

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 53. ročník – školský rok 2016/17
Celoštátne kolo

Pavol Tarapčík

Maximálne 25 bodov (65 pb (pomocných bodov), 1 pb = 0,385 b
Doba riešenia: 150 minút

Jodometrické stanovenie kyselín

Úvod: Kyseliny sa dajú stanoviť jodometricky po reakcii so zmesou jodičnan/jodid. Reakcia so zmesou jodičnan/jodid poskytne jód, ktorého množstvo sa stanoví titráciou tiosíranom. Rýchlosť reakcie, pri ktorej vzniká jód, sa s úbytkom koncentrácie H^+ znižuje. Dobré výsledky sa dosiahnu pre silné kyseliny, ak sa reakčná zmes nechá stáť asi 15 minút, reakcia prebehne úplne a následná titrácia tiosíranom je dobre indikovateľná. Slabé kyseliny vyžadujú dlhšiu dobu reakcie, zvýšenú teplotu (potom je problémom prchavosť jódu). Ak sa titruje slabá kyselina, zo sústavy sa spotrebuje jód, zmení sa farba (zmizne bleďožltá farba jódu alebo modrá farba indikátorového komplexu jódu so škrobom), čo by malo znamenať koniec titrácie. Jód však ďalej vzniká pomalou reakciou slabšej kyseliny, ktorá dovtedy reagovala neúplne, a farebná situácia sa po čase vráti do podoby pred zastavením titrácie. Dotitrovanie do bodu ekvivalencie je prakticky nemožné. Pre niektoré analyty je vhodná zvláštna úprava zloženia reakčnej zmesi. Napríklad slabá kyselina šťaveľová reaguje s chloridom vápenatým tak, že produktom je silná kyselina chlorovodíková. Podobne sa správajú karboxylové kyseliny, ktoré majú v štruktúre ďalší hydroxylový substituent.

Chemikálie

Presný roztok jódu (150 cm^3) so známou koncentráciou (napríklad $0,05432\text{ mol dm}^{-3}$)
Roztoky neidentifikovaných kyselín ($200 - 250\text{ cm}^3$) označené len A, B. Jednotlivé vzorky obsahujú jednu z kyselín:

- roztok kyseliny octovej s približnou koncentráciou $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$
- roztok kyseliny chlorovodíkovej s približnou koncentráciou $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$
- roztok kyseliny citrónovej s približnou koncentráciou $c = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$

Roztok tiosíranu sodného s koncentráciou približne $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ($350 - 500 \text{ cm}^3$)

Roztok KI s koncentráciou približne 1 mol dm^{-3} (100 cm^3), roztok KIO_3 ($w = 0,03$, 100 cm^3), CaCl_2 – tuhá látka, škrobový indikátor

Laboratórne sklo

byreta 25 cm^3 v stojane, 4x jódová banka 250 cm^3

lyžička, pipetovací balónik, pipety nedielikované 20 a 25 cm^3 ,

odmerný valec 10 až 25 cm^3 , kadičky

plastové Pasteurove pipety s označením 3 cm^3 a 5 cm^3 (2x), plastová lyžička = odmerka na CaCl_2 ,

strička s deionizovanou vodou.

Úloha 1 Zistenie presnej koncentrácie roztoku tiosíranu sodného

Postup: Do titračnej/jódovej banky pipetujte 20 cm^3 roztoku jódu s presne známou koncentráciou, pridajte 25 cm^3 deionizovanej vody a titrujte roztokom tiosíranu do svetložltého sfarbenia. Pridajte 3 cm^3 škrobového indikátora a modrý roztok dotitrujte do odfarbenia. Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení.

Vypočítajte látkovú koncentráciu roztoku tiosíranu sodného.

Úloha 2 Zistenie kvalitatívneho zloženia roztokov neznámych kyselín

Na analýzu vzoriek neznámych kyselín máte k dispozícii tri postupy:

1. postup: Do jódovej banky napipetujte (V_{11}) 20 cm^3 roztoku neznámej kyseliny, pridajte 5 cm^3 roztoku KI a 5 cm^3 roztoku KIO_3 . Banku uzavrite, nechajte stáť 15 minút a po tejto dobe stitrujte vzniknutý jód roztokom tiosíranu.

2. postup: Do jódovej banky napipetujte (V_{12}) 20 cm^3 roztoku neznámej kyseliny, pridajte 5 cm^3 roztoku KI a 5 cm^3 roztoku KIO_3 . Pridajte 4 g CaCl_2 . Banku uzavrite, nechajte stáť 15 minút a po tejto dobe stitrujte vzniknutý jód roztokom tiosíranu.

3. postup: Do jódovej banky napipetujte (V_{13}) 20 cm^3 roztoku neznámej kyseliny, pridajte 5 cm^3 roztoku KI a 5 cm^3 roztoku KIO_3 , potom (V_{23}) 25 cm^3 roztoku tiosíranu. Banku uzavrite, nechajte stáť 15 minút a po tejto dobe pridajte (V_{33}) 20 cm^3 roztoku jódu s presne známou koncentráciou a prebytok jódu v titračnej banke stitrujte roztokom tiosíranu.

Na základe vedomostí o charaktere jednotlivých vzoriek zvolte optimálne poradie postupov pri kvalitatívnej analýze vzoriek tak, aby ste minimalizovali počet titrácií.

Realizujte jednotlivé postupy vo vami navrhnutom poradí. Titrácie urobte s každou vzorkou dvakrát.

Na základe získaných hodnôt spotreby pri titráciách rozličnými postupmi identifikujte kyseliny v dodaných vzorkách.

Úloha 3 Vyhodnotenie kvantitatívneho zloženia roztokov neznámych kyselín

Pre jednotlivé vzorky roztokov kyselín vyberte správny postup stanovenia a vypočítajte ich koncentrácie.

Úloha 4 Zodpovedajte doplnkové otázky v odpoved'ovom hárku

PRAKTICKÁ ČASŤ – ORGANICKÁ SYNTÉZA

Chemická olympiáda – kategória A – šk. rok 2016/17

Celoštátne kolo

Matej Žabka, Martin Putala

Maximálne 15 bodov

Doba riešenia: 150 minút (+ 30 minút čakania)

Príprava 4-*terc*-butylhexano-6-laktónu

Baeyerovou-Villigerovou reakciou sa z ketónov efektívne pripravujú estery, z cyklických ketónov laktóny. V tomto kole bude Vašou úlohou pripraviť substituovaný hexano-6-laktón (vnútramolekulový ester kyseliny 6-hydroxyhexánovej) z 4-*terc*-butylcyklohexanónu pôsobením kyseliny 3-chlórbenzénkarboperoxovej (*m*-CPBA, 3-Cl-C₆H₄-CO₃H). Reakciu uskutočnite bez použitia rozpúšťadla, čo je uplatnením princípu tzv. zelenej chémie – minimalizácie dopadu chémie na životné prostredie.

Materiál a pomôcky:

100 ml a 50 ml guľatá banka so zábrusom, zátka so zábrusom, spätný chladič, Liebigov destilačný chladič, 100 ml Erlenmeyerova banka so zábrusom, 400 ml kadička, 100 ml oddeľovací lievnik so zátkou, vyvíjacia nádoba na TLC: 50 ml kadička prikrytá Petriho miskou, 50 a 10 ml odmerný valec, odsávací banka, frita, manžeta, 3 Pasteurove pipety, savička, magnetické miešadlo so zahrievaním, magnetické miešadielko, filtračný papier, filtračný lievnik, kryštalizačná miska na vodný kúpeľ, plastová miska na ľadový kúpeľ, ľad, teplomer so zábrusom, 2 hadice, 2 svorky, 2 lapáky, laboratórny stojan, pinzeta, lyžička, 2 liekovky s uzáverom, nožnice, ochranné okuliare, ochranné rukavice, 2 TLC platničky, 3 kapiláry.

Chemikálie

chemikália, obal	H-veta*	P-veta*
4-terc-butylcyklohexanón , v označenej liekovke	315, 319, 335	261, 305+351+338
kyselina 3-chlórbenzoperoxová (so 77 % čistotou), v 50 ml banke s guľatým dnom	242, 315, 317, 319, 335	220, 261, 280, 305+351+338, 410, 411+235
20 % vodný roztok hydrogensiričitanu sodného , v označenej nádobe	302, 318	280, 301+312+330, 305+351+338+310
0,55 % vodný roztok hydrogenuhličitanu sodného , v označenej nádobe	-	-
pentán , v pôvodnej nádobe	225, 304, 336, 411	210, 261, 273, 281, 301+310
benzín lekárenský (zložka eluentu na TLC v digestóriu), ďalej uvádzaný ako hexán	225, 304, 315, 336, 361, 373, 411	210, 261, 273, 281, 301+310, 305+351+338
etyl-acetát (zložka eluentu na TLC v digestóriu)	225, 319, 336	210,261,305+351+338
terc-butyl(metyl)éter , v pôvodnej nádobe	225, 315	210
acetón , v plastových stričkách	225, 319, 336	210,261,305+351+338
síran sodný bezvodý , v pôvodnej nádobe	-	-
manganistan draselný , roztok v nádobe na vizualizáciu TLC v digestore	410	273

* - zdroj: karty bezpečnostných údajov na <http://www.sigmaaldrich.com>

Výstražné upozornenia (H-vety)

H 225	Vysoko horľavá kvapalina a pary.
H 242	Zahrievanie môže spôsobiť požiar.
H 302	Škodlivý po požití.
H 304	Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
H 315	Dráždi kožu.
H 317	Môže vyvolať alergickú kožnú reakciu.
H 318	Spôsobuje vážne poškodenie očí.
H 319	Spôsobuje vážne podráždenie očí.
H 335	Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.
H 336	Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
H 361	Podozrenie, že spôsobuje poškodenie plodnosti alebo nenarodeného dieťaťa.
H 373	Môže spôsobiť poškodenie orgánov.
H 411	Toxický pre vodné organizmy s dlhodobým účinkom.

Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

- P 210** Uchovávať mimo dosahu tepla/iskier/otvoreného ohňa/horúcich povrchov. Nefajčiť.
- P 220** Uchovávať/skladovať mimo odevov/horľavých materiálov.
- P 261** Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.
- P 273** Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
- P 280** Noste ochranné rukavice/ochranný odev/ochranné okuliare/ochranu tváre. Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
- P 281** Používajte predpísané osobné ochranné pomôcky.
- P 301/310** PO POŽITÍ: okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
- P 301/312/330** PO POŽITÍ: ak máte zdravotné problémy, okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára. Vypláchnite ústa.
- P 305/351/338** PO ZASIAHNUTÍ OČÍ: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a ak je to možné, odšťajte ich. Pokračujte vo vyplachovaní.
- P 310** Okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
- P 410** Chráňte pred slnečným žiarením.
- P 411/235** Uchovávať pri teplotách do 30 °C/86 °F. Uchovávať v sklade.

Postup:

Baeyerova-Villigerova reakcia:

Do 100 ml banky s guľatým dnom, s magnetickým miešadielkom a 1,12 g kyseliny 3-chlórbenzénkarboperoxovej, uchytenej v lapáku na stojane, prisypťe z označenej liekovky 0,50 g 4-*terc*-butylcyklohexanónu. Na banku nasadíte spätný chladič (bez zapojenia hadíc a chladenia) a zapnete miešanie (na premiešanie látok môžete použiť aj špachtľu po nadvihnutí chladiča). Reakčná zmes sa samovoľne začne zahrievať po cca 3 min, roztopí sa a následne stuhne (reakčnú zmes nezahrievajte!). Miešanie nechajte zapnuté a po 30 min pridajte 20 ml 20 % vodného roztoku NaHSO₃. Zostavte aparatúru na extrakciu. Roztok z banky opatrne vylejte cez lievik do oddeľovacieho lievika. K tuhému zvyšku v banke pridajte 20 ml *terc*-butyl(metyl)-éteru, za miešania ho rozpustíte a prilejte k vodnému roztoku v oddeľovacom lieviku. Banku ešte vypláchnite 5 ml *terc*-butyl(metyl)éteru a roztok tiež prilejte do oddeľovacieho lievika. Magnetické miešadielko a filtračný lievik opláchnite vodou, acetónom a nechajte ich vysušiť (budete ich ešte potrebovať). Zmes dobre pretrepte a spodnú (vodnú) vrstvu vypustíte do 400 ml kadičky. Organickú fázu dôkladne

premyte 4x50 ml 0,55 % vodného roztoku hydrogenuhličitanu sodného (**Pozor! Vyvíja sa plyn.**) Po pretrepaní je potrebné počkať približne 3 min na ustálenie rozhrania fáz. Spojené vodné fázy vylejte do nádoby určenej na odpad až po izolácii produktu. Organickú fázu prelejte do suchej 50 ml Erlenmeyerovej banky, prisypťe 2 lyžičky bezvodého síranu sodného, zamiešajte a nechajte stáť 5 min. Zmes prefiltrujte cez skladaný filter do 50 ml banky s magnetickým miešadielkom. Erlenmeyerovu banku so sušidlom ešte premyte s 10 ml *terc*-butyl(metyl)éteru a prefiltrujte do banky k predchádzajúcemu filtrátu.

Destilácia:

Zostavte aparatúru na destiláciu. Na banku nasadíte Liebigov chladič s teplomerom, pustíte vodu (proti smeru kondenzujúcich pár), banku ponorte do vodného kúpeľa a zapnite zahrievanie. Oddestilujte rozpúšťadlo do 100 ml banky (teplota varu *terc*-butyl(metyl)éteru je 55 °C). Banku následne vyberte z vodného kúpeľa, preneste do digestória a umiestnite do vodorovnej polohy, aby vyprchali zvyšky rozpúšťadla a destilačný zvyšok stuhol (cca 30 min).

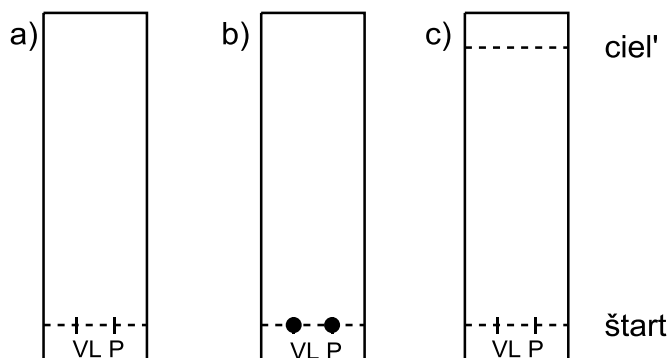
Kryštalizácia produktu:

Do 50 ml banky s destilačným zvyškom pridajte Pasteurovou pipetou jednu dávku pentánu (cca 2 ml), nasadíte spätný chladič, ktorý upevníte druhým lapákom a zapojte chladenie (s prúdením vody vzostupne). Aparatúru ponorte do vodného kúpeľa tak, aby úroveň roztoku v banke bola tesne nad hladinou vody v kúpeľi. Zapnite miešanie a zahrievanie. Reakčnú zmes zahrejte do varu (teplota varu pentánu je 36 °C), až kým sa všetka tuhá látka nerozpustí. V prípade potreby pridajte malé množstvo pentánu cez chladič. Banku potom vyberte z kúpeľa a obsah, nechajte ju vychladnúť na vzduchu počas 5 minút a následne ju dajte do ľadového kúpeľa. Zostavte aparatúru na filtráciu za zníženého tlaku. K produktu pridajte 3 ml vychladeného pentánu a tuhú látku odsajte na frite. Banku vymyte cca 0,5 ml vychladeného pentánu. Produkt preneste na vopred odvážený filtračný papier označený Vaším štartovacím číslom, odoberte malé množstvo na hrot špachtle do čistej liekovky na TLC analýzu a produkt odovzdajte dozoru.

Tenkovrstvová chromatografia:

Malé množstvo vzorky východiskovej látky sa nachádza v liekovke. Vzorky východiskovej látky a produktu rozpustíte v malom množstve acetónu (približne 0,5 ml, čo zodpovedá polovičnej dávke Pasteurovou pipetou). Na TLC platničku narysujete ceruzkou opatrne čiaru (aby sa nepoškodil jej povrch) 1 cm od spodného okraja (obr. a)). Kapilármi viackrát naneste vzorku roztoku východiskovej látky (označený **VL**), a Vášho produktu (označený **P**) (obr. b). 50 ml kadičku použite ako vyvíjaciú nádobu: naleje sa do nej zmes hexán:etyl-acetát (6:1) do výšky 0,5 cm, platničku opatrne vložte pinzetou do kadičky a zakryte Petriho miskou. Keď rozpúšťadlo vystúpi na vzdialenosť asi 1 cm pod horný okraj, platničku vyberte z kadičky a čiarou označte cieľ, t. j. pokiaľ vystúpilo rozpúšťadlo (obr. c)). Platničku nechajte samovoľne usušiť. Následne ju pomocou pinzety ponorte do roztoku KMnO_4 , vzápätí vytiahnite a okraje osušte papierovou utierkou. Dozor potom teplovzdušnou pištoľou platničku vyvolá. Roztok KMnO_4 oxiduje organické látky za vzniku svetlohnedých škvŕn MnO_2 . Na TLC platničku napíšete svoje súťažné číslo, ceruzkou obtiahnite obrysy škvŕn a odovzdajte ju doзору. Pre východiskovú látku a produkt vypočítajte R_F hodnoty:

$$R_F = \frac{\text{vzdialenosť (štart-stred škvŕny) v cm}}{\text{vzdialenosť (štart-cieľ) v cm}}$$



Obrázok 1: Tenkovrstvová chromatografia (TLC).

Poznámky

Počas celej práce používajte ochranné okuliare! Ak nosíte vlastné okuliare, tie na ochranu Vašich očí postačia. Pri práci používajte tiež ochranné rukavice. Pri výpočtoch používajte nasledovné relatívne atómové hmotnosti:

$A_r(\text{C}) = 12,0$, $A_r(\text{H}) = 1,0$, $A_r(\text{O}) = 16,0$, $A_r(\text{Cl}) = 35,5$.

Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslic.

Úloha 1 (10 b)

- a) Uvedte hmotnosť získaného produktu v g.
- b) Uvedte R_F hodnoty východiskovej látky a produktu.

Čistota produktov bude kontrolovaná a hodnotená podľa nameranej teploty topenia. Hmotnosť produktov pre hodnotenie výťažku bude opätovne zvážená po ich usušení.

Úloha 2 (0,8 b)

Napíšte chemickú rovnicu prípravy 4-*terc*-butylhexano-6-laktónu (vrátane stechiometrických koeficientov).

Úloha 3 (1,0 b)

- a) Určte, ktorá východisková látka je limitujúca pre rozsah reakcie.
- b) Vypočítajte teoretický výťažok produktu v g.
- c) Vypočítajte experimentálny výťažok produktu v %.

Úloha 4 (0,5 b)

Odpovedzte na nasledujúce otázky týkajúce sa tejto praktickej úlohy:

- a) Aká je úloha premývania s vodným roztokom hydrogensiričitanu sodného? Napíšte chemickú rovnicu.
- b) Aká je úloha premývania s vodným roztokom hydrogenuhlčitanu sodného? Napíšte chemickú rovnicu.
- c) Prečo nie je vhodné používať 100 % kyselinu 3-chlórbenzoperoxovú, ale len 77 % (zvyšnú hmotnosť tvorí voda a kyselina 3-chlórbenzoová)?
- d) Sú východisková látka alebo produkt chirálne? Svoje tvrdenie podložte štruktúrnymi vzorcami prípadných stereoizomérov.

Úloha 5 (0,9 b)

Napíšte mechanizmus Baeyerovej-Villigerovej reakcie 4-*terc*-butylcyklohexanónu.

Úloha 6 (0,6 b)

Ako by ste rozlíšili východiskovú látku a produkt na základe výraznej zmeny chemických posunov charakteristických skupín pomocou:

- ^1H NMR spektier;
- ^{13}C NMR spektier;
- Ako by ste ich rozlíšili chemickou dôkazovou reakciou? Napíšte jej reakčnú schému a opíšte vizuálny prejav pozitívnej reakcie.

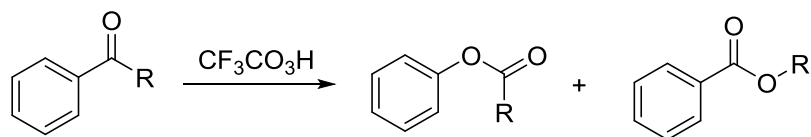
Úloha 7 (0,4 b)

Označte, ktoré ďalšie činidlá možno použiť v Bayerovej-Villigerovej reakcii:

- | | | | |
|----------------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------|
| a) peroxid vodíka | b) dibenzoylperoxid | c) $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ | d) KMnO_4 |
| e) H_2SO_5 | f) NaIO_4 | g) NaClO | h) $t\text{-BuOOH}$ |

Úloha 8 (0,8 b)

- a) Pri nesymetrických ketónoch môžu Baeyerovou-Villigerovou reakciou vzniknúť dva rôzne estery. V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté výťažky produktov získaných z fenyl(alkyl)ketónov. Stručne zdôvodnite trend v preferencii migrácie jednotlivých skupín.



R =	migrácia Ph (%)	migrácia R (%)
Me	90	0
Et	87	6
<i>i</i> -Pr	33	63
<i>t</i> -Bu	2	77

- b) Baeyerova-Villigerova reakcia sa využíva pri syntéze liečiva L-DOPA z aminokyseliny L-tyrozínu. Na základe znalosti selektivity z predchádzajúcej úlohy napíšte štruktúru medziproduktu **A** a produktu **B**, ktorý ďalej vzniká za daných reakčných podmienok.

