

smatra globalizaciju pobjedom korporacija nad nacionalnim zajednicama, državama. U globalizaciji oko jedne trećine trgovine koja prelazi državne granice ne prelazi granice korporacija, i predstavlja protok unutar korporacije. Taj tok ne podliježe kontroli tržišta, i naravno niti kontroli pravnog sustava pojedinih država. Slobodna trgovina i slobodan protok kapitala prisiljavaju sudionike na specijalizaciju u smislu "komparativnih prednosti". Kada se tome doda i određivanje plaća, mnogo toga postaje jasnije o uzrocima današnje (za vrijeme pisanja zadnjih eseja ove knjige Dalyju nepoznate svjetske financijske krize!): plaća je glavnih direktora (CEO) u korporacijama bila (2007.) oko 400 puta veća od prosječne plaće zaposlenika (str. 197). S tendencijom porasta!

U tom kontekstu postaje nešto jasnije zašto u Hrvatskoj prestaje industrijska proizvodnja, a forsira se uslužni sektor (trgovina, turistička privreda), sve u smislu neoklasične ekonomije, zbog "komparativnih prednosti" (obala Jadrana i otoci, sunce i more). Daly navodi (str. 198) dictum Thomasa Jeffersona s početka 19. stoljeća o tome da je "znanje zajedničko dobro čovječanstva". Umjesto toga, globalizacijom se uvodi sustav (str. 198) TRIPS (*Trade Related Intellectual Property Rights*): intelektualna saznanja kojima se može trgovati! Rasprava o patentnim pravima na genetski modificirane organizme i hranu samo je jedan od primjera (zlo)porabe TRIPS-a. Daly smatra da bi se međunarodna razvojna pomoć trebala zasnivati na slobodnoj izmjeni znanja, a ne na stranim investicijama i zajmovima, na koje se plaćaju znatne kamate. Iako Daly u ovom poglavlju ne spominje probleme zaštite okoliša i korištenja nekad slobodnih prirodnih dobara (atmosfera, voda i mora), ne treba mnogo razmišljanja da bi se shvatilo da svi ti segmenti prirodnih dobara i prirode u cjelini gube svoje zastupnike i zaštitnike. Podsjećam čitatelja na nedjelotvornost dogovora oko zaštite od promjena klime, onih o zaštiti ribarskog fonda u ribarstvenim područjima mora i oceana ili u zaštiti tropskih prašuma.

U poglavljima 23 – 25, str. 215 – 250, Daly se bavi odnosima filozofije i politike (*policy*) mahom u odnosu na makroekonomsku politiku u svjetskim razmjerima. Bavi se i odnosom znanosti u razlučivanju dobrog i lošeg. Rasprava o ovim poglavljima, koje nose sve značajke Dalyjevog širokog znanja, zahtijevala bi više prostora. Kako recenzent u tim poglavljima nije našao značajnih elemenata politike zaštite okoliša, prepušta ih čitateljima da se njima pozabave.

U zadnjem 26. poglavlju (str. 251) Daly sumira u 12 točaka/odlomaka sve ono što je rekao o razlikama ili čak o sukobu neoklasične i ekološke ekonomije. U tim se odlomcima Daly obraća onim prvima kao "standardnim" ekonomistima, priznajući današnju, svjetsku predominaciju neoklasične liberalne ekonomije nad, u osnovi, restriktivnim i reguliranim mehanizmima ekološke ekonomije. U odlomku 9. Daly opisuje *homo economicusa* u neoklasičnoj ekonomiji kao "atomističkog individualca", koji je povezan s drugima tek vanjskim vezama. Ekološki ekonomisti shvaćaju *homo economicusa* kao osobu u zajednici, definiranu upravo odnosima s drugima. "Standardni" ekonomisti, kaže Daly, definiraju održivost kao korisnost, koja ne opada u nizu generacija, koju treba naslijeđivati. Ekološki se ekonomisti s time ne slažu, nego traže da protok (materijala i energije) utječe na okoliš. Jaku održivost (*strong sustainability*) definiraju uvjetom predaje budućim generacijama neokrnjene resursne osnove i jednu stalnu i nepromijenjenu količinu prirodnog kapitala.

Osim referencija na kraju svakog poglavlja, vrlo dobro razrađen indeks pojmova i imena (24 stranice, odnosno oko 10 % ukupnog volumena) na kraju knjige (str. 257 – 270) pomaže čitatelju u odabiru onoga što želi u toj knjizi pročitati ili pronaći. U tom smislu Dalyja bi trebali čitati ne samo ekonomisti (bilo koje orijentacije) nego i svi oni u čijim se napisima ili legislativnim dokumentima nalaze pojmovi *održivosti* i *održivog razvoja*.

Velimir Pravdić

osvrti

40. Međunarodna kemijska olimpijada

T. Cvitaš i B. Zorc

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb,
Farmaceutsko-biokemijski fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, A. Kovačića 1, Zagreb

Međunarodna se kemijska olimpijada (IChO) ove godine održavala u susjednoj Mađarskoj, u Budimpešti, od 12. do 21. srpnja 2008. To godišnje natjecanje ponajboljih kemičara iz školskih klupa slavi jubilarnu četrdesetu godišnjicu svog postojanja. Već na samom početku primili smo "Ne tako periodni sustav IChO" (slika 1), iz kojega se vidi da su Mađari već četvrti put domaćini tog, sada već vrlo velikog natjecanja: 261 učenik iz 67 zemalja diljem

svijeta. Mađari su od samog početka 1968. godine vrlo uspješni sudionici svih natjecanja. Imaju veliko iskustvo u pripremanju učenika i u organizaciji samog natjecanja. Očito nije manjkala ni financijska podrška njihovog Ministarstva obrazovanja i kulture te brojnih sponzora, a hvale je vrijedan njihov entuzijazam da uspješno organiziraju tako veliko natjecanje u srcu Budimpešte.

The not-so-periodic table of the International Chemistry Olympiads

1 18 Cs 3 18-21 68 Prague	2 20 Pl 4 16-20 69 Katowice	3 28 Hu 7 1-5 70 Budapest	4 28 Su 7 1-10 72 Moscow	5 20 Bu 7 1-10 73 Sofia	6 36 Ro 9 1-10 74 Bucharest	8 46 Ge [†] 12 10-19 76 Halle									
9 47 Cs 12 4-13 77 Bratislava	10 48 Pl 12 3-13 78 Torun	7 48 Hu 12 1-10 75 Veszprém	11 44 Su 11 2-10 79 Leningrad	13 55 Bu 14 13-23 81 Burgas	14 68 Sw 17 3-12 82 Stockholm	15 71 Ro 18 2-11 83 Timisoara	12 52 At 13 13-23 80 Linz								
17 83 Cs 21 1-8 85 Bratislava	18 92 Ni 22 6-15 86 Leiden	19 101 Hu 26 6-15 87 Veszprém	20 102 Fi 26 2-9 88 Espoo	16 76 Ge 20 1-10 84 Frankfurt	21 105 Ge [†] 26 2-10 89 Halle	22 112 Fr 28 8-17 90 Paris	23 118 Pl 30 7-15 91 Lodz	24 131 Us 33 11-22 92 Pittsburgh, Washington	25 148 It 28 11-22 93 Perugia	26 157 No 11 3-11 94 Oslo	27 163 Cn 42 13-20 95 Beijing				
28 175 Ru 45 19-23 96 Moscow	29 184 Ca 47 13-22 97 Montreal	30 184 Au 47 5-14 98 Melbourne	31 195 Th 51 4-11 99 Bangkok	32 208 Dk 53 2-11 2000 Copenhagen	33 210 In 54 6-15 01 Mumbai	34 225 Ni 57 5-11 02 Groningen	35 232 Gr 59 5-14 03 Athens	36 231 Ge 61 10-27 04 Kiel	37 225 Tw 59 16-25 05 Taipei	38 254 Kr 67 2-11 06 Gyeongnan	39 256 Ru 66 15-24 07 Moscow	40 261 Hu 67 12-21 08 Budapest	41 261 Gb 67 18-27 09 Cambridge	42 261 Jp 67 18-27 10 Tokyo	43 261 Tr 67 18-27 11 ?

* Max points were 100, except the 1st, where 61; the 16th, where 160; the 17th, where 200.
† The G. D. R. was the organizer of the 8th and 21st IChO, and gave the winner in the 19th.

Slika 1 – “Ne tako periodični” prikaz održavanja Međunarodnih kemijskih olimpijada

Ovogodišnji olimpijci bili su Juraj Ahel i Marica Malenica iz V. gimnazije u Zagrebu, Petra Vizjak iz I. gimnazije u Varaždinu i Toni Portolan iz III. gimnazije u Splitu, a njihovi kemijsko-olimpijski mentori profesori Branka Zorc s Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta i Tomislav Cvitaš s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Juraj Ahel već ima iskustva s takvog natjecanja jer je prošle godine sudjelovao na olimpijadi u Moskvi, a Petra Vizjak je još u srednjoškolskim klupama i imat će priliku doći na 41. olimpijadu u srpnju 2009. godine u Cambridge.

Iz Zagreba nam nije bio dalek put do Budimpešte i pošli smo vlakom koji, istina, putuje znatno dulje nego što je to normalno za takvu udaljenost, ravnicom, u 21. stoljeću. Nakon 8 sati vožnje stigli smo na kolodvor Keleti, gdje su nas po dobrom običaju dočekali organizatori i odveli nas do hotela s termalnim vodama Margitsziget na istoimenoj adi na Dunavu, u samom centru Budimpešte. Nakon registracije, predaje mobitela i malog osvježenja učenici su odvedeni u mjesto Gödöllő istočno od grada, gdje je u

novim studentskim domovima bio njihov smještaj za trajanja olimpijade.

Svečano otvaranje Olimpijade bilo je u kazalištu, uz staru mađarsku glazbu dijelom na instrumentima iz doba seobe mađarskih plemena u Panonsku ravnicu u 9. stoljeću, dijelom iz doba Renesanse (ova je godina posvećena Renesansi u Mađarskoj), uz lijepi glas Marte Szebestyen, pjevačice iz filma *Engleski pacijent*, a zanimljiva je bila i izvedba *Ujpest Baptist Bell* orkestra na zvonima. Mađari su predstavili svoju kulturu i Budimpeštu na vrlo lijep način, a vrlo kratkim su govorima rektor Sveučilišta Eötvös Lorand Ferenc Hudecz i predsjednik 40. IChO Laszlo Szepes podsjetili da je na tom Sveučilištu školovano 4 Nobelovca i 2 ekvivalentno priznata matematičara te se okrenuli prema budućnosti koja uz toliku talentiranu mladež mora biti svijetla.

Po već ustaljenom rasporedu kemijskih olimpijada nakon otvaranja i male zakuske krenulo se na posao: mentori su pregledali la-

boratorije i radna mjesta učenika koja su organizatori brižljivo pripremili (slika 2). Laboratoriji su bili u relativno novoj ogromnoj zgradi sveučilišta Eötvös Lorand namijenjenoj kemiji, fizici i još nekim studijima (slika 3). Zatim je slijedio razgovor s autorima praktičnih zadataka i prva sjednica međunarodnog žirija. Sastanak se odužio do 23 sata.

Sljedeći dan, dok su učenici bili na izletu, mentori su prevodili usklađene engleske tekstove praktičnih zadataka na materinji jezik. Za taj je posao bilo predviđeno 7 sati rada za računalom. Većini je to bilo dovoljno: onima s engleskog govornog područja zadatak je bio vrlo jednostavan – unosili su samo manje jezične korekcije. Nijemci, Austrijanci i Švicarci podijelili su posao. Tako su radili i Španjolci i Portugalci s predstavnicima zemalja Latinske Amerike, dok su Rusi prevodili i za neke države bivšeg Sovjetskog Saveza. Nama je za prevodenje bilo dovoljno pet sati, no prijevodi na neke azijske jezike bili su znatno zahtjevniji. Neki timovi imali su zato uz dva mentora još i pomagače.

Treći radni dan bio je izuzetno važan za učenike: održao se eksperimentalni dio natjecanja. I dok su se natjecatelji preznajavali, mentori su bili na organiziranom razgledavanju Budimpešte. Po povratku su podijeljeni prijedlozi teorijskih zadataka i potom su održani razgovori s autorima tijekom kojih su zadaci malo korigirani. Na večernjem sastanku se temeljito analizirao, korigirao i pojedinačno prihvaćao zadatak po zadatak. Tijekom noći organizatori su sve promjene uvrstili u konačni tekst koji su sljedeće jutro svi timovi mentora dobili za prevodenje.

Četvrti dan je od 8:00 do 24:00 bio posvećen prevodenju. Dok su mentori radili i brinuli se kako će se učenici snaći s teorijskim zadacima, učenici su se odmarali na jezeru Balaton. Za mentore je taj dan bio vrlo zahtjevan: trebalo je prevesti i upisati u računalno



Slika 2 – Pregled radnih mjesta



Slika 3 – Zgrada Sveučilišta Eötvös Lorand na obali Dunava namijenjena kemiji i fizici

četdesetak stranica, uskladiti poneku tablicu i crteže, no nama je ipak ostalo malo vremena za večernju šetnju po otoku i druženje s mentorima koje poznajemo s prijašnjih olimpijada.

Peti dan su učenici rješavali teorijski ispit koji se sastojao od devet, dijelom dosta zahtjevnih zadataka. Mnogi bi studenti imali velikih teškoća s njihovim rješavanjem, a i znanstvenici bi s nekim zadacima izvan svog područja imali problema. Za zainteresirane čitatelje navodimo ih u dodatku. Zadaci su rasčlanjeni u potpitanja i izričito se pazi da ne bi bilo dvostrukog “kažnjavanja”. Npr. ako je za potpitanje (b) potrebno rabiti podatak iz (a), pogrešan odgovor pod (a) ne utječe na bodovanje pod (b). Dakle, ispravan postupak s pogrešnim polaznim podatkom ne dovodi do gubitka bodova. Za vrijeme rješavanja testa mentori se nisu smjeli odvajati: bili su jedan drugom na oku, na izletu u Pannonhalmi, u posjeti samostanu i vinskom podrumu. Bila je to vrlo dobra prilika za međusobno upoznavanje i izmjenu iskustva o edukacijskim sustavima, nastavi kemije te o organizaciji priprema i odabiru učenika za natjecanje na IChO. Postoje tu velike razlike kako u pristupu i organizaciji tako i u postizanju rezultata na natjecanju. Svakom upadaju u oči činjenice da najuspješniji učenici imaju obično crnu kosu, žutu put i malo uže kose oči. Svaka zemlja je zastupljena s 4 učenika i može se očekivati da će predstavnici Kine, Koreje, Japana, Tajvana, Vijetnama, Tajlanda i Singapura tako izgledati. No američka četvorka ne izgleda drugačije, a među učenicima iz Australije, Kanade, Novog Zelanda također dominiraju oni dalekoistočnog podrijetla. Posebno nam je neobično izgledala četvorka iz Švedske: dvije visoke plavokose djevojke, jedan takav momak i jedna niska crnokosa i kosooka učenica rođena u Kini. Kad smo ju nakon testa pitali kako su joj se činili zadaci, rekla je da joj je žao da nije učila kemiju bitno dulje i više. S takvim stavom se može puno postići!

Navečer taj isti dan mentori i učenici su se prvi put nakon otvorenja Olimpijade susreli. Tzv. *Reunion Party* bio je organiziran na velikom brodu koji je kružno plovio Dunavom, tako da smo imali priliku grad doživjeti s riječne strane (slika 4), a cijelo vrijeme se družiti s učenicima i mentorima iz cijelog svijeta. Pljusak pred kraj to je malo pokvarilo.

Šesti dan smo dobili kopije riješenih zadataka naših učenika za ocjenjivanje i usporedbu sa službenim rezultatima. Kao mentori vidjeli smo da su učenici za koje “navijamo” i na koje smo ponosni negdje nešto previdjeli, negdje nešto nisu znali što smo očekivali da znaju, ali su ispravno riješili i uistinu teške zadatke. U razgovoru s drugim mentorima saznali smo da su i drugi učenici mnoge zadatke “zabrljali”, što znači da su šanse da naši učenici osvoje koju medalju ipak realne. Taj smo dan još bili na izletu u Višegradu, a domaćini su cijeli dan ispravljali zadatke njih 261.

Sedmi dan je namijenjen usporedbi ocjenjivanja od strane službenog znanstvenog odbora i mentora. Redovito su tu ocjene organizatora vrlo dobre. Boduju se i sitnice i vodi se računa o tome da



Slika 4 – Zgrada mađarskog parlamenta s dunavske strane

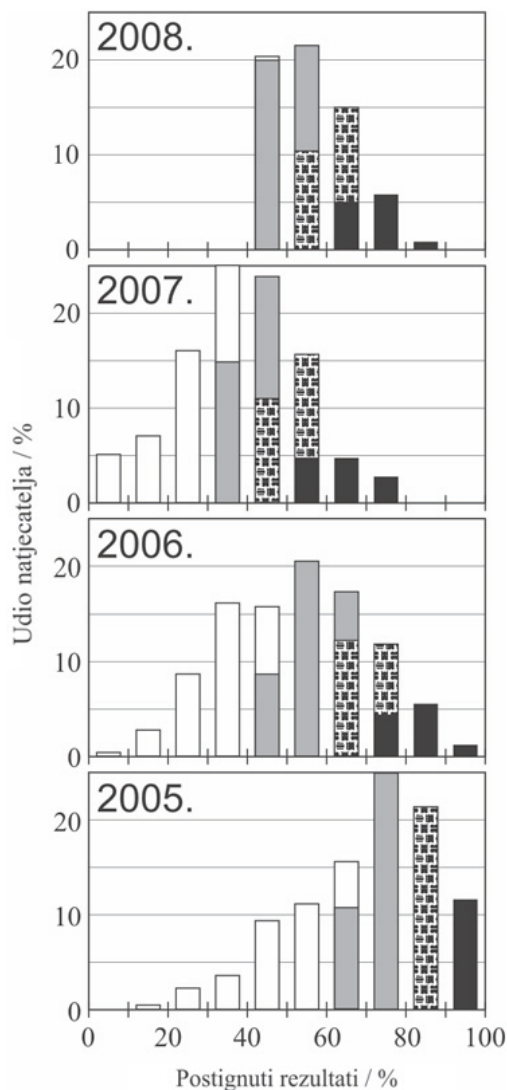


Slika 5 – Hrvatski natjecatelji: Juraj, Petra, Marica i Toni. Što nego im zaželjeti mnogo uspjeha na odabranim studijima: Juraju na Kemiji (PMF), Marici i Toniju na Farmaciji, a Petri još jednu sretnu godinu u školi.



Slika 6 – Prof. Anton Sirota iz Bratislave, okrunjen za kralja IChO na viteškoj predstavi u Višegradu

učenici ne budu oštećeni. Mentori malo strože ocjenjuju učenike i kad postoje neke dileme obično su zaključili da se učeniku priznaju i neki upitni ili nepotpuni odgovori. Mentori tako moraju ići pred ocjenjivače za svaki pojedini zadatak, iskazati neslaganje u ocjenjivanju i nakon rasprave potpisati svoju suglasnost. Navečer organizatori znaju konačne bodove i prikazuju raspodjelu bodova pred cijelim žirijem (svi mentori) da se odluči gdje će se točno odrediti granice za pojedine medalje. Prvih $10 \pm 2\%$ učenika dobiva zlato, drugih $20 \pm 2\%$ srebro, a daljnjih $30 \pm 2\%$ bronzu. Nastoje



Slika 7 – Udjeli učenika koji su postigli određenu riješenost zadataka na zadnje 4 olimpijade. Za ovogodišnju još nemamo konačne rezultate za rangiranje ispod razina medalja. Medalje: – zlato, – srebro, – bronca.

se naći takva granična mjesta da razlika između višeg i nižeg, tj. onog koji dobiva i onog koji ne dobiva medalju, bude što veća. Pritom nitko, osim organizatora, ne zna koliki su stvarno postignuti bodovi – rezultati su prikazano samo grafički na relativnoj skali.

Zadnji dan je svečana ceremonija zatvaranja i proglašenje rezultata s dodjelama medalja. Dijele se od najnižih prema višim rangovima. Zanimljivo je promatrati reakcije učenika. Neki, koji srećom čine veliku većinu, veseli su i zadovoljni, no poneki su jako razočarani jer im je za malo izmakla medalja ili plemenitiji metal. Slična situacija događa se i na sportskim olimpijadama. Lijepo je vidjeti i kako učenici dolaze na završnu svečanost. Većina zemalja svoj tim uniformira, pa se već po odjeći prepoznaje tko je tko. A najljepše od svega je vidjeti medalje na poprsju naših učenika. Ove godine dečki su bili uspješniji od djevojaka: Juraj i Toni osvojili su brončane medalje (slika 5). Tako se hrvatska zbirka medalja povećala za još dva dragocjena primjerka.

Nakon dodjele medalja slijedio je svečani banket. Svečana večera bila je organizirana u Željezničkom muzeju, dovoljno velikom prostoru da se postave stolovi za sedamdesetak reprezentacija, manja pozornica i podij za ples.

Običaj je i obaveza organizatora da konačne rezultate i izvještaj objavljuju u tiskanom obliku i/ili na internetu, što čini vrijedan dokument za buduće mentore i natjecatelje. Na primjer, konačni izvještaj 39. IChO iz Moskve objavljen je na mreži.¹ Očekujemo da će se izvještaj za ovogodišnju olimpijadu naći krajem godine na adresi 40. IChO.

Lijepa je novost na ovogodišnjoj Kemijskoj olimpijadi bila da su svim mentorima podijeljeni zadaci prvih 20 natjecanja. Organizator prve Olimpijade prof. Anton Sirota (slika 6) iz Bratislave (gdje se i danas nalazi sjedište IChO, koje sponzorira slovačko ministarstvo obrazovanja) ove je godine prikupio, preveo i uredio materijale za kemijske olimpijade od 1968. do 1988. i sve pohranio u elektronskom obliku.² Vidi se dugogodišnji razvoj od malog natjecanja nekolicine učenika do zaista velikih i zahtjevnih natjecanja kakva imamo danas. Zanimljivo je vidjeti kako rastu i zahtjevi koji se postavljaju pred učenike. Prve olimpijade nisu znatno odstupale od naših državnih natjecanja, a danas se uopće više ne mogu usporediti.

Težina zadataka varira od godine do godine. Na slici 7 histogramima je prikazana riješenost zadataka na zadnje 4 olimpijade, tj. koji je udio učenika riješio 0–10, 10–20, ... , 90–100 % zadaće. Kao što je već bilo spomenuto i u ranijim izvještajima^{3–6} najuspješnije su dalekoistočne zemlje te zemlje bivšeg istočnoga bloka. Naši učenici prolaze relativno dobro i sigurno bolje nego što naša kemijska znanost znači u svijetu, a i bolje nego što se našim školskim obrazovanjem nudi iz kemije. Na 9 olimpijada na kojima je sudjelovala Hrvatska, osvojili smo 20 medalja: jednu zlatnu, tri srebrne i 16 brončanih.

Imali smo i jedno ružno iskustvo. Mentori iz Tadžikistana su pri prijevodu zadataka skriveno ukazali na rješenja, no srećom je to na vrijeme otkriveno: učenici su diskvalificirani, a mentorima je zabranjeno buduće sudjelovanje. Takvim nespportskim ponašanjem potpuno se iskrljuje cilj natjecanja koje prije svega treba zbližiti mlade i talentirane ljude sličnih interesa.

U pripremama naših natjecatelja sudjelovali su nastavnici i studenti Prirodoslovno-matematičkog i Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta te Instituta Ruđer Bošković i Glaxo: Vlasta Allegretti-Zivčić, Jurica Bauer, Tomislav Cvitaš, Marko Košiček, Tomislav Portada, Vladimir Stilinović, Anđela Šarić, Mijo Šimunović, Valerije Vrček i Branka Zorc. Za financijsku podršku pobrinuli su se Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa i mnogobrojni sponzori: Badel 1862, Biomax, Brač – fini sapuni, Centar za vozila Hrvatske, Feniks Ljekarna, INA d.d., Karlovačka pivovara, Laser-plus, Ljekarna Iličić, Ljekarna Šibalić, Ljekarna Talan, Ljekarne Kalenić, Ljekarne Radišić, PLIVA HRVATSKA, Sabre d. o. o. i Školska knjiga. Svima VELIKA HVALA.

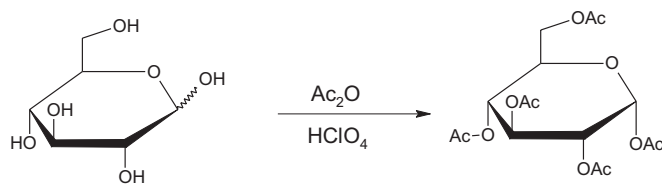
Literatura

1. <http://www.icho39.chem.msu.ru/html/english/ICHO-2007/Events.htm>.
2. ftp://ftp.chem.pmf.hr/download/cvitas/za_nastavnike/zadaci_ICHO_i_dr.
3. B. Zorc, *Kem. Ind.* **53** (2004) 527.
4. B. Zorc, T. Cvitaš, *Kem. Ind.* **54** (2005) 443–454; <http://icho.chem.ntnu.edu.tw/>.
5. T. Cvitaš, B. Zorc, *Kem. Ind.* **55** (2006) 491–499; <http://icho2006.kcsnet.or.kr>.
6. T. Cvitaš, B. Zorc, *Kem. Ind.* **57** (2008) 491–499.
7. Iscrpni podaci o Olimpijadi (test, praktični zadaci, rješenja, rezultati natjecanja, fotografije) dostupni su na internetskoj adresi: <http://www.icho.hu/pages/Home.aspx>.

Dodatak Zadaci s 40. IChO

Eksperimentalni zadatak 1:

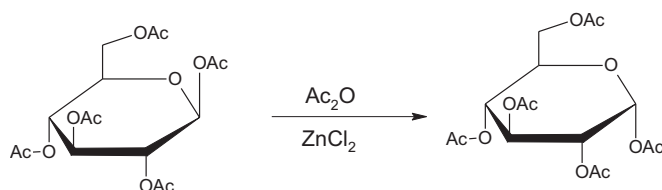
Sinteza pentaacetata α -D-glukopiranoze



U Erlenmeyerovu tikvicu s 12 cm³ acetanhidrida dodajte i promiješajte 12 cm³ čiste octene kiseline. Nakon toga dodajte 3,00 g glukoze (acetanhidrid je u suvišku). Pomoću Pasteurove pipete (plastične kapaljke) dodajte 5 kapi 30 % HClO₄ otopljene u octenoj kiselini. Nakon dodatka katalizatora otopina se može znatno zagrijati. Ostavite reakcijsku smjesu pokrivenu 10 minuta i povremeno je promiješajte, a zatim je izlijte u čašu sa 100 cm³ vode. Trljanjem sa staklenim štapićem inicirajte kristalizaciju. Ostavite smjesu da kristalizira tijekom 10 minuta. Odfiltrirajte produkt i isperite ga dva puta s 10 cm³ vode.

- a) Stavite produkt u Petrijevu posudicu sa svojim kodom. Asistenti će osušiti i izvagati produkt te kontrolirati njegovu čistoću.
- b) Izračunajte teorijsko iskorištenje.

Sinteza pentaacetata α -D-glukopiranoze iz pentaacetata β -D-glukopiranoze



Alternativna sinteza pentaacetata α -D-glukopiranoze moguća je iz lako dostupnog pentaacetata β -D-glukopiranoze. U ovom eksperimentu pratit ćemo kinetiku reakcije pomoću tankoslojne kromatografije.

U epruvetu s 50 mg bezvodnog ZnCl₂ dodajte 1,5 cm³ acetanhidrida, 100 mg čistog pentaacetata β -D-glukopiranoze (BPAG). Promućkajte dok se ne otopi i odvojite tri kapi smjese u epruveticu, dodajte 0,5 cm³ metanola i spremite. Stavite epruvetu u grijaći blok u najbližem digestoru uz prethodno podešenu temperaturu na 70 °C. Povremeno promiješajte sadržaj epruvete. Za vrijeme reakcije uzmite nekoliko kapi reakcijske smjese pomoću plastične kapaljke nakon 2, 5, 10 i 30 minuta. Svaki uzorak odmah promiješajte s 0,5 cm³ metanola da zaustavite reakciju u epruvetici.

Pripremite pločicu za tankoslojnu kromatografiju skupljenih uzoraka. Nanesite i potrebne referentne spojeve. Olovkom označite početni položaj i razvijte kromatogram u eluensu (izobutil-acetat/izoamil-acetat 1:1). Zagrijte pločicu fenom za vizualizaciju mrlja (boja je stabilna).

- c) Skicirajte kromatografsku pločicu u obrazac za odgovore i spremite je u plastičnu vrećicu s kodom.
- d) **Interpretirajte** eksperimentalna zapažanja odgovorima u obrascu za odgovore.

Eksperimentalni zadatak 2

Kada se otopina kalijeva heksacijanoferata(II), K₄[Fe(CN)₆], doda otopini koja sadrži ione cinka odmah se stvara netopljivi talog. Vaš

je zadatak odrediti sastav taloga koji ne sadrži nikakvu kristalnu vodu. Reakcija precipitacije je kvantitativna i tako brza da se može primijeniti u titraciji. Završna se točka određuje redoks indikatorom, ali prethodno se mora odrediti koncentracija otopine kalijeva heksacijanoferata(II).

Priprava otopine $K_4[Fe(CN)_6]$ i određivanje njene točne koncentracije

Otopite uzorak čvrstog $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ($M = 422,41$ g/mol) u maloj Erlenmeyerovoj tikvici i kvantitativno ga prenesite u odmjernu tikvicu od $100,00$ cm^3 . Uzmite alikvot od $10,00$ cm^3 otopine heksacijanoferata(II). Dodajte 20 cm^3 sumporne kiseline (1 mol/ dm^3) i dvije kapi otopine indikatora (feroin). Titrirajte otopinom iona Ce^{4+} ($c = 0,05136$ mol/ dm^3). Ponovite titraciju koliko je potrebno. Cerij(IV) je jaki oksidans koji u kiselim uvjetima prelazi u cerij(III).

- Zabilježite** volumene utrošene otopine Ce^{4+} .
- Napišite** jednadžbu titracijske reakcije. **Kolika** je bila masa vašeg uzorka $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$?

Reakcija iona cinka s kalijevim heksacijanoferatom(II)

U Erlenmeyerovu tikvicu odmjerite $10,00$ cm^3 otopine heksacijanoferata(II). Dodajte 20 cm^3 sumporne kiseline (1 mol/ dm^3), tri kapi indikatorske otopine (difenilamin) i dvije kapi otopine $K_3[Fe(CN)_6]$. Indikator djeluje samo ako otopina sadrži nešto heksacijanoferata(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Titrirajte otopinom cinkove soli. Nastavite do pojave plavoljubičastog obojenja. Ponovite titraciju koliko je potrebno.

- Zabilježite** volumene utrošene otopine cinka.
- Objasnite** titraciju u obrascu za odgovore.
- Odredite** formulu istaloženog produkta.

Tablica topljivosti pri 25 °C

	NH_4^+	Li^+	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	K^+	Ca^{2+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Sr^{2+}	Ag^+	Sn^{2+}	Sn^{4+}	Sb^{3+}	Ba^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	
CH_3COO^-														st			1,0	↓	↓	↓			↓	
$C_2O_4^{2-}$			3,6	↓			↓		↓	↓ (ž)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
NO_2^-	st				st			st		↓ R				st	↓		0,41 (sž)	↓ R	↓	↓			↓	
NO_3^-																								
F^-		0,13		↓	0,5		↓	4,0	1,0	↓ (b)	↓ (b)	1,4	2,6	↓	1,6	↓						0,16	↓	↓
SO_4^{2-}							0,21									↓	0,84		↓		↓	↓		
PO_4^{3-}	st	↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (b)	↓	↓ (lj)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
HPO_4^{2-}		↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (b)	↓ (b)	↓ (lj)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
$H_2PO_4^-$					st		1,0	st	st		↓ (b)	st		↓	↓	st	↓	↓	↓	↓	st	↓	↓	
ClO_4^-						2,1																		
MnO_4^-	st							st	↓ R	R		st					0,91	R		R		↓ R		
Br^-																	↓	(sž)					0,98	
I^-										R				↓ R			↓	(ž)	1,0			↓	(ž)	↓ (c)

Prazno polje: Topljiv spoj; ↓: Netopljiv spoj; R: Redoks-reakcija pri sobnoj temperaturi; st: Topljiv pri sobnoj temperaturi. U vrućoj otopini dolazi do reakcije s vidljivom promjenom (ne mora nužno biti taloženje). Topljivost u gramima tvari u 100 g vode. Navedene su samo točno poznate vrijednosti između 0,1 i 4. Taloci čija se boja znatno razlikuje od boje njihovih hidratiziranih iona: (c) = crna, (lj) = ljubičasta, (b) = bijela, (sž) = svijetlo žuta, (ž) = žuta.

Ekperimentalni zadatak 3

Imate osam vodenih otopina nepoznatog sastava. Svaka otopina sadrži samo jedan spoj. Isti se ion može pojaviti u više otopina. Svaki se spoj sastoji od jednog tipa kationa i jednog tipa aniona sa sljedećeg popisa:

Kationi:

H^+ , NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}

Anioni:

OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3COO^- , $C_2O_4^{2-}$, NO_2^- , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} , HSO_4^- , S^{2-} , HS^- , Cl^- , ClO_4^- , MnO_4^- , Br^- , I^-

Na raspolaganju imate epruvete, destiliranu vodu, pH-papir i grijanje. Nemate nikakve dodatne reagense. **Identificirajte** spojeve u otopinama **1–8**. Upotrijebite priloženu tablicu topljivosti. Ako ne možete točno identificirati spoj, navedite najuži izbor.

Napomene: Maseni udjeli svih otopina su oko 5 % tako da možete očekivati jasno uočljiva taloženja glavnih sastojaka. U nekim se slučajevima taloženje ne pojavljuje odmah. Ne donosite preuranjeno negativne zaključke: pričekajte minutu ili dvije. Pažljivo promatrajte promjene. Imajte na umu da zagrijavanje ubrzava sve procese i povećava topljivost većine tvari, te da može potaknuti reakcije koje se ne zbivaju pri sobnoj temperaturi.

Teorijski zadatak 1

Etiketa na bočici s razrijeđenom vodenom otopinom kiseline je oštećena tako da se može pročitati samo koncentracija. pH-Metar je pokazao da je koncentracija vodikovih iona jednaka vrijednosti na etiketi.

a) Napišite formule za 4 kiseline koje bi mogle biti u bočici, ako se nakon deseterostrukog razrjeđenja pH promijeni za jedinicu.

b) Je li moguće da razrijeđena otopina sadrži sumpornu kiselinu? Sumporna kiselina: $pK_{a2} = 1,99$

Ako je moguće, izračunajte (ili barem procijenite) pH i pokažite postupak.

c) Je li moguće da otopina sadrži octenu kiselinu?

Octena kiselina: $pK_a = 4,76$

Ako je moguće, izračunajte (ili barem procijenite) pH i pokažite postupak.

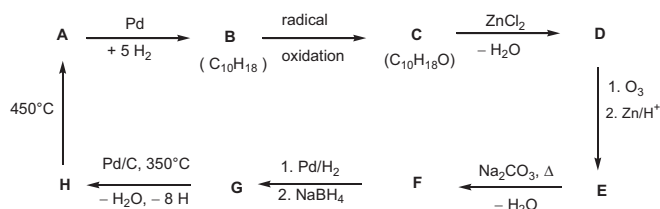
d) Je li moguće da otopina sadrži EDTA (etilendiamintetraoctenu kiselinu)?

EDTA: $pK_{a1} = 1,70$, $pK_{a2} = 2,60$, $pK_{a3} = 6,30$, $pK_{a4} = 10,60$

Ako je moguće, izračunajte koncentraciju.

Teorijski zadatak 2

Na temelju podataka iz sheme odredite strukturne formule spojeva A-H.

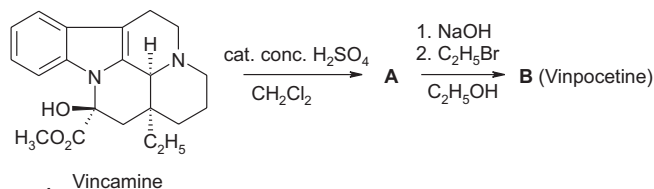


Napomene:

- A je dobro poznati aromatski ugljikovodik.
- Otopina spoja C u heksanu reagira s natrijem (uz izdavanje plinovitog produkta), dok spoj C ne reagira s kromnom kiselinom.
- ^{13}C NMR spektroskopija pokazala je da spojevi D i E sadrže samo dvije vrste magnetski ekvivalentnih CH_2 -skupina.
- Ako se otopina spoja E zagrijava s natrijevim karbonatom prvo nastaje nestabilni intermedijer koji nakon dehidracije daje spoj F.

Teorijski zadatak 3

Vinpocetin (Cavinton®, Calan®) je jedan od najbolje prodavanih originalnih lijekova otkrivenih u Mađarskoj. Njegova priprava polazi od prekursora, (+)-vinkamina ($\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$), koji se izolira iz zimzelena, *Vinca minor*. Transformacija (+)-vinkamina u vinpocetin provodi se u dva koraka.



Svi spojevi (A do F) enantiomerno su čisti. Elementni sastav spoja A je: C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%. Osim ovoga, B ima još 3 stereoizomera.

a) Predložite stereostrukturne formule intermedijara A i vinpocetina (B).

Vinpocetin (B) biotransformacijom daje četiri glavna metabolita: C i D nastaju hidrolizom, odnosno hidratacijom, dok E i F nastaju oksidacijom.

Napomene:

- Kiselost metabolita smanjuje se ovim redoslijedom $\text{C} \gg \text{E} \gg \text{D}$. F nema kiseli atom vodika.
- I spoj C i spoj E imaju još 3 stereoizomera, dok D i F imaju svaki po još 7 stereoizomera.
- F je pentaciklički zwitterionski spoj. Elementarne analize spojeva F i E su jednake: C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- Nastajanje spoja E iz B je elektrofilna reakcija.
- Nastajanje D iz B je i regio- i stereoselektivna reakcija.

b) Predložite po jednu moguću strukturnu formulu za svaki metabolit C, D, E i F!

c) Nacrtajte rezonantnu strukturu spoja B koja objašnjava regio-selektivno nastajanje spoja D i posebno ističe nemogućnost nastajanja alternativnog regioizomera.

Teorijski zadatak 4

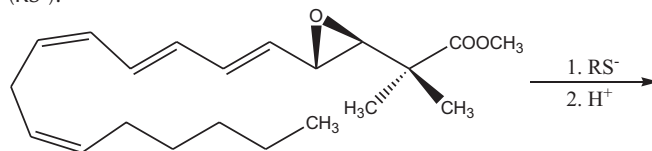
Najvažnija transformacija oksirana (epoksida) je otvaranje prstena. Kiselo katalizirana reakcija ide preko kationu sličnih čestica (sličnih karbenijevu ionu). Mjesto otvaranja prstena supstituiranih oksirana (koja C–O-veza se cijepa) ovisi o stabilnosti intermedijarnog karbenijeva iona. Što je intermedijer stabilniji, vjerovatnije je njegovo nastajanje. Međutim, otvoreni karbenijev ion (s planarnom strukturom) nastaje samo ako je tercijarni ili ima benzilni ili alilni ostatak. Bazno kataliziranom reakcijom pretežno se cijepa sterički manje ometana C–O-veza.

Za stereokemijske oznake veza koristite samo simbole



a) Nacrtajte strukturnu formulu reaktanta i najvažnijih produkata, ako 2,2-dimetil-oksiran (1,2-epoksi-2-metilpropan) reagira s metanolom pri niskoj temperaturi, a reakcija je katalizirana: (i) sumpornom kiselinom; (ii) NaOCH_3 .

b) Nacrtajte strukturnu formulu dominantnog produkta ako se epoksidni prsten sljedećeg derivata leukotriena otvara s tiolatom (RS^-).



Različiti porozni alumosilikati mogu se upotrijebiti kao katalizatori u reakcijama transformacije alkil-oksirana. Osim otvaranja prstena zbiva se i ciklička dimerizacija kojom nastaju derivati 1,4-dioksana (šesteročlani zasićeni prsten s dva atoma kisika u poziciji 1,4).

c) Nacrtajte strukturnu formulu(e) najvjerovatnijeg derivata 1,4-dioksana ako je početni spoj (S)-2-metiloksiran / (S)-1,2-epoksi-propan/. Nacrtajte i strukturnu formulu reaktanta.

d) Nacrtajte strukturnu formulu(e) supstituiranih 1,4-dioksana ako je početni epoksid (R)-1,2-epoksi-2-metilbutanom / (R)-2-etil-2-metiloksiranom/. Nacrtajte i strukturnu formulu reaktanta.

e) Nacrtajte strukturnu formulu(e) supstituiranih 1,4-dioksana ako je početni spoj racemični 1,2-epoksi-2-metilbutan (2-etil-2-metiloksiranom).

Teorijski zadatak 5

A i B su bijele kristalne tvari, vrlo dobro topljive u vodi. Mogu se umjereno zagrijavati (do 200 °C) bez promjene, a na višim temperaturama se raspadaju. Ako se vodena otopina od 20,00 g spoja A (koji je slabo bazičan, $\text{pH} \approx 8,5-9$) doda u vodenu otopinu

11,52 g spoja **B** (koji je slabo kiselo, $\text{pH} \approx 4,5-5$), nakon filtriranja, ispiranja i sušenja nastaje 20,35 g bijelog talog **C**. Filtrat je neutralan i daje smeđe obojenje s kiselim otopinom KI. Uparavanjem filtrata ne ostaje nikakav ostatak.

Zagrijavanjem spoja **A** bez prisutnosti zraka nastaje bijela krutina **D**. Reakcijom spoja **D** s vodom nastaje bezbojna otopina uz oslobađanje topline. Ako se ta otopina drži u otvorenoj posudi, polaganostalo se taloži bijela krutina **E** ostavljajući čistu vodu nad talogom. Duljim stajanjem na zraku pri sobnoj temperaturi, krutina **D** prelazi u spoj **E**. Međutim, zagrijavanjem spoja **D** na zraku pri 500 °C nastaje bijela tvar **F**, koja je jedva topljiva u vodi i ima samo 85,8 % mase od **E** koji nastaje iz iste količine **D**. **F** daje smeđe obojenu reakciju s kiselim otopinom KI.

E se može natrag prevesti u spoj **D** žarenjem iznad 1400 °C. Reakcijom **B** i **D** u vodi nastaje talog **C** i razvija se karakteristični miris.

a) **Napišite formule tvari A–F**

b) **Napišite** jednadžbe za sve reakcije koje su spomenute.

Teorijski zadatak 6

Kada se plinoviti klor propuhuje kroz vodu čija je temperatura blizu leđišta, stvara se pahuljasti zelenkasti talog. Slični se talozi pojavljuju i s drugim plinovima kao što su metan i plemeniti plinovi. Takvi talozi imaju srodne strukture. Molekule vode neposredno iznad leđišta tvore strukture povezane vodikovim vezama. Molekule plina stabiliziraju strukturu popunjavanjem relativno velikih šupljina u strukturi vode tvoreći klatrate.

Kristali klornih i metanskih klatrata imaju jednake strukture. Glavna su im karakteristika dodekaedri koje tvori 20 molekula vode. Jedinična ćelija kristala može se zamisliti kao prostorno centrirana kocka izgrađena od takvih gotovo sfernih dodekaedara. Dodekaedri su povezani dodatnim molekulama vode na plohama jedinичnih ćelija. Na svakoj plohi nalaze se po dvije molekule vode. Duljina brida jedinичne ćelije je 1,182 nm. Postoje dvije vrste šupljina u toj strukturi. Jednu čine interne šupljine dodekaedara (**A**), koje su nešto manje od šupljina druge vrste (**B**), kojih ima 6 u svakoj jedinичnoj ćeliji.

a) **Koliko** šupljina tipa **A** ima u svakoj jedinичnoj ćeliji?

b) **Koliko** molekula vode ima u svakoj jedinичnoj ćeliji?

c) Ako sve šupljine sadrže po jednu gostujuću molekulu, **koliki** je omjer broja molekula vode prema broju gostujućih molekula?

d) Hidrat metana izgrađen je u strukturi pod c) pri temperaturama od 0 do 10 °C. **Kolika** je gustoća klatrata?

e) Gustoća hidrata klora je 1,26 g/cm³. **Koliki** je omjer broja molekula vode i gostujućih molekula u kristalu?

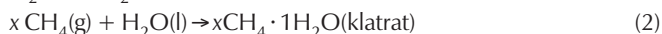
Koje šupljine će vjerojatno biti popunjene u idealnom kristalu klornog hidrata?

Kovalentni polumjeri odražavaju atomske razmake kada su atomi kovalentno povezani. Van der Waalsovi radijusi daju mjeru veličine atoma kada nisu kovalentno vezani (u modelu tvrdih kuglica).

Atom	Kovalentni radijus (pm)	Van der Waalsov radijus (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

f) Na temelju kovalentnih i van der Waalsovih radijusa atoma **procijenite** donju i gornju granicu prosječnih radijusa šupljina kada je to moguće. **Prikažite** svoje zaključivanje.

Razmotrimo sljedeće procese



g) **Kakvi** su predznaci sljedećih reakcijskih (procesnih) veličina u danom smjeru pri 4 °C? Koristite oznake –, 0 ili +.

	oznaka
$\Delta_r G(1)$	
$\Delta_r G(2)$	
$\Delta_r H(1)$	
$\Delta_r H(2)$	
$\Delta_r S(1)$	
$\Delta_r S(2)$	
$\Delta_r S(2) - \Delta_r S(1)$	
$\Delta_r H(2) - \Delta_r H(1)$	

Teorijski zadatak 7

Ditionatni ion ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) prilično je inertni anorganski ion. Može se pripremiti kontinuiranim propuhivanjem sumporova dioksida kroz ledenu vodu kojoj je dodavan manganov dioksid u malim obrocima. Uz te uvjete dolazi do stvaranja ditionata i sulfata.

a) **Napišite** jednadžbe tih dviju reakcija.

Nakon završetka reakcije, smjesi se dodaje $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sve dok se sulfatni ioni potpuno ne istalože. Nakon toga dodaje se Na_2CO_3 .

b) **Napišite** jednadžbu reakcije koja se zbiva pri dodatku Na_2CO_3 .

Isparavanjem otapala kristalizira natrijev ditionat. Pripravljeni kristali dobro se tope u vodi i ne daju talog s otopinom BaCl_2 . Kada se čvrsta tvar zagrije i drži pri 130 °C, dolazi do gubitka mase od 14,88 %. Dobiveni bijeli prah otapa se u vodi i ne daje talog s otopinom BaCl_2 . Kada se drugi uzorak izvornih kristala ostavi nekoliko sati na 300 °C, dolazi do gubitka mase od 41,34 %. Dobiveni bijeli prah topi se u vodi i daje bijeli talog s otopinom BaCl_2 .

c) **Navedite** sastav pripravljenih kristala i **napišite** jednadžbe dviju reakcija koje se zbivaju tijekom zagrijavanja.

Iako je ditionatni ion termodinamički prilično dobar reducens, u otopini pri sobnoj temperaturi ne reagira s oksidansima. Međutim, pri 75 °C može se oksidirati u kiselim otopinama. Izveden je niz kinetičkih pokusa s bromom kao oksidansom.

d) **Napišite** jednadžbu reakcije broma i ditionatnog iona.

Početne brzine (v_0) reakcije određene u nizu pokusa pri 75 °C su:

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm ³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm ³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
0,500	0,0500	0,500	640
0,500	0,0400	0,500	511
0,500	0,0300	0,500	387
0,500	0,0200	0,500	252
0,500	0,0100	0,500	129
0,400	0,0500	0,500	642
0,300	0,0500	0,500	635
0,200	0,0500	0,500	639
0,100	0,0500	0,500	641

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm ³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm ³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
0,500	0,0500	0,400	511
0,500	0,0500	0,300	383
0,500	0,0500	0,200	257
0,500	0,0500	0,100	128

e) **Odredite** parcijalne redove reakcije s obzirom na Br_2 , H^+ i $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, empirijsku jednadžbu brzine reakcije te vrijednost Γ jediničnu koeficijenta brzine reakcije.

U sličnim pokusima rabljeni su klor, bromatni ion, vodikov peroksid i dikromatni ion kao oksidansi pri 75 °C. Jednadžbe brzina reakcija za navedene oksidanse analogne su jednadžbi za brom. U istim jedinicama koeficijenti brzina iznose $2,53 \times 10^5$ (Cl_2), $2,60 \times 10^5$ (BrO_3^-), $2,56 \times 10^5$ (H_2O_2) i $2,54 \times 10^5$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Pokusi su također izvedeni u kiselim otopinama natrijeva ditionata bez oksidansa. Pri praćenju procesa UV spektrofotometrijom zapažena je spora pojava apsorpcije blizu 275 nm. Iako je hidrogensulfatni ion produkt reakcije, on ne apsorbira zračenje iznad 200 nm.

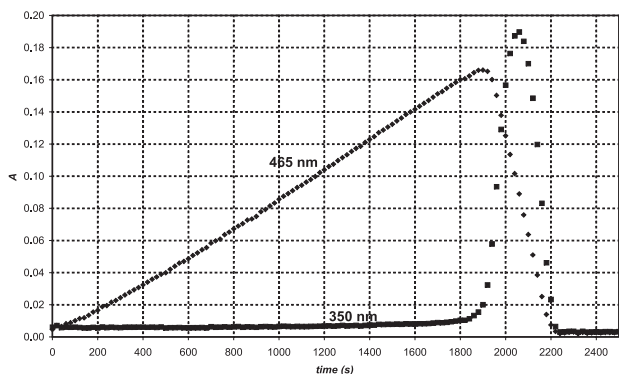
f) **Navedite** formulu glavne vrste koja uzrokuje novu apsorpciju i **napišite** jednadžbu reakcije koja se zbiva u odsutnosti oksidansa.

Izveden je pokus za praćenje apsorpcije kod 275 nm s početnim koncentracijama: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022$ mol/dm³, $[\text{HClO}_4] = 0,70$ mol/dm³, pri temperaturi od 75 °C. Dobivena je kinetička krivulja pseudo-prvog reda s vremenom polureakcije od 10 sati i 45 minuta.

g) **Izračunajte** koeficijent brzine reakcije.

Predložite jednadžbu za najsporiji korak niza reakcija koje su se zbivale uz oksidans.

Kada se kao oksidans za ditionatni ion koristi perjodatni ion (prisutan kao H_4IO_6^- u vodenoj otopini), dobivene su pri 75 °C dvije kinetičke krivulje u istom pokusu pri različitim valnim duljinama prikazane na crtežu. Početne koncentracije bile su $[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0 = 5,3 \times 10^{-4}$ mol/dm³, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0 = 0,0519$ mol/dm³, $[\text{HClO}_4]_0 = 0,728$ mol/dm³. Pri 465 nm samo I_2 apsorbira i njegov je molarni apsorpcijski koeficijent 715 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹. Pri 350 nm, samo I_3^- apsorbira, a njegov je molarni apsorpcijski koeficijent $11\,000$ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹. Optički put je iznosio $0,874$ cm.



h) **Napišite** kemijske jednadžbe za reakcije koje se zbivaju u području gdje apsorpcija pri 465 nm raste i u području gdje apsorpcija pri 465 nm pada.

Izračunajte očekivano vrijeme za maksimalnu apsorpciju pri 465 nm. **Procijenite** očekivani omjer nagiba rastućih i padajućih područja kinetičkih krivulja izmjerenih pri 465 nm.

Teorijski zadatak 8

Gđica Z je inteligentna studentica, čiji se istraživački projekt sastojao u mjerenju kompleksacije lantanidnih(III) iona s novim kompleksirajućim ligandima. Jednog je dana spektrofotometrijski pratila apsorpciju Ce(III) s jednim izrazito slabim kompleksirajućim ligandom u UV-VIS području. Pri kraju 12-satnog pokusa zapazila je da su se uz zatvorenu čeliju u otopini razvili sitni mjehurići. Ubrzo je ustanovila da za stvaranje mjehurića nije potreban ligand i nastavila je svojim pokusima u zakiseljenoj otopini CeCl_3 . Mjehurići se nisu razvijali ako bi spektrofotometar ostao neupaljen. Kao sljedeće, gđica Z uzela je malu kvarcnu bočicu u koju je uronila elektrodu selektivnu na kloride i iz koje je mogla uzimati uzorke za spektrofotometrijska mjerenja. Selektivnu elektrodu kalibrirala je pomoću dviju otopina NaCl i dobila sljedeće rezultate:

c_{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0,1000	26,9
1,000	32,2

a) **Napišite** formulu kojom se može odrediti koncentracija kloridnih iona u nepoznatom uzorku na temelju očitano napona (E).

Gđica Z odredila je molarni apsorpcijski koeficijent za Ce^{3+} ($\epsilon = 35,2$ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) pri 295 nm, i, za svaki slučaj, za Ce^{4+} ($\epsilon = 3967$ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹).

b) **Napišite** formulu za računanje koncentracije Ce^{3+} iz očitavanja apsorpcije pri 295 nm (A) mjerene u otopini CeCl_3 (duljina puta u kiveti: 1,000 cm).

Gđica Z pripremila je otopinu CeCl_3 ($c = 0,0100$ mol/dm³) i HCl ($c = 0,1050$ mol/dm³) i počela eksperiment upalivši kvarcnu lampu. HCl ne apsorbira pri 295 nm.

c) **Kolika** su očekivana očitavanja apsorpcije i napona na početku? Prije kvantitativnog mjerenja gđica Z skupila je nastali plin i unijela ga u pažljivo neutraliziranu otopinu metiloranža (kiselinsko-bazni i redoks-indikator). Iako je zapazila da otopinom prolaze mjehurići, boja se nije mijenjala ili blijedila niti nakon jednog dana.

d) **Napišite** formule dvaju plinova, sastavljenih od elemenata u osvjetljenom uzorku, čije nastajanje rezultati eksperimenta isključuju.

Za vrijeme eksperimenta redovito je bilježila apsorpciju i napon. Nesigurnosti spektrofotometrijskih mjerenja su $\pm 0,002$, a mjerenja napona $\pm 0,3$ mV.

Vrijeme (min)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0,3496	0,3488	0,3504	0,3489	0,3499
E (mV)	19,0	18,8	18,8	19,1	19,2

e) Procijenite srednju brzinu promjene koncentracija Ce^{3+} , Cl^- i H^+ .

Zatim je gđica Z primijenila jaki monokromatski snop svjetlosti (254 nm) snage 0,0500 W. Svjetlost je prošla kroz 5 cm dugi foto-reaktor napunjen istom kiselim otopinom CeCl_3 koju je rabila ranije. Izmjerila je molarni apsorpcijski koeficijent Ce^{3+} ($= 2400$ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) pri 254 nm.

f) **Koliki** je postotak svjetla apsorbiran u danom pokusu?

Uređaj joj je omogućio da plin vodi prvo kroz cijev za sušenje gdje su uklonjeni svi tragovi vodene pare, a zatim u zatvorenu komoru volumena 68 cm³. Komora je bila opremljena manometrom velike preciznosti i jednim upaljačem. Prvo je komoru ispunila suhim argonom do tlaka 102 165 Pa i tada je upalila lampu. Za

18,00 sati tlak je porastao na 114 075 Pa. Temperatura je bila 22,0 °C.

g) **Procijenite** množinu plina skupljenog u komori.

U tom je času gđica Z ugasila lampu i pritisnula dugme upaljača. Kada se komora ohladila do početne temperature, konačni tlak iznosio je 104 740 Pa.

Predložite formulu(e) plina (plinova) koji je nastao i **napišite** jednadžbu prve kemijske reakcije koja se zbiva pri osvjetljenju.

h) **Koliki** bi bio konačni tlak nakon paljenja, ako bi komoru punili tijekom 24 sata prije paljenja?

i) **Procijenite** kvantno iskorištenje za stvaranje produkta u otopini Ce(III).

Teorijski zadatak 9

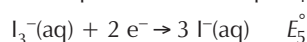
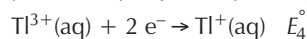
Talij može postojati u dva oksidacijska stanja: Tl^+ i Tl^{3+} . U vodenoj otopini jodidni ioni s jodom tvore I_3^- .

Standardni redukcijski potencijali za neke relevantne reakcije su:



Konstanta ravnoteže za reakciju $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0,459$ ($t = 25^\circ\text{C}$).

a) Izračunajte redukcijski potencijal za sljedeće reakcije:



b) **Napišite** empirijske formule svih teorijski mogućih spojeva koji sadrže jedan ion talija i odgovarajući broj jodidnih i/ili trijodidnih iona.

Jedna empirijska formula jednaka je za dva spoja. Odredite koja?

Na temelju standardnih redukcijskih potencijala odredite koji je od dva gore spomenuta izomera stabilan pri s. u. Napišite jednadžbu reakcije izomerizacije drugog izomera talijeva jodida.

Stvaranje kompleksa može pomaknuti tu ravnotežu. Kumulativna konstanta stvaranja kompleksa za reakciju $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ je $\beta_4 = 10^{35,7}$.

c) **Napišite** reakciju koja se zbiva ako se otopini stabilnijeg izomera talijeva jodida doda suvišak KI. **Izračunajte** konstantu ravnoteže za tu reakciju.

Ako se otopini stabilnijeg izomera doda jako bazični reagens, taloži se crna tvar. Nakon uklanjanja vode iz taloga, preostala tvar sadrži 89,5 % talija (maseni udio).

d) **Odredite** empirijsku formulu tog spoja? Prikažite kako ste računom došli do rezultata. Napišite jednadžbu stvaranja tog produkta.

Nobelova nagrada za kemiju 2008.

Ovogodišnji laureati Nobelove nagrade za kemiju su znanstvenici Osamu Shimomura, Martin Chalfie i Roger Y. Tsien, koji ravnopravno dijele nagradu od 1,54 milijuna dolara za "otkriće i razvoj zelenog fluorescentnog proteina"

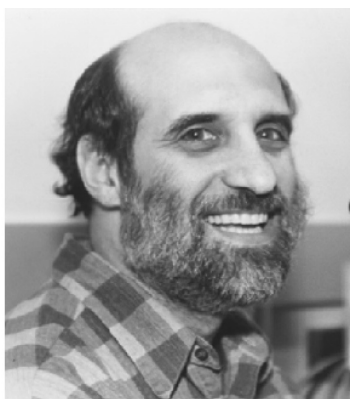
M. Dulić i J. Rokov Plavec

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zavod za biokemiju



Osamu Shimomura



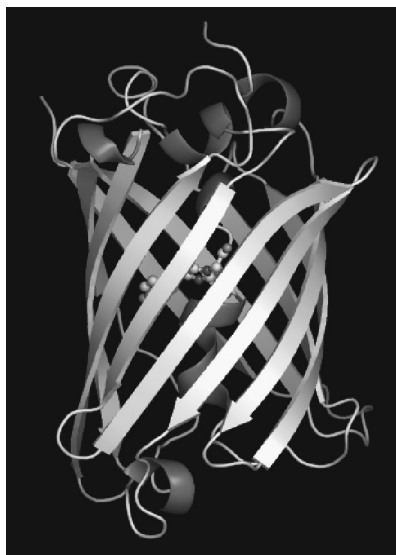
Martin Chalfie



Roger Y. Tsien

Zeleni fluorescentni protein ili GFP (engl. *green fluorescent protein*, slika 1) danas je jedan od najznačajnijih alata u suvremenoj znanosti za iluminaciju života na staničnoj i molekularnoj razini. Ekscitiran plavim ili UV-svjetlom ovaj protein fluorescira u zelenom dijelu spektra. Budući da je GFP uglavnom netoksičan za stanice, te se može eksprimirati u raznim organizmima, njegova uporaba omogućuje praćenje biokemijskih i bioloških procesa te njihove dinamike u stvarnom vremenu u gotovo svim živim stanicama i or-

ganizmima. Uz pomoć GFP-a istraživači su razvili načine promatranja procesa koji su prethodno bili nevidljivi, kao što je razvoj živčanih stanica u mozgu, širenje tumorskih stanica ili rast patogenih bakterija. Primjenjujući genetičko inženjerstvo, znanstvenici mogu povezati GFP s drugim zanimljivim, ali inače nevidljivim proteinima. Tako GFP postaje svijetleća oznaka, koja omogućuje promatranje unutarstaničnog položaja, kretanja i interakcija označenih proteina pod mikroskopom. Osim toga, moguće je ekspri-



Slika 1 – GFP je malen protein koji sadrži 238 aminokiselina. Njegova tercijska struktura ima oblik β -bačve (engl. β -barrel) s 11 -lanaca koji čine vanjsku stijenku i α -zavojnica u unutrašnjosti. Fluorescentni kromofor *p*-hidroksibenzilidenimidazolinon je dio unutrašnje α -zavojnice, a spontano ga stvaraju aminokiseline na položajima od 65 do 67 (Ser-Tyr-Gly) u polipeptidnom lancu GFP-a



Slika 2 – Meduza *Aequorea victoria* iz koje je Shimomura izolirao GFP

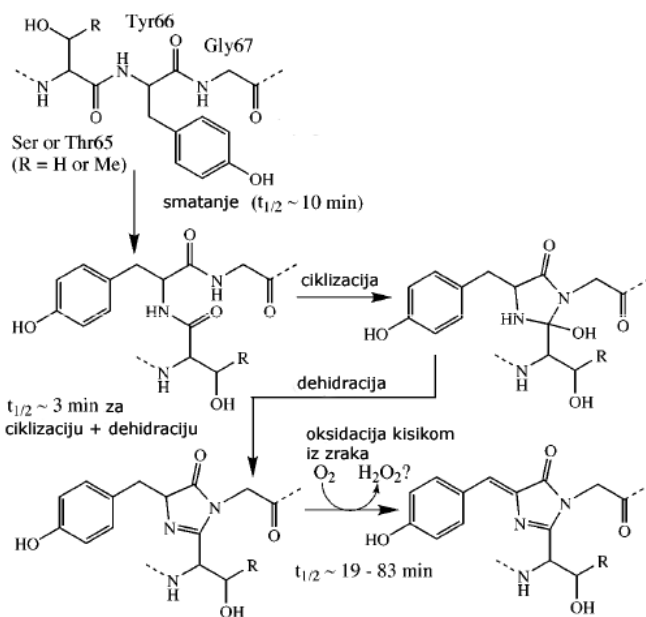
mirati GFP u specifičnim stanicama te pratiti njihov prostorno-vremenski razvoj u organizmu.

Priča o GFP-u započinje na obalama Tihog oceana uz Sjevernu Ameriku, koje nastanjuje meduza *Aequorea victoria* (slika 2). Neobično svojstvo ovog bioluminiscentnog organizma je da njegov vanjski rub sjaji zeleno pri potresavanju. U ranim 1960-im, **Osamu Shimomura** strpljivo je prikupljao materijal iz tisuća meduza, te izolirao malu količinu plavog luminiscentnog proteina, nazvanog ekvorin. Tijekom tog procesa, pronašao je i protein, kasnije nazvan GFP, koji je obasjan UV-svjetlošću sjajio zeleno. Shimomura i suradnici su pokazali da zeleni sjaj meduze nastaje procesom prijenosa energije u kojem donor ekvorin ekscitira akceptor GFP, koji onda emitira zeleno svjetlo. Osim toga, Shimomura je analizirao fizikalno-kemijska svojstva GFP-a, uključujući ekscitacijske i emisijske spektre njegove fluorescencije u raznim uvjetima. Na temelju svojih istraživanja ispravno je predložio da je kromofor dio polipeptidnog lanca GFP-a, te da se sastoji od *p*-hidroksibenzilidenimidazolinona.

Bez pionirskih istraživanja Shimomure u kojima je primjenjivao klasične metode pročišćavanja proteina i spektroskopije, GFP bi možda i dalje ostao jedna od skrivenih tajni Tihog oceana.

Razvoj GFP-a kao univerzalne fluorescentne oznake za proučavanje bioloških fenomena počeo je tek u ranim 1990-im kad je identificiran gen za GFP. Tada je **Martin Chalfie** ekspimirao gen za GFP u bakteriji *Escherichia coli*. Transformirane bakterije su sintetizirale GFP te fluorescirale zeleno pod UV-svjetlom. U jednom od njegovih prvih eksperimenata ekspresija GFP-a u specifičnim stanicama pokazala je gdje i kada se pojavljuju ove stanice tijekom razvoja oblika *Caenorhabditis elegans*, još jednog važnog modelnog organizma u modernoj biologiji.

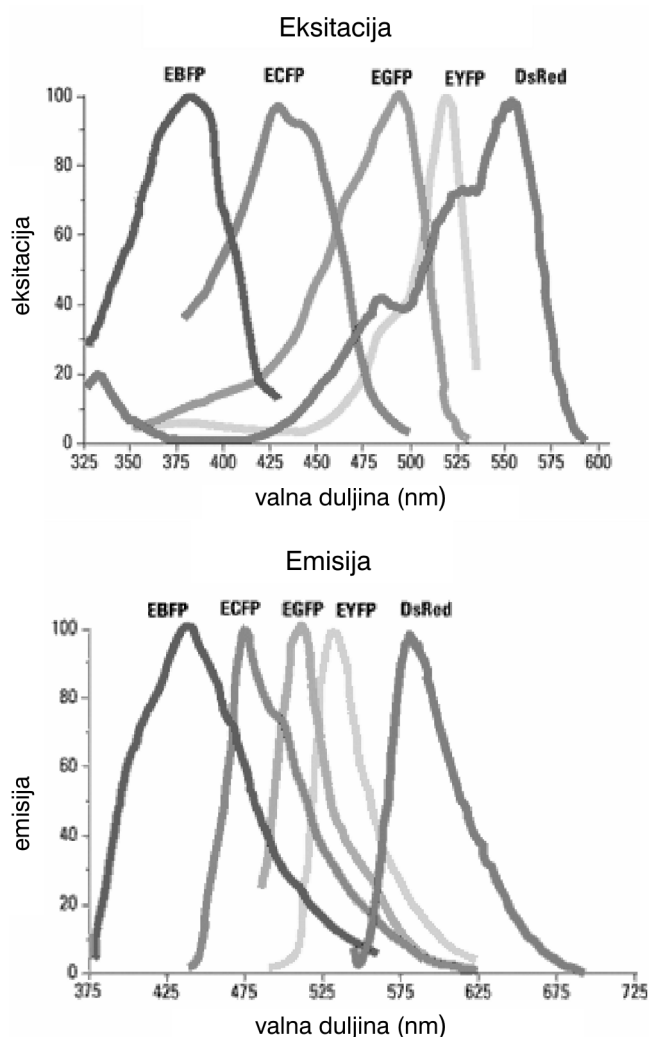
Ekspresijom fluorescirajućeg GFP-a u heterolognim organizmima, Martin Chalfie i suradnici pokazali su da za stvaranje kromofora i fluorescenciju GFP-a nisu potrebni dodatni enzimi ili neki drugi pomoćni faktori kako se do tada smatralo. Ovi rezultati značili su prekretnicu jer su pokazali iskoristivost GFP-a kao univerzalnog genetičkog biljega te otvorili vrata kvantitativnim studijama dinamičkih procesa u živim stanicama.



Slika 3 – Shema kemijskih reakcija u kojima nastaje fluorescentni kromofor GFP-a

Daljnji razvoj GFP-a temeljio se na većem razumijevanju molekulske strukture proteina i njegovog kromofora. **Roger Y. Tsien** otkrio je da stvaranje fluorescentnog kromofora GFP-a nastaje posttranslacijski te da je za tu reakciju potreban kisik. Tijekom smatanja GFP-a u nativnu konformaciju tri aminokiseline Ser-Tyr-Gly (slika 3, gore) u položajima od 65 do 67 u polipeptidnom lancu se prostorno tako smještaju (slika 3, sredina lijevo) da je omogućen nukleofilni napad amida u Gly67 na karbonil u Ser65, što dovodi do stvaranja imidazolinona ciklizacijom (slika 3, sredina desno) i dehidracijom (slika 3, dolje lijevo). Tada GFP još ne fluorescira, ali u prisutnosti molekularnog kisika α - β -veza u Tyr66 se oksidira te se konjugira s imidazolinonom (slika 3, dolje desno), što dovodi do maturacije kromofora u njegov fluorescentni oblik.

Mijenjajući pojedine aminokiseline u GFP-u koristeći metode genetičkog inženjerstva, Tsien i suradnici su razvili poboljšane varijante GFP-a s promijenjenim spektralnim osobinama, pojačanom fluorescencijom i povećanom stabilnošću. Također, razvili su i GFP-varijante sa znatno promijenjenim emisijskim spektrima te ih nazvali plavi (engl. *BlueFP*), žuti (engl. *YellowFP*) i svijetlo plavi (engl. *CyanFP*) fluorescentni protein. Ipak, nisu mogli dobiti crvenu varijantu GFP-a. Nakon što je u koraljima otkriven crveni fluorescentni protein DsRed, Tsien i suradnici su pripremili njegove



Slika 4 – Eksitacijski i emisijski spektri poboljšanog GFP-a (EGFP), njegovih varijanti (EBFP, ECFP i EYFP) i crvenog fluorescentnog proteina DsRed

poboljšane inačice bez kojih praktična primjena tog proteina u biomedicinskim istraživanjima ne bi bila moguća. Zahvaljujući izuzetnom doprinosu Tsiena, danas se upotrebljavaju fluorescentni proteini koji sjaje u svim duginim bojama (slika 4), što omogućuje znanstvenicima da raznim proteinima i stanicama daju različite boje, tako slijedeći nekoliko različitih bioloških procesa u isto vrijeme.

Tsien je u svojim istraživanjima razvio i varijante GFP-a koje služe kao biosenzori za praćenje razine unutarstaničnog kalcija. Danas se, na sličnim principima, razvijaju GFP-senzori koji služe kao indikatori pH, membranskog napona, drugih metala (npr. arsena, kadmija, cinka) i nekih malih molekula.



Slika 5 – Prikaz aktivnosti promotora engrailed u jednom od razvojnih stadija mušice *Drosophila melanogaster*. Stanice u kojima je promotor aktivan fluoresciraju zbog ekspresije GFP-a, dok su one u kojima taj promotor nije aktivan tamne.

Revolucija proizašla iz otkrića GFP-a imala je svoju čvrstu podlogu u istraživanjima trojice nagrađenih znanstvenika, ali i u brzom usporednom razvoju kvantitativne svjetlosne mikroskopije, "imaging" tehnika, biofizičkih fluorescencijskih metoda, elektronike te molekularnog modeliranja staničnih procesa. Brzi razvoj tehnika utemeljenih na uporabi GFP-a i njemu sličnih proteina omogućuje na molekularnoj razini kvantitativno i eksperimentalno dobro definirano promatranje prostorno-vremenskih međustaničnih i unutarstaničnih procesa koji definiraju dinamičko ponašanje svih živih sustava (slika 5).

GFP je primjer kako je kemija imala snažan utjecaj na način izvođenja i interpretiranja eksperimenata u biološkim znanostima. Međutim, sve više, GFP nalazi svoju primjenu i u kemijskim znanostima. Doista, budućnost GFP-a je blistava i sjajna, kao i on sam!

Biografije

Osamu Shimomura rođen je 1928. u Kyotu u Japanu. Doktorirao je 1960. iz područja organske kemije na Sveučilištu Nagoya u Japanu. Od 1960. do 1982. radi na Princeton University u SAD-u kao znanstvenik biokemičar. Od 1982. do 2001. radi kao profesor organske kemije na Sveučilištu Boston. Trenutačno je profesor emeritus na Marine Biology Laboratory, Woods Hole i Boston University Medical School, Boston u SAD-u.

Martin Chalfie rođen je 1947., a odrastao je u Chicagu, SAD. Doktorirao je 1977. iz područja neurobiologije na Sveučilištu Harvard, SAD. Od 1982. radi kao profesor bioloških znanosti na Sveučilištu Columbia u New Yorku, SAD.

Roger Y. Tsien rođen je 1952. u New Yorku, SAD. Doktorirao je 1977. iz područja fiziologije na Sveučilištu Cambridge, Velika Britanija. Od 1982. do 1989. radi na University of California u Berkeleyu, SAD. Od 1989. radi kao profesor farmakologije te profesor kemije i biokemije na University of California u San Diegu, SAD.