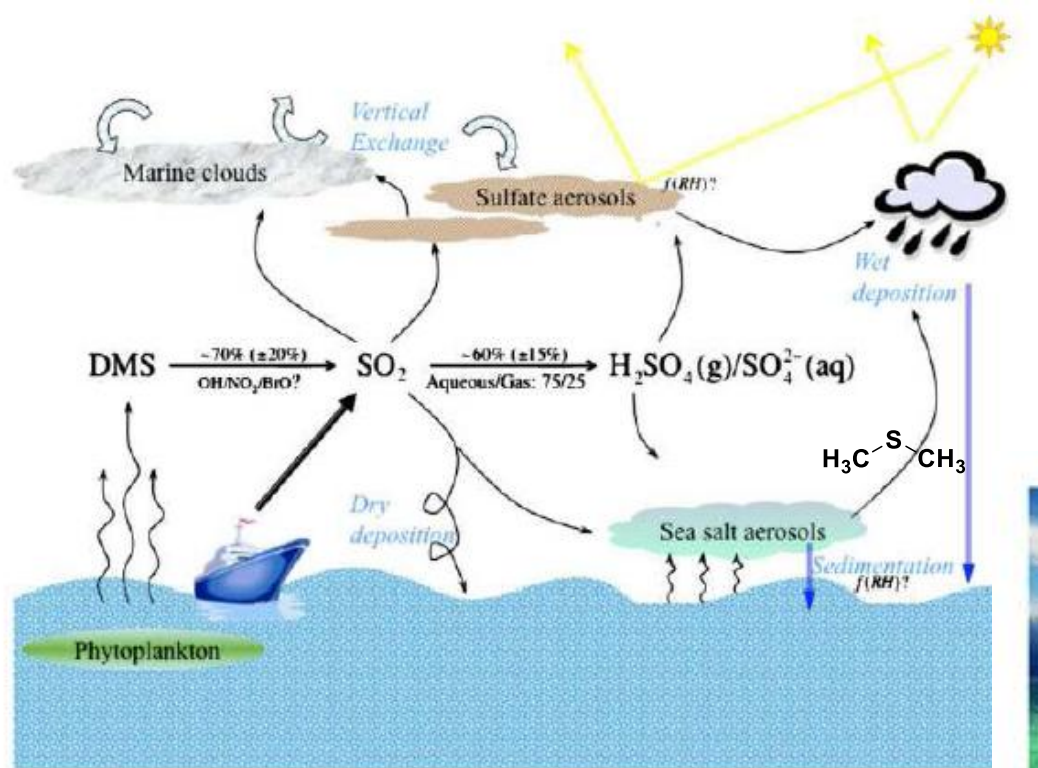


Niszczenie obiektów - Akropolis i Sfinks

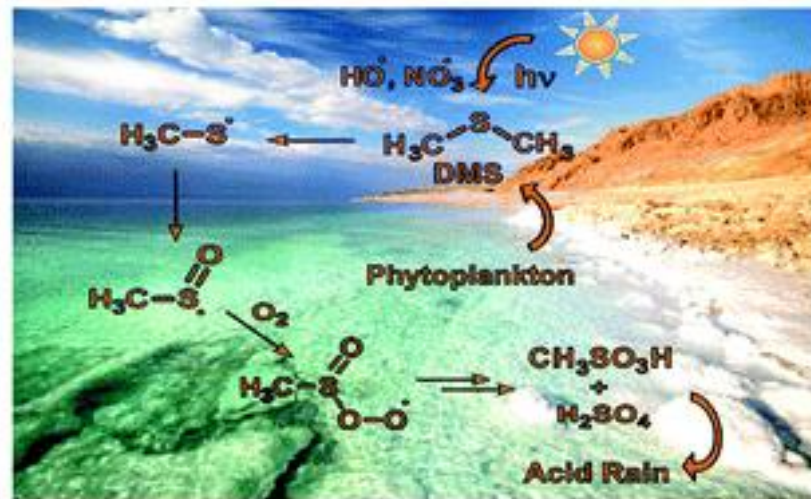




# Przemiany Lotnych Związków Siarki w Górnych Warstwach Atmosfery nad Oceanami (DMS = Me<sub>2</sub>S; dimethyl sulfide)



(DIMETHYL SULFIDE)



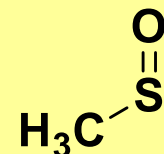
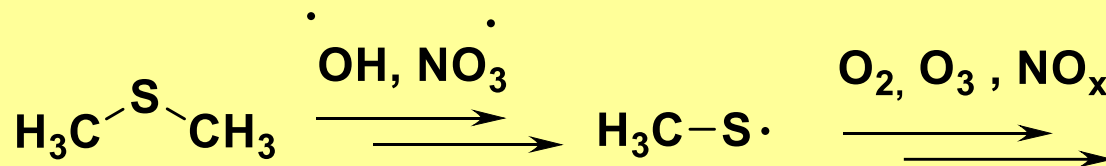
*Chem. Commun.*, 2015, 51, 10022

## Matrix isolation and spectroscopic properties of the methylsulfinyl radical $\text{CH}_3(\text{O})\text{S}^\bullet$

Cite this: *Chem. Commun.*, 2013, 49, 9467

Received 16th July 2013,  
Accepted 14th August 2013

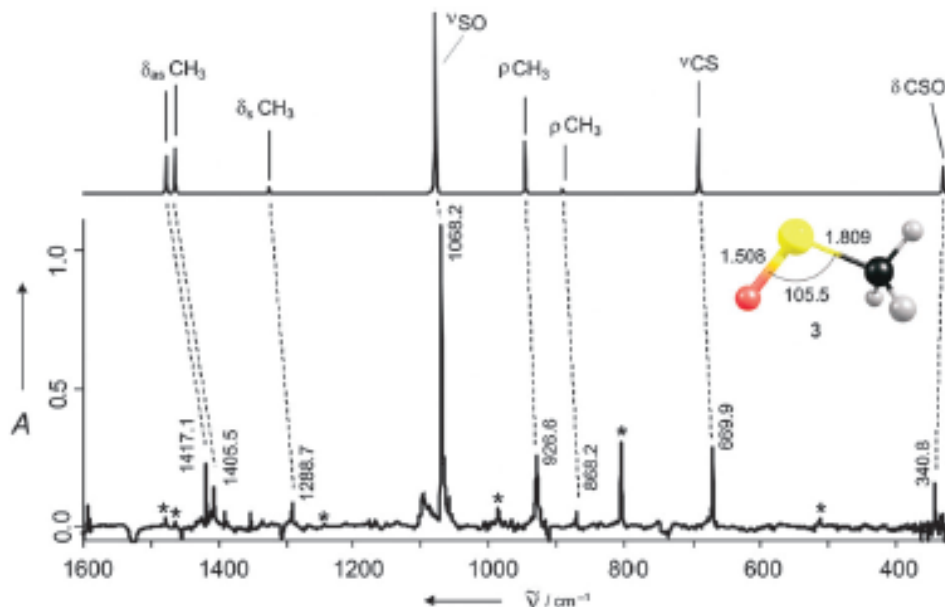
Hans Peter Reisenauer,<sup>\*a</sup> Jarosław Romański,<sup>b</sup> Grzegorz Mlostoń<sup>\*b</sup> and Peter R. Schreiner<sup>a</sup>



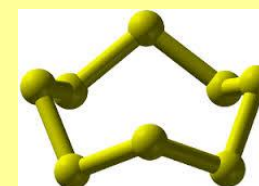
rodnik metylosulfinylowy



Mechanizm kaskadowych reakcji utleniania siarczku dimetylu (DMS) prowadzących do powstawania  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oraz  $\text{Me}-\text{SO}_3\text{H}$



- 1) Czosnek oraz cebula należą do gatunku 'allium'  
 (w j. celtyckim = 'ostry')
- 2) Czosnek, cebula oraz kwaśne deszcze zawierają wysoce reaktywne  
 związki siarki !
- 3) Czynniki łzawiące (LF = propantial) powstaje w reakcji  
 enzymatycznego rozkładu związków siarkoorganicznych zawartych w  
 cebuli.
- 4) Lotne związki siarki wydzielane do atmosfery są najważniejszym  
 źródłem kwaśnych deszczy, dewastujących środowisko naturalne



# PODZIĘKOWANIA

## *Institucje:*

University of Łódź

Justus-Liebig University of Giessen

National Science Center (Cracow, Poland)

Alexander von Humboldt Foundation (Bonn, Germany)

DAAD (Łódź-Giessen Partnerschaft) (Bonn, Germany)

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, Bonn, Germany)

