

## 45. mednarodna kemijska olimpiada 2013 v Moskvi

Letošnja olimpiada je potekala od 15. 7. do 24. 7. 2013. Slovensko ekipo so zastopali Nejc Čeplak, Patrik Gubelj, Samo Roškar (vsi II. gimnazija Maribor), in Matic Proj (gimnazija Škofja Loka). Mentorja ekipe sta bila dr. Darko Dolenc in dr. Andrej Godec, oba FKKT.

Nejc Čeplak je osvojil srebrno medaljo, Patrik Gubelj in Matic Proj pa bronasti. Celotna ekipa je bila zelo uspešna, zato vsem čestitamo!

Na olimpiadi sta dva dneva tekmovalna: najprej je na vrsti praktično delo v laboratoriju, nato pa še teoretični test. Naloge so zelo zahtevne, zato pripravljamo dijake na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo v Ljubljani. Letos je priprave izvajala naslednja ekipa: dr. Marta Kasunič, dr. Berta Košmrlj, dr. Helena Prosen, dr. Nejc Jelen, dr. Darko Dolenc in dr. Andrej Godec, pri organizaciji pa sodeluje še Zveza za tehnično kulturo Slovenije. Vsem se najlepše zahvaljujemo.

Zahvaljujemo se tudi naši fakulteti, ki nas je na pripravi gostila, in dekanu prof. dr. Antonu Medenu za podporo v tovrstnih dejavnostih. Hvala tudi Slovenskemu kemijskemu društvu, kjer je sedež Odbora za pripravo kemijske olimpiade. Uspeh slovenske ekipe je rezultat našega skupnega dela.

Letošnjo olimpiado (<http://icho2013.chem.msu.ru/index.php/en/>) je organizirala Moskovska državna univerza Lomonosov, ki je v svojih prostorih gostila tudi tekmovalce.

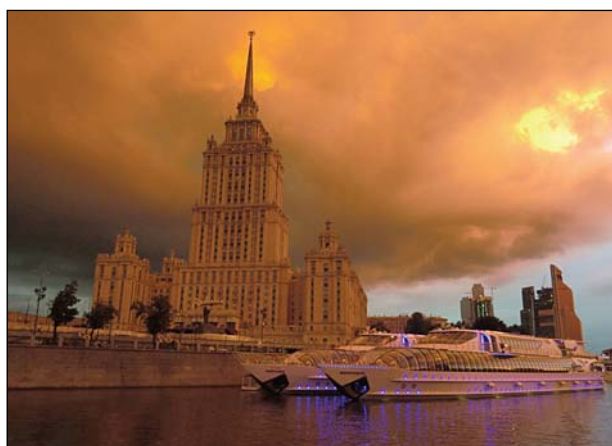


Naša ekipa pred Univerzo Lomonosov. Z leve proti desni so Andrej Godec, Matic Proj, Patrik Gubelj, Nejc Čeplak, Samo Roškar in Darko Dolenc.

Moskva (orig. Москва) je glavno mesto Rusije in največje mesto v Evropi. Danes ima po ocenah okrog 15 milijonov prebivalcev in več kot 4 milijone avtov, od tega veliko terencev, zato se spopada s polucijo. V tem mestu živi največ milijarderjev na svetu. Tudi zaradi tega je živ-

ljenje v Moskvi izjemno drago; letos je to drugo najdražje mesto na svetu, bila pa je že večkrat prva. Za skodelico kave naprimer boste mimogrede odšteli 10 evrov. Bogastvo Rusije izvira seveda iz velikih zalog zemeljskega plina in nafte; ta država je vskočila kot organizator letošnje olimpiade, saj je Španija odpovedala organizacijo zaradi finančne krize.

Moskva je bogata tudi kulturno: poleg mnogih sakralnih objektov in muzejev je tukaj na primer znamenita galerija Tretjakov, v kateri najdete poleg sodobnejših ru-



V Moskvi se gradi povsod. Spodaj je znameniti hotel Ukraina, ki je danes znan kot Radisson Royal Hotel.

skih del tudi vrhunske freske Andreja Rubleva iz začetka 15. stoletja. Ta galerija se je sčasoma pravzaprav spremenila v narodni muzej.

Rdeči trg je bil letos prekrit z rožami; nakupovalno središče Gum, ki se nahaja ob njem, namreč letos praznu-



Znameniti Rdeči trg je bil tokrat zasajen z rožami. Na desni je spomenik Aleksandru Puškinu in njegovi ženi Nataliji Gončarovi na Arpadu. Puškin je bil na svojo prelepo ženo zelo ljubosumen, in se je zaradi tega udeležil veliko dvobojev. Leta 1937 je ranjen po dvoboju umrl, star komaj 37 let.



je 120 letnico obstoja. Zaradi zelo visokih cen pa danes velika večina Rusov (in ne samo njih) ne more po nakupih v to stavbo.

Registracija naše ekipe, slovesnosti in vsa tekmovanja so potekala na univerzi Lomonosov, ki je ime dobila po znamenitem ruskem znanstveniku in pesniku iz 18. stoletja, Mihailu Vasiljeviču Lomonosovu (orig. Михаил Васильевич Ломоносов), enem od redkih genijev prejšnjega tisočletja.

Na letošnji olimpiadi je sodelovalo 77 držav oziroma 291 tekmovalcev, velika večina je bila fantov. Vsako ekipo spremljata dva mentorja.



Naša ekipa ob prihodu na moskovsko državno univerzo Lomonosov.

Na otvoritveni slovesnosti so nas pozdravili predstavniki univerze in politike; predstavijo se tudi udeleženci. Kulturni del prireditve je bil tokrat sestavljen iz plesnega nastopa Kozakov, etno glasbe in cirkuških točk. Videli smo tudi baletne plesalce Moskovskega baleta.

Po prireditvi smo mentorji odšli na pregled laboratorijev, v katerih bodo dijaki čez dva dni opravljali praktični del tekmovanja. Dijaki, ki jih sicer že prvi dan ločijo od mentorjev, so prebivali v hotelu Planernoe, mentorji pa smo odpotovali v mesto Vladimir, ki leži 200 km vzhodno od Moskve, po velikosti pa je podobno Ljubljani. Podoba Rusije izven Moskve je povsem drugačna: blišča ni, v arhitekturi in tudi sicer se še vedno pozna vpliv bivše sovjetske države.

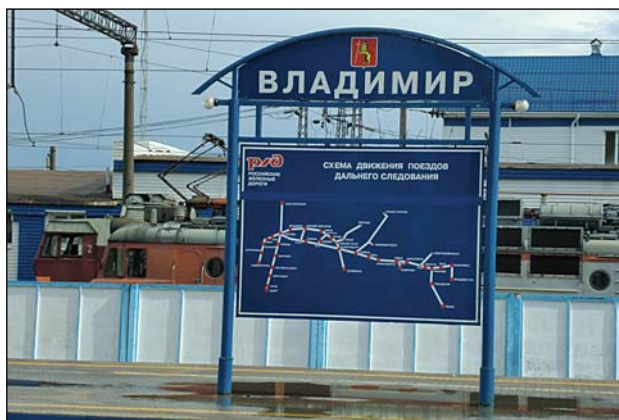
V bližini Vladimira smo obiskali več kot tisoč leto staro mesto Suzdal, ki je bilo včasih glavno mesto tega dela Rusije, danes pa je zaradi množice sakralnih objektov predvsem turistično zelo obiskano.

Dijaki imajo natrpan urnik z raznimi prireditvami in zabavami, dva dneva pa imajo tekmovalna. Mentorji na olimpiadi usklajujemo besedila nalog, in jih nato prevedemo v svoj jezik. Mentorji teste svoje ekipe tudi popravljamo, ter na arbitraži usklajujemo ocene z organizatorjem.



Delovni pult za eksperimentalni del tekmovanja.



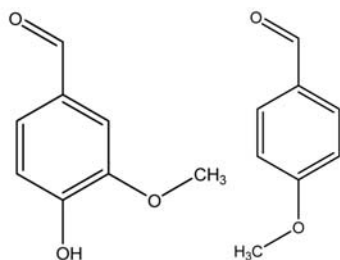


Prihod v Vladimir. Spodaj je turistično naselje Veles blizu Vladimira, oaza v stepi, kjer smo mentorji prebili prve štiri delovne dni.

Naj omenim še, da nas je letos presenetil konzul Republike Slovenije v Moskvi gospod Boris Gole, ki nas je povabil na odlično kavo v prostore konzulata. Takšna gesta naših diplomatskih predstavnikov v tujini je vsaj v zvezi s kemijskimi olimpiadami zelo redka ali je sploh ni, zato se mu na tem mestu najlepše zahvaljujemo.

Tekmovanje je sestavljeno iz praktičnega in teoretičnega dela, vsak pa traja po 5 ur. Sledi kratek opis nalog, celotna besedila pa so objavljena v naši spletni učilnici olimpiad Kemljub (<http://skupnost.sio.si/login/index.php>).

Prva praktična naloga v laboratoriju je bila organska sinteza in karakterizacija 2,4-dinitrofenilhidrazonov. Izvedli so reakcijo med substituiranimi benzaldehidi (slika spodaj) in 2,4-dinitrofenilhidrazinom, ter izolirali produkte.



Shema 1



Samostan svetega Evtimija. Ruski veljaki (pa ne samo ruski) so imeli navado, da so svoje žene pošiljali v samostane, če so se jih želeli znebiti.

Druga praktična naloga je bila določanje Langelierjevega indeksa nasičenja vode v bazenih. Langelierjev indeks nasičenja (LI) je merilo »korozivnosti« vode v plavalnih bazenih, in tudi merilo za njeno sposobnost, da raztaplja ali izloča kalcijev karbonat. Dijaki so morali določiti pH, temperaturo, trdoto vode, skupno bazičnost, in raztopljene trdne snovi, kar vse vpliva na vrednost LI, ki so jo na koncu tudi izračunali.

Tretja naloga je bila določanje molekulske mase polimerov z viskozimetrijo. Dobili so štiri vzorce: tri razto-

pine poli(vinil alkohola), in raztopino delno hidrolizirane poli(vinil acetata), ki vsebuje okrog 10 % nehidroliziranih enot. Z meritvami pretočnih časov vode in polimerov skozi kapilaro viskozimetra so dijaki določili reducirane viskoznosti  $\eta_{red}$  vzorcev, nato pa še njihove lastne viskoznosti  $[\eta]$ . Ugotoviti so morali, katera raztopina je delno hidroliziran poli(vinil acetat), in določiti molekulska maso danega polimera, pri čemer so uporabili Mark-Kuhn-Houwinkovo enačbo:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

$K$  in  $\alpha$  sta konstanti za dani sistem topilo-polimer pri določeni temperaturi.

Rusija je država, bogata z energenti, zato so teoretične naloge dostikrat povezane z njimi. Prva naloga je imela naslov Klatratni top, avtor naloge pa je na začetku napisal, da je to edini top, »ki lahko pobije vse ljudi z enim strelom«. Na dnu oceanov se namreč nahajajo velike rezerve energenta metana v obliki klatratnih spojin, ki jih imenujemo metan hidrati; velike količine teh spojin so leta 2009 našli tudi na dnu Bajkalskega jezera. Zaradi višje temperature oceanov lahko pride do spontanega razpada teh hidratov, pri čemer se v atmosfero sprostito velike količine metana, zato bi se oceani zaradi toplogrednega učinka še hitreje segrevali. Nastala zmes metana in zraka lahko eksplodira, zato bi se spremenila tudi sestava atmosfere, kar ima za posledico izginotje vseh živih bitij; odtod ime klatratni top. Celotna količina metana v hidratih na Zemlji je ocenjena na najmanj  $5 \cdot 10^{11}$  ton. Pri tej nalogi so morali dijaki s pomočjo termodinamskih podatkov oceniti stabilnost teh spojin v vodnih globinah, in določiti, za koliko stopinj bi se segrela zemeljska atmosfera, če bi prišlo do sežiga tega metana.

Druga naloga je bila fotosinteza in pomen Hillove reakcije pri tem procesu. Hill je izoliral kloroplaste iz celic s trenjem zelenih listov v raztopini saharoze; ti izvencelični kloroplasti pri osvetlitvi tudi v prisotnosti  $\text{CO}_2$  ne proizvajajo kisika. Če pa suspenziji kloroplastov dodamo kalijev ferioksalat in prebitek kalijevega oksalata, se pri osvetlitvi sprosti kisik tudi v odsotnosti  $\text{CO}_2$ . Hillov eksperiment je omogočil določiti vir kisika pri fotosintezi. Pri nalogi so bile uporabljene kinetične krivulje iz originalnega Hillovega članka (*R. Hill. Oxygen produced by isolated chloroplasts. – Proc. R. Soc. B, 1939, v. 127, p. 192-210*), dijaki pa so morali med drugim določiti, koliko kisika se sprosti pri določenih pogojih, in ali je reakcija pri do-

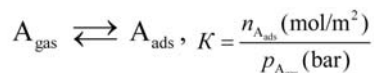
ločenih pogojih spontana. Določiti so morali red Hillove fotokemijske reakcije glede na intenziteto svetlobe oziroma svetlobnih bliskov, ki v algah *Chlorella* sprožijo reakcijo s kinonom kot oksidantom.

Tretja naloga je bila Meerwein-Schmidt-Ponndorf-Verleyeva (MSPV) reakcija redukcije karbonilnih spojin z alkoholi z nizko molekulska maso, ki poteka v prisotnosti alkoksidov aluminija ali drugih kovin. Mehanizem reakcije lahko prikažemo tako kot ka e shema 2 na dnu strani (zaradi jasnosti je transalkoksilacija prikazana kot enostopenjski proces).

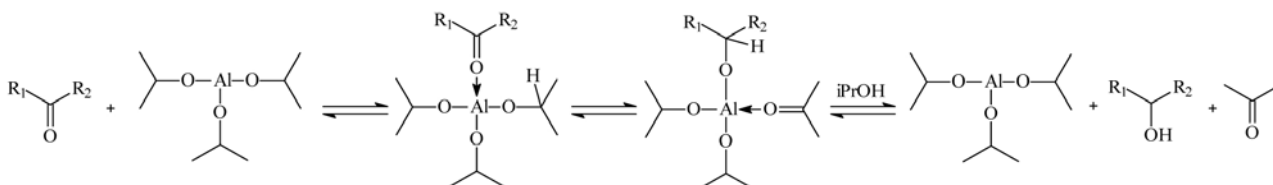
Reakcija je reverzibilna, pomik ravnotežja v smeri nastanka željenega produkta pa zahteva prisotnost presežne količine reducenta. Dijaki so morali s pomočjo termodinamskih podatkov, kot so standardne entropije in tvorbene entalpije, ter vrelišč snovi določiti masna razmerja, ki so potrebna za določen izkoristek reakcije, ter vpliv pogojev na izkoristek. Najpočasnejša stopnja oziroma ozko grlo pri MSPV reakciji je dostikrat prenos hidrida ali pa alkoholiza alkoksida po prenosu hidrida. Za oba primera je bilo potrebno izpeljati izraz za hitrost reakcije v odvisnosti od trenutnih koncentracij karbonilne spojine, izopropanola in katalizatorja, in določiti delni red reakcije z ozirom na reaktanta in katalizator.

Naslednja naloga je bil anorganski eksperiment. Določiti je bilo treba formulo spojine, ki je kristalinična snov in dobro topna v vodi, in ugotoviti, katero kovino vsebuje. Na voljo so imeli nekaj reakcij te spojine z različnimi snovmi ter barve nastalih produktov. Neznana kovina je bila srebro, naloga pa je zajemala kemijske lastnosti različnih srebrovih spojin.

Peta naloga je bila določitev adsorpcijskih lastnosti grafena. Za to snov so znanstveniki dolgo mislili, da je nestabilna, vendar sta leta 2004 Andrej Geim in Konstantin Novoselov objavila prvo pripravo vzorcev grafena in za to prejela leta 2010 Nobelovo nagrado. Dijaki so morali oceniti specifično površino grafena, ki je na voljo za adsorpcijo, v  $\text{m}^2/\text{g}$ , in izračunati, kolikšna masa dušika (g) se lahko adsorbira na 1 g grafena na trdnem nosilcu. Adsorpcijo lahko sicer opišemo z naslednjim ravnotežjem:



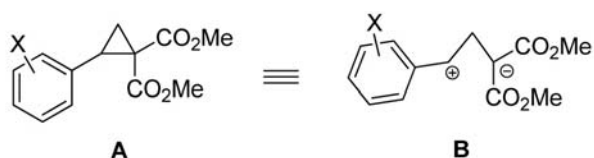
kjer pomeni  $A_{\text{gas}}$  molekule A v plinastem stanju,  $A_{\text{ads}}$  so iste molekule na površini,  $n$  pa so ustrezne množine. Ravnotežna konstanta  $K$  velja le za majhno množino adsorbiranih molekul; izjemoma uporabljamo za ravnotežno kon-



Shema 2

stano enoto. Na osnovi zapsanega in drugih termodinamskih podatkov, kot so naprimer standardne entalpije in entropije adsorpcije, so morali dijaki izračunati množino tetraklorometana  $\text{CCl}_4$ , ki se adsorbira na 1 g grafena. Možna uporaba grafenov je za detekcijo plinov v prostoru; s tem se spremeni električna upornost grafena, ki jo merimo. Dijaki so morali izračunati minimalno koncentracijo etana v prostoru, ki jo tak senzor še zazna. Naj tukaj omenim, da je bila ta naloga ena najtežjih. Njen avtor, profesor na univerzi Lomonosov, nama je naročil, da čestitava našemu dijaku Nejcju, ki je bil skupaj z dvema Kitajcema, dvema Rusoma in dvema Tajvancema edini, ki je nalogo rešil v celoti.

Šesta naloga je bila iz področja organske kemije. Ciklopropani, ki imajo obenem donorske in akceptorske skupine, kot je **A**, so zelo reaktivni in se obnašajo podobno kot 1,3-cviterion **B**, shema 3.



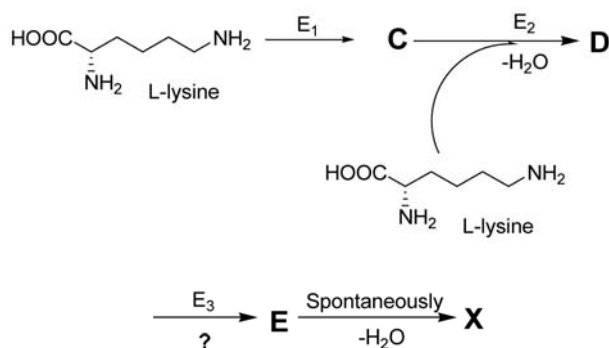
Shema 3

Dijaki so morali pokazati poznavanje strukture in reaktivnosti teh spojin v vprašanjih, kot je naslednje: **A1** ( $X = 4\text{-OMe}$ ) reagira v prisotnosti katalizatorja – Lewisove kisline tako, da se tričlenski obroč odpre. Z 1,3-dimetoksibenzenom kot nukleofilom daje produkt **C**; narisati je bilo potrebno strukturo **C**. Nato so morali narisati strukture produktov pri cikloadiciji 4-metoksibenzaldehida in dopolniti reakcijsko shemo v prisotnosti katalizatorjev, pri čemer so imeli na voljo le nekaj podatkov. Ta naloga je bila težka, saj je zahtevala poznavanje več specifičnih organskih reakcij.

Tema sedme naloge je bila permanganometrija. Treba je bilo napisati enačbe za reakcije številnih reductentov s permanganatom v bazičnem mediju in določiti množine,

kot naprimer metanoata, pa kisline  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-COOH}$  v prisotnosti barijevega nitrata, kalijevega cianida pri nadaljnji titraciji s srebrovim nitratom in podobno. Naloga je zahtevala poznavanje reaktivnosti in dobro obvladovanje stehiometrije.

Zadnja naloga je bila iz področja biokemije. Arheje so enocelični mikroorganizmi; za nekatere arheje je glavni vir energije encimsko katalizirana reakcija metilamina z vodo. Nad kolonijo arhej se pri tej reakciji nabira plin; dijaki so morali ta plin analizirati (to sta bila  $\text{CO}_2$  in  $\text{CH}_4$ ) in napisati enačbo za reakcijo. V veliko arhejah najdemo encime, ki vsebujejo ostanek  $\alpha$ -aminokislina **X**. V arhejah nastaja **X** po naslednji shemi ( $E_1$ – $E_3$  – encimi):



Dijaki so morali identificirati **X** in spojine **C**, **D** in **E** v shemi. Prikazati so morali tudi stereokemijo **X**, in z uporabo tabele z genetsko kodo določiti, koliko aminokislinskih ostankov se bo vgradilo v verigo encima pri translaciji določenega fragmenta.

Naš najboljši je na testih dosegel rezultat skupno nekaj čez 62 %, ostali pa okrog 45 % in manj. Medalje so bile podeljene na zaključni slovesnosti, ki ji je sledila slavna večerja vseh udeležencev z glasbo in plesom.

Naslednje leto bo olimpiada v Vietnamu. Vabljeni!

*Tekst in fotografije:*  
**Andrej Godec, UL FKKT**