

Mednarodna kemijska olimpijada 2015 v deželi nafte – Azerbejdžanu

Tekst in foto:

Andrej Godec

Vsako leto v mesecu juliju poteka mednarodna kemijska olimpijada. Letošnja je bila že 47. po vrsti, potekala pa je v Azerbejdžanu. Udeležilo se je 79 držav iz vseh kontinentov, tekmovalo pa je 290 najboljših dijakov na svetu. Letošnja olimpijada je potekala pod geslom »Življenje je velik laboratorij«.

Vsako državo zastopa ekipa štirih dijakov in dveh mentorjev. Slovenijo so zastopali Uroš Prešern in Klemen Kovač (oba gimnazija Novo mesto), Jan Jelen (gimnazija Bežigrad), in Luka Pušnik (gimnazija Ptuj). Uroš in Jan sta na olimpijadi osvojila bronasti medalji, zato njima in celi ekipi iskrene čestitke!

Mentorja ekipe sva bila dr. Andrej Godec in dr. Darko Dolenc, oba FKKT.

Olimpijada je potekala od 20.7. do 29.7.2015 v glavnem mestu Azerbejdžana, Bakuju (orig. Baki, Azərbaycan). Baku se nahaja na polotoku Abšeron na obali Kaspijskega morja, ki je 28 metrov pod morsko gladino. Je moderno mesto z mnogimi novozgrajenimi stavbami in hkrati največje mesto na svetu z lego pod morsko gladino. V njem najdete predstavništva vseh večjih svetovnih podjetij, kot tudi veliko trgovin znanih modnih kreatorjev ter salonov proizvajalcev avtomobilov, kot so Ferrari, Porsche, Lamborghini in Bentley.

Bogastvo države in predvsem glavnega mesta izhaja seveda iz nafte. To lahko dobesedno zavohate v zraku, saj v Bakuju ves čas nekoliko diši po nafti. Vrtine so bile

včasih na kopnem, danes pa so predvsem na morju. Prva moderna naftna vrtina na svetu je nastala leta 1846 prav tukaj, 13 let pred prvo vrtino v Pennsilvaniji v ZDA.

Mesto je bilo v pisnih virih prvič omenjeno na začetku našega štetja. Najzanimivejše je Staro mesto (orig. İçəri Şəhər), kjer stojita znotraj obzidja tudi Dekliški stolp iz 12. stoletja in Shirvanšahova palača iz sredine prejšnjega tisočletja. Obe zgradbi sta bili prvotno namenjeni obrambi. Dekliški stolp naj bi dobil ime po hčerki bakujskega Kana, ki se je z njegovega vrha vrgla v valove morja, ki je takrat segalo vse do stolpa.

Azerbejdžan ima skoraj 10 milijonov prebivalcev. Velika večina je šiitov, čeprav to ni očitno, saj je verskih simbolov zelo malo, zakritih žensk pa še manj. Pozna se, da je bil Azerbaijan 70 let pod sovjetsko upravo. Neodvisen je postal istega leta kot mi, danes pa meji na Gruzijo, Armenijo, Rusijo in Iran.

Tudi sicer so skozi to področje prodirale mnoge vojске. Tukaj so vladali Perzijci, potem Aleksander makedonski, kasneje Turki in še kasneje Rusi. Zaradi nafte so bili v novjšem času vedno v igri najrazličnejši interesi. V Azerbejdžanu so v 19. ter na začetku 20. stoletja dobro zaslužili z nafto tudi bratje Nobel (po Alfredu, najmlajšem, se imenuje Nobelova nagrada). Večino nafte za potrebe sovjetske zveze v 2. svetovni vojni je prihajalo od tod, zato so si tudi Nemci močno prizadevali, da bi okupirali to področje.



Slovenska ekipa na kemijski olimpijadi 2015: z leve strani Klemen, Andrej, Nargiz (naša vodička), Darko, Uroš, Jan in Luka.



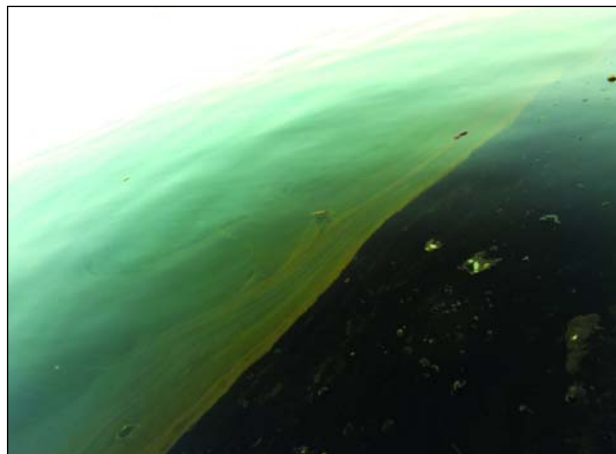
V Bakuju se veliko gradi.

Danes je Baku veliko mesto z zelo moderno arhitekturo. Ena od novejših zgradb je tudi leta 2012 odprt center Heydarja Aliyeva, kjer je bila otvoritvena slovesnost letošnje kemijske olimpijade. Heydar Aliyev je bil bivši predsednik Azerbejdžana, ki ga je po njegovi smrti nasledil sin Ilham. Kot kaže tudi ta podatek, država ne slovi ravno po skrbi za človekove pravice; svoboda tiska je omejena, predsednik pa ima na voljo neomejeno število mandatov.

Sama kemijska olimpijada je zelo pomemben dogodek za državo organizatorko, in je tudi medijsko odlično pokrit. Na otvoritveni slovesnosti smo slišali kar nekaj govorov, olimpijado pa je odprla rektorica univerze gostiteljice Nargiz Pashayeva.

Takoj po otvoritvi je organizator ločil dijake od mentorjev, saj so takšna pravila. Dijaški program je nabit z raznimi aktivnostmi in izleti, dva dneva pa imajo tekmovalna. Slovenska mentorja sva zato dijakom zaželela dobro zabavo in čimveč uspeha na testih.

Mentorji smo zatem odšli na ogled laboratorijev, kjer bodo čez dva dni dijaki opravljali eksperimentalni del testov. Laboratoriji, ki so bili slabe pol ure vožnje iz mesta



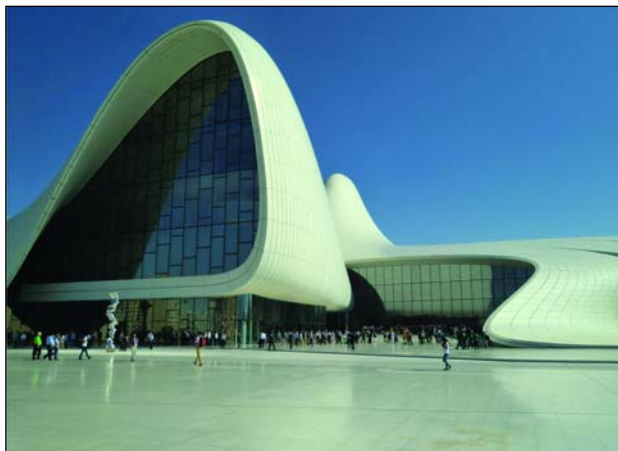
Kaspijsko morje je polno nafte.

na bakujski veji univerze Lomonosova v Moskvi, so bili popolnoma na novo opremljeni. Dijaki bodo morali med drugim izvesti vakuumsko destilacijo, ena od nalog pa bo še spektrofotometrično merjenje hitrosti reakcije. Po grobi oceni je oprema na vsakem pultu stala okrog 1000 evrov.

Takoj po ogledu so nas mentorje preselili 4 ure vožnje daleč na Kavkaz v mesto Kabalo (Qəbələ). Ali ste vedeli, da imajo tudi v Azerbejdžanu Albanijo? Imenuje se Kavkaška Albanija, Kabala pa je bila pred in po našem štetju skoraj devet stoletij njeno glavno mesto. To področje je bilo v celi zgodovini zelo pomembno, med drugim je tukaj potekala svilena pot. Nima pa nobene povezave z Albanijo v Evropi.

Danes je Kabala in imponantno gorovje okrog nje naglo razvijajoče se smučarsko središče.

Nas mentorje ločijo od dijakov zato, da je možnost komunikacije in morebitnega obveščanja čimmanjša. V Kabali smo do konca tedna pretežno delali; najprej smo usklajevali besedilo in prevajali eksperimentalne naloge, in dva dni kasneje še teoretične. Vsega skupaj je bilo letos 68 strani, torej kar nekaj dela za mentorje, in seveda predvsem za tekmovalce.



Center Heydarja Aliyeva.



Udeleženci kemijske olimpijade 2015.



Laboratorijski pult tekmovalca.

Tekmovanje je sicer sestavljeno iz praktičnega in teoretičnega dela, od katerih traja vsak po 5 ur. Naloge pokrivajo vsa področja kemije; tukaj jih bom na kratko opisal. Več o olimpijadah najdete v naši spletni učilnici Kemljub (<http://skupnost.sio.si/login/index.php>), kjer bodo objavljene tudi rešitve.

Najboljši dosežek na letošnji olimpijadi je bil nekaj čez 84 % (kitajski dijak), naš najboljši pa je dosegel malo pod 48%, kar je pomenilo odličen rezultat, ki je prinesel bronasto medaljo. Več informacij dobite na spletni strani olimpijade: <http://www.icho2015.msu.az/>.

Prva praktična naloga je bilo uravnavanje selektivnosti bromiranja s katalizo. Dijaki so morali iz 3-metiltiofena sintetizirati monobromotiofen z uporabo enega od katalizatorjev (HClO_4 v CCl_4 ali AIBN v CCl_4), ter izmeriti lomni količnik produkta (n_D). Nato so primerjali svoj rezultat z literaturnimi podatki in sklepali na strukturo produkta in uporabljen katalizator. Pri izvedbi so morali med drugim sestaviti aparaturo za destilacijo in pravilno uporabiti refraktometer.

Druga praktična naloga je bila analiza raztopine zlitine kroma in vanadija, ki je nastala po razklopu. Najprej



Tržnica v Kabali.

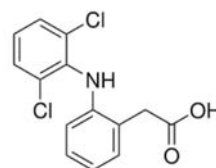


Kavkaz (azerb. Qafqaz).

so morali oksidirati vanadilni ion (VO^{2+}) v vzorcu v vanadat (VO^{3-}) z uporabo kalijevega permanganata, in določiti vanadij (krom(III) se pod temi pogoji ne oksidira). Nato so morali oksidirati vzorec z amonijevim persulfatom, in določiti oba, vanadij in krom, z Mohrovo soljo (amonijev železov(II) sulfat). Ta naloga je zahtevala natančne titracije in izračune.

Tretja praktična naloga je bilo kinetično določanje diklofenaka (DCF) v protibolečinskih zdravilih. Pri nalogi so raziskali napredovanje reakcije oksidacije zdravila s KMnO_4 , in določili red reakcije z ozirom na DCF.

Hitrost reakcij so zasledovali s spektrofotometrom, pri čemer so morali najprej izbrati iz spektrov ustrezno valovno dolžino, ter potem meriti absorbanco med potekom reakcij. Na koncu so morali z analizo grafov določiti še red reakcije glede na DCF.



Domačini pijejo večinoma zelo dober čaj.

Teoretični test je obsegal 8 nalog. Od tega so bile tri iz področja fizikalne kemije, dve iz organske kemije, po ena anorganska in analiza, in ena kombinirana.

Prva teoretična naloga je bila posvečena novim in pozabljenim hladilnim sredstvom. V zadnjem stoletju so bile raziskane štiri generacije hladilnih sredstev. Amonijak, prvo generacijo hladilnih sredstev, so kasneje zamenjali fluorokloroogljiki (CFC). Vendar pa se je kmalu izkazalo, da lahko njihova uporaba nepopravljivo poškoduje ozonsko plast atmosfere. Pojavila se je tretja generacija hladilnih sredstev, ki so bili ozonu prijaznejši - fluoroalkani. Vendar pa so morali po Kyotskem protokolu 1997 tudi fluoroalkane nadomestiti, ker se akumulirajo v atmosferi in močno absorbirajo infrardečo svetlobo, kar povzroča povišanje temperature atmosfere (efekt tople grede). V uporabo prihajajo hladilna sredstva četrte generacije, kot naprimer 2,3,3,3-tetrafluoropropen $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$. V tabeli so termodinamski podatki za navedena hladilna sredstva.

Sredstvo	»Generacija«	$\Delta H_{\text{izp}} / \text{kJ mol}^{-1}$ (pri 280 K)	$C_{v,m}(\text{plin}) / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
NH_3	1	21.3	26.7
CHF_2Cl	2	20.0	48.8
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	3	22.1	79.0
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	4	19.1	120

Dijaki so morali izračunati toploto ter delo, in oceniti primernost ter učinkovitost navedenih snovi v hladilnem krožnem procesu.

Druga teoretična naloga je bila sklopitev kemijskih reakcij. Ko v sistemu ena reakcija povzroči, da poteče tudi neka druga reakcija, rečemo, da sta reakciji sklopljeni. Dijaki so morali preučiti kinetiko in izpeljati hitrostni zakon za kemijsko sklopljene reakcije v mehanizmu, ki ga je leta 1905 v disertaciji predlagal ruski znanstvenik N. Shilov, študent znamenitega profesorja W. Ostvalda. Določiti so morali še parametre kinetične sklopitve pri reakciji broma z vodikom, ter sklepati na omejitve, ki jih prinaša drugi zakon termodinamike.

Tretja teoretična naloga je bil primer dveh vezavnih centrov v kompleksih, in ugotavljanja, ali gre za sodelovanje ali pa za tekmovalje med obema. Vezava ene molekule namreč lahko spremeni vezavno sposobnost drugega centra. To spremembo opisuje »faktor interakcije« β , ki odraža vpliv enega vezavnega centra na drugi vezavni center. Proces opišemo s konstantami vezanja, ki so jih morali dijaki izračunati, in oceniti ravnotežne sestave ter faktor interakcije.

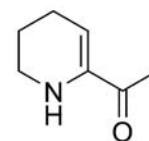
Četrta naloga je bila anorganska uganka: od enega rumenega praška do drugega. Uganiti so morali, kaj nastane, ko rumeno binarno spojino X_1 raztopite s segrevanjem v koncentrirani dušikovi kislini. Plin, ki se pri tem razvija, ima 1.586 krat višjo gostoto kot zrak. Ko raztopini dodate barijev klorid v presežku, se izloči bela oborina X_2 , ki jo odfiltrirate. Filtrat reagira s prebitkom srebrovega sulfata, pri čemer se oborita dve trdni spojini X_2 in X_3 , ki ju odfil-

trirate. Nov filtrat nevtralizirate z raztopino natrijevega hidroksida, pri čemer izkristalizira rumena spojina X_4 z masnim deležem Ag = 77.31 %. Masa X_4 je skoraj 2.4 krat višja od mase prve porcije X_2 . Določiti so morali kemijske formule $\text{X}_1 - \text{X}_4$ ter plina, in narisati strukturo X_1 .

Tema pete naloge je bila glukoza. Najprej je bilo treba določiti reduktivne sladkorje v sadnem soku z uporabo Fehlingovega reagenta, ter z dodatkom raztopine kalijevega jodida in žveplove kisline (vsa fruktoza se pretvori v glukozo). Nastali jod so titrirali z raztopino natrijevega tiosulfata in izračunali masno koncentracijo sladkorjev. Postopek so ponovili s kalijevim jodatom (V) ter dodatkom jodida in natrijevega hidroksida (fruktoza se ne pretvori v glukozo). Na osnovi obeh postopkov so nato izračunali masne koncentracije glukoze in fruktoze. Nato pa so morali obravnavati še diagnostiko bolezni: derivat glukoze, 2-deoksi-2- (^{18}F) fluoro-D-glukoza (FDG), je najpogostejši radioaktivni sledilec za diagnostiko raka s pozitronsko emisijsko tomografijo. Po injiciranju v telo pacienta se akumulira v celicah malignega tumorja, radioaktivni izotop ^{18}F pa pri tem neprestano razpada. Ta radioizotop je β^+ emitter (emitira pozitron), kar omogoča določitev lege in velikosti tumorja. Dijaki so morali napisati niz jedrskih reakcij pri tem procesu, izračunati izkoristek, ter radioaktivnost v telesu pacienta 10 ur po zaužitju.

Šesta naloga je bila posvečena kruhu in čudovitemu vonju pri peki.

Glavno dišavno sestavino X (6-acetyl-1,2,3,4-tetrahydropyridine) so ugotovili leta 1969. Ta obstaja v ravnotežju s svojim tautomerom Y v razmerju 2:1. Obe obliki sta žal nestabilni in po nekaj urah se vonj svežega kruha izgubi. Zmes tautomerov X in Y so sintetizirali leta 1993 iz piperidina z nizom reakcij, prikazanih v shemi spodaj.

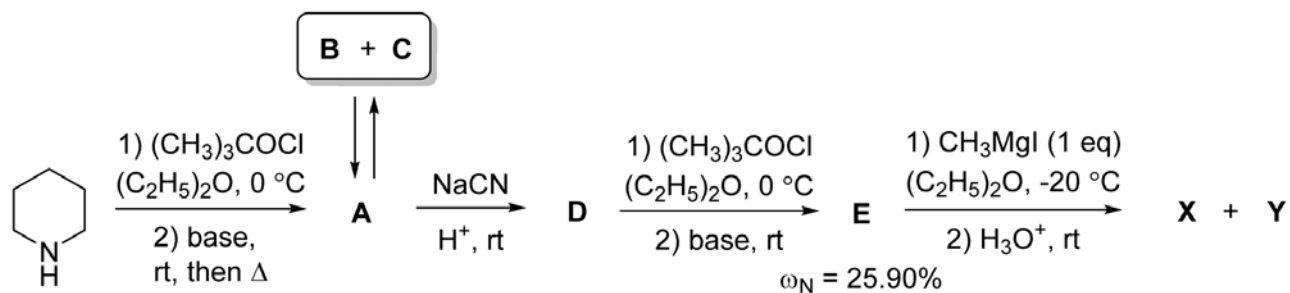


Na začetku je bilo razmerje X:Y = 1 : 4, polagoma pa se je spremenilo v ravnotežno zmes (glej shemo: Naloga 6).

ω_N je masni procent dušika v spojini. Dijaki so morali ugotoviti strukture vseh spojin v shemi, ter produkte pri njihovih reakcijah z različnimi reagenti.

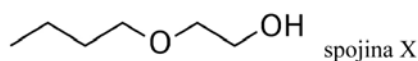
Pri sedmi nalogi so proučevali granatno jabolko, ki velja v Azerbejdžanu za kralja vsega sadja. Leta 1878 so iz skorje granatovca (*Punica granatum* L., *Lythraceae*) izolirali alkaloid *peletierin*, ki se je tradicionalno uporabljal kot antihelmintik (sredstvo proti glistam). Danes vemo, da je prava struktura naravnega peletierina (*S*)-1-(piperidin-2-il)propan-2-on. Dijaki so morali ugotoviti strukture spojin s stereokemijsko informacijo pri sintezi naravnega peletierina iz nortropanola.

Osma naloga je bila seveda posvečena nafti, ki ji Azerbejdžan dolguje razvoj. Kljub strogim ukrepom pa



Naloga 6

vedno obstaja nevarnost onesnaženja okolja z ogljikovodiki pri pridobivanju, transportu in predelavi nafte. V tej nalogi so obravnavali različne tehnologije čiščenja razlite nafte in specifične vidike metabolnih poti pri biološki razgradnji ogljikovodikov. Uporaba kompleksnih topil (disperzantov) je eden od obetavnih pristopov za čiščenje izlivov v morje. Tipična sestavina takih disperzantov je organska spojina X ($w(\text{H}) = 11.94\%$); v zvezi z njo poteka raziskave o varnosti za ljudi. Glavni metabolit te spojine pri ljudeh, X1 ($w(\text{C}) = 54.53\%$) je zgrajen iz treh elementov in se izloča z urinom. Število atomov treh elementov v molekuli X1 predstavljajo trije zaporedni členi geometrijskega zaporedja (n, nq, nq^2), pri čemer vsota števil atomov ne presega 25. Dijaki so morali izpeljati empirično formulo X in X1, ter ugotoviti metabolizem X v telesih osebja, izpostavljenega topilu X.



Pri tej nalogi so proučevali tudi mehanizem biorazgradnje aromatskih ogljikovodikov v zemlji in vodi z mikroorganizmi in bakterijami.

Naloge so bile zelo obsežne in težke, vedno pa je premalo časa za reševanje. Kljub temu se je naša ekipa dobro odrezala. Na zaključni slovesnosti so bile podeljene medalje, sledila pa je slavnostna večerja vseh udeležencev z glasbo in plesom.

Priprave na olimpijado potekajo na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo v Ljubljani. Letos so pri pripravah sodelovale naslednje sodelavke in sodelavci: dr. Helena Prosen, dr. Irena Kralj Cigić, dr. Alojz Demšar, dr. Darko Dolenc in dr. Andrej Godec. Vsem se najlepše zahvaljujemo.

Pri organizaciji udeležbe na olimpiadi sodelujemo z Zvezo za tehnično kulturo Slovenije, ki se ji prav tako iskreno zahvaljujemo, kot tudi Slovensku kemijskemu društvu, kjer je sedež Odbora za pripravo kemijske olimpijade.