

osvrti

Međunarodna Olimpijada iz kemije 2007.

T. Cvitaš^a i B. Zorc^b

^a Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, Zagreb

^b Farmaceutsko-biokemijski fakultet, A. Kovačića 1, Zagreb

Međunarodna kemijska olimpijada, 39. po redu (*39th International Chemistry Olympiad, IChO*) održana je u Moskvi od 15. do 24. srpnja 2007. Hrvatska je po osmi put aktivno sudjelovala u tom velikom natjecanju, na kojem se natječu najbolji gimnazijalci cijelog svijeta. Našu ekipu sačinjavali su sljedeći učenici: Ivana Brekalo, III. Gimnazija, Split, Juraj Ahel, Ivan Barun i Ivan Prepolec, V. Gimnazija, Zagreb. Mentori su i ove godine bili prof. dr. sc. Branka Zorc, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb i prof. dr. sc. Tomislav Cvitaš, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb.

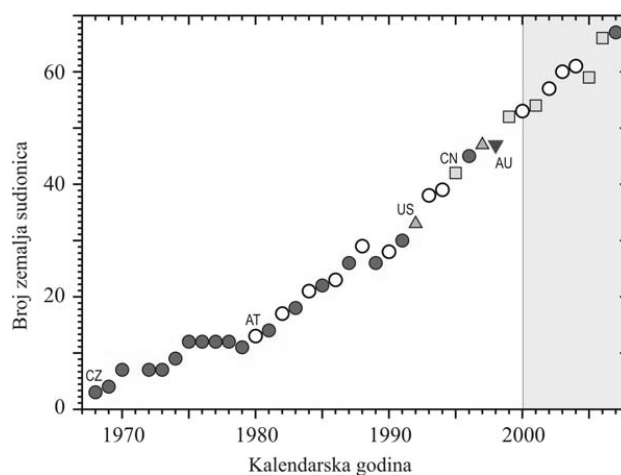
Kemijske olimpijade kroz povijest

Kemijske olimpijade počele su prije 39 godina kao natjecanja učenika iz zemalja tzv. istočnog bloka. Natjecanja te vrste po uzoru na slična u Sovjetskom Savezu prešla su time u međunarodna natjecanja. Isprijava sudjeluju samo socijalističke zemlje sa sličnim školskim sustavima, no unatoč tome početak nije bio jednostavan. Prva olimpijada održana je u Pragu 1968. godine. Rumunjska kao "neposlušna" nije bila pozvana, a 1968. godina nije ni u Čehoslovačkoj bila baš mirna, pa su se pozivu odazvale samo susjedne zemlje Mađarska i Poljska. To malo natjecanje triju timova od po šest učenika trajalo je četiri dana. Broj sudionika postupno je rastao (crtež 1). Na šestoj IChO (1974. u Bukureštu) sudjeluju prvi put, na poziv Rumunjske, i zemlje izvan Sovjetskog bloka: Švedska i Jugoslavija. Zatim se pridružuju Austrija, S. R. Njemačka, Belgija pa redom sve više i više zemalja.

Austrija se prva pojavljuje kao domaćin izvan Sovjetskog bloka 1980. godine, kada je olimpijada održana u Linzu. Od tada se redovito alterniraju olimpijade između socijalističkih i "kapitalističkih" zemalja. Jugoslavija je sudjelovala od 1974. do 1977. pa još 1982. u Stockholmu, međutim o tadašnjim participacijama učenika iz Jugoslavije nemamo informacija i možemo samo pretpostavljati odakle su bili. Slovenija sudjeluje redovito od 1991., a Hrvatska od 2000. Prva olimpijada održana izvan Europe bila je u Pittsburgu i Washingtonu 1992. godine, no ubrzo se seli i na druge kontinente: 1995. u Aziju (Beijing) i 1998. u Australiju (Melbourne). Broj učenika-natjecatelja prvi se puta popeo iznad sto 1987. godine kada je olimpijada održana u Veszpremu, Mađarska, uz sudjelovanje 26 zemalja. Danas su to već natjecanja s više od 250 učenika sa svih kontinenata. Organizacija tako velikih natjecanja logistički je vrlo složen i financijski vrlo zahtjevan (oko 3 milijuna dolara) zadatak za domaćina.

Godine 2007. Ruska Federacija (odnosno ranije Sovjetski savez) po četvrti je put organizirala takvo natjecanje. Nakon dvije prethodne godine Olimpijada se tako opet vratila u Europu, gdje je započela i gdje će se održavati barem

još dvije godine: 2008. u Budimpešti i 2009. u Cambridgeu. Iza toga su se kao domaćini ponudili Japan, Turska i SAD, no za konačne odluke ima još vremena.



Crtež 1 – Stalni rast broja zemalja koje sudjeluju u Međunarodnoj kemijskoj olimpijadi. Različiti simboli označuju geografske položaje zemalja domaćina: istočna Europa (●), zapadna Europa (○), Amerike (▲), Azija (□), Australija (▼). Hrvatska redovito sudjeluje od 2000. godine (siva pozadina).



Slika 1 – Hrvatska ekipa: učenici (Ivan Prepolec, Ivan Barun, Juraj Ahel, Ivana Brekalo), mentori (Branka Zorc, Tomislav Cvitaš) i ruska voditeljica Nastja ispred Sveučilišta Lomonosova

Tijekom te duge povijesti izgrađivala su se pravila koja danas omogućuju vrlo efikasno vođenje natjecanja u što ravnopravnijim uvjetima za sve natjecatelje¹. Ostalo se vjerno osnovnom cilju da se talentirana djeca, među kojom sigurno ima onih koji će voditi buduću kemiju na svim kontinentima, međusobno upoznaju, druže i potiču. Sada to natjecanje vodi Međunarodni upravni odbor (*International Steering Committee*), a svi mentori, po dva iz svake zemlje, zajednički odlučuju o modificiranju (obično pojašnjenju i olakšanju) zadataka, bodovanju i kriterijima za dodjele medalja.

Domaćin

Domaćin Olimpijade bilo je Moskovsko državno sveučilište Lomonosova, s preko 250 godina dugom tradicijom. Pred ulazom u zgradu Kemije kipovi Mendeljejeva i Butlerova podsjećaju nas na veliki znanstveni doprinos ruskih kemičara. U samoj zgradi još nalazimo poprsje Markovnikova, još jednog od divova ruske kemije. To Sveučilište školuje 40 000 dodiplomskih i 7000 postdiplomskih studenata, a zapošljava 4000 profesora i predavača, 5000 istraživača te preko 15 000 ostalog osoblja. Sama zgrada kemije također je stara i laboratoriji nalikuju na one s početka 20. stoljeća. Tu smo pregledali opremu i radna mjesta naših učenika koji su ovdje izvodili svoje eksperimentalne zadatke. Nakon olimpijada u Koreji² i Tajvanu³ ovdje su starinski uvjeti djelovali još starije. Zanimljivo je bilo uočiti da periodni sustavi na zidovima imaju osam skupina još prema Mendeljejevu, a ne 18 skupina kao što je međunarodno usvojeno. Ipak, duga tradicija i značajni doprinosi ruskih kemičara ulijevaju veliko poštovanje.

Smještaj za mentore u hotelu *Holiday Inn Sokolniki* bio je prvorazredan. Tu su nam bile i potrebne dvorane za rasprave o zadacima, za prevođenje, za diskusije s autorima zadataka i sl. Ni učenici nisu bili nezadovoljni smještajem u skromnijem hotelu. Ljubaznosti i susretljivosti domaćina nije bilo prigovora, ali ipak sama organizacija svih događanja mogla je biti bolja. Nije to bilo u minutu točno kao prethodnih godina na Dalekom Istoku^{2,3} ili Njemačkoj.⁴ Ponekad je bilo dosta kašnjenja i mnogo toga se radilo u zadnji čas, što nama iz Hrvatske nije nepoznato. I u Rusiji se očito mnogo toga temelji na entuzijazmu vrijednih pojedinaca koji se gotovo potpuno iscrpljuju da poprave ono što bi bolje organizirani sustav trebao automatski obavljati. Pa čak i manje pogreške u rezervaciji hotelskih soba nepopunjenog hotela nije uvijek bilo moguće riješiti unutar jednog dana, jer su uključeni posrednici sa svojim pravilima i prioritetima iznad kojih stoje nevidljivi šefovi. Zato posebnu hvalu zaslužuju glavni radni organizatori profesori Vadim V. Eremin i Aleksandar K. Gladilin i njihov tim. Formalno je glavni organizator bio pročelnik (dekan) Kemijskog odjela akademik Valerij Lunin, no njegova je uloga tu ipak bila više počasna, za održavanje pozdravnih govora. Pojavili su se i ministar znanosti i obrazovanja Andrej Fursenko da izmjeni nekoliko riječi s mentorima iz svijeta i rektor sveučilišta M. V. Lomonosov akademik V. A. Sadovničij.

Pripreme i problemi

Uspjeh učenika na IChO sigurno je rezultat nadarenosti i inteligencije samih natjecatelja, njihova entuzijazma i interesa za kemiju, izrazito mnogo samostalnog ozbiljnog proučavanja stručne literature te organiziranih priprema za samo natjecanje. Mislimo da je to manje rezultat kvalitete školskih sustava i nastavnih programa u školama. Godinama najveći broj zlatnih medalja osvajaju zemlje Dalekog Istoka: ponajprije Kina, Južna Koreja, Tajvan, Vijetnam, Indija i zemlje istočne Europe kao Ruska Federacija, Poljska, Češka, Mađarska itd. Zapadne zemlje su tu daleko manje uspješne i ponekad zlato osvoji Velika Britanija, Francuska, Njemačka, Danska, SAD, itd. Jasno je da bi i broj stanovnika trebao imati utjecaj jer nije isto izabrati najbolju četvorku iz populacije od milijardu stanovnika kao iz 4,5 milijuna.

Prema propozicijama IChO pripreme ne bi smjele trajati više od dva tjedna, ali intenzitet kojim se uče predmeti u školama diljem svijeta znatno varira. Negdje su nastavni programi općih škola bitno više specijalizirani nego u nas. Uči se manji broj predmeta, ali s bitno većom satnicom i, dakako, detaljnije. U SAD-u, na primjer, učenici mogu u zadnjem razredu upisati i pohađati nastavu na sveučilištu, što ulazi u normalno opterećenje školske nastave. Oni najbolji to vjerojatno i čine, a uvjeti tamo zasigurno nisu usporedivi s onima u našim gimnazijama.

O pripremama se ne govori mnogo, a svi misle, niti baš iskreno. Vjerojatno mnoge zemlje tu ulazu više od 2 tjedna dodatne nastave. Zemlje istočne Europe s bitno duljom tradicijom u IChO imaju nacionalna prednatjecanja koja su sličnija samoj olimpijadi i dobro je pogledati njihove zadatke.⁵ I mi bismo u tom smjeru trebali ozbiljnije poraditi. Zatim se tu javljaju organizacijski i financijski problemi koji nisu zanemarivi. Sustavna podrška resornog ministarstva u nas ne postoji, ali svake godine smo dosad ipak dobivali značajnu pomoć od MZOŠ-a. Rijetko je to bilo na vrijeme, ali smo 2007. godine ipak dobili sredstva prije polaska na put. Veći dio godine smo u neizvjesnosti i zahvaljujući sponzorima, dosad smo uspijevali organizirati naša sudjelovanja.

Uz izvješće o Olimpijadi u Moskvi najavljujemo da su pripreme za 40. IChO u tijeku. Pripreme se održavaju prema objavljenim zadacima na web-stranici.⁶ Za ove pripreme fundacija Sabre-Zagreb donirala je veći broj vrlo vrijednih udžbenika koji redom dolaze u najbolje ruke. I nakladnička kuća Školska knjiga darovala je po dva primjerka od svih svojih udžbenika iz kemije. Sve su nam te donacije vrlo dragocjene.

Vrijedna iskustva

Glavna je vrijednost natjecanja poput kemijskih olimpijada da talentirani i marljivi mladi ljudi upoznaju svoje vršnjake sličnih interesa iz cijelog svijeta. Upoznaju tu za njih nove gradove, kulturu i običaje. Moskva može mnogo toga ponuditi, kao što smo prikazali u kraćem izvješću u *Prirodi*.⁷ S 13 milijuna stanovnika drugi je grad po veličini u Europi i impresionira širokim i dugim bulevarima, velebnom i vrlo učinkovitom podzemnom željeznicom te monumentalnim građevinama koje odražavaju povijest Europe i Azije. Ima tu dubokih tragova totalitarnih režima i odraza potpuno kaotičnog i, u najmanju ruku, sumnjivog basnoslovnog bogaćenja malobrojnih pojedinaca. Čitava Moskva je ogromno gradilište. Mnogo toga povijesnog se obnavlja, mnogo se ruši da bi ustupilo mjesto modernim luksuznim robnim kućama, a supruga gradonačelnika jedna je od tridesetak milijardera koji su ostali živjeti u Rusiji, a vlasnica je 20 % svi građevnih tvrtki u Moskvi. Posjetili smo i staro vjersko središte pravoslavne crkve Sergijev Posad (bivši Zagorsk) i vidjeli obnovljene manastire i povrat stoljetnim običajima ruskog naroda.

Kemija

Kemijski zadaci s kojima se učenici susreću na olimpijadi zaista su složeni za školsku razinu. Iskusili smo to i ranije, a u Moskvi to nije bilo drugačije. Dapače, postignuta riješenost zadataka bila je između 0,2 i 76 %. Postoje dva peterosatna testiranja: praktično (eksperimentalno) i teorijsko. Za praktični test trebalo je riješiti dva zadatka. Jedan je uključivao ionsko-izmjenjivačku kromatografiju triju aminokiselina, kao što je priloženo u Dodatku na kraju, a drugi određivanje karbonata i hidrogenfosfata u nekom abrazivnom uzorku. Naši učenici redovito najviše bodova gube na eksperimentalnom dijelu jer u gimnazijama ne stječu gotovo nikakva laboratorijska iskustva.

Teorijski zadaci nisu bili manje zahtjevni. Bilo ih je osam, od kojih kao primjere navodimo dva u Dodatku, a pokrivali su sve grane kemije: anorgansku, organsku, fizikalnu, analitičku i biokemiju.



Slika 2 – Na završnoj svečanosti ispred znaka 39. olimpijade 2007.

Prvi se zadatak odnosio na tuneliranje protona unutar molekule propandiala, što je zahtjevalo poznavanje osnovnih načela kvantne mehanike, značenja valne funkcije i odnosa s vjerojatnosti nalaženja čestice. Drugi zadatak iz područja fizikalne kemije nanočestica naveden je kao primjer u Dodatku, a zahtijevao je barantanje pojmovima Gibbsove funkcije te utjecaja napetosti površine na Gibbsovu funkciju i na ravnotežu. Samo je deset učenika taj zadatak riješilo u potpunosti. Treći se zadatak odnosio na vremenski promjenjivo ponašanje kemijskih reakcija, tj. reakcija s autokatalitičkim stupnjevima u mehanizmu. Ruski su kemičari Žabotinski i Belousov bili prvi u proučavanju oscilacijskih reakcija. No u našim se školama ne spominju ni redovi reakcija, a kamoli složeniji mehanizmi. Četvrti se zadatak odnosio na analitičku kemiju određivanja vode tzv. Fischerovom titracijom. Peti zadatak, iz organske kemije, opisan je u potpunosti u Dodatku. Šesti se zadatak odnosio na kemiju silikata i traženje mogućih struktura ortosilikatnih tetraedara. Sedmi je zadatak bio iz područja biokemije, a odnosio se na međuprodukte u biosintezi kolesterola. Trebalo je objasniti djelovanje enzima u mehanizmu fosforilacije i identificirati pojedine međuprodukte. Osmi zadatak odnosio se na kinetiku lančanih reakcija pri polimerizaciji gdje se trebalo voditi računa o brzinama aktivacije, deaktivacije, propagacije i terminacije za izračun mase dobivenog polimera i utrošak monomera. Zainteresirani čitatelji mogu detaljne opise zadataka i rješenja naći na adresi olimpijade.⁸

Svatko tko ima veze s nastavom kemije na sveučilištu, a sigurno još više naši srednjoškolski nastavnici, bit će impresionirani potrebom dubinom razumijevanja i širinom pokrivanja različitih područja kemije. Učenici koji u takvim uvjetima postižu više od 50 % bodova zaista su vrijedni posebne pažnje.

ZAHVALA

Odabir, pripremu i odlazak naše ekipe na Olimpijadu organiziralo je Državno povjerenstvo za provedbu natjecanja i susreta iz kemije, koje djeluje pri Hrvatskom kemijskom društvu i Agenciji za odgoj i

obrazovanje. U pripremi učenika sudjelovali su nastavnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta (Tomislav Cvitaš, Vlasta Allegretti-Živčić, Vladimir Stilinović, Tomica Hrenar), Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta (Branka Zorc, Valerije Vrček, Milena Jadrijević-Mladar Takač, Ivan Kos, Zrinka Rajić, Ivana Perković), Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije (Elvira Vidović, Ante Jukić), s Instituta Ruđer Bošković (Tomislav Portada), iz INA d. d. (Nikola Šegudović), iz GSK istraživačkog centra (Jurica Bauer) te studenti Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Anđela Šarić, Marko Košiček i Mijo Šimunović. Oni su i sami, ne tako davno, bili olimpijci pa su svoje sljedbenike. Najveći dio financijskih sredstava za Olimpijadu osigurali su Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa, glavni sponzori GlaxoSmithKline Istraživački centar Zagreb d. o. o. i INA d. d. U sponzoriranju su sudjelovali i Badel 1862, Biomax, Biovit, Centar za vozila Hrvatske, Lim-Mont d. o. o., Ljekarna Iličić, Ljekarna Talan, Ljekarne Kalenić, Ljekarne Radišić, Pliva, Providens i Županija osječko-baranjska. Školska knjiga i Hrvatsko kemijsko društvo donirali su knjige, a Varteks i DTR odjeću. Svim nastavnicima i sponzorima ovim putem srdačno zahvaljujemo.

Literatura

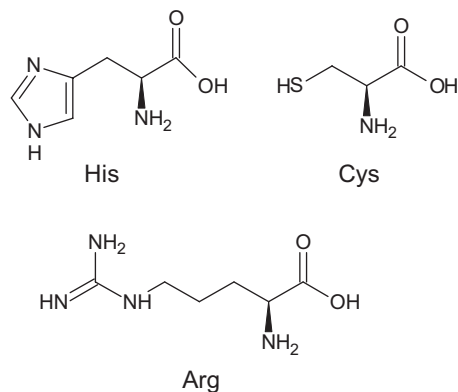
1. <http://www.icho.s/>.
2. T. Cvitaš, B. Zorc, Kem. Ind. **35** (2006) 491.; <http://icho2006.kcsnet.or.kr>.
3. B. Zorc, T. Cvitaš, Kem. Ind. **34** (2005) 443.; <http://icho.chem.ntnu.edu.tw/>.
4. B. Zorc, Kem. Ind. **33** (2004) 527.; <http://www.icho.de>.
5. Poljska: <http://www.olchem.edu.pl/english.ht>; Austrija: www.oecho.au;
6. <http://www.icho.hu/pages/problems.aspx>.
7. B. Zorc, T. Cvitaš, Priroda **97** (2007) 52.
8. Iscrpni podaci o Olimpijadi (test, praktični zadaci, rješenja, rezultati natjecanja, fotografije te konačno stručno i financijsko izvješće) dostupni su na Internet-adresi: <http://www.icho39.chem.msu.ru>.

Dodatak – Primjeri zadataka

Eksperimentalni zadatak 1.

Ionsko-izmjenjivačka kromatografija aminokiselina

Ionsko-izmjenjivačka kromatografija je važna analitička i preparativna metoda. Temelj odjeljivanja su interakcije ionskih skupina s protuionima koji su vezani na čvrstu smolu. U ovom zadatku treba najprije odijeliti smjesu aminokiselina, a zatim kvantitativno odrediti svaku pojedinu aminokiselinu eluiranu s kolone koristeći specifične kromogene reakcije.



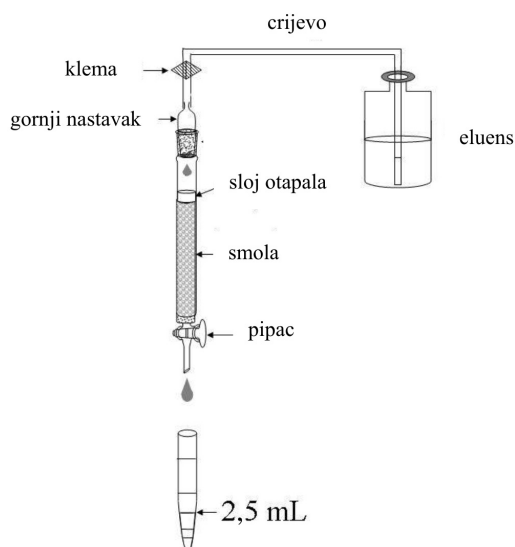
U smjesi se nalaze tri aminokiseline (vidi njihove strukturne formule): histidin, cistein i arginin. Kao kationsko-izmjenjivačka smola upotrijebljen je umreženi sulfonirani polistiren (vidi sliku). Na početku eksperimenta kolona je uravnotežena eluensom 1 (pH = 4,9).

Postupak

Kromatografija. Korak 1

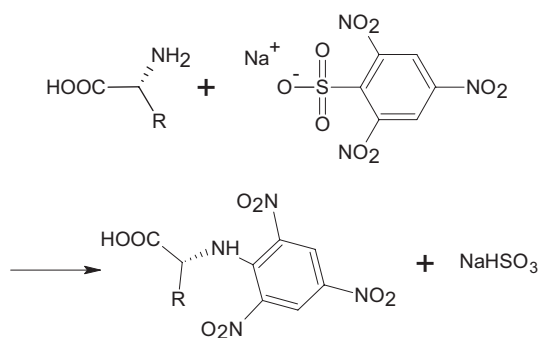
Nanesite dobivenu smjesu aminokiselina na kolonu. Prvo otvorite pipac i oprezno ispustite dio otapala iz kolone u Erlenmeyerovu tikvicu s oznakom "Waste" pazeći da se površina smole ne posuši, tj. da otapalo još prekriva gornju razinu smole. Zatvorite pipac i pomoću injekcijske šprice dodajte pažljivo uzorak za analizu na vrh kolone. Otvorite pipac tako da otopina uzorka uđe u gel kolone (otpuštajte otapalo u tikvicu s oznakom "Waste"). Zatvorite pipac i dodajte oko 1 mL eluensa 1 (otprilike 1 cm tekućine u koloni) pažljivo otpuštajući klemu (vidi sliku). Spojite gornji nastavak da prijanja, držeći kolonu jednom rukom, a nastavak drugom (pazite da spoj potpuno prijanja uz kolonu. Zamijenite tikvicu "Waste" s prvom epruvetom. Sada omogućite da eluens protiče kroz kolonu tako da prvo otvorite klemu na crijevu za dovod eluensa, a zatim pipac na izlazu iz kolone (tim pipcem regulirajte eluciju).

Skupljajte frakcije po 2,5 mL u epruvete (vidi crtež). Označite ih markerom. Nakon što ste sakupili 4 do 8 frakcija zaustavite eluiranje i obavite kvalitativnu analizu prikupljenih uzoraka.



Kvalitativna analiza uzoraka

Kvalitativna analiza aminokiselina se temelji na reakciji njihovih amino-skupina s natrijevom soli 2,4,6-trinitrobenzensulfonske kiseline (TNBS):



Analizu provedite u jažicama (plastična ploča s jamicama označenim s A–H i 1–12), tako da svaka jažica odgovara jednoj epruveti.

Prije početka analize, pomiješajte 1 mL otopine TNBS s 10 mL otopine karbonatnog pufera i mikropipetom na koju stavite plastični nastavak nanesite 0,1 mL pripravljene smjese u polovinu jažica (počevši od A1 do H5). Promijenite plastični nastavak i dodajte u svaku jažicu po 0,1 mL analiziranog uzorka. Počnite s jažicom A1 i nastavite s jažicama B1, C1, itd. (odozgo prema dolje i lijevo prema desno). Ako je aminokiselina prisutna u analiziranoj frakciji, pojavit će se unutar 3 minute intenzivno žuto obojenje. Neka otopina u prvoj jažici bude poredbena otopina. Da biste što bolje procijenili intenzitet obojenja, ispod jažica stavite bijeli papir.

Napomena: svi alikvoti od 0,1 mL trebaju biti dodani mikropipetom. Upotrijebite jedan plastični nastavak za sve frakcije iste aminokiselina.

1.1a Nacrtajte kvalitativni profil intenziteta obojenja na shemi jažica u obrascu za odgovore. Upotrijebite sljedeće simbole: (–) – bez obojenja, 1 – slabo obojenje, 2 – umjereno obojenje i 3 – intenzivno obojenje. Unosite u shemu podatke tijekom cijelog kromatografskog procesa.

Nastavite hvatati frakcije i analizirati ih dok ne dobijete **barem dvije prazne frakcije (obojenje u kvalitativnoj analizi kao u jažici A1)**, što ukazuje da je prva aminokiselina potpuno izašla iz kolone (kraj prvog pika).

Kromatografija. Korak 2

Čim završi eluiranje prve aminokiselina, zamijenite eluens 1 eluensom 2. Da biste to napravili, zatvorite pipac, zatvorite klemu (**Važno!**), prispojite crijevo eluensa 2. Nastavak treba dobro prijanjati uz kolonu.

1.1b Na shemi jažica crtom označite promjenu eluensa.

Nastavite eluiranje, skupljajući i analizirajući frakcije kao što je opisano dosad.

Kromatografija. Korak 3

Čim završite s hvatanjem frakcija druge aminokiselina, zamijenite eluens 2 eluensom 3 kao što je opisano u Koraku 2. Nastavite s kromatografijom dok i treća aminokiselina potpuno ne napusti kolonu.

Zaustavite kromatografiju zatvaranjem pipca i kleme.

Na temelju rezultata kvalitativne analize, odaberite frakcije koje sadrže pojedinačne aminokiseline.

1.1c U obrascu za odgovore upišite oznake jažica koje sadrže jednu aminokiselinu.

1.2 Spojite frakcije iste aminokiselina i pomoću menzure izmjerite ukupni volumen. Upišite volumen spojenih frakcija zanemarljivi količinu koju ste upotrijebili za kvalitativnu analizu. Upišite dobivene rezultate u obrazac za odgovore.

Skupljene frakcije pojedinih aminokiselina izlijte u smeđe bočice s oznakama "Peak 1", "Peak 2", "Peak 3". Pripremite uzorke za kvantitativnu spektrofotometrijsku analizu kao što je opisano dolje.

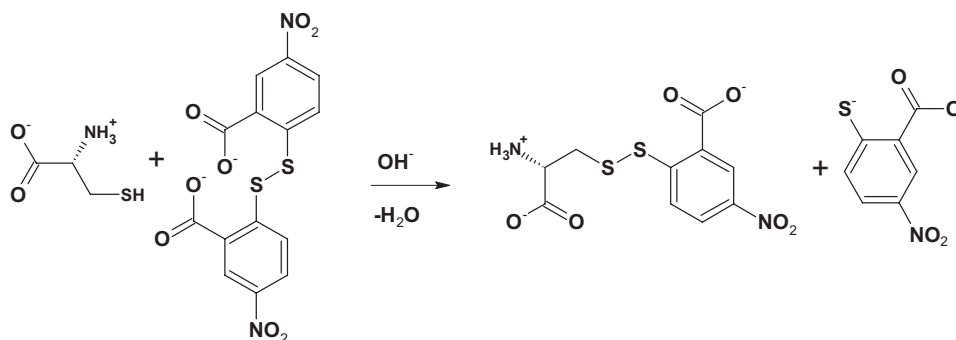
Kada završite s praktičnim dijelom ispita, zatvorite sve bočice i ostavite ih na stolu. Asistenti će kasnije analizirati te frakcije.

Spektrofotometrijska analiza

Za svaku probu trebate predati po dvije kivete asistentu. Probe pripremite kako slijedi.

Važno! Kad odlažete kivete, svakako ih pohranite u držaču! Sve kivete imaju po 2 narebrane i 2 radne plohe. Ne dodirujte radne površine kiveta prstima jer to utječe na mjerne vrijednosti apsorbancije.

Proba 1 (pik 1). Koncentracija cisteina određuje se Ellmannovom reakcijom:



Epruveta A1 (poredbena): pomoću mikropipete (novi plastični nastavak) stavite 0,1 mL eluensa 1 iz plastične epruvetice (ependorfice) u čistu epruvetu i dodajte 2,9 mL Ellmannova reagensa (DTNB).

Epruveta B1 (uzorak): pomoću mikropipete (novi plastični nastavak) stavite 0,1 mL analizirane otopine u drugu epruvetu i dodajte 2,9 mL Ellmannova reagensa (DTNB).

Epruvete začepite prstom i snažno ih promućkajte, a zatim prelijte u kivete s oznakama A1 (za poredbu), odnosno B1 (za uzorak).

Proba 2 (pik 2). Određivanje koncentracije histidina temelji se na sposobnosti imidazolskog prstena da reagira s diazonijevim spojevima (Paulijeva reakcija).

Epruveta A2 (poredbena): Odmjerite pipetom 2,8 mL Tris-HCl pufera u epruvetu, dodajte 0,1 mL eluensa 2 iz ependorfice i 0,1 mL Paulijevog reagensa.

Epruveta B2 (uzorak): Odmjerite pipetom 2,8 mL Tris-HCl pufera u epruvetu, dodajte 0,1 mL analizirane otopine i 0,1 mL Paulijevog reagensa.

Epruvete začepite prstom i snažno ih promućkajte, a zatim prelijte u kivete s oznakama A2 (za poredbu), odnosno B2 (za uzorak).

Proba 3 (pik 3). Određivanje koncentracije arginina temelji se na sposobnosti gvanidinskog dijela da reagira s nekim fenolima u alkalnim i oksidativnim uvjetima (reakcija po Sakaguchiju).

Epruveta A3 (poredbena): Odmjerite 0,1 mL eluensa 3 u epruvetu i dodajte 1,5 mL 10 % NaOH, 1 mL otopine 8-hidroksikinolina i 0,5 mL otopine natrijeva hipobromita.

Epruveta B3 (uzorak): Odmjerite 0,1 mL analizirane otopine u epruvetu i dodajte 1,5 mL 10 % otopine NaOH, 1 mL otopine 8-hidroksikinolina i 0,5 mL otopine natrijeva hipobromita.

Epruvete začepite prstom i snažno ih mućkajte 2 minute (**Važno!**) i promotrite nastajanje narančaste boje. U svaku epruvetu dodajte po 0,2 mL 8 M otopine uree, promiješajte sadržaj, a zatim prelijte s oko 3 mL svake smjese u kivete s oznakama A3 (za poredbu), odnosno B3 (za uzorak).

Sve uzorke u kivetama treba analizirati najmanje nakon 10 minuta, a prije isteka 2 sata. Predajte svih 6 kiveta zajedno asistentu zaduženom za spektrofotometar. Ako morate čekati na red, zamolite asistenta da zapiše vaš kôd na listu čekanja. U međuvremenu, možete odgovarati na pitanja u obrascu za odgovore ili započeti zadatak 2.

U slučaju da vaši uzorci nisu došli na red u odgovarajuće vrijeme (što je praktički nemoguće), pripremite svježe uzorke.

Spremite spektre svojih uzoraka i prekontrolirajte ih. Potpišite se na spektar i vi i asistent.

1.3 Izmjerite apsorbanciju pri odgovarajućim valnim duljinama i izračunajte masu (u mg) svake pojedine aminokiseline u dobi-venoj smjesi. Duljina optičkog puta je 1,0 cm. Popunite obrazac za odgovore vodeći računa da jedan mol aminokiseline daje jedan mol odgovarajućeg obojenog produkta.

Potrebni podaci:

Vrijednosti molarnih apsorpcijskih koeficijenta:	Molarne mase aminokiselina.
Produkt Ellmannove reakcije: 13 600 M ⁻¹ cm ⁻¹ pri 410 nm	M(Cys) = 121 g mol ⁻¹
Produkt Paulijeve reakcije: 6400 M ⁻¹ cm ⁻¹ pri 470 nm	M(His) = 155 g mol ⁻¹
Produkt Sakaguchijeve reakcije: 7700 M ⁻¹ cm ⁻¹ pri 500 nm	M(Arg) = 174 g mol ⁻¹

1.4. Nacrtajte tri rezonantne strukture produkta odgovornog za obojenje u Ellmannovoj reakciji.

Teorijski zadatak 2. Nanokemija

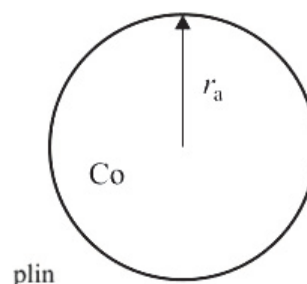
Metali srodni željezu (Ni, Co) efikasni su katalizatori za hidrogeniranje ugljikova monoksida (Fischer-Tropschova reakcija)



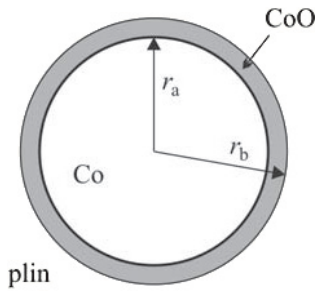
Katalizator (npr. kobalt) se često rabi u obliku nanočestica koje imaju sfernu strukturu (crtež 2.1). Smanjenje čestica katalizatora znatno pojačava njegov učinak. Neželjena prateća reakcija međutim uzrokuje oksidaciju katalizatora:



Čvrsti kobaltov oksid (makro = velika količina, u sredini faze) stvara se u reakcijskoj posudi. To uzrokuje ireverzibilni gubitak mase katalizatora. Čvrsti kobaltov oksid može prionuti na površinu kobalta. U tom će se slučaju stvoriti sferni sloj oko površine katalizatora (vidi crtež 2.2) i katalitičko djelovanje slabi.



Crtež 2.1. – Nanočestica kobalta u plinu



Crtež 2.2. – Nanočestica kobalta presvučena slojem oksida s dvije međupovršine: Co/CoO i CoO/plin

Razmotrimo kako stvaranje nanočestica utječe na ravnotežu reakcije (1). Korisna jednadžba je:

$$G^\circ(r) = G^\circ(\text{makro}) + \frac{2\sigma}{r} V_m \quad (2)$$

gdje se $G^\circ(r)$ odnosi na Gibbsovu energiju nanočestica polumjera r , $G^\circ(\text{makro})$ je Gibbsova energija makroskopskog uzorka, σ je napetost površine, a V_m molarni volumen*.

Podaci pri 500 K:

Tvar	Gustoća $\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
Co(s)	8,90	
CoO(s)	5,68	-198,4
H ₂ O(g)		-219,1

2.1.1 Izračunajte standardnu Gibbsovu energiju $\Delta_r G^\circ$ i konstantu ravnoteže za reakciju (1) pri $T = 500$ K.

Izradak:

Pri $T = 500$ K za reakciju (1):

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{CoO},s) + \Delta_f G^\circ(\text{H}_2,g) - \Delta_f G^\circ(\text{Co},s) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O},g) = \{-198,4 + 0 - 0 - (-219,1)\} \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{+20,7 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{20070}{8,314 \cdot 500}\right) = \underline{6,88 \cdot 10^{-3}}$$

2.2.1. Izračunajte konstantu ravnoteže za reakciju (1) kada je kobaltni katalizator raspršen u obliku sfernih čestica (crtež 2.1) radijusa

- 10^{-8} m
- 10^{-9} m

Napetost površine na granici faza Co/plin je $0,16 \text{ J/m}^2$. CoO tvori jednu fazu (makro).

Izradak:

$$\Delta_r G^\circ(r_a) = \Delta_f G^\circ(\text{CoO},s) - \frac{2\sigma}{r_a} V_m(\text{Co}) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O},g) =$$

$$\Delta_r G^\circ \frac{2\sigma}{r_a} \frac{M_{\text{Co}}}{\rho_{\text{Co}}} = \Delta_r G^\circ(10 \text{ nm}) = \left(20,7 \cdot 10^3 - \frac{2 \cdot 0,16}{10^{-8}} \cdot \frac{59 \cdot 10^{-3}}{8,90 \cdot 10^{-3}}\right) \text{ J mol}^{-1} = 20,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ(1 \text{ nm}) = 18,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

* U izvornom testu nije bilo ni nazivom ni simbolom iskazano da se radi o molarnom volumenu. Moralo se zaključiti na temelju dimenzija.

$$K^\circ(10 \text{ nm}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(r_a)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{20050}{8,314 \cdot 500}\right) = \underline{7,22 \cdot 10^{-3}}$$

$$K^\circ(1 \text{ nm}) = \underline{1,14 \cdot 10^{-2}}$$

Smjesa plinova (CO, CH₄, H₂, H₂O) u Fischer-Tropschovoj reakciji stavljena je u reakcijsku posudu koja sadrži kobaltov katalizator. Ukupni tlak je $p = 1$ bar, a temperatura $T = 500$ K. Množinski udio vodika u smjesi je 0,15 %.

2.2.1 Kod kojeg minimalnog množinskog udjela vode (%) u plinskoj smjesi postaje moguća neželjena oksidacija katalizatora tako da se u sustavu pojavljuje čvrsta faza CoO? Pretpostavi da je kobaltov katalizator u obliku

- čvrste faze
- sfernih nanočestica polumjera $r_a = 1$ nm (crtež 2.1).

Izradak:

(a) Za reakciju (1) ovisnost reakcijske Gibbsove funkcije o tlaku dana je s

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ + RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}\right) = \Delta_r G^\circ - RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}\right)$$

i ta će biti negativna (uvjet spontanosti reakcije) za

$$RT \ln\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}\right) > \Delta_r G^\circ$$

odnosno za

$$\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}\right) > \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \text{ tj. } \left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}\right) > 145,6$$

Za $p(\text{H}_2) = x(\text{H}_2) p = 0,0015 \cdot 1 \text{ bar} = 1,5 \text{ mbar}$
 $p(\text{H}_2\text{O}) = 218 \text{ mbar}$ $x(\text{H}_2\text{O}) = \underline{21,8 \%}$

(b) Za reakciju s nanočesticama vrijedi analogno

$$\left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}\right) > \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(1 \text{ nm})}{RT}\right) \text{ tj. } \left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}\right) > 87,7$$

i $p(\text{H}_2\text{O}) = 132 \text{ mbar}$ $x(\text{H}_2\text{O}) = 13,2 \%$

2.2.2 Što biste predložili da zaštitite nanočestice Co od spontane oksidacije stvaranjem faze CoO pri stalnom omjeru i stalnoj temperaturi:

- povećanje r_a
- smanjenje r_a
- promjena r_a nema utjecaja

Cilj je spriječiti oksidaciju prema reakciji (1), dakle postići da reakcijska Gibbsova energija, $\Delta_r G^\circ(r_a)$, bude pozitivna, a to će prema izratku 2.1.2 biti kad su čestice veće (veći polumjer r_a). Točan je odgovor a

Pretpostavite sada da čvrsti kobaltov oksid stvara sferni sloj oko nanočestice kobalta. U tom slučaju nanočestica sadrži i reaktant (Co) i produkt (CoO) (crtež 2.2).

U sljedećim pitanjima označite napetosti površine s $\sigma_{\text{CoO/plin}}$, $\sigma_{\text{Co/CoO}}$, polumjere r_a , r_b , molarne volumene $V_m(\text{Co})$, $V_m(\text{CoO})$.

2.3.1 Napišite izraz za standardnu molarnu Gibbsovu energiju za CoO.

Izradak:

Za standardnu molarnu Gibbsovu funkciju CoO (vanjski sloj čestice) možemo pisati:

$$G_m^\circ(\text{CoO}, r_b) = G_m^\circ(\text{CoO}, s) + \frac{2\sigma_{\text{CoO/plin}}}{r_b} \cdot V_m(\text{Co})$$

2.3.2 Napišite izraz za standardnu molarnu Gibbsovu energiju za Co.

Uputa. Ako dvije sferne površine okružuju nanočesticu, dodatni tlak u sredini je dan s

$$P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$$

r_i , σ_i su polumjer, odnosno napetost površine na i -toj međupovršini

Izradak:

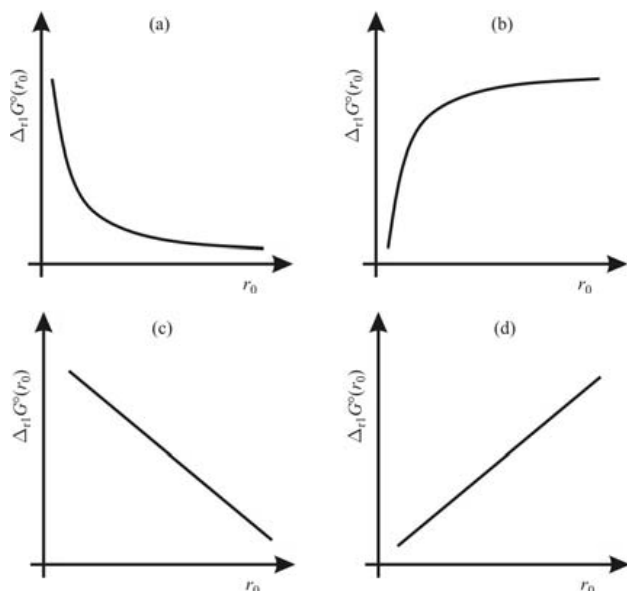
$$G_m^\circ(\text{CoO}, r_a, r_b) = G_m^\circ(\text{CoO}, s) + V_m(\text{Co}) \cdot \frac{2\sigma_{\text{CoO/plin}}}{r_b} \cdot \frac{2\sigma_{\text{Co/CoO}}}{r_a}$$

2.3.3 Izrazite standardnu Gibbsovu energiju reakcije (1) $\Delta_r G^\circ(r_a, r_b)$ pomoću $\sigma_{\text{CoO/plin}}$, $\sigma_{\text{Co/CoO}}$, r_a , r_b , $V_m(\text{Co})$, $V_m(\text{CoO})$ i $\Delta_r G^\circ$.

Izradak:

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ(r_a, r_b) &= G_m^\circ(\text{CoO}, r_b) + G_m^\circ(\text{H}_2, g) - G_m^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) - G_m^\circ(\text{Co}, r_a, r_b) = \\ &= \Delta_f G^\circ(\text{CoO}, s) + \Delta_f G^\circ(\text{H}_2, g) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) - \Delta_f G^\circ(\text{Co}, s) + \\ &+ \frac{2\sigma_{\text{CoO/plin}}}{r_b} \cdot V_m(\text{CoO}) - 2V_m(\text{Co}) \cdot \left(\frac{\sigma_{\text{CoO/plin}}}{r_b} + \frac{\sigma_{\text{Co/CoO}}}{r_a} \right) = \\ &= \Delta_r G^\circ + \frac{2\sigma_{\text{CoO/plin}}}{r_b} \cdot (V_m(\text{CoO}) - V_m(\text{Co})) - \frac{2\sigma_{\text{Co/CoO}}}{r_a} \cdot V_m(\text{Co}) \end{aligned}$$

2.3.4 Kad započne spontana oksidacija Co, radijusi dvaju slojeva nanočestice (crtež 2.2) gotovo su jednaki, $r_a = r_b = r_0$, i $\Delta_r G^\circ(r_a, r_b) = \Delta_r G^\circ(r_0) = \Delta_r G^\circ(r_0)$. Pretpostavite da je $\sigma_{\text{CoO/plin}} = 2\sigma_{\text{Co/CoO}}$. Koji od ponuđenih grafova ispravno opisuje ovisnost $\Delta_r G^\circ(r_0)$ o r_0 ?



Točan je odgovor graf (a).

2.3.5 Što biste izabrali da zaštitite Co-nanočestice od spontanog stvaranja vanjskog sloja CoO pri stalnom omjeru $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ i stalnoj temperaturi:

- povećanje r_0
- smanjenje r_0
- promjena r_0 nema utjecaja.

Izradak:

Reakcija (1) je spontana za $\Delta_r G^\circ(r_0) < 0$ i

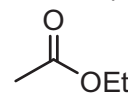
$$\Delta_r G^\circ + \frac{2\sigma_{\text{CoO/plin}}}{r_0} \left(V_m(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V_m(\text{Co}) \right) < RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

Član u zagradi na lijevoj strani je pozitivan. Taj član postaje to pozitivniji što je r_0 manji. Pri nekoj vrijednosti r_0 nejednadžba neće više biti zadovoljena i neće doći do spontane oksidacije. Dakle, da se nanočestice zaštite od oksidacije njihov polumjer treba smanjiti. Odgovor (b) je točan.

Zadatak 5. Zagonetna smjesa (organska igra skrivača)

Ekvimolarnoj smjesi **X** triju bezbojnih organskih tekućina **A**, **B**, **C** dodana je voda i nekoliko kapi klorovodične kiseline pri grijanju. Nakon hidrolize i odvajanja vode dobivena je smjesa octene kiseline i etanola u množinskom omjeru 1:2. Toj smjesi je zatim dodana katalitička količina (jedna do dvije kapi) koncentrirane sumporne kiseline. Nakon dugotrajnog refluksa (zagrijavanja na temperaturi vrenja uz hladilo) dobiven je spoj **D**, hlapljiva tekućina ugodnog mirisa, u 85 % iskorištenju. Spoj **D** je bio različit od spojeva **A**, **B**, **C**.

5.1.1 Nacrtajte strukturnu formulu spoja **D**?



etil-etanoat (etil-acetat)

5.1.2. Kojoj klasi organskih spojeva pripada spoj **D**? Izaberite odgovor u tablici.

ketoni	eteri	acetali	esteri	alkoholi	aldehidi	glikoli
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

5.1.3. Kada bi refluks trajao i dvostruko dulje, iskorištenje na produktu **D** ne bi bilo veće od 85 %. Izračunajte očekivano iskorištenje za spoj **D** ako se za reakciju upotrijebi smjesa etanola i octene kiseline u množinskom omjeru 1:1. Pretpostavite: a) da se volumeni ne mijenjaju za vrijeme reakcije; b) da su svi ostali faktori, kao učinak otapala, neaditivnost volumena, promjene temperature, itd. zanemarivi. Ako ne možete točno izračunati, barem ukažite hoće li iskorištenje biti: a) isto (85 %); b) veće od 85 %; c) manje od 85 %.

Izradak:

Iskorištenje se može kvalitativno procijeniti uz pretpostavku da je reakcija postigla ravnotežu i da konstanta ravnoteže ne ovisi o temperaturi i sastavu

$$K = \frac{[\text{AcOEt}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AcOEt}] \cdot [\text{EtOH}]} = \frac{0,85^2}{0,15 \cdot 1,15} = 4,2$$

Račun iskorištenja s tom konstantom za omjer reaktanata 1 : 1 daje 67 %.

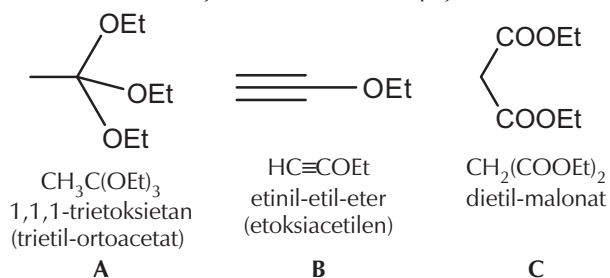
^1H NMR spektri spojeva **A**, **B**, **C** su vrlo slični: singlet, triplet i kvartet, uz omjer integrala 1:3:2.

Ista smjesa **X** je podvrgnuta alkalnoj hidrolizi. Spoj **A** ostao je nepromijenjen i odvojen je iz smjese. Iz preostale otopine je nakon zakiseljavanja i kratkotrajnog zagrijavanja na temperaturi vrenja (oslobađanje plina) dobivena smjesa octene kiseline i etanola u množinskom omjeru 2 : 3.

Smjesa **X** (3,92 g) otopljena je u dietil-eteru i podvrgnuta hidrogeniranju u prisutnosti Pd na ugljenu kao katalizatora. Za hidrogeniranje je utrošeno 0,448 L vodika (normalne okolnosti). Nakon reakcije spojevi **A** i **C** su ostali nepromijenjeni (masa smjese nakon

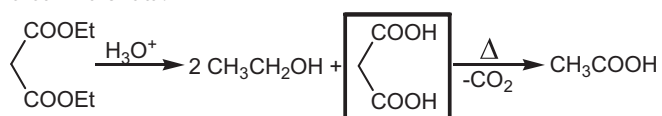
reakcije bila je 3,22 g) – spoj **B**, niti bilo koji drugi organski spoj osim dietil-etera nije se mogao identificirati nakon hidrogeniranja.

5.2.1 Odredi i nacrtaj strukturne formule spojeva **A**, **B** i **C**.



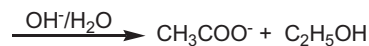
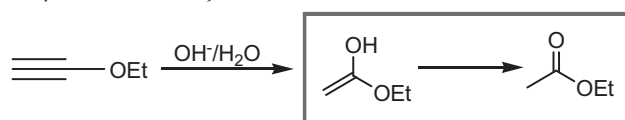
5.2.2. Koji intermedijarni spojevi nastaju tijekom kisele hidrolize spoja **C**, odnosno bazične hidrolize spoja **B**.

a) Malonska kiselina nastaje kao intermedijar tijekom hidrolize dietil-malonata.

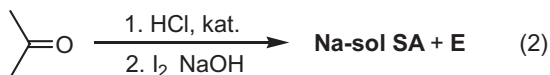
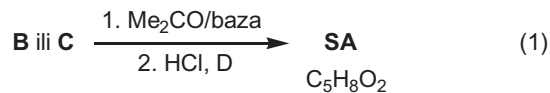


(Prihvaća se i monoetil-malonat.)

b) Hidroliza etoksiacetilena započinje adicijom hidroksida na trostruku vezu. Nastaje nestabilni enolni oblik etil-acetata koji odmah prelazi u stabilniji keto-oblik.



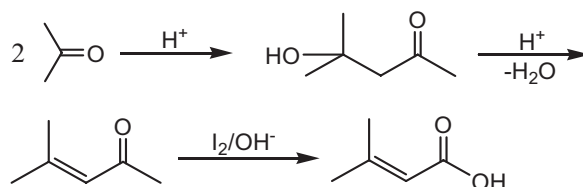
Reakcijom spoja **B** ili **C** s acetonom (u prisutnosti baze) te nakon zakiseljavanja razrijeđenom HCl i laganog zagrijavanja, nastaje isti produkt, 3-metilkrotonska kiselina (*senecioic acid*, **SA**), spoj vrlo raširen u prirodi. Ista kiselina može se pripraviti obradom acetona s koncentriranom HCl te naknadnom oksidacijom međuprodukta s jodom u alkalnoj otopini. Tom reakcijom nastaje i teški žuti talog **E** (vidi shemu 2).



5.3.1 Nacrtajte strukturnu formulu senecioične kiseline i prikažite-kemijskom jednadžbom reakciju sinteze soli te kiseline iz acetona.

Sinteza iz acetona uključuje aldolnu kondenzaciju, dehidraciju i konačno jodoformnu reakciju.

5.3.2 Nacrtajte formulu spoja **E**.



trijodmetan (jodoform) CHI_3