



59. ročník

2022/2023

NÁRODNÍ KOLO

Kategorie E

1. Praktická část – Zadání

30 bodů, 180 minut (+10 min čtení)



1. PRAKTICKÁ ČÁST

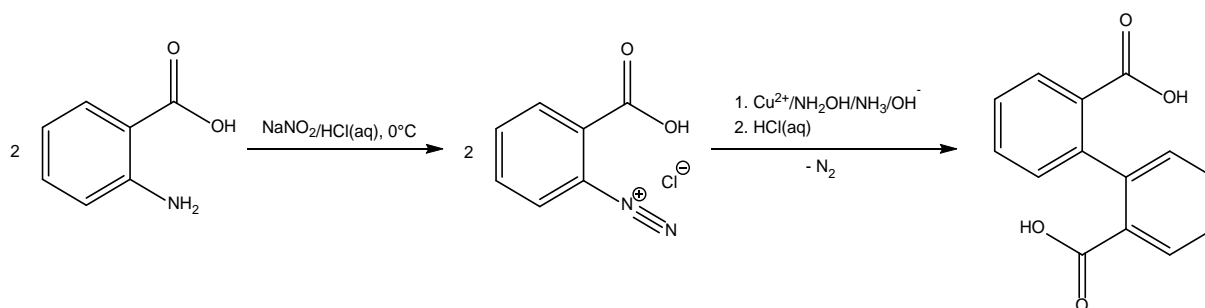
30 BODŮ

Úloha 1 Syntéza kyseliny difenové

30 bodů

Kyselina difenová (bifenyl-2,2'-dikarboxylová, $M = 242,23 \text{ g mol}^{-1}$, $T_m = 234\text{--}237 \text{ }^\circ\text{C}$) je nejzajímavějším (a také nejprozkoumanějším) zástupcem bifenyldikarboxylových kyselin. Vzhledem ke své struktuře vykazuje zajímavé schopnosti vytvářet self-assembly struktury a také koordinační polymery.

Kyselinu difenovou je možné připravit diazotací kyseliny anthranilové a následnou couplingovou reakcí vzniklé diazoniové soli v prostředí mědné soli jako redukčního činidla. Vzhledem k tomu, že vznikající diazoniová sůl je citlivá na teplo (reakce se provádí v ledové lázni) a redukční činidlo připravené z mědnaté soli a hydroxylaminu v bazickém prostředí je citlivé na vzdušný kyslík, je třeba práci provádět rychle avšak svědomitě.



V následující úloze provedete:

- Diazotaci kyseliny anthranilové.
- Přípravu redukčního činidla ve formě mědné soli v bazickém prostředí.
- Syntézu kyseliny difenové z výše uvedených reagentů.
- Izolaci a charakterizaci kyseliny difenové na základě TLC.

Pomůcky

- lihový fix
- papírové utěrky
- odměrný válec 10 ml (2×)
- odměrný válec 50 ml
- odměrný válec 100 ml
- lodička na vážení (2×)
- kádinka 50 ml
- kádinka 100 ml
- kádinka 150 ml (2×)
- kádinka 250 ml
- kádinka 400 ml (2×)
- stříčka s destilovanou vodou
- magnetická míchačka s ohřevem
- magnetické míchadlo
- plastová miska na chlazení (2×)
- teploměr s rozsahem od $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ či méně
- nálevka hladká filtrační menších rozměrů
- Büchnerova nálevka
- těsnění na Büchnerovu nálevku
- odsávací baňka
- filtrační papír
- hodinové sklo na přikrytí kádinky 250 ml
- skleněná tyčinka (2×)
- plastové kapátko (4×)
- lžička (2×)
- pipetovací balonek
- Petriho miska na produkt (2×)
- kapilára na nanášení TLC
- stojan na zkumavky
- zkumavka se zátkou (4×)
- bodotávek
- UV lampa 254 nm pro vyhodnocení TLC
- předvážky s přesností 0,01 g
- tužka
- zdroj vakua
- TLC destička



- nůžky
- násypka
- stojan (2×)
- křížová svorka (2×) a velký držák (2×)

Chemikálie

- síran měďnatý pentahydrát $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, č. ($M = 249,68 \text{ g mol}^{-1}$)
- amoniak NH_3 , konc. ($M = 17,03 \text{ g mol}^{-1}$)
- hydroxylamin hydrochlorid $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, č. ($M = 69,49 \text{ g mol}^{-1}$)
- hydroxid sodný NaOH , 6M vodný roztok ($M = 40,00 \text{ g mol}^{-1}$)
- kyselina anthranilová $o\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, č. ($M = 137,14 \text{ g mol}^{-1}$)
- kyselina chlorovodíková HCl , konc. ($M = 36,46 \text{ g mol}^{-1}$)
- dusitan sodný NaNO_2 , č. ($M = 69,00 \text{ g mol}^{-1}$)
- aceton $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, č.
- ethyl-acetát $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, č.
- kyselina difenová $(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$, standard pro TLC
- destilovaná voda
- led

Pracovní postup:

Příprava redukčního činidla

- Kádinku o objemu 150 ml opatřete magnetickým míchadlem, přidejte 6,3 g pentahydrátu síranu měďnatého, 25 ml vody a po rozpuštění veškerého síranu měďnatého přidejte za stálého míchání 10 ml koncentrovaného roztoku amoniaku. Směs ochlaďte v ledové lázni tak, aby teplota lázně nepřesahovala 10°C .
- V kádince o objemu 100 ml rozpustěte v 6,0 ml vody 1,78 g hydroxylamin-hydrochloridu. Tento roztok vychlaďte taktéž na teplotu 10°C , a poté přidejte 4,3 ml 6M roztoku hydroxidu sodného.
- Vychlazený roztok hydroxylaminu přidejte do chlazeného amoniakálního roztoku síranu měďnatého.
- Připravené redukční činidlo zakryjte hodinovým sklem a okamžitě spotřebujte pro další krok reakce. Redukční činidlo je citlivé na vzdušný kyslík.

Příprava diazoniové soli

- Do kádinky o objemu 150 ml navažte 2,5 g kyseliny anthranilové, přidejte 4,6 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, 7,5 ml demineralizované vody a za pomoci magnetického míchadla a míchačky vytvořte suspenzi.
- Vzniklou suspenzi ochlaďte na teplotu $0 - 5^\circ\text{C}$.
- V kádince o objemu 50 ml připravte roztok 1,3 g dusitanu sodného v 17,5 ml demineralizované vody.
- Roztok dusitanu následně přidávejte kapátkem k roztoku kyseliny anthranilové v průběhu zhruba 20 min. Nezapomínejte kontrolovat, zda má roztok kyseliny anthranilové stále požadovanou teplotu.

Příprava kyseliny difenové

- Na magnetickou míchačku umístěte redukční činidlo v ledové lázni. Následně pomocí kapátka přidávejte k tomuto roztoku připravenou chlazenou diazoniovou sůl v intervalu asi 1 ml za 1 min.
- Po přidání diazoniové soli míchejte směs dalších 5 min (stále v ledové lázni), odstavte ledovou lázeň a vzniklou směs v kádince zahřejte k varu.
- Do vroucí směsi **velmi opatrně** (kapátkem) přidávejte celkem 12,5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. **Pozor! Reakční směs po kontaktu s kyselinou enormně kypí, je třeba přidávat opravdu pomalu po kapkách!**
- Horký roztok s vysráženou kyselinou difenovou ochlaďte v ledové lázni a odsajte na Büchnerově nálevce za sníženého tlaku a promyjte jej 1×5 ml ledové koncentrované kyseliny chlorovodíkové.



- Poté (**bez dalšího promývání!**) vzniklý produkt vysušte max. 5 min v sušárně vyhřáté na 100 °C.
- Samotný produkt odevzdejte laboratornímu dozoru mezi dvěma Petriho miskami s popiskem s vaším startovním číslem.

Ověření čistoty připraveného produktu

- K ověření čistoty použijte TLC analýzu.
- Vzorky kyseliny anthranilové (výchozí látka), vašeho produktu a standardu produktu rozpustíte ve zkumavkách vždy ve 2 ml acetonu a naneste je na stacionární fázi. Jako mobilní fázi použijte čistý ethyl-acetát.
- Vyhodnocené TLC popište fixem na hliníkovou část destičky vaším startovním číslem a spolu s produktem odevzdejte laboratornímu dozoru.

Vyhodnocení a otázky (vypracujte do pracovního listu)

- 1) **Do pracovního listu uveďte přesnou navážku kyseliny anthranilové, kterou jste použili pro syntézu.**
- 2) **Vypočítejte teoretický výtěžek produktu (limitujícím reaktantem je kyselina anthranilová).**
- 3) **Zapište praktický výtěžek a stanovte procentuální výtěžek vašeho produktu.**
- 4) **Popište vlastnosti produktu (barva, skupenství, zápach).**
- 5) **Vyhodnoťte TLC výchozí látky a produktu – počet skvrn, jejich retenční faktory a pravděpodobné složení. Vyjádřete se k čistotě produktu reakce. TLC přiložte k pracovnímu listu.**
- 6) **Vyhodnocení bodu tání produktu (provede laboratorní dozor).**
- 7) **Napište chemickou rovnici reakce, ke které dochází mezi dusitanem sodným a kyselinou chlorovodíkovou při diazotaci.**
- 8) **Z jakého důvodu je nutné uchovávat diazoniovou sůl při nízké teplotě?**
- 9) **Proč dojde po přidavku konc. HCl do reakční směsi (a) k vysrážení kyseliny difenové, (b) kypění směsi?**
- 10) **Hodnocena je i správná laboratorní technika a bezpečná práce v chemické laboratoři.**

PRACOVNÍ LIST**30 BODŮ****Úloha 1 Syntéza kyseliny difenové****30 bodů**

1) Uveďte přesnou navážku kyseliny anthranilové, kterou jste použili pro syntézu.

Navážka kyseliny anthranilové

2) Vypočítejte teoretický výtěžek produktu (limitujícím reaktantem je kyselina anthranilová).

Výpočty:

$m_{\text{produkt, teor.}} =$

body:

3) Zapište praktický výtěžek a stanovte procentuální výtěžek vašeho produktu

Praktický výtěžek:

$m_{\text{produkt, prakt.}} =$

Procentuální výtěžek:

body:

--

4) Popište vlastnosti produktu (barva, skupenství, zápach).

Popis vlastností:	
	body:

5) Vyhodnoťte TLC výchozí látky a produktu – počet skvrn, jejich retenční faktory a pravděpodobné složení. Vyjádřete se k čistotě produktu reakce. TLC přiložte k pracovnímu listu.

Vyhodnocení TLC:		
Vzorek	Počet skvrn	R_F / 1 pro jednotlivé skvrny
Výchozí látka		
Vlastní produkt		
Standard produktu		
Vyjádření k čistotě vlastního produktu:		
		body:

6) Vyhodnocení bodu tání (provede laboratorní dozor).

Naměřený bod tání:	
	body:

--

7) Napište chemickou rovnici reakce, ke které dochází mezi dusitanem sodným a kyselinou chlorovodíkovou při diazotaci.

Chemická rovnice:	
	body:

8) Z jakého důvodu je nutné uchovávat diazoniovou sůl při nízké teplotě?

Zdůvodnění:	
	body:

9) Proč dojde po přidavku konc. HCl do reakční směsi (a) k vysrážení kyseliny difenové, (b) kypění směsi.

Vysvětlení vysrážení kyseliny difenové:	
Vysvětlení kypění směsi:	
	body:

10) Hodnocena je i správná laboratorní technika a bezpečná práce v chemické laboratoři.

Seznam prohřešků proti správné laboratorní praxi (vyplní organizátor/dozor v laboratoři) včetně příslušné bodové ztráty.	
	body: