

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

53. ročník, školský rok 2016/2017

Kategória A

Domáce a školské kolo

PRAKTICKÉ ÚLOHY



PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

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

Domáce a školské kolo

Pavol Tarapčík

Maximálne 100 bodov

Doba riešenia: bez časového obmedzenia
--

Študijná časť (domáce kolo):

Preštudujte si všeobecné základy odmernej analýzy, teda: postupy merania hmotnosti a objemu, techniku práce s odmerným sklom, vlastnosti chemických reakcií využiteľných v tejto oblasti, spôsoby určovania bodu ekvivalencie, aké chemické reakcie sa využívajú pri hlavných typoch odmernej analýzy. Dôkladnejšie sa zamerajte na metódy založené na acidobázických a na redoxných reakciách.

Praktická časť:

Pri praktickej činnosti v študijnom/školskom kole CHO sa v oblasti analytickej chémie precvičujú a zdokonaľujú najmä laboratórne činnosti súvisiace s odmernou analýzou – práca s meradlami objemu (pipeta, byreta, odmerná banka, odmerný valec). Okrem toho sa treba venovať chemickej podstate dejov pri analýze.

Výsledky praktického merania sa výpočtovo spracovávajú na požadovaný výstupný údaj, ktorý sa má uvádzať korektným spôsobom. Treba sa preto venovať aj práci s číslami.

Pri laboratórnej práci je nevyhnutné viesť si laboratórny denník. V denníku si poznačte:

- podrobne všetky prípravné výpočty,
- potrebné tabuľkové hodnoty,
- chemické základy (rovnice) merania a súvisiacich javov,
- postup pri práci,
- pozorovania a namerané hodnoty,
- podrobne úplné výpočty a vypočítané výsledky,
- odpovede na sprievodné otázky.

Odporúčaná literatúra:

M. Čakrt a spol.: *Praktikum z analytickej chémie*, Bratislava, Alfa, 1989.

A. Hercegová a kol.: *Praktikum z analytickej chémie*, Bratislava, STU, 2011.

Projekt VIZLAB, ktorý obsahuje mnoho užitočných informácií o práci v analytickom laboratóriu, je dostupný na stránke <http://www.analytika.sk>

J. Labuda a kol.: *Analytická chémia*, Bratislava, STU, 2014.

P. Tarapčík a kol.: *Zbierka príkladov z analytickej chémie*, Bratislava, STU, 1995.

Skriptá z Analytickej chémie I a II, a Bratislava, STU, 1996, upravené do elektronickej podoby sú k dispozícii na webovej stránke Ústavu analytickej chémie FCHPT STU <http://www.chtf.stuba.sk/kalch/eAC.php>. Na tejto stránke je zároveň aj elektronická forma zbierky príkladov z analytickej chémie.

Úloha 1 (25 bodov) – túto úlohu riešte ako prípravnú – študijnú

Acidobázické a redoxné rovnováhy v analytickej chémii

Pri analytických meraniach chemickými metódami sa najčastejšie využívajú rovnovážne stavy. V praktickej úlohe sa stretnete s reakciami silných a slabých kyselín a zásad. Naštudujte si tieto rovnováhy a poznatky využite pri riešení nasledujúcich príkladov.

- 1.1** Vypočítajte a nakreslite priebeh titračnej krivky kyseliny chlorovodíkovej hydroxidom sodným, ak máte obe látky v roztokoch s koncentráciou $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Počiatočný objem kyseliny pri titrácii je 25 cm^3 . Graf urobte v súradniciach a) $[\text{H}^+]$ vs. $V(\text{NaOH})$ a b) pH vs. $V(\text{NaOH})$
- 1.2** Vypočítajte a nakreslite priebeh titračnej krivky kyseliny mravčej hydroxidom sodným, ak obe látky máte v roztokoch s koncentráciou $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Počiatočný objem kyseliny pri titrácii je 25 cm^3 . Graf urobte v súradniciach a) $[\text{H}^+]$ vs. $V(\text{NaOH})$ a b) pH vs. $V(\text{NaOH})$
- 1.3** Na základe výpočtu určte, akej farby bude roztok acidobázického indikátora, ak je známe: koncentrácia indikátora je $0,0001 \text{ mol dm}^{-3}$, jeho $\text{p}K_a = 10^{-5}$, protonizovaná forma je červená, deprotonizovaná forma je žltá. Do roztoku s objemom 50 cm^3 ste pridali $10 \text{ cm}^3 \text{ NaHCO}_3$ s koncentráciou $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.

- 1.4** Na základe údajov z literatúry navrhnete acidobázický vizuálny indikátor vhodný pri titrácii v časti 1.1 a 1.2. Návrh zdôvodnite.
- 1.5** Vypočítajte spotrebu manganistanu draselného s koncentráciou $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ pri titrácii roztoku, ktorý vznikol rozpustením $0,2 \text{ g}$ šťaveľanu vápenatého v roztoku vhodnej kyseliny.
- 1.5a** Aká kyselina bude „vhodnou“?
- 1.5b** Ako doplníte postup, aby kyselina chlorovodíková bola „vhodnou“?
- 1.6** Vypočítajte látkové množstvo jódu, ktoré vznikne, ak sa k 25 cm^3 roztoku, obsahujúceho KIO_3 s koncentráciou $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ a KI s koncentráciou $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ pridá 10 cm^3 roztoku kyseliny šťaveľovej s koncentráciou $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$.
- 1.6a** Takto vzniknutý jód sa stanoví titráciou s tiosíranom. Zmes má pred titrovaním dlhodobo stáť a zahrievať sa v uzavretej tlakovej nádobe – vysvetlite prečo.
- 1.6b** Ak sa k zmesi pridá neutrálny roztok chloridu vápenatého, stanovenie je možné aj bez dlhodobého zahrievania. Čo to umožňuje?

Úloha 2 (75 bodov) – túto úlohu vykonajte v laboratóriu

Zistenie neutralizačného tepla

Pri neutralizácii silnej kyseliny, akou je napríklad HCl (vo vodnom roztoku sú disociované ióny H^+ a Cl^-), a silnej zásady, akou je napríklad NaOH (vo vodnom roztoku sú disociované ióny Na^+ a OH^-), dochádza ku vzniku vody spojením H^+ a OH^- iónov a ku vzniku soli NaCl (ióny Na^+ a Cl^- zostávajú disociované v roztoku).

Pri spájaní H^+ a OH^- iónov sa uvoľňuje značné množstvo tepla. (Preto sa pri zmiešavaní kyselín a zásad vyžaduje veľká opatrnosť – druhý roztok sa do prvého môže pridávať iba v malých množstvách. Inak hrozí prudké zohriatie až zovretie roztoku, ktorý môže vyšlechnúť z reakčnej nádoby a spôsobiť ťažké poleptanie kože a očí!) Zo zmeny teploty roztoku počas neutralizácie môžeme určiť uvoľnenú energiu. Pokiaľ poznáme koncentráciu a objem reakčných roztokov, môžeme určiť množstvo energie, ktoré sa uvoľní pri vzniku jedného mólu vody z iónov H^+ a OH^- (v jednotkách J/mol resp. kJ/mol).

Pri experimente zmerajte zvýšenie teploty roztoku a z neho určte teplo uvoľnené pri neutralizácii. Prepočítajte uvoľnenú energiu na jeden mól vzniknutej vody. Použite:

- silnú kyselinu chlorovodíkovú a silný hydroxid sodný,
- slabú kyselinu octovú a slabý hydroxid – vodný roztok amoniaku,
- silnú kyselinu chlorovodíkovú a slabý hydroxid – vodný roztok amoniaku,
- slabú kyselinu octovú a silný hydroxid sodný

Postupy:

1. Pripravte roztoky uvedených štyroch látok s koncentráciou približne 1 mol dm^{-3} .

Vypočítajte, objemy zásobných roztokov kyseliny chlorovodíkovej, hydroxidu sodného, amoniaku a kyseliny octovej, ktoré je potrebné použiť na prípravu 500 cm^3 roztoku s približnou koncentráciou 1 mol dm^{-3} .

Roztok NaOH pripravte zriedením číreho podielu nasýteného roztoku NaOH (asi 50%-ný), v ktorom sa uhličitan sodný nerozpúšťa. Ostatné látky stačia v čistote p.a.

2. Zistite presnú koncentráciu zriedených roztokov titráciami

2.0 Stanovenie koncentrácie hydroxidu sodného

Princíp: Ako základnú látku (primárny štandard) použite kyselinu šťaveľovú (dihydrát) a metódu stanovenia podľa Bruhnsa:

Odvážené množstvo kyseliny sa titruje roztokom hydroxidu sodného. Kyselina šťaveľová (slabá) sa pred bodom ekvivalencie prídavkom roztoku CaCl_2 (neutrálnej na metylčerveň) premení na kyselinu chlorovodíkovú (silnú), a titrácia sa dokončí.

Otázky:

Napište príslušné chemické reakcie.

Aký indikátor je potrebný pre túto metódu?

Je možné použiť ako indikátor fenolftaleín?

Postup stanovenia:

Vypočítajte hmotnosť základnej látky potrebnú na jednu titráciu a toto množstvo odvážte do titračnej banky

Pridajte vhodný indikátor.

Titrujte roztokom hydroxidu sodného do blízkosti bodu ekvivalencie, pridajte roztok CaCl_2 a dotitrujte do koncového bodu titrácie.

Zaznamenajte si spotrebu odmerného roztoku a vypočítajte jeho koncentráciu.
Meranie zopakujte, zistené koncentrácie sa nemajú líšiť o viac ako 0,5 %.
Podľa potreby titráciu opakujte.

2.1 Stanovenie koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej

Princíp: Silná kyselina sa titruje roztokom NaOH s už známou presnou koncentráciou.

Otázky:

Napíšte príslušné chemické reakcie.

Aký indikátor je potrebný pre túto metódu?

Je možné použiť ako indikátor fenolftaleín?

Postup stanovenia:

Do titračnej banky pipetujte potrebný objem roztoku kyseliny chlorovodíkovej na jednu titráciu. Pridajte vhodný indikátor. Titrujte roztokom hydroxidu sodného do koncového bodu titrácie.

Zaznamenajte si spotrebu odmerného roztoku a vypočítajte koncentráciu kyseliny chlorovodíkovej.

Meranie zopakujte podľa potreby. Zistené koncentrácie sa nemajú líšiť o viac ako 0,5 %.

2.2 Stanovenie koncentrácie kyseliny octovej

Princíp: Slabá kyselina sa titruje roztokom NaOH s už známou presnou koncentráciou.

Otázky:

Napíšte príslušné chemické reakcie.

Aký indikátor je potrebný pre túto metódu?

Je možné použiť ako indikátor fenolftaleín?

Postup stanovenia:

Do titračnej banky dajte potrebný objem roztoku kyseliny octovej na jednu titráciu. Pridajte vhodný indikátor. Titrujte roztokom hydroxidu sodného do koncového bodu titrácie.

Zaznamenajte si spotrebu odmerného roztoku a vypočítajte koncentráciu kyseliny octovej.

Meranie zopakujte podľa potreby. Zistené koncentrácie sa nemajú líšiť o viac ako 0,5 %.

2.3 Stanovenie koncentrácie vodného roztoku amoniaku

Princíp: Slabý hydroxid sa titruje roztokom kyseliny chlorovodíkovej s už známou presnou koncentráciou.

Otázky:

Napište príslušné chemické reakcie.

Aký indikátor je potrebný pre túto metódu?

Je možné použiť ako indikátor fenolftaleín?

Postup stanovenia:

Do titračnej banky dajte potrebný objem roztoku amoniaku na jednu titráciu.

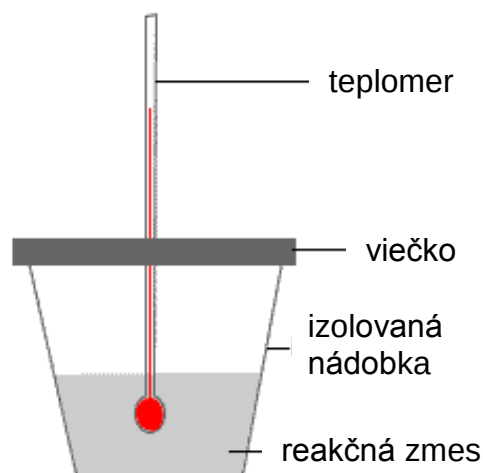
Pridajte vhodný indikátor. Titrujte roztokom kyseliny chlorovodíkovej do koncového bodu titrácie.

Zaznamenajte si spotrebu odmerného roztoku a vypočítajte koncentráciu amoniaku.

Meranie zopakujte podľa potreby. Zistené koncentrácie sa nemajú líšiť o viac ako 0,5 %.

3. Meranie neutralizačného tepla

Meranie sa robí v „kalorimetri“, ktorým je nádobka, ktorá samotná ideálne teplo neprijíma a neprenáša do okolia (resp. len v minimálnej miere). Použiť možno originálny kalorimeter, upravenú „termosku“ alebo pohárik z penového polystyrénu (napríklad pohárik z automatu na teplé nápoje; vhodné je vložiť dve takéto nádoby v tvare kónického pohára do seba). V krajnom prípade sa dajú použiť aj plastové alebo obyčajné kadičky.



Postup:

3.1 Odmerajte teplotu roztokov v rovnováhe s teplotou okolia pred pokusom.

3.2 Do kalorimetra nalejte roztok NaOH (50 cm³) a pridajte roztok HCl (50 cm³).

3.3 Zamiešajte teplomerom a merajte teplotu v strede tekutiny. Zaznamenajte maximum dosiahnutej teploty.

3.4 Vyplňte tabuľku experimentálnych hodnôt. Vypočítajte neutralizačné teplo.

Opakujte kroky 3.1 až 3.4 aj pre ďalšie tri neutralizačné reakcie.

Tabuľka výsledkov merania neutralizačného tepla

Reaktanty	Reagujúce látkové množstvo kyseliny/zásady	Rozsah reakcie n_{reak}	Počiatočná teplota	Najvyššia teplota	ΔH_{neutr}
HCl+NaOH					
HCl+NH ₄ OH					
CH ₃ COOH+NaOH					
CH ₃ COOH+NH ₄ OH					

Hmotnostná tepelná kapacita vody je $c_p = 4,180 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; predpokladajte, že hmotnostná tepelná kapacita použitých roztokov je taká istá. Hustota roztokov sa rovná $1 \text{ g} / \text{cm}^3$.

$$Q = m_{\text{celk}} \cdot c_p \cdot \Delta T$$

$$\Delta H = Q / n_{\text{reak}}$$

Pre reakciu HCl/NaOH dostanete hodnotu asi 55,5 kJ/mol. Vysvetlite, prečo sa ďalšie hodnoty odlišujú.

Chemikálie:

Nasýtený roztok NaOH, zásobné roztoky kyseliny chlorovodíkovej ($w = 0,2$), amoniaku ($w = 0,25$) a kyseliny octovej ($w = 0,5$), indikátorový roztok – metylčerven, indikátorový roztok – fenolftaleín alebo podobné indikátorové roztoky, roztok chloridu vápenatého ($w = 0,1$). (Kontrola neutrality roztoku – roztok (5 cm^3) sa zriedi asi 10 x deionizovanou vodou, pridajú sa 2 kvapky indikátora. Sfarbenie má zodpovedať kyslej forme indikátora a 1 kvapkou používaného odmerného roztoku sa má zmeniť na sfarbenie zásaditej formy indikátora.)

Pomôcky:

Titračné banky (Erlenmayerove banky), byreta, byretový lievik, nedielikované pipety, odmerné banky, kadičky, kvapkadlá, predvažovačky s presnosťou na miligramy alebo analytické váhy.

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

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

Matej Žabka, Martin Putala

Maximálne 15 bodov
Doba riešenia: neobmedzená

Úvod

Úlohy z organickej syntézy v praktickej časti tohto ročníka chemickej olympiády budú zamerané na iónové prešmyky organických molekúl.

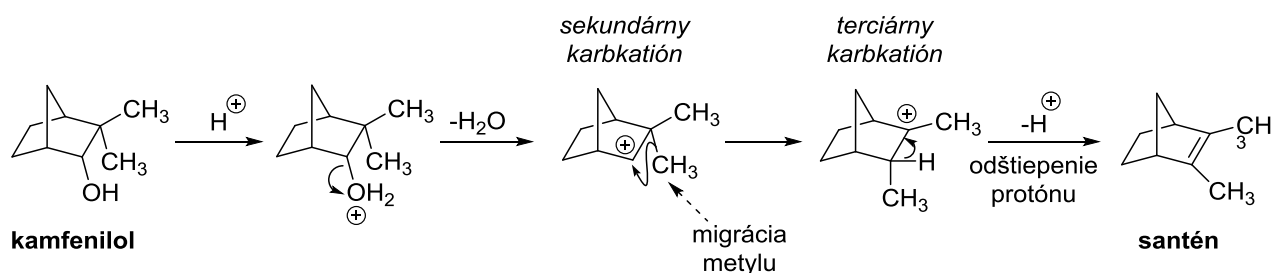
Zvládnutie úloh bude vyžadovať základné teoretické znalosti a praktické zručnosti z izolácie, čistenia (ako sú extrakcia, destilácia, destilácia s vodnou parou, filtrácia za zníženého tlaku a normálneho tlaku, kryštalizácia), identifikácie a charakterizácie organických zlúčenín (ako sú tenkovrstvová chromatografia, NMR a IČ spektroskopia).

Odporúčaná literatúra:

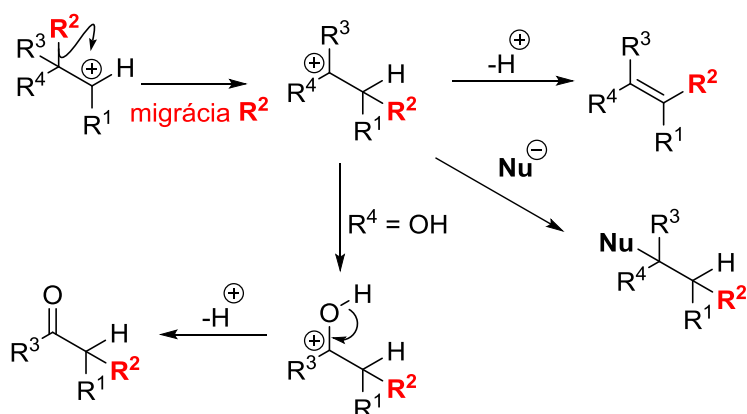
Ľubovoľná príručka organickej syntézy, napr. Pavol Elečko, Mária Mečiarová, Martin Putala, Marta Sališová, Ján Šraga: Laboratórne cvičenie z organickej chémie, 2. nezmenené vydanie, Bratislava, Univerzita Komenského 1998, ISBN 80-223-1274-6.

Iónové prešmyky v organickej syntéze

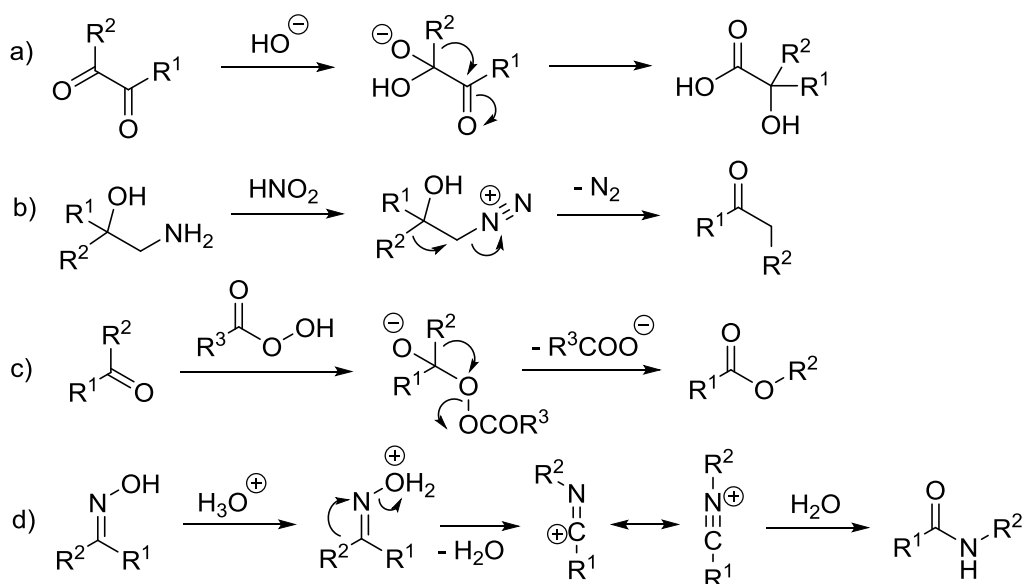
Niektoré organické zlúčeniny, ktoré majú elektrofilné centrum s dobre odstupujúcou skupinou a sú schopné vytvárať v reakčných podmienkach karbkatión, nereagujú s prítomnými nukleofilmi zo sterických dôvodov (pomalá reakcia) a takéto elektrofilné centrum sa stabilizuje vnútromolekulovým prešmykom formálne záporne nabitého uhlíkatého zvyšku z vedľajšieho atómu uhlíka. Prešmyk prebieha, ak ním vzniká stabilnejší karbkatión na tomto vedľajšom atóme uhlíka (stabilita karbkatiónov klesá v rade: benzylové $\approx$ terciárne > sekundárne > primárne). Prešmykom vzniknutý karbkatión môže odštiepiť protón zo susedného atómu (za vzniku alkénu alebo ketónu), reagovať s prítomným nukleofilom, či podliehať ďalšiemu prešmyku. Príkladom prešmyku nasledovaného odštiepením protónu je kyslo katalyzovaná dehydratácia kamfenilolu za vzniku santénu:



Nasledujúca schéma uvádza všeobecný prehľad reakcií spojených s iónovými prešmykmi:

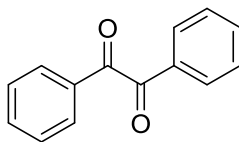


Kľúčové kroky niektorých významných menných prešmykov sú znázornené v nasledujúcej schéme: a) benzilový, b) Tiffeneauov-Demjanovov, c) Bayerov-Villigerov, d) Beckmannov prešmyk.



Príprava kyseliny benzilovej

V tomto kole bude Vašou úlohou pripraviť kyselinu benzilovú pomocou benzilového prešmyku z benzilu. Táto reakcia bola objavená Justusom Liebigom v roku 1838 a patrí medzi prvé popísané prešmyky organických molekúl.



benzil

Materiál a pomôcky:

100 ml guľatá banka so zábrusom, spätný chladič, 2x 100 ml kadička, 2x 100 ml Erlenmeyerova banka, 25 a 10 ml (alebo väčší) odmerný valec, Pasteurove pipety, savička, kruh, filtračný papier, filtračný lievik, Büchnerov lievik, odsávací banka s manžetou, drevený ľad, vodná výveva, nádoba na vodný/ľadový kúpeľ, teplomer, hadice, svorky, lapáky, stojan, pinzeta, lyžička, indikátorové pH papieriky, elektrický varič (alebo magnetické miešadlo so zahrievaním), varné kamienky (alebo magnetické miešadielko), nožnice, ochranné okuliare, ochranné rukavice.

Chemikálie

chemikália, obal	H-veta*	P-veta*
benzil, 2,00 g v guľatej banke	315, 319, 335	261, 305/351/338
hydroxid draselný, v pôvodnej nádobe	290, 302, 314	280, 301/312/330, 303/361/353, 304/340/310, 305/351/338
1 M vodný roztok kyseliny chlorovodíkovej, v sklenej fľaši	290, 315, 319, 335	305/351/338
95 % etanol, v pôvodnej nádobe	225, 319	210, 280, 305/351/338, 337/313, 403/235
acetón, v plastovej stričke	225, 319, 336	210, 261, 305/351/338

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

Výstražné upozornenia (H-vety)

- H 225** Vysoko horľavá kvapalina a pary.
H 290 Môže byť korozívna pre kovy.
H 302 Škodlivý po požití.
H 314 Spôsobuje vážne poleptanie kože a poškodenie očí.
H 315 Dráždi kožu.
H 319 Spôsobuje vážne podráždenie očí.
H 335 Môže spôsobiť podráždenie dýchacích ciest.
H 336 Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.

Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

- P 210** Uchovávajte mimo dosahu tepla/iskier/otvoreného ohňa/horúcich povrchov.
Nefajčite.
- 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 301/312/320** PO POŽITÍ: Okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára. Vypláchnite ústa.
- P 303/361/353** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi): Všetko kontaminované časti odevu okamžite vyzlečte. Pokožku opláchnite vodou/sprchou.
- P 304/340/310** PO VDÝCHNUTÍ: Presuňte osobu na čerstvý vzduch a umožnite jej pohodlne dýchať. Okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
- P 305/351/338** PO ZASIAHNUTÍ OČÍ: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a ak je to možné, odstáňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní.
- P 310** Okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM alebo lekára.
- P 337/313** Ak podráždenie očí pretrváva: vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.
- P 403/235** Uchovávajte na dobre vetranom mieste. Uchovávajte v chlade.

Postup:

Príprava roztoku KOH:

Do kadičky navážte 2,3 g hydroxidu draselného, pridajte 5 ml vody a krúživým pohybom za chladenia kadičky pod tečúcou studenou vodou rozpustíte hydroxid.

Benzilový prešmyk:

Do 100 ml banky s guľatým dnom upevnenej v lapáku s 2,00 g benzilu pridajte odmerným valcom 7 ml 95 % etanolu a varné kamienky alebo magnetické miešadielko. Na banku nasadíte spätný chladič, ktorý upevníte druhým lapákom a zapojíte chladenie (s prúdením vody vzostupne). Banku ponorte do vodného kúpeľa a zapnite zahrievanie. Reakčnú zmes zahrievajte za občasného premiešania, pokiaľ sa východisková látka nerozpustí. Cez spätný chladič nalejte do banky odmerným valcom pripravený roztok hydroxidu draselného. Reakčnú zmes zahrievajte na mierny reflux 15 min (teplota varu etanolu je 78 °C). Reakčná zmes sa počas tejto doby sfarbí na modročierno. Následne vytiahnite banku z kúpeľa a nechajte ju vychladnúť 10 min na vzduchu. Celý obsah banky vylejte do 100 ml kadičky, ponorte ju do ľadového kúpeľa a nechajte stáť cca 15 min, pokiaľ zo zmesi nevypadne tuhá látka. Ak reakčná zmes celá stuhne, pridajte malé množstvo studeného etanolu, rozmiešajte a až potom vylejte na filtračný papier. Zostavte aparatúru na filtráciu za zníženého tlaku a zapnite odsávanie. Na filtračný papier vylejte reakčnú zmes a prefiltrujte ju za zníženého tlaku. Obsah banky vymyte 10 ml etanolu vychladeného v ľadovom kúpeli a premyte ním odsatú tuhú látku. Odsatú látku ešte premyte 2x 10 ml studeného etanolu. Počas premývania by sa malo fialový produkt sčasti odfarbiť. Odpojte hadicu od odsávacej banky a až potom vypnite vývevu. Filtrát vylejte do označenej nádoby, banku opláchnite vodou a vysušte voľne na vzduchu. Po prenesení medziproduktu Büchnerov lievnik opláchnite acetónom do označenej nádoby na odpad a nechajte schnúť na vzduchu.

Neutralizácia medziproduktu:

Odsatý produkt preneste do Erlenmeyerovej banky s 20 ml vody, upevnenej v lapáku na variči. Zapnite zahrievanie a za občasného premiešania rozpustíte produkt pri 60 – 70 °C. Následne vyberte banku a roztok prefiltrujte za horúca cez filtračný lievnik do čistej Erlenmeyerovej banky a nechajte chladnúť na vzduchu 10 min. Pomocou odmerného valca opatrne prilejte 10 ml 1 M vodného roztoku HCl a zmes premiešajte sklenou tyčinkou. Pomocou indikátorového papierika skontrolujte pH zmesi. V prípade, že zmes nie je dosť kyslá, pridávajte roztok HCl až do pH = 2. Banku nechajte vychladnúť na laboratórnu teplotu, následne ju umiestnite do ľadového kúpeľa na 30 min. Vypadnuté kryštály odsajte (prefiltrujte za zníženého tlaku podľa návodu uvedeného vyššie). Produkt na filtri premyte 2 x 15 ml ľadovej vody. Produkt

predsušte odsávaním po dobu 5 minút. Produkt nechajte vysušiť na filtračnom papieri na vzduchu. Po dôkladnom vysušení produkt odvážite, zmerajte teplotu topenia a odovzdajte.

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: $A_r(\text{C}) = 12$, $A_r(\text{H}) = 1$, $A_r(\text{O}) = 16$.

Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslíc.

Úloha 1 (8 b)

- a) Uveďte hmotnosť získaného produktu v g.
- b) Uveďte nameranú teplotu topenia.

Úloha 2 (1,6 b)

- a) Napíšte reakčnú schému prípravy kyseliny benzilovej. Uveďte aj štruktúru izolovaného medziproduktu.
- b) Napíšte systémový názov benzilu a kyseliny benzilovej.

Úloha 3 (1,8 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 (0,4 b)

Odpovedzte na nasledujúce otázky týkajúce sa tejto praktickej úlohy:

- a) Prečo sa použil nadbytok jedného z reaktantov?
- b) Aká je úloha kyseliny chlorovodíkovej?

Úloha 5 (0,8 b)

Napíšte mechanizmus benzilového prešmyku.

Úloha 6 (1,0 b)

- a) Priradte v ^1H NMR spektre produktu signály jednotlivým atómom vodíka v jeho štruktúre a vybrané pásy v jeho IČ spektre charakteristickým vibráciám chemických väzieb:

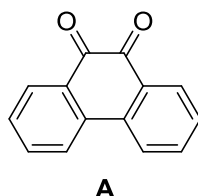
^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, ppm): δ 13,30 (s, 1H), 7,50 – 7,10 (m, 10H), 6,40 (s, 1H). IČ (cm^{-1}): 3400, 2900 (široký signál), 1720, 1177.

Pozn.: s (singlet), m (multiplet).

- b) Ako by ste rozlíšili východiskovú látku a produkt na základe ^{13}C NMR spektier?

Úloha 7 (1,0 b)

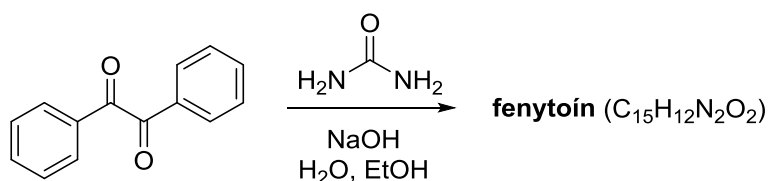
- a) Napíšte produkt benzilového prešmyku zlúčeniny **A**.



- b) Napíšte produkt reakcie benzilu s metoxidovým aniónom.
c) Napíšte štruktúru východiskovej látky, ktorá benzilovým prešmykom poskytne kyselinu citrónovú (kyselinu 2-hydroxypropán-1,2,3-trikarboxylovú).

Úloha 8 (0,4 b)

Liečivo fenytoín (difenylhydantoín, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$), ktoré má antiepileptické a antikonvulzívne účinky, sa pripravuje z benzilu a močoviny v bázičkom prostredí (NaOH). Napíšte jeho štruktúru.



Autori: RNDr. Pavol Tarapčík, CSc., Matej Žabka, doc. RNDr. Martin Putala, PhD.

Vedúci autorského kolektívu: doc. Ing. Ján Reguli, CSc.

Recenzenti: Ing. Elena Kulichová, doc. RNDr. Peter Magdolen PhD.

Slovenská komisia chemickej olympiády

Vydal: IUVENTA – Slovenský inštitút mládeže, Bratislava 2016