

osvrti

37. Međunarodna Olimpijada iz kemije

Taipei, Tajvan, 16.–25. srpnja 2005.

Branka Zorc i Tomislav Cvitaš

Farmaceutsko-biokemijski fakultet, A. Kovačića 1, Zagreb i
Kemijjski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

U mnogim zemljama se kao i u Hrvatskoj održavaju natjecanja u poznavanju gradiva pojedinih školskih predmeta. U nekim se predmetima održavaju i godišnja natjecanja na međunarodnoj razini. Tako je i s kemijom.

Međunarodna olimpijada iz kemije (IChO – International Chemistry Olympiad) pokrenuta je prije 37 godina.¹ Na inicijativu čehoslovačkih kemičara i uz potporu njihovog ministarstva prosvjete poslana su zemljama, tzv. istočnog ili sovjetskog bloka pozivna pisma za sudjelovanje u međunarodnom natjecanju iz kemije na koja su se odazvale samo Poljska i Mađarska. Tako je prva kemijska olimpijada održana u Pragu 1968. godine uz sudjelovanje triju šesteročlanih reprezentacija. Natjecanje je bilo samo u teorijskim pitanjima. Sljedeće godine u Katowicama u Poljskoj, olimpijadi se pridružila i Bugarska i svaka se reprezentacija sastojala od pet učenika, a natjecanje je uključivalo i eksperimentalni rad. Olimpijada je brzo rasla i 1974. godine u Bukureštu sudjelovalo je već devet zemalja među kojima i Jugoslavija. Godine 1980. održana je prva kemijska olimpijada izvan granica "željezne zavjese" u Linzu, Austrija. Od 1982. postoji stalno tajništvo za kemijske olimpijade, a sam događaj dobiva sve svjetskije obilježje. Danas je tu uključeno šezdesetak zemalja sa svih kontinenata, istina ne jednakomjerno: iz Afrike zasad sudjeluje samo Egipat. S porastom broja članica sudionika stalno rastu i troškovi organizacije tih natjecanja. Nimalom broju zemalja samo sudjelovanje predstavlja financijske probleme i IUPAC i UNEP su iskazali spremnost pomoći u traženju financijske potpore.

Hrvatska sa svojim reprezentacijama sudjeluje u tim natjecanjima od 2000. godine, tj. od 32. IChO u Kopenhagenu.^{2–4} Prije toga naši su predstavnici prema pravilima IChO-a dvije godine prisustvovali kao promatrači. Svaku zemlju predstavlja najviše četiri učenika i dva mentora. Organizacija IChO-a predstavlja ogromne troškove, a najveći dio snosi zemlja domaćin. Treba se pobrinuti za smještaj, prijevoz i prehranu za oko 600 ljudi. Procjenjuje se da troškovi iznose oko 1,5 milijuna USD. Unatoč tome mnoge zemlje nude organizaciju tog natjecanja i odlučeno je da će sljedeće olimpijade biti: 38. IChO u Gyeongsanu, Južna Koreja, 2.–11. srpnja 2006.; 39. IChO u Moskvi u srpnju 2007.; 40. IChO u Budimpešti, 2008. Za buduće domaćine se kandidiraju još Velika Britanija, Turska, Japan i Meksiko tako da nema bojazni za budućnost tih natjecanja.

Kakva je to kemija

IChO pruža mogućnost da se usporede znanja iz kemije najboljih učenika srednjih škola nekemijskih profila. Školski sustavi znatno variraju od zemlje do zemlje pa se tom prilikom dobiva uvid u razine koje se postižu u pojedinim zemljama. Već tradicionalno se izmjenjuju zadaci koji su upotrebljavani za izlučna natjecanja pri odabiranju četiri reprezentativca i te zadatke možemo usporediti s našima za državna natjecanja. U mnogim zemljama broj predmeta u završnim razredima srednje škole znatno je manji nego u nas, pa je i znanje koje se u školi stječe iz odabrana tri do pet predmeta bitno dublje nego što je to slučaj u nas. Mi to nastojimo nadoknaditi tako da držimo pripreme tečajeve za kandidate za buduće olimpijce. Pola godine prije same olimpijade, u siječnju, objave se pripremni zadaci koji bi trebali pružiti uvid u tip i razinu zadataka koji se mogu očekivati na samoj Olimpijadi. Ove godine su uz nas u pripremanju sudjelovali Milena Jadrijević-Mladar Takač, Valerije Vrček, Zrinka Rajić, Sandra Jurić i Melita Kavran s FBF, Vlasta Allegretti-Živčić s PMF iz Zagreba, Tomislav Portada s IRB-a i bivši olimpijci koji su redom najbolji studenti kemije na zagrebačkom PMF-u (Vladimir Stilinović, dipl. inž., Jurica Bauer, Filip Kolundžić, Marko Košiček, Anđela Šarić). Na žalost, te pripreme nisu svim zainteresiranima jednako dostupne. Za učenike npr. iz Zadra, Splita ili Osijeka pojavljuju se daleko veći zahtjevi za materijalnim sredstvima i raspoloživim vremenom nego za one iz blizine Zagreba. Mnogi zato moraju odustati. Ove su nas godine zastupali učenici iz zagrebačke V. gimnazije (Tomislav Kokotović, prvi na državnom natjecanju iz kemije za 4. razrede), iz varaždinske gimnazije (Tomislav Pažur, već lani osvajač brončane medalje na 36. IChO-u), iz Srednje škole Ivan Gundulić u Sv. Ivanu Zelini (Ivica Cvrtila, prvi na državnom natjecanju iz kemije za 3. razrede) i vinkovačke gimnazije Matije Antuna Reljkovića (Mijo Šimunović, nekoliko godina među vodećima u državnim natjecanjima iz kemije). Hrvatske su željeznice pomogle Miji Šimunoviću omogućivši mu besplatne vožnje vlakom, no još uvijek su tu veliki vremenski zahtjevi za same dolaske na pripreme te nadoknade izgubljenog vremena u školskoj nastavi.

Samo natjecanje se sastoji od dva dijela. Prvi se odnosi na praktični rad u trajanju od pet sati tijekom kojeg učenici izvode pokuse iz organske, analitičke ili fizikalne kemije. Traži se preciznost, dobro planiranje rada u raspoloživom



Slika 1 – Hrvatska reprezentacija na 37. IChO: s lijeva Tomislav Kokotović, Tomislav Pažur, Mijo Šimunović i Ivica Cvrtila

vremenu i jednostavni račun iskorištenja ili čistoće uzoraka. U tom se dijelu može ostvariti najviše 40 bodova. Drugi se dio odnosi na rješavanje teorijskih zadataka u raspoloživom vremenu od pet sati. Ovdje se može postići ukupno 60 bodova. Ukupna zadaća tako ima najviše 100 bodova. Prvih 10 % natjecatelja dobiva zlatne medalje, sljedećih 20 % srebrne, a narednih 30 % brončane medalje. Medaljama je, dakle, nagrađeno 60 % natjecatelja. Oni koji nisu osvojili medalju ali su ipak u potpunosti riješili neki zadatak dobivaju počasne pohvalnice. Posebno su još nagrađeni učenici koji su postigli najviše bodova u praktičnom radu, u teorijskom radu i kao apsolutni prvak po ukupnom broju bodova.

Zadatke sastavljaju sveučilišni nastavnici različitih profila iz zemlje domaćina. U te je zadatke uloženo dosta kreativnosti, pokrivaju široka područja cijele kemije, a jedan zadatak je vezan uz određenu specifičnost zemlje ili grada domaćina.

Prema analizi Jana Apothekera⁵, iskusnog mentora iz Nizozemske i organizatora 34. IChO-a, prosječni student prve godine kemije ostvarit će oko 35 bodova na zadacima iz olimpijade, a mentori olimpijaca između 50 i 60. Tim se više mogu cijeniti uspjesi učenika koji ostvaruju više od 70, 80 ili čak 90 bodova na tom natjecanju. Ove je godine apsolutni prvak Rus Aleksej Zeifman ostvario 96,75 bodova i ponovio svoj izvanredni uspjeh od 2004. kad je također bio apsolutni prvak na 36. IChO-u. No ostali ne zaostaju mnogo: 4 su učenika postigla više od 96 bodova. Kao najbolji u praktičnom dijelu ispita proglašen je Austrijanac Armin Thalhammer, a kao najbolji u teorijskom dijelu Senan Eminov iz Azerbajdžana postigavši 59,78 od mogućih 60 bodova.

U prilogu su dani zadaci teorijskog dijela ovogodišnje 37. IChO-a kako bi zainteresirani dobili uvid u opseg i razinu postavljenih pitanja. Možda ponetko poželi i sam odmjeriti svoje znanje. Rješenja se mogu naći na internetskoj adresi organizatora National Taiwan Normal University.⁶

Zanimljivo je pogledati odakle su zlatnom medaljom nagrađeni učenici. Najveći je broj prisutnih zemalja iz Europe, no u broju zlatnih medalja ipak vode azijske zemlje. Ove je godine izostala Kina (nažalost se i ovdje očituje politika), ali

svejedno, 4 zlatne medalje osvojili su Korejanci (svi iznad 92 %), tri Vijetnamci, po dvije su osvojili reprezentativci iz Tajvana, Irana, Ruske federacije, Azerbajdžana i Australije. Zlatni Australci s prezimenima Yan i Zhou također sigurno imaju podosta azijske krvi u svojim tijelima. Za usporedbu, zemlje Europske unije koje su poslale 23 reprezentacije (91 učenik) osvojile su 6 zlatnih medalja (manje nego Koreja i Vijetnam s ukupno osam učenika!). Sigurno je da uspjeh na olimpijadi nije isključivo mjerilo kvalitete školskog sustava, općeg stanja obrazovanja, ekonomske uspješnosti neke zemlje (npr. SAD ove godine nije osvojio ni jednu zlatnu medalju), ali isto tako je jasno da nije slučajno da azijske zemlje postižu toliko visoke rezultate iz godine u godinu. Visok plasman na takvom natjecanju može poslužiti pri natjecanju za stipendije na prestižnim sveučilištima. Pa i naš zlatni olimpijac iz 2002. godine Ivan Kassa primio je stipendiju za studij na američkom sveučilištu.

Naši učenici su i na ovom 37. IChO-u postigli vrijedne rezultate osvojivši srebrnu i tri brončane medalje. Riješili su između 64 i 80 % testa i zauzeli 77. (Tomislav Pažur), 91. (Ivica Cvrtila), 121. (Tomislav Kokotović) i 151. mjesto (Mijo Šimunović). Tomislav Pažur i Mijo Šimunović imali su slobodni upis na studij kemije na PMF-u, Tomislav Kokotović je još neposredno prije odlaska u Tajvan položio razredbeni ispit na Medicinskom fakultetu u Zagrebu, a Ivica Cvrtila će najesen biti učenik četvrtog razreda i moći će eventualno na sljedećem IChO-u u Koreji opet braniti boje Hrvatske obogaćen vrijednim iskustvom od ove godine. Kažemo eventualno, jer se vrijeme održavanja IChO-a redovito poklapa s terminima naših razredbenih ispita pa, ako želi upisati Medicinski fakultet, Farmaceutsko-biokemijski fakultet ili studij biologije na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, morat će odustati od olimpijade. Tako je ove godine Tomislav Kokotović imao sreću da se IChO održavala tri dana kasnije nego razredbeni ispit na Medicinskom fakultetu u Zagrebu. Sljedeće godine to neće biti moguće jer se IChO održava od 2. do 11. srpnja. Matematički, fizički i kemijski odsjeci Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu daju slobodan upis olimpijcima iz srodnih predmeta poznavajući bitno veće razine tih natjecanja nego razredbenih ispita i imajući izvanredno dosadašnje iskustvo da su ti bivši olimpijci redovito u samom vrhu najboljih studenata godine. To su uvijek izvanredno nadareni mladi ljudi i uz to vrlo marljivi i zainteresirani. Nije čudno da prestižna sveučilišta takvim učenicima rado daju i stipendije makar dolazili iz stranih zemalja.

Tajvan – zemlja domaćin 37. IChO-a

Za učenike koji sudjeluju na takvom natjecanju zanimljivo je i vrijedno upoznati vršnjake sličnih interesa iz vrlo različitih krajeva svijeta. Vrijedno je detaljnije upoznati zemlju domaćina i ove je godine to za nas bila relativno egzotična zemlja Tajvan. Naši su reprezentativci prvi put sjeli u avion i onda odmah poletjeli preko četvrtine globusa na Daleki Istok. Svi su učili o drugim klimatskim uvjetima, no ipak je drugo kad se to doživi i osjeti. Odmah po dolasku na Tajvan bio nam je za dva dana najavljen dolazak tajfuna. Nije očekivana neka neposredna opasnost, ako se ostane u kućama, i mnogi su to očekivali sa znatiželjom. No vremenske prognoze imaju svoje nesigurnosti i tajfun je skrenuo i prošao južnije od Taipeija u kome se održavalo natjecanje. Vjetar koji je lomio grane i trgao lišće i popratna kiša uz relativnu vlagu od oko 100 % ostavili su ipak svoj utisak na mnoge iz umjerenijih geografskih širina. Topla kiša

zapravo i ne smeta mnogo, no drugo jutro kad se želi obući odjeća i obuća u klimatiziranom prostoru studentskog ili hotelskog smještaja doživljava se neugodno iznenađenje da se ništa nije osušilo nego samo ohladilo na zadanu temperaturu klimatizacijskog termostata. Pa i suhi papir naših knjiga, dokumenata i testova brzo navlači tu vlagu i počinje se mreškati.

Velika je vrijednost upoznati ljude i običaje drugih krajeva. Odmah je upala u oči izrazita ljubaznost i spremnost za pomoć naših domaćina. Svaka je reprezentacija dobila svog studenta i nas je dočekala Nancy (kinesko ime nismo upamtili) već na aerodromu s hrvatskom zastavom i natpisom "Dobro došli", koja se gotovo 24 sata dnevno brinula i pratila naše učenike do zadnjeg dana kad nas je potpuno popspana u 4:30 ujutro ispratila autobusom na aerodrom. Bilo nam je žao čuti da nije mogla dobiti vizu za kratki posjet Hrvatskoj tijekom svog putovanja u kolovozu po Europi, gdje posjećuje Sloveniju, Njemačku i neke druge zemlje. Kada smo pri razgledavanju autobusom dovezeni pred cilj, trebalo je katkad prijeći nekoliko metara od autobusa do zgrade, restorana ili hrama, a domaćini su nam držali kišobrane kako se ne bismo previše smočili. Vidjeli smo samo ljubazna i nasmiješena lica iako je sporazumijevanje bilo teško. Veoma je velika razlika između kineskog i europskih jezika, tako da nas osim izuzetaka mnogi nisu razumjeli, a ni naš kineski ni nakon dvanaest dana nije došao dalje od dvije tri riječi za pozdrav i hvala. Pa ni slanje elektroničke pošte s kineskog računala u programu koji je relativno dobro poznat nije bez izazova.

Hrana je također drugačija od one na koju smo naviknuti. Vrlo je raznolika i redovito smo imali širok izbor jela među kojima i svinjetinu i piletinu za vegetarijance (različite imitacije mesa od sojinog brašna). Neka su vrlo ukusna, neka nismo mogli progutati i stalno smo učili. Osobno smo brzo odustali od bilo kakvih kolača za desert i zadržali se uglavnom na voću koje nam je također dijelom bilo nepoznato. Već smo zapravo na ranijim putovanjima u slične krajeve zaključili da je od egzotičnog voća najbolje ono koje i ona-ko već poznamo, a to je ipak bitno bolje kad sazrije na drvetu a ne u brodskim kontejnerima. Ananas, naranče i banane drugačijeg su okusa nego one s hrvatskih tržnica.

Jak dojam ostavlja i napućenost Tajvana. Na površini od 36 000 km² živi više od 23 milijuna stanovnika, a ta je površina izrazito brdovita s najvišim vrhovima istočne Azije od približno 4000 m. Gradovi prelaze kontinuirano jedan u drugi, ceste su zakrčene autima i još više skuterima kojih ima više od 12 milijuna. Ljudi su u dućanima i na cestama i danju i noću. Izgleda da se marljivo radi, da ekonomija zdravo diše. Tajvan je prva zemlja u svijetu po proizvodnji prijenosnih računala, no vrlo uspješno rade i mnoge druge stvari (npr. igračke, moderne plastične pjene, i sl.). Taipei, koji je u sedamdesetim godinama imao dvije-tri asfaltirane ceste, danas ima moderne uzdignute autopute, podzemnu željeznicu, avenije s velikim zgradama, parkovima a tu je Taipei i-ling-i (jedan-nula-jedan za 101 kat) najviša zgrada na svijetu visoka 508 m. Posebnom konstrukcijom s ogromnom čeličnom kuglom ovješenoj pri vrhu zgrade za smanjenje njihanja zbog čestih potresa uspjeli su visokom tehnologijom izgraditi takvog građevinskog diva. No apsurdno djeluje da se sastoji od osam segmenata, jer je osam sretni broj, da se u tom dijelu svijeta brojka četiri izbjegava kad god je moguće. U Bangkoku smo to na povratku još izraziti-je primijetili. U hotelu poslije trećeg dolazi peti kat, poslije

12-tog petnaesti jer ni 13 ni 14 nisu "dobri" brojevi. Sobe s neparnim (sretnim) brojevima su nekad odvojene od onih s parnim (valjda za Europljane kojima je to nebitno) i sl.

Uz sve te kontraste lijepo je vidjeti kako mogu organizirati tako velik skup kao što je IChO, kako je sve manje-više vrlo dobro funkcioniralo i vremenski i sadržajno. U Hrvatskoj bi bilo teško naći 250 laboratorijskih mjesta za izvođenje eksperimentalnih zadataka u jednakim uvjetima, dvije računalne učionice s po pedesetak vrlo jakih računala od kojih je svako podešeno za odgovarajuću zemlju-članicu. Nije ni jednostavno naći salu za zajednički banket za oko 600 ljudi, da se sve može mirno i uredno održati. Prisutan je bio u dva navrata ministar prosvjete, sudjelovao je u tri navrata i njihov predsjednik Akademije Yuan Tseh Lee (dobitnik Nobelove nagrade za kemiju 1986. godine za doprinos izučavanju sudara u molekularnim snopovima), bili su visoki predstavnici i sponzori iz industrije. Tajvan se potrudio, u potpunosti je uspio i predao štafetu dalje Koreji, drugom "azijskom tigru", koja je nedvojbeno također sposobna organizirati sljedeću IChO 2006. godine u Gyeongsanu, grad s 13 sveučilišta i 67 istraživačkih instituta.

Povratak

Nakon dva tjedna u tropsko-suptropskim uvjetima lijepo je vratiti se kući i doći u "Lijepu našu". Učenike su dočekali roditelji i prijatelji, a bila je tu i profesorica Nada "Pika" Marković zagrebačke V. gimnazije koja je tolike učenike pa tako i mnoge olimpijce oduševila kemijom i nikad nije propustila priliku da jasno iskaže svoje priznanje i radost njihovim uspjesima. Veselilo nas je i što je mlade kemičare prvi put na aerodromu dočekala ekipa HRT-a i neki novinari. Dosad su takvi uspjesi naših učenika bili marginalizirani, pa nas posebno veseli da se ovaj put željelo javnost informirati i o našoj djeci koja učenjem iz knjiga i radom sa znanstvenicima postižu znanja kojima se ravnopravno mogu nositi s vršnjacima u svijetu. Uvjereni smo da upravo takvi mogu postati nositelji budućeg razvitka Hrvatske.

Zahvalni smo sponzorima koji također u to vjeruju i koji su svojim doprinosima (novac, knjige, hrana, prijevoz) omogućili naše sudjelovanje i znatno pripomogli uspjehu. To su ANAS, Hrvatske željeznice, Kraš, Kreator – Agencija za marketing, Ljekarna Coner, Model EDUCA, Pliva, Pomak, Profil International, Školska knjiga, Zagrebački centar za poduku, sve tvrtke iz Zagreba, zatim EDUCA iz Rijeke, Gradsko poglavarstvo, Vinkovci, Hrvatski hidrografski institut, Split i Mira i Drago Radišić, Čitluk.

Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa također je dosad znatno podupiralo tu aktivnost Hrvatskoga kemijskog društva, na čemu iskreno zahvaljujemo.

Literatura

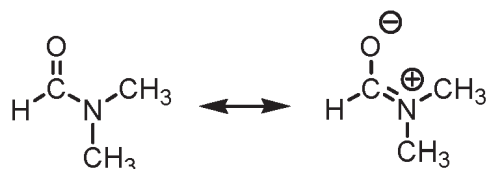
1. <http://www.icho.sk/>
2. *B. Zorc, Priroda*, **92** (904) (2002) 50 i *Kem. Ind.* **51** (2002) 416-417.
3. *B. Zorc, Priroda* **93** (916) (2003) 48-49 i *Kem. Ind.* **52** (2003) 460-461.
4. *B. Zorc, Priroda* **94** (927) (2004) 33-34 i *Kem. Ind.* **53** (2004) 527.
5. *J. Apotheker, Chem. Int.* **27** (4) (2005) 3-5.
6. <http://icho.chem.ntnu.edu.tw/2005icho/TheoreticalGradingFinal.pdf>.

Zadaci teorijskog dijela na 37. IChO 2005.

Zadatak 1: Kemija amida i fenola

Ukupni bodovi zadatka: 38

Kondenzacija karboksilne kiseline s aminom daje amid. Na primjer, kondenzacija mravlje kiseline s dimetilaminom daje *N,N*-dimetilformamid (DMF), koji se može prikazati sljedećom rezonantnom strukturom.



1-1 Predvidi redosljed tališta sljedećih spojeva: *N,N*-dimetilformamida (spoj A), *N*-metilacetamida ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$, spoj B) i propionamida ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$, spoj C). Poredaj spojeve od najvišeg prema najnižem talištu:

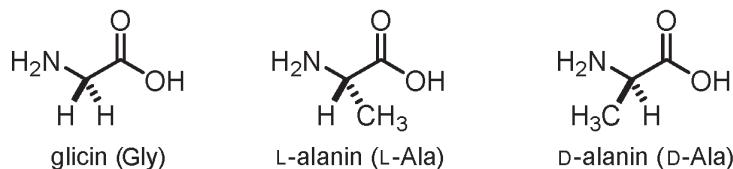
___ > ___ > ___ (upiši samo oznake A, B, C)

1-2 Karbonilne skupine se obično prepoznaju po karakterističnoj jakoj apsorpciji u IR spektru. Položaj apsorpcijske vrpce ovisi o jačini veze $\text{C}=\text{O}$ koja je povezana s duljinom veze. U amidima se jačina karbonilne veze može povezati s rezonantnim strukturama. Na primjer, karbonilna skupina cikloheksanona apsorbira pri 1715 cm^{-1} . Imajući to u vidu, predvidi položaj apsorpcijske vrpce karbonilne skupine u propionamidu. Odaberi odgovor.

- (a) 1660 cm^{-1} zbog kraće karbonilne veze
- (b) 1660 cm^{-1} zbog dulje karbonilne veze
- (c) 1740 cm^{-1} zbog kraće karbonilne veze
- (d) 1740 cm^{-1} zbog dulje karbonilne veze

1-3 Glicin ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) je α -aminokiselina. Tri molekule glicina tvore tripeptid Gly-Gly-Gly stvaranjem amidnih veza, pri čemu se eliminiraju dvije molekule vode. Prikažite strukturnu formulu tog tripeptida.

1-4 Ako α -aminokiselina sadrži supstituent, molekula je kiralna. Na primjer, *L*-alanin i *D*-alanin su dva enantiomera. Koliko linearnih tripeptida može nastati iz sljedeće tri aminokiseline: glicina, *L*-alanina i *D*-alanina?



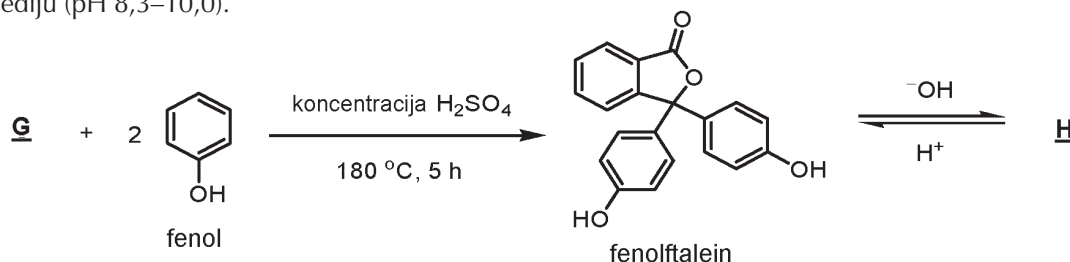
1-5 Koliko je tripeptida iz zadatka 1-4 optički aktivno?

Poliakrilamidni gel upotrebljava se u elektroforezi (PAGE) u analizi proteina i nukleinskih kiselina. Međutim, jedna od prvih primjena poliamidnog gela bila je u razdvajanju spojeva s fenolnom skupinom. Fenolni spojevi s različitim supstituentima imaju različitu kiselost. Kiselij se spojevi jače vežu na gel PAGE.

1-6 Predvidi afinitet vezanja fenola (spoj D), 4-metilfenola (spoj E) i 4-nitrofenola (spoj F) na poliamidni gel i poredaj ih od spoja s najvećim afinitetom do onog s najmanjim:

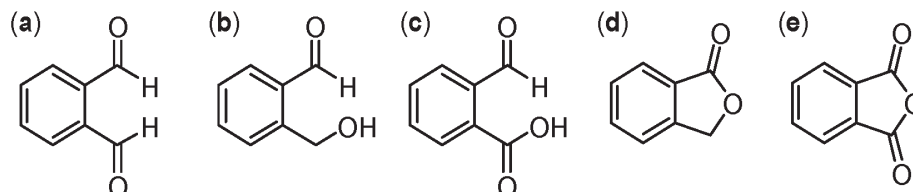
___ > ___ > ___ (upiši oznake D, E i F)

Apsorpcijski maksimumi u UV i vidljivom dijelu spektra (UV-vis spektar) povezana je s brojem konjugiranih dvostrukih veza. Spoj koji sadrži više od 5 konjugiranih dvostrukih veza apsorbira u vidljivom dijelu spektra i stoga su komplementarne boje. Na primjer, fenolftalein je uobičajeni kiselobazni indikator koji je bezbojan u kiselom i neutralnom, a ružičastoljubičasti u lužnatom mediju (pH 8,3–10,0).



1-7 Nacrtaj strukturnu formulu spoja H koja odgovara fenolftaleinu u vodenoj otopini NaOH.

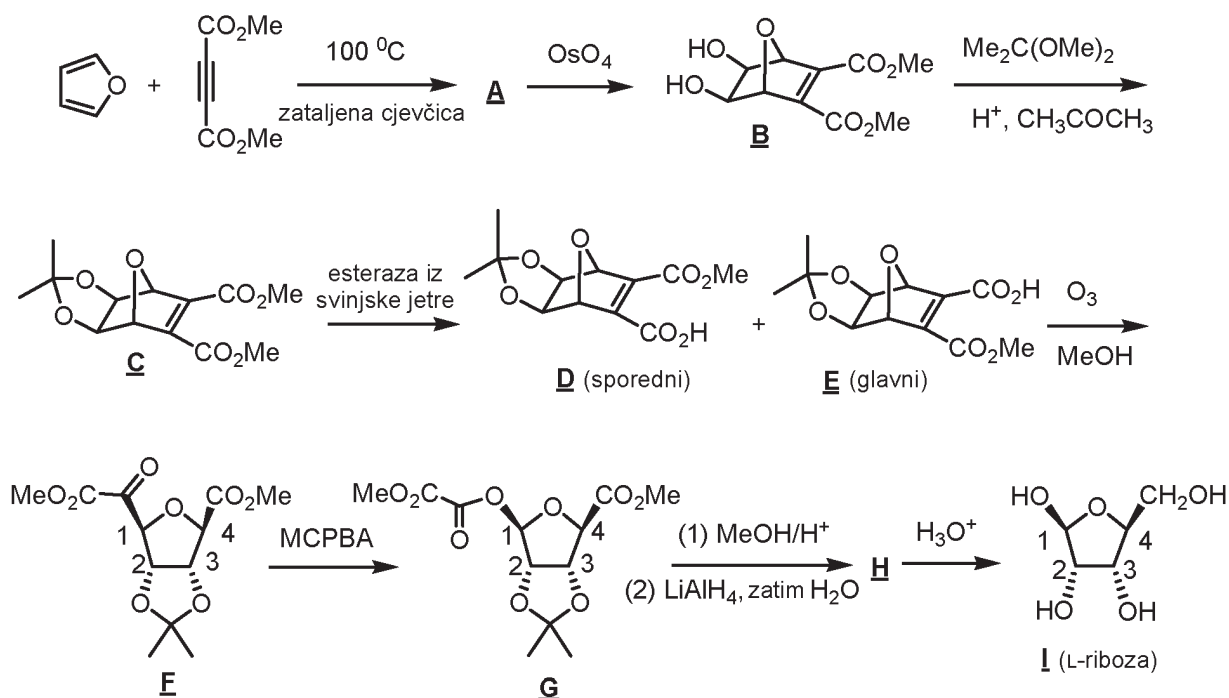
1-8 Jednostavni način pripreve fenolftaleina je kondenzacija spoja G s 2 ekvivalenta fenola. Među navedenim spojevima (a) do (e) odaberi najpovoljniji reaktant G za tu sintezu.



Zadatak 2: Organska sinteza i stereokemija

Ukupni bodovi zadatka: 48

Prirodni ugljikohidrati nastaju procesom fotosinteze u biljkama. Međutim, neprirodni ugljikohidrati mogu se pripremiti organskom sintezom. Na sljedećoj shemi prikazana je sinteza L-riboze (spoj I).



2-1 Spoj A ima molekulsku formulu $C_{10}H_{10}O_5$. Nacrtaj strukturnu formulu spoja A.

2-2 Prema reakcijskom nizu A do C odaberi koje su tvrdnje točne (upotrijebi slovo T za točan odgovor, a slovo F za netočan).

- OsO_4 je oksidans u reakciji od A do B.
- MeOH je nastaje kao nusprodukt u reakciji od B do C.
- protoni su katalizatori u transformaciji spoja B u C.
- u odsutnosti $Me_2C(OMe)_2$ ipak će nastati spoj C, ali u malom iskorištenju

Esteraza iz jetre svinje je enzim koji hidrolizira estere u odgovarajuće karboksilne kiseline. Hidroliza spoja C tom esterazom daje smjesu enantiomera D i E, u kojoj je E glavni produkt. Optičko zakretanje smjese je $[\alpha]_D^{20} = -37,1^\circ$. Daljnjim čišćenjem prekriztalizacijom nastaje čisti E koji ima optičko zakretanje $[\alpha]_D^{20} = -49,0^\circ$.

2-3 Izračunaj množinski omjer D/E u smjesi produkata prije prekriztalizacije. Obavezno navedi izradak (kako si došao do rezultata).

2-4 Reakcijom spoja F s meta-klorperbenzojevom kiselinom (MCPBA) nastaje spoj G. Odaberi koje su tvrdnje točne (upotrijebi slovo T za točan odgovor, a slovo F za netočan).

- u reakciji se oksidira spoj F

(b) umetnuti atom kisika potječe iz MCPBA

(c) konfiguracija *R/S* na atomu C-1 se ne mijenja tijekom reakcije

Molekulska formula **H** je $C_9H_{16}O_5$. Protonski NMR podaci spoja **H** su sljedeći:

1H NMR ($CDCl_3$) δ 1,24 (s, 3H), 1,40 (s, 3H), 3,24 (m, 1H), 3,35 (s, 3H), 3,58 (m, 2H), 4,33 (m, 1H); 4,50 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4,74 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4,89 (s, 1H).

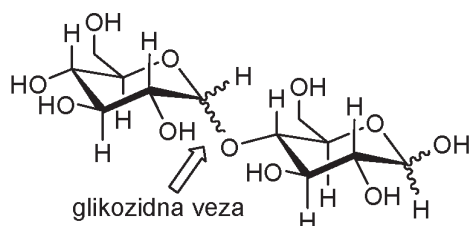
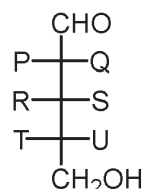
2-5 Nacrtaj trodimenzijsku (konfiguracijsku) formulu spoja **H**.

2-6 U spoju **I** označi apsolutnu konfiguraciju atoma C-1, C-2, C-3 i C-4 (na prazne crte upiši oznake R ili S):

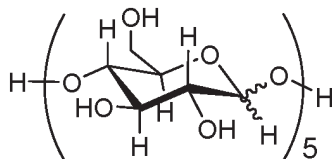
C-1: ____; C-2: ____; C-3: ____; C-4: ____.

2-7 Identificiraj P, Q, R, S, T i U u Fischerovoj projekcijskoj formuli spoja **I** (L-riboza)?

Disaharidi sadrže dvije monosaharidne podjedinice povezane glikozidnom vezom. Polisaharidi mogu sadržavati desetak do nekoliko tisuća monosaharidnih podjedinica. Na crtežu je prikazan disaharid:



2-8 Koliko dijastereomera ima pentasaharid **J** nastao iz pet molekula D-glukoze?

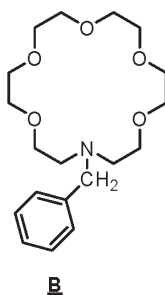
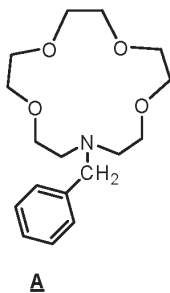


pentasaharid **J** izveden iz D-glukoze

Zadatak 3: Organska fotokemija i fotofizika

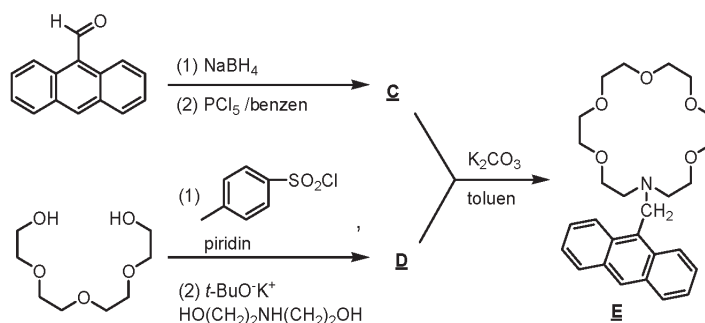
Ukupni bodovi zadatka: 36

Krunasti eteri imaju sposobnost vezanja iona alkalijskih metala, zavisno o njihovoj veličini. Na primjer, azakrunasti eteri **A** i **B** imaju različite konstante vezanja (binding constants) Na^+ , K^+ i Cs^+ .

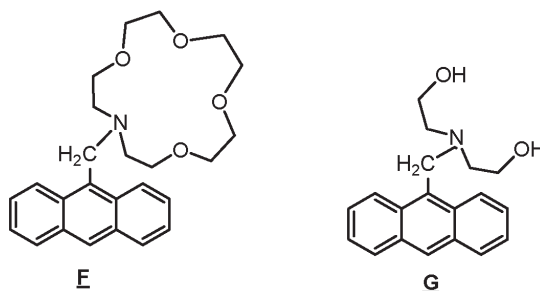


		Binding constant ($\log_{10} K$)	
Metal ion	Radius (pm)	Compound A	Compound B
Na^+	98	2,49	3,57
K^+	133	1,83	5,00
Ca^+	165	1,37	3,39

Antraceni imaju sposobnost fluorescencije s maksimumom pri 325 nm. Kombinirajući sposobnost vezanja iona alkalijskih metala azakrunastih etera i sposobnost fluorescencije antracena, sintetiziran je selektivni fluorescentni spoj **E**.

3-1 Nacrtaj strukturnu formulu spojeva **C** i **D** u sljedećoj sintezi.

Radi usporedbe, sintetizirani su i dolje prikazani derivati antracena **F** i **G**. Spojevi **E**, **F** i **G** gotovo ne fluoresciraju u neutralnom mediju. Do gašenja fluorescencije dolazi zbog fotoinduciranog prijenosa elektrona (PET) iz slobodnog elektronskog para atoma dušika u prazne orbitale molekule antracena.



3-2 Koji spoj će snažno fluorescirati nakon dodatka vodene otopine HCl? Odaberi koje su tvrdnje točne.

(a) nijedna (b) samo **E** i **F** (c) samo **G** (d) sve

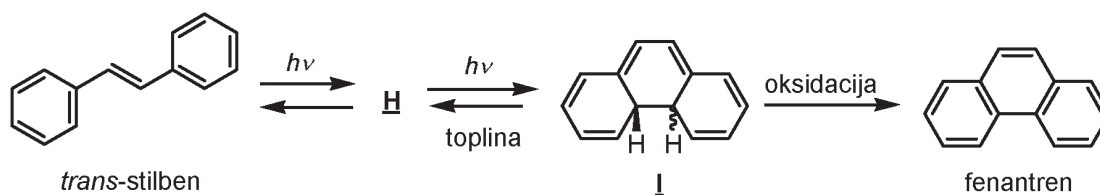
3-3 Koji će spoj najjače fluorescirati nakon dodatka jednog ekvivalenta kalijevog acetata u razrijeđenu otopinu (10^{-5} mol L⁻¹) spojeva **E**, **F** i **G** u metanolu? Odaberi točan odgovor.

(a) **E** (b) **F** (c) **G**

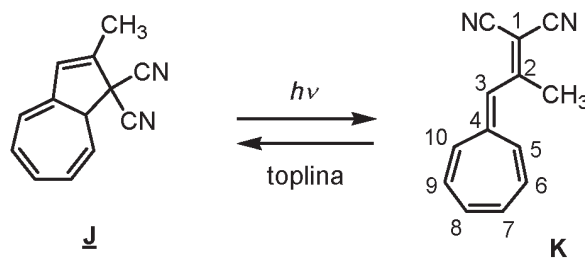
3-4 Koji će acetat uzrokovati najjaču fluorescenciju nakon dodatka jednog ekvivalenta acetata metala u razrijeđenu otopinu spoja **F**? Odaberi točan odgovor.

(a) natrijev acetat (b) kalijev acetat (c) cezijev acetat (d) svi jednako

Nakon izlaganja ultraljubičastom zračenju, *trans*-stilben je preveden u intermedijar **H**, koji fotociklizacijom prelazi u dihidrofenantren **I**, a on dalje oksidacijom daje fenantren.

3-5 Nacrtaj strukturnu formulu spoja **H**.3-6 U kakvom su stereokemijskom odnosu dva atoma vodika istaknuta u spoju **I** (*cis* ili *trans*)?

Dihidroazulenski derivat **J** ima zanimljiva fotokromna svojstva. Nakon izlaganja zračenju bezbojni dihidroazulen **J** podliježe fotoinduciranoj pregradnji u odgovarajući vinilheptafulven **K**. Vinilheptafulven se termičkom reakcijom vraća u početni dihidroazulen.



3-7 Koji će spoj apsorbirati pri većim valnim duljinama? Odaberi točan odgovor.

- (a) J (b) K

3-8 Spoj K reagira s jednim ekvivalentom $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, pri čemu nastaje stabilna aromatska sol. Koji će se atom ugljika u spoju K najvjerojatnije protonirati? Odaberi točan odgovor.

- (a) C-2 (b) C-3 (c) C-4 (d) C-5

Zadatak 4: Zlatna prijestolnica Azije

Ukupni bodovi zadatka: 42

A

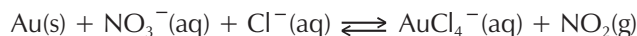
Chiufen, stari rudarski grad u brdima sjeveroistočnog Tajvana mjesto je jednog od najvećih rudnika zlata u Aziji. Zato se **Chiufen** često naziva zlatnom prijestolnicom Azije. KCN se tradicionalno upotrebljava za ekstrakciju zlata iz rude. Zlato se u prisutnosti zraka otapa u cijanidima te nastaje $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, koji je stabilan u vodenim otopinama.



4A-1 Nacrtaj strukturnu formulu $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ iz koje se vidi prostorni raspored atoma.

4A-2 Koliko je grama KCN potrebno za ekstrakciju 20 g zlata iz rude? Obavezno navedi izradak (kako si došao do rezultata).

Već su alkemičari otkrili zlatotopku (aqua regia), smjesu koncentrirane solne i dušične kiseline u volumnom omjeru 3:1, koja "otapa" zlato. Taj je proces zapravo redoks-reakcija koja se može prikazati sljedećom jednadžbom.



4A-3 Napiši parcijalne reakcije oksidacije i redukcije i upotrijebi ih za izjednačavanje gornje jednadžbe.

4A-4 Odredi oksidans i reducens u jednadžbi procesa 4A-3?

Zlato je preplemenito da bi reagiralo s dušičnom kiselinom. Međutim, zlato reagira sa zlatotopkom jer nastaje kompleksni ion AuCl_4^- . Razmotri sljedeće parcijalne jednadžbe:



Iz ta se dva redoks-para može sastaviti galvanski članak.

4A-5 Izračunaj konstantu nastajanja za AuCl_4^- pri 25 °C:

$$K = [\text{AuCl}_4^-] / [\text{Au}^{3+}] [\text{Cl}^-]^4$$

4A-6 U tom je procesu HCl izvor Cl^- -iona. Koja je uloga Cl^- u toj reakciji? Odaberi točan odgovor.

- (a) Cl^- je oksidans
(b) Cl^- je reducens
(c) Cl^- je kompleksirajući ligand
(d) Cl^- je katalizator

B

Nanočestice zlata

Priprava i karakterizacija nanočestica zlata vrlo je aktivno područje istraživanja. Brust-Schiffrinova metoda omogućuje laku pripremu nanočestica zlata (AuNP) male polidisperznosti (promjer čestica od 1,5 do 5,2 nm) stabilnih na zraku i na povišenoj temperaturi. Proces se može ukratko prikazati ovako: vodena otopina HAuCl_4 pomiješa se s otopinom tetra-*n*-oktilamonijevog bromida u toluenu. Otopina se pomiješa s dodekantiolom i obradi sa suviškom NaBH_4 . Nastajanje AuNP uočava se odmah kao izrazito tamnjenje toluenske faze. Nakon približno 24 sata toluen se ukloni pod sniženim tlakom, a nastala krutina ispere se na sinter-lijevku etanolom i heksanom da bi se uklonio višak tiola. Te se AuNP mogu višekратно izolirati i ponovno otapati u uobičajenim organskim otapalima bez ireverzibilne agregacije ili razgradnje.

4B-1 Da li se ovaj postupak smatra (top-down) ili (bottom-up) pristupom? Odaberi točan odgovor.

- (a) top-down koji uključuje smanjivanje veličine čestica do nanočestica
(b) bottom-up koji uključuje izgradnju nanočestica iz pojedinačnih atoma i molekula

4B-2 Trimetil-*n*-oktilamonijev bromid može se upotrijebiti i kao sredstvo za fazni prijelaz jer prenosi ione AuCl_4^- iz vodene u organsku fazu. Koje svojstvo mora imati trimetil-*n*-oktilamonijev bromid da bi bio učinkovito sredstvo za fazni prijelaz? Odaberi točan odgovor.

- (a) jedna strana molekule je elektropozitivna, druga elektronegativna
 (b) jedna strana molekule je hidrofilna, druga hidrofobna
 (c) jedna strana molekule je kisela, a druga bazična.
- 4B-3 Koja je uloga NaBH_4 u ovom postupku? Odaberi točan odgovor.
 (a) reducens
 (b) oksidans
 (c) sredstvo za neutralizaciju
 (d) sredstvo za kompleksaciju
- 4B-4 Ako je prosječni promjer nanočestica zlata 3 nm, koliko je atoma Au u svakoj nanočestici? (atomski radijus Au je 0,144 nm). Odaberi točan odgovor. Obavezno navedi izradak (kako si došao do rezultata).
 (a) 10^2
 (b) 10^3
 (c) 10^4
 (d) 10^5
- 4B-5 Koliko se atoma Au nalazi na površini jedne nanočestice? Odaberi točan odgovor. Obavezno navedi izradak (kako si došao do rezultata).
 (a) 20-30 %
 (b) 40-50 %
 (c) 60-70 %
 (d) 80-90 %

Zadatak 5: Lewisove strukture

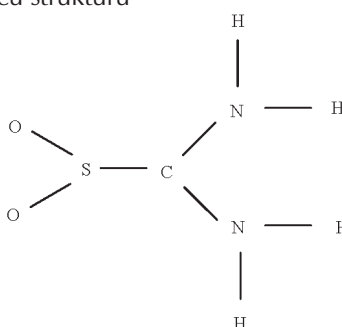
Ukupni bodovi zadatka: 21

5-1 Nacrtaj po jednu Lewisovu strukturu sljedećih molekula.

- (a) N_2
 (b) NH_3
 (c) O_3
 (d) SO_3

5-2 Nacrtaj Lewisovu strukturu ugljikovog monoksida i označi formalne naboje i oksidacijsko stanje atoma ugljika i kisika.

Tiourea-S,S-dioksid, $\text{O}_2\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, ima sljedeću strukturu



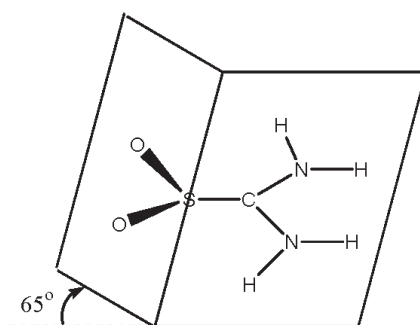
- 5-3 Nacrtaj Lewisovu formulu tiouree-S,S-dioksida s formalnim nabojem nula na svim atomima.
- 5-4 Na temelju teorije *Valence Shell Electron Pair Repulsion* (VSEPR), odredi kakva je geometrija (prostorni raspored) oko atoma sumpora, ugljika i dušika prema Lewisovoj strukturi koju si predvidio u zadatku 5-3?
- 5-4a Kakva je geometrija (prostorni raspored) oko atoma sumpora? Odaberi točan odgovor.
 (a) trigonska piramida
 (b) planarna (trokutasta)
 (c) T-oblik
- 5-4b Kakva je geometrija (prostorni raspored) oko atoma ugljika? Odaberi točan odgovor.
 (a) trigonska piramida

- (b) planarna (trokutasta)
(c) T-oblik

5-4c Kakva je geometrija (prostorni raspored) oko atoma dušika? Odaberi točan odgovor.

- (a) trigonska piramida
(b) planarna (trokutasta)
(c) T-oblik

Struktura molekule u čvrstom stanju obično se određuje roentgenskom difrakcijom. Prema toj metodi, struktura tiourea-*S,S*-dioksida prikazana je na slici:



Svi N i H atomi su koplanarni s atomima S i C, a diedarski kut između OSO ravnine i SC(NH₂)₂ ravnine je 65 °.

5-5 Nacrtaj Lewisovu strukturnu formulu i rezonantne strukture koje odgovaraju pronađenoj strukturi.

Zadatak 6: Alkaličnost vode i topljivost CO₂

Ukupni bodovi zadatka: 40

Kapacitet vode da prihvati H⁺ ione naziva se alkaličnost. Alkaličnost je važna u kemiji i biologiji prirodnih voda. Općenito, bazične čestice odgovorne za alkaličnost vode su HCO₃⁻, CO₃²⁻ i OH⁻. Pri pH vrijednostima ispod 7 H⁺ u vodi znatno umanjuju alkaličnost. Zbog toga se potpuna jednadžba za alkaličnost u sredini u kojoj ioni HCO₃⁻, CO₃²⁻ i OH⁻ jedini doprinose alkaličnosti može izraziti na sljedeći način:

$$\text{alkaličnost} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Doprinosi različitih čestica alkaličnosti ovise o pH. Relevantne jednadžbe i konstante ravnoteže (pri 298 K) su sljedeće:



Napomena: Obavezno navedi izradak (kako si došao do rezultata).

6-1 Prirodne vode (riječna ili jezerske) sadrže otopljeni CO₂. Omjer [H₂CO₃] : [HCO₃⁻] : [CO₃²⁻] u vodi pri [H⁺] = 1,00 × 10⁻⁷ mol L⁻¹ je:

(a) : 1,00 : (b). Izračunaj (a) i (b).

6-2 Za plinoviti CO₂ u atmosferi može se smatrati da doprinosi alkaličnosti vode u ravnoteži sa zrakom. Izračunaj koncentraciju CO₂(aq) (mol/L) u čistoj vodi koja je u ravnoteži s čistim zrakom pri 1,01 × 10⁵ Pa i 298 K u kojem je množinski udio CO₂ 0,0360 %. (pretpostavljeni standardni tlak = 1,01 × 10⁵ Pa)

Ako ne znaš riješiti taj zadatak, za daljnje račune pretpostavi da je koncentracija CO₂(aq) jednaka 1,1 × 10⁻⁵ mol/L.

Topljivost (S) CO₂ u vodi definira se kao $S = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$. Topljivost atmosferskog CO₂ u vodi, koja je u ravnoteži s čistim zrakom, pri 298 K i 1,01 × 10⁵ Pa varira s alkaličnošću.

6-3 Odredi topljivost atmosferskog CO₂ u čistoj vodi (mol/L). Zanemari disocijaciju vode.

6-4 Odredi topljivost atmosferskog CO₂ u vodi (mol/L) koja u početku sadrži NaOH koncentracije 1,00 × 10⁻³ mol/L.

Pri 298 K i 1,01 × 10⁵ Pa čisti zrak je u ravnoteži s prirodnom vodom zasićenom s CaCO₃. Vrijedi sljedeća ravnoteža:



6-5 Izračunaj konstantu ravnoteže gornje reakcije.

Ako ne znaš riješiti taj zadatak, za daljnje račune pretpostavi da je konstanta ravnoteže $K_{\text{eq}} = 5,00 \times 10^{-5}$.

6-6 Izračunaj koncentraciju Ca²⁺ (mg/L) u prirodnoj vodi zasićenoj s CaCO₃ koja je u ravnoteži s atmosferskim CO₂.

Ako ne znaš riješiti taj zadatak, za daljnje račune pretpostavi da je masena koncentracija Ca²⁺(aq) jednaka 40,1 mg/L.

6-7 Odredi alkaličnost (mol/L) gornje otopine.

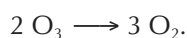
6-8 U podzemnom jezeru zasićenom s CaCO₃, visok je sadržaj CO₂. Masena koncentracija Ca²⁺ u tom jezeru bila je 100 mg/L. Pretpostavi da jezero i zrak iznad jezera čine zatvoreni sustav. Izračunaj efektivni tlak CO₂ (Pa) u zraku koji je u ravnoteži s danom koncentracijom Ca²⁺ iona.

Zadatak 7: Kinetičko ponašanje ozona

Ukupni bodovi zadatka: 28

Ozon (O₃) je alotrop kisika. On je prirodni sastojak zraka u stratosferi gdje štiti Zemlju od štetnog ultraljubičastog zračenja. Apsopcijom zračenja ozon prelazi u molekule kisika.

Za ukupnu reakciju raspada ozona,



jedan je od predloženih mehanizama dan s



gdje su k_1 , k_{-1} i k_2 konstante brzina reakcija.

7-1 Napišite diferencijalne zakone brzina za nastajanje (odnosno za trošenje) O₃, O₂ i O u vremenu t prema gornjem mehanizmu, uz pretpostavku da je korak 2 ireverzibilan.

7-2 U izvodu zakona brzina uvode se prikladne aproksimacije. Uz pretpostavku da koncentracija atoma O brzo postiže ravnotežnu vrijednost, ta se koncentracija može izraziti konstantom ravnoteže reakcije (1). Drugi korak ograničuje brzinu reakcije. Izvedi diferencijalni zakon brzine za trošenje ozona, kao funkciju koncentracija O₂ i O₃ uzimajući u obzir navedenu ravnotežu.

7-3 Druga često primjenjivanja aproksimacija, tzv. ustaljenog stanja, sastoji se u pretpostavci da su brzine nastajanja i trošenja atoma kisika jednake. Uz pretpostavku *ustaljenog* stanja, tj. $d[\text{O}]/dt = 0$, pokaži da je zakon brzine:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

Jedan put raspada ozona ($2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$) u višoj atmosferi kataliziran je freonima. Na primjer, kada CCl₂F₂ (freon-12) stigne u višu atmosferu, fotoliza CCl₂F₂ u ultraljubičastom području dovodi do slobodnih Cl atoma prema sljedećoj reakciji:



7-4 Atomi klora kataliziraju raspad ozona. Prvi spori korak u tom raspadu je:



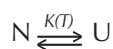
Predloži drugi od samo dva pretpostavljena koraka u tom mehanizmu.

- 7-5 Energija aktivacije za klorom katalizirani raspad ozona je 2,1 kJ/mol, dok je energija aktivacije u odsutnosti katalizatora 14,0 kJ/mol. Procijeni omjer brzina katalizirane i nekatalizirane reakcije pri 25 °C. Pretpostavi da su predeksponencijalni faktori jednaki u oba slučaja.

Zadatak 8: Nabiranje (*fold*ing) proteina

Ukupni bodovi zadatka: 26

Većina proteina obično postoji u dva oblika, u nativnoj konformaciji (N) i nenabranoj (denaturiranoj) konformaciji (unfolded, U) zbog termičke ili kemijske denaturacije, bez značajnih koncentracija drugih stabilnih intermedijara. Ravnoteža između ta dva oblika može se prikazati jednadžbom:

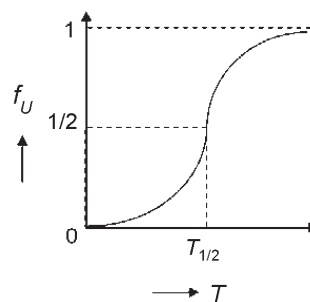


$K(T)$ je konstanta ravnoteže pri temperaturi T .

- 8-1 Kolika je konstanta ravnoteže ako su koncentracije nativnog i denaturiranog proteina jednake?
- 8-2 Kolika je standardna Gibbsova energija tog procesa ($\Delta_r G^\circ(T)$) ako su koncentracije nativnog i denaturiranog proteina jednake u ravnoteži? Izrazi rezultat jedinicama SI.
- 8-3 Ako $(C_N)_{\text{eq}}$ i $(C_U)_{\text{eq}}$ označuju ravnotežne koncentracije oblika N i U u otopini, a C je ukupna koncentracija proteina, udio denaturiranog proteina u ravnoteži dan je izrazom $f_U = (C_U)_{\text{eq}}/C$. Izvedi izraz za f_U kao funkciju konstante ravnoteže K . U obrascu za odgovore obavezno navedi cijeli postupak (kako si došao do rezultata).

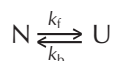
Kada se protein denaturira povišenjem temperature otopine, udio denaturiranog proteina povećava se s povišenjem temperature kao što je prikazano na slici.

Središnja točka na denuracijskoj krivulji ima koordinate $f_U = 1/2$ i $T = T_{1/2}$. Temperatura $T_{1/2}$ često se naziva temperaturom denaturacije. Pri temperaturama višim od $T_{1/2}$, f_U raste iznad $1/2$, a pri nižim temperaturama od $T_{1/2}$, f_U pada ispod $1/2$.



- 8-4 Kakav je predznak $\Delta_r G^\circ(T)$ pri temperaturama iznad i ispod $T_{1/2}$? Odaberi točan odgovor.
- Negativan iznad i ispod $T_{1/2}$
 - Pozitivan iznad i ispod $T_{1/2}$
 - Pozitivan ispod $T_{1/2}$, a negativan iznad $T_{1/2}$
 - Negativan ispod $T_{1/2}$, a pozitivan iznad $T_{1/2}$
- 8-5 Kako se standardna Gibbsova energija procesa mijenja ako temperatura (i) raste iznad $T_{1/2}$ i (ii) ako pada ispod $T_{1/2}$? Odaberi točan odgovor.
- Pada u oba slučaja.
 - Raste u oba slučaja.
 - Raste iznad $T_{1/2}$, a pada ispod $T_{1/2}$
 - Pada iznad $T_{1/2}$, a raste ispod $T_{1/2}$

Kinetika denaturacije i renaturacije proteina postala je područje intenzivnog istraživanja. Proces se može prikazati jednadžbom:



u kojoj k_f i k_b označuju konstante brzina unapredne i unazadne reakcije uz pretpostavku da oba procesa slijede kinetiku prvog reda.

- 8-6 Kakav je odnos između konstante ravnoteže K i konstanti brzina k_f i k_b za jednostavnu jednadžbu reakcije i elementarne kinetičke korake koji opisuju proces denaturacije-renaturacije proteina?
- 8-7 Izvedite zakon brzine za ukupni proces, tj. dC_U/dt , kao funkciju samo konstanti brzina i koncentracija C_U i $(C_U)_{\text{eq}}$.