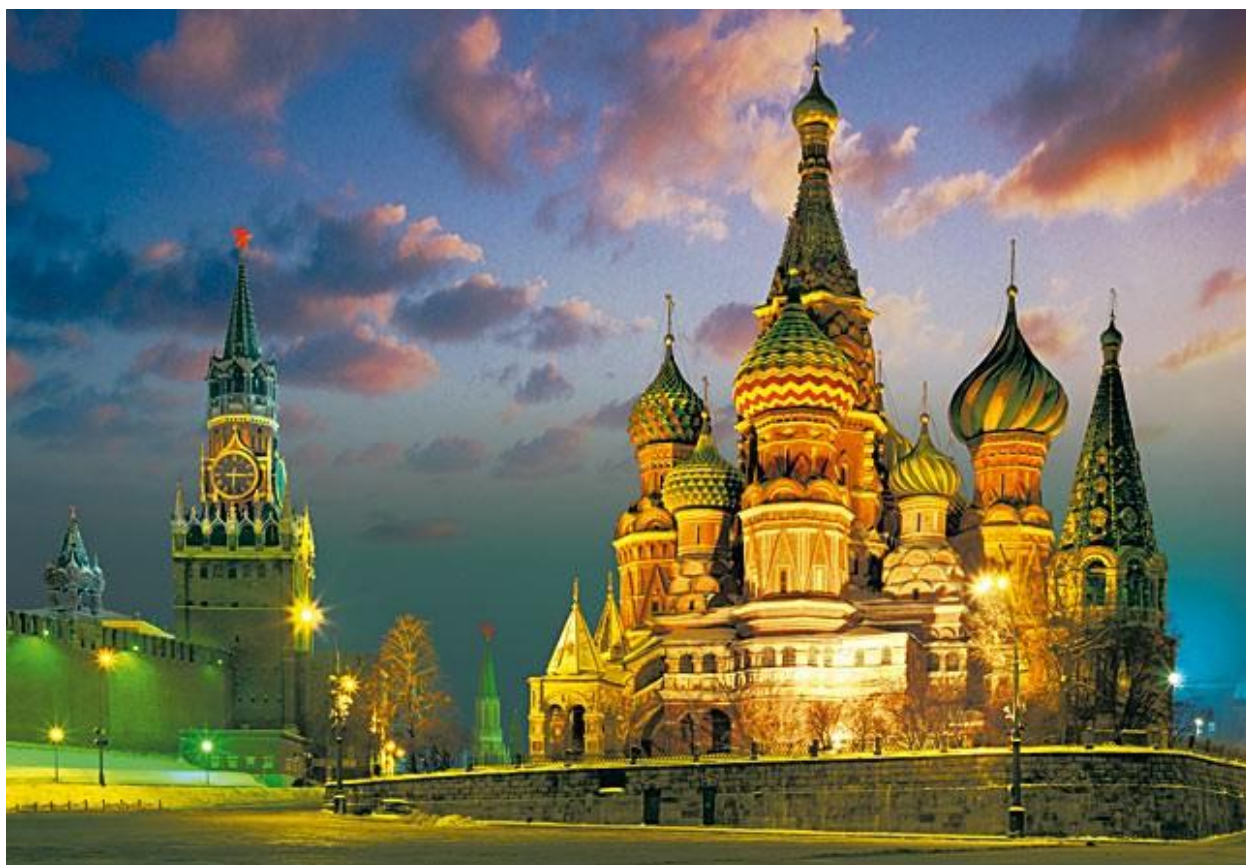


Prípravné úlohy

45. Medzinárodná chemická olympiáda

Moskva, 15.-24.7.2013

(Praktická časť)



Obsah**Praktické úlohy**

Úloha 28	Stanovenie medi a zinku pomocou komplexometrickej titrácie	3
Úloha 29	Konduktometrické stanovenie dusičnanu amónneho a kyseliny dusičnej	6
Úloha 30	Analýza spomaľovačov horenia potenciometrickou titráciou	8
Úloha 31	Tvorba dvojitej väzby uhlík-dusík	11
Úloha 32	Osazón glukózy	14
Úloha 33	Acetón ako chrániace činidlo	16
Úloha 34	Viskozimetrické stanovenie molekulovej hmotnosti	20
Úloha 35	Kooperatívne interakcie v roztokoch polymérov	23

Úloha 28. Stanovenie medi a zinku pomocou komplexometrickej titrácie

Zliatiny sa používajú v mnohých predmetoch, s ktorými sa stretáme v dennom živote. Pre niektoré ich charakteristiky (napríklad vodivosť, mechanickú odolnosť alebo odolnosť proti korózii) sa zliatiny úspešne používajú v mnohých vyspelých oblastiach, ako napríklad letectvo, stavebníctvo, elektronické zariadenia a klenotníctvo. Preto je vývoj spoľahlivých metód analýzy zliatin veľmi významný.

Mosadz je zliatina medi a zinku, ktorá je známa väčšine študentov. V tomto experimente sa bude mosadzná zliatina obsahujúca Cu^{2+} a Zn^{2+} ióny analyzovať pomocou komplexometrickej titrácie s $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$. Pretože konštanty stability komplexov týchto kovov s EDTA sú blízke, použije sa maskovanie Cu^{2+} iónov komplexačným činidlom (tiosíran). Pri prvej titrácii sa meď a zinok titrujú spolu s $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$. Pri druhej titrácii sa pridáva tiosíran sodný na zviazanie Cu^{2+} iónov, čím sa umožní titrácia samotných zinočnatých iónov s $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$.

Chemikálie a činidlá:

- vzorka mosadze, ~250 mg pre jedného študenta, alebo
- skúšaný roztok (štandardný roztok obsahujúci okolo $1,5 \text{ g l}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ a $1 \text{ g l}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ iónov simulujúci rozpustenú vzorku mosadze)
- kyselina dusičná, HNO_3 , koncentrovaná (~70% w/v)
- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ štandardný roztok, $0,0500 \text{ mol l}^{-1}$
- octanový pufrový roztok, pH 5,5 – 6,0, $0,1 \text{ mol l}^{-1}$
- roztok tiosíranu sodného, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ~10% (w/v)
- metalochromný indikátor 4-(2-pyridylazo)rezorcinol (PAR), 0,1% vodný roztok (w/v)

Látka	Stav	R-vety	S-vety
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	vodný roztok	36 38	26
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	vodný roztok		24 25
HNO_3	vodný roztok	8 35	23 26 36 45
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$	vodný roztok	36 37 38	26 37 39
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	vodný roztok		24 25

Zariadenia a laboratórne sklo:

- analytické váhy ($\pm 0,0001$ g)
- kadička, 10 ml
- vyhrievacia platňa
- odmerná banka, 100 ml
- byreta, 25 alebo 50 ml
- pipety, 2, 5 a 10 ml
- titračná banka, 100 ml (3 ks.)
- odmerné valce, 10 a 25 ml

A. Rozpúšťanie mosadze

a) Do kadičky dajte presnú hmotnosť vzorky mosadze (~250 mg).

Poznámka: *Ak nie je dostupná certifikovaná vzorka mosadze môžete použiť modelový roztok simulujúci rozpustenú zliatinu.*

b) Opatrne pridajte 5 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej (tento experiment treba robiť v digestore, pretože sa vyvíja plyn NO_2).

c) Zahrievajte kadičku mierne na vyhrievacej platni, čím sa dosiahne účinné rozpúšťanie.

d) Keď sa vzorka úplne rozpustí, odparte roztok takmer dosucha, čím sa odstráni väčšia časť kyseliny (odparenie nesmie byť úplne dosucha, pretože môže nastať hydrolýza. Ak sa to stane, pridajte minimálne množstvo HCl na rozpustenie zvyšku). Kadičku nechajte ochladnúť na laboratórnu teplotu.

e) Rozpustite obsah kadičky v destilovanej vode, preneste ho do 100,00 ml odmernej banky a doplňte ju po značku.

B. Stanovenie celkového množstva Cu^{2+} a Zn^{2+}

f) Preneste 10,00 ml testovaného roztoku do 100 ml titračnej banky, pridajte 20 ml vody, 5 ml octanového pufrového roztoku a 3 kvapky roztoku PAR. Dôkladne premiešajte.

g) Titrujte obsah banky s $0,0500 \text{ mol l}^{-1}$ štandardného $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ roztoku, kým sa farba PAR indikátora nezmení z modrasto-fialovej na modrú alebo zelenkavo-žltú (pre xylenolovú oranžovú sa farba mení z červenej na zelenú). Opakujte titrácie podľa potreby.

C. Stanovenie Zn^{2+}

- h) Preneste 10,00 ml testovaného roztoku do 100 ml titračnej banky, pridajte 10 ml vody, 5 ml octanového pufrového roztoku, 2 ml $Na_2S_2O_3$ roztoku a 3 kvapky PAR roztoku. Dôkladne premiešajte.
- i) Titrujte obsah banky s $0,0500 \text{ mol l}^{-1}$ štandardným Na_2H_2EDTA roztokom, kým sa farba nezmení z červenej na žltú (pre xylenolovú oranž sú farby tie isté).

D. Výpočet Cu^{2+} koncentrácie

- j) Objem Na_2H_2EDTA roztoku, ktorý je potrebný na titráciu Cu^{2+} sa vypočíta ako rozdiel objemov titrantu pri titráciách **B** a **C**.

Otázky a spracovanie získaných údajov

- Uveďte úplné chemické rovnice pre reakcie, ktoré prebiehajú pri:
 - rozpúšťaní mosadze v kyseline dusičnej;
 - titracii iónov medi a zinku s Na_2H_2EDTA ;
- Vysvetlite ako $Na_2S_2O_3$ maskuje Cu^{2+} ión, uveďte príslušnú chemickú rovnicu.
- Prečo sa pH hodnota titrovaného roztoku má udržiavať medzi 5 až 6?
- Vypočítajte molový zlomok H_2EDTA^{2-} pri pH 6. EDTA je slabá kyselina s nasledujúcimi konštantami kyslosti: $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2,1 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 6,9 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 5,5 \cdot 10^{-11}$.
- Odvoďte vzorec na výpočet koncentrácií Cu^{2+} a Zn^{2+} iónov v testovanom roztoku. Vypočítajte hmotnostný pomer medi a zinku v zliatine.

Úloha 29. Konduktometrické stanovenie dusičnanu amónneho a kyseliny dusičnej

Konduktometrická titrácia je typ titrácie, pri ktorom sa pri pridávaní činidla kontinuálne monitoruje elektrická vodivosť reakčnej zmesi. Bod ekvivalencie pri takejto titrácii sa určuje pomocou zmeny elektrickej vodivosti roztoku. Výrazné skoky vodivosti sú primárne spojené so zmenami koncentrácií dvoch najvodivejších častíc, iónov vodíka a hydroxylových iónov. Táto metóda sa môže použiť na titrovanie sfarbených roztokov alebo suspenzií, čo nie je možné s farebnými indikátormi. Meranie elektrickej vodivosti sa používa ako nástroj zisťovania polohy koncového bodu titrácie.

Priemyselná výroba dusičnanu amónneho zahŕňa acido-bázickú reakciu amoniaku s kyselinou dusičnou. Konduktometrická titrácia sa môže použiť na kontrolu zvyškovej koncentrácie kyseliny dusičnej v roztok po reakcii s amoniakom.

V tejto práci uskutočnite konduktometrickú titráciu zmesi kyseliny dusičnej a dusičnanu amónneho.

Tabuľka chemikálií:

Látka	Stav	R-vety	S-vety
HNO ₃	Roztok vo vode, ~1 mol l ⁻¹	24 25 34	23 26 36 37 39 45
NH ₃ (aq)	Roztok vo vode, ~1 mol l ⁻¹	10 23 34 37 41 50	23 24 25 26 36 37 39 45
NaOH(aq)	Roztok vo vode, ~1 mol l ⁻¹	35	26 37 39 45
NaCl	Tuhá látka, 0,6 g	-	24/25

Zariadenie a laboratórne sklo:

- konduktometer
- analytické váhy ($\pm 0,0001$ g)
- byreta
- pipety 10, 15 a 25 ml
- pipetovací balónik alebo pumpa
- magnetické miešadlo
- miešacia magnetická tyčinka
- odmerné banky, 100 ml (5 ks.)
- sklená kadička, 100 ml

Postup:

a) Dajte do troch 100 ml odmerných baniek označených **A**, **B** a **C** roztoky amoniaku a kyseliny dusičnej v množstvách vyznačených v nasledujúcej tabuľke. Doplňte banky deionizovanou vodou po značku a dôkladne premiešajte.

Roztok	Objem 1 mol Γ^{-1} HNO_3 , ml	Objem 1 mol Γ^{-1} NH_3 , ml
A	10	15
B	10	10
C	20	10

- b) Preneste 25,0 ml roztoku **A** do kadičky pomocou nedielikovanej 25 ml pipety.
- c) Titrujte roztok vzorky roztokom NaOH (~ 1 mol/l, presne známa koncentrácia) pridávaním 0,2 ml podielov titrantu. Po pridaní každého podielu titrantu, roztok premiešajte. Zaznamenajte hodnotu elektrickej vodivosti, keď dosiahne konštantnú hodnotu.
- d) Titrujte roztok vzorky, kým vodivosť začne stúpať (pridajte ešte niekoľko podielov titrantu, aby ste mohli nakresliť priamku).
- e) Opakujte kroky (b – d) pre roztoky **B** a **C**.
- f) Preneste 20 ml roztoku HNO_3 a 10 ml roztoku NH_3 do odmerných baniek **D** a **E**. Doplňte banky po značku a dôkladne premiešajte. Na naplnenie baniek použite destilovanú vodu (namiesto deionizovanej) v prípade **D** a deionizovanú vodu obsahujúcu 0,6 g NaCl v prípade **E**.
- g) Opakujte kroky (b – d) pre roztoky **D** a **E**.

Otázky a spracovanie získaných údajov

- Napište úplné chemické rovnice reakcií, ktoré prebehnú, keď sa pridá titrant.
- Nakreslite titračnú krivku v súradniciach “*elektrická vodivosť – objem titrantu*” pre všetky študované roztoky (**A** – **E**). Koľko zlomov titračných kriviek sa má pozorovať? Vysvetlite priebeh závislostí. Ktoré krivky sú prakticky rovnaké a prečo?
- Nakreslite priamky v lineárnych častiach titračných kriviek. Nájdite inflexné body ako hodnoty abscisy zodpovedajúce priesečníkom priamok.
- Vypočítajte koncentrácie kyseliny dusičnej a amónnej soli použitím týchto inflexných bodov pre všetky pokusy. Porovnajte získané výsledky s výsledkami vypočítanými zo známych množstiev HNO_3 a NH_3 .
- Použitím získaných výsledkov, predpovedajte tvar krivky pre titráciu zmesi hydroxidu sodného a amoniaku s HCl .

Úloha 30. Analýza spomaľovačov horenia potenciometrickou titráciou

Cieľom tohto experimentu je stanovenie zloženia zmesi simulujúcej spomaľovač horenia obsahujúci $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a NH_4Cl . Najprv sa vzorka rozpustí v HCl a titruje s roztokom NaOH , čím sa určí množstvo kyseliny fosforečnej. Najlepšia presnosť sa dosiahne použitím potenciometrickej titrácie (pH hodnoty zaznamenávané s pH-metrom). Všeobecne má titrácia zmesi kyseliny chlorovodíkovej a kyseliny fosforečnej alkalickým hydroxidom dva body ekvivalencie (inflexné body na titračnej krivke). Prvý bod ekvivalencie indikuje celkové množstvo kyseliny chlorovodíkovej a kyseliny fosforečnej, kým druhý zodpovedá uskutočneniu druhého stupňa neutralizácie kyseliny fosforečnej. V tomto experimente sa druhý bod ekvivalencie nemôže pozorovať vzhľadom na tvorbu amónneho pufru.

Na stanovenie koncentrácie amónnej soli sa použije formaldehydová metóda. Reakcia medzi formaldehydom a amóniom poskytuje hexametyléntetraamóniový kation $(\text{CH}_2)_6(\text{NH}^+)_4$, ktorý je kyslejší než NH_4^+ kation. Ďalšia potenciometrická titrácia je potrebná na zistenie celkového množstva $(\text{CH}_2)_6(\text{NH}^+)_4$ a teda na výpočet celkového množstva hydrogenfosforečnanu diamónneho a chloridu amónneho vo vzorke.

Konštanty kyslosti kyseliny fosforečnej: $K_{a1} = 7,1 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 5,0 \times 10^{-13}$.

Chemikálie a činidlá

- zmes $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ a NH_4Cl , okolo 1:1 hmotnostne
- hydroxid sodný, 0,1 mol/l NaOH (aq)
- kyselina chlorovodíková, 0,1 mol/l HCl (aq)
- formaldehyd, 20% CH_2O (aq)

Tabuľka chemikálií

Látka	Stav	R-vety	S-vety
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Tuhá látka	36/37/38	26
NH_4Cl	Tuhá látka	22 36	22
HCl	Roztok	23 25 34 38	26 36 37 39 45
NaOH	Roztok	35	26 37 39 45
CH_2O	Roztok	23/24/25 34 40 43	1/2 26 36/37/39 45 51

Zariadenie a laboratórne sklo

- analytické váhy ($\pm 0,0001$ g)
- pipeta, 10 ml
- pipetovací balónik
- byreta, 25 ml
- kadička, 100 ml
- odmerná banka, 100 ml
- magnetické miešadlo
- miešacia magnetická tyčinka, „včielka“
- pH meter

A. Stanovenie množstva fosforečnanu ako kyselina fosforečná

- a) Odvážte asi 0,6 g testovanej zmesi a preneste ju do 100 ml odmernej banky. Doplňte vodou po značku.
- b) Preneste 10 ml pripraveného roztoku do 100 ml kadičky pomocou 10 ml pipety. Pridajte 10 ml roztoku 0,1 mol/l kyseliny chlorovodíkovej (koncentrácia je známa presne) pomocou 10 ml pipety a zriedte zmes s 20 ml destilovanej vody. Umiestnite kadičku na magnetické miešadlo a vložte do nej magnetickú „včielku“ (miešaciu tyčinku).
- c) Titrujte vzorku roztokom 0,1 mol/l hydroxidu sodného pridávaním po 0,5 ml podieloch, kým sa pH nezačne zvyšovať. Pokračujte v pridávaní titrantu po kvapkách. Keď sa zmena pH po prídavku významne zníži, pokračujte v titrácii s väčšími prídavkami hydroxidu sodného. Zaznamenajte objem pridaného hydroxidu sodného a nameranú pH hodnotu.
- d) Opakujte titráciu s novými podielmi roztoku vzorky podľa potreby, aby sa získali konzistentné výsledky.

B. Stanovenie celkového množstva amónnych solí

- e) Pripravte 20%-ný vodný roztok formaldehydu bez kyseliny mravčej. Neutralizujte roztok podľa potreby hydroxidom sodným. Titrujte v prítomnosti fenolftaleínu, čím sa určí potrebné množstvo NaOH na neutralizáciu.
- f) Preneste 10 ml roztoku vzorky do 100 ml kadičky pomocou 10 ml pipety. Pridajte 5 ml formaldehydového roztoku a počkajte 2 minúty.

- g) Položte kadičku na magnetické miešadlo a vložte do nej magnetickú včielku. Titrujte vzorku roztokom 0,1 mol/l hydroxidu sodného za stáleho konštantného premiešavania, ako je opísané v časti A.
- h) Opakujte titráciu s novými podielmi roztoku vzorky podľa potreby, aby sa získali konzistentné výsledky.

Otázky a spracovanie získaných údajov

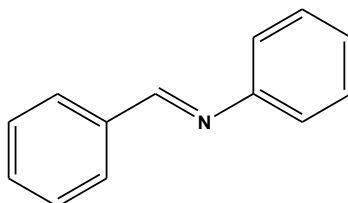
1. Koľko bodov ekvivalencie sa očakáva pri titrácii zmesi H_3PO_4 a HCl ?
2. Dajú sa farebné indikátory použiť na stanovenie koncentrácií kyseliny chlorovodíkovej a kyseliny fosforečnej v ich zmesi?
3. Napíšte rovnice všetkých reakcií prebiehajúcich pri experimente.
4. Nakreslite grafy závislosti pH , $\Delta\text{pH}/\Delta V$ a $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$ vs. objem pridaného titrantu. Nájdite body ekvivalencie na titračných krivkách. Prečo existuje len jeden bod ekvivalencie na titračnej krivke kyseliny chlorovodíkovej a kyseliny fosforečnej v prítomnosti amóniových iónov?
5. Vypočítajte obsah (v hmotnostných %) (a) hydrogenfosforečnanu diamónneho a (b) chloridu amónneho v testovanej vzorke.

Úloha 31 Tvorba dvojitej väzby uhlík-dusík

Imíny (dusíkaté analógy karbonylových zlúčenín) vznikajú reakciou primárnych amínov s aldehydmi alebo ketónmi za vhodných reakčných podmienok. Mechanizmus reakcie začína atakom aldehydu amínom, pričom sa formuje intermediát, ktorý dehydratáciou poskytuje imíny.

Vznik imínov možno prirovnať k biologickým reakciám: veľmi dobre prebieha aj v neutrálnych podmienkach. K trom významným príkladom môžeme zaradiť: syntézu aminokyselín z oxokyselín, transamináciu α -aminokyselín a mechanizmus videnia. Prvý z nich zahŕňa tvorbu intermediátu medzi aminokyselinou a derivátom vitamínu B₆ (pyridoxálom). Transformácia svetelnej energie na elektrický signál v našich očiach, vrátane *cis-trans*-fotoizomerizácie polyénu retinálu (aldehyd), ktorý je kovalentne viazaný na proteín (amín) imínovou väzbou. Imíny sú tiež veľmi zaujímavé v organickej syntéze ako intermediáty pri reakcii “redukčnej aminácie”, ktorá umožňuje priamu transformáciu karbonylových zlúčenín na amíny.

V tejto úlohe pripravíte derivát z anilínu a benzaldehydu (I).



Chemikálie

- benzaldehyd
- anilín
- 96% etanol

Tabuľka použitých chemikálií

zlúčenina	skupenstvo	R-vety	S-vety
C ₆ H ₇ N, anilín	kvapalina	23/24/25 40 41 43 48/23/24/25 50 68	26 27 36/37/39 45 46 61
C ₇ H ₆ O, benzaldehyd	kvapalina	22	24
C ₂ H ₆ O, etanol, 96% vodný roztok	kvapalina	11	2 7 16

Pomôcky

- magnetické miešadlo s ohrevom
- magnetické miešadielko
- 25 ml sklenená kadička
- 50 ml dvojhrdlová banka s okrúhlym dnom
- spätný chladič

- laboratórny stojan s kovovými kruhmi, lapákmi a svorkami
- prikvapkávací lievik
- filtračný lievik
- odsávacia banka
- sklenená fritá
- vákuová pumpa alebo vodná výveva
- analytické váhy ($\pm 0,001$ g)
- prístroj na meranie teploty topenia
- kapiláry na stanovenie teploty topenia (2-3 ks)
- skúmavka na plnenie kapilár
- sklenená tyčinka
- ľadový kúpeľ

Postup

N-[(*E*)-Fenylmetylidén]anilín

0,42 g čerstvo predestilovaného benzaldehydu dajte do dvojhrdlovej banky s okrúhlym dnom, opatrenej spätným chladičom a prikvapkávacím lievikom a aparatúru uchyťte do stojana nad magnetické miešadlo s ohrevom. Odvážte 0,37 g čerstvo predestilovaného anilínu a dajte ho do prikvapkávacieho lievika. Anilín pridajte do banky s benzaldehydom postupne po kvapkách za intenzívneho miešania. Takmer ihneď sa tvorí žltá zrazenina a reakčná zmes sa samovoľne zahrieva. Po pridaní anilínu sa reakčná zmes mieša ešte 15 minút.

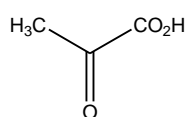
Pripravte 25 ml kadičku s 3 ml 96% etanolu. Reakčnú zmes preneste do kadičky, banku opláchnite 1 ml etanolu a oplach pridajte k roztoku v kadičke: Kadičku vložte do ľadového kúpeľa na 10 minút. Obsah kadičky premiešajte a preneste na fritu. Zapnite vývevu, pripojte ju k odsávacej banke zrazeninu odsajte za zníženého tlaku. Aby ste zrazeninu dôkladne presušili, občas ju popritláčajte tyčinkou, až kým odkvapká všetok matečný roztok. Odfiltrovaný produkt na frite sušte za odsávania ešte aspoň 10 minút. Získaný produkt odvážte a vypočítajte výťažok. Odoberte zopár kryštálikov produktu pre následné stanovenie teploty topenia.

Stanovenie teploty topenia

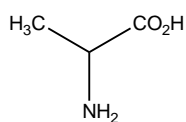
Použite z jednej strany zatavenú sklenenú kapiláru. Nezatavený koniec kapiláry vsuňte do kryštálikov produktu, potom ju otočte zataveným koncom dole a niekoľkokrát s ňou poklepte. Uistite sa, že zatavený koniec kapiláry je zaplnený produktom. Pripravenú kapiláru vložte do prístroja na určenie teploty topenia, stanovte a zaznamenajte teplotu topenia produktu.

Otázky

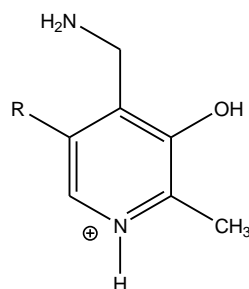
1. Napíšte mechanizmus tvorby imínu. Pomenujte intermediát. Ktorý stupeň je rýchlosť určujúcim pri nízkom a ktorý pri vysokom pH?
2. Čo je podobné a čo rozdielne v mechanizme tvorby imínu a acetálu?
3. Napíšte mechanizmus transformácie kyseliny pyrohroznovej na alanín katalyzovanú derivátom vitamínu B₆.



pyruvic acid



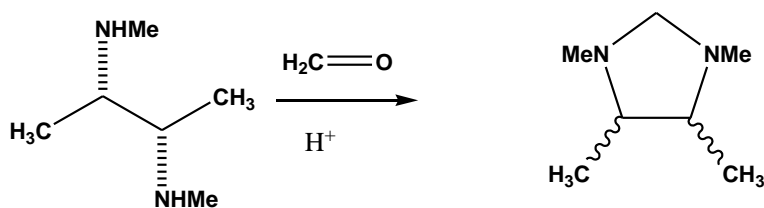
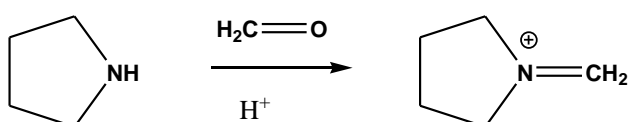
alanine



pyridoxamine phosphate,



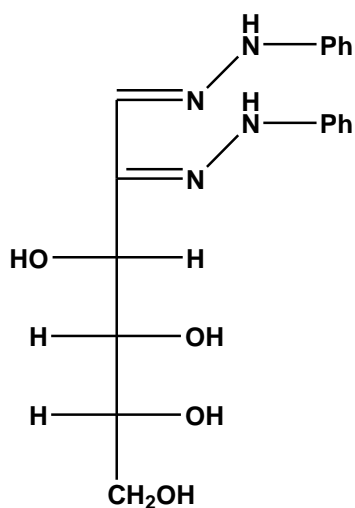
4. Napíšte mechanizmus redukčnej aminácie cyklohexanónu na *N,N*-dimetylcyklohexylamín použitím trihydridokyanoboritanu sodného a dimetylamínu.
5. Navrhňte mechanizmus pre nasledujúce dve reakcie. V druhej reakcii nakreslite správnu stereochémiu produktu.



Úloha 32 Osazón glukózy

Sacharidy sú skutočným jadrom biomolekulovej chémie. Analýza sacharidov a produktov ich transformácií je často sťažená, pretože sa vyskytujú v olejovitom alebo sirupovitom skupenstve bez charakteristickej teploty topenia. Sofistikovaná stereochemia sacharidov tiež neľahčuje ich štúdium. V roku 1880 nemecký chemik Emil Fisher objavil, že zahrievaním niektorých monosacharidov s nadbytkom fenyldiazónu vznikajú kryštalné produkty, ktoré nazval „osazóny“. Rôzne fenylosazóny tvoria charakteristické kryštály a vznikajú rôznou rýchlosťou z východiskových sacharidov. Kryštalinita týchto produktov napomáha k ich analýze, pričom strata chiralít na druhom uhlíkovom atóme bola veľmi dôležitá pri stanovení stereochemie mnohých monosacharidov.

V tejto úlohe pripravíte fenyldiazónový derivát a D-glukózy (I).



Chemikálie

- D-glukóza
- fenyldiazón
- voda
- 50% roztok kyseliny octovej
- 96% etanol

Tabuľka použitých chemikálií

Zlúčenina	Skupenstvo	R-vety	S-vety
$C_6H_{12}O_6$, D-glukóza	tuhá látka	-	-
fenyldiazón	kvapalina	23/24/25 43 45 48/23/24/25 68	35
$C_2H_4O_2$, 50 % roztok kyseliny octovej	vodný roztok	10 35	23 26 45
C_2H_6O , 96 % roztok etanolu	vodný roztok	11	2 7 16

Pomôcky

- magnetické miešadlo s ohrevom
- magnetické miešadielko
- vodný kúpeľ
- 50 ml banka s okrúhlym dnom
- spätný chladič
- laboratórny stojan s kovovými kruhmi, lapákmi a svorkami
- odsávací banka
- sklenená fritá
- vákuová pumpa alebo vodná výveva
- analytické váhy ($\pm 0,001$ g)
- savička/pipetovací balónik
- prístroj na meranie teploty topenia
- kapiláry na stanovenie teploty topenia (2-3 ks)
- skúmavka na plnenie kapilár
- sklenená tyčinka

Postup**Osazón D-glukózy**

Do banky s okrúhlym dnom na vodnom kúpeľi, opatrenej spätným chladičom, pridajte 200 mg glukózy, 4 ml vody, 400 mg čerstvo predestilovaného fenylylhydrazínu (pozor: je jedovatý!) a 0,4 ml 50% kyseliny octovej. Reakčnú zmes zohrievajte na magnetickom miešadle s ohrevom, kým voda v kúpeľi nezačne vriť. Po 5 min začne vypadávať žltá zrazenina osazónu. Pokračujte v zahrievaní 1 hod, potom opatrne odstráňte kúpeľ a spätný chladič a reakčnú zmes nechajte pomaly vychladnúť na laboratórnu teplotu.

Premiešajte obsah banky a zmes preneste do sklenenej frity. Zapnite vývevu, pripojte ju na odsávaciu banku a odsajte zrazeninu. Keď prestane kvapkať matečný roztok, odpojte odsávanie a odložte fritu. Reakčnú banku premyte matečným roztokom, znova nasadte sklenenú fritu, nalejte obsah reakčnej banky na filter a pripojte k zdroju vákua. K zrazenine pridajte 3 ml etanolu k zrazenine, obsah lievika pomiešajte sklenenou tyčinkou a opäť pripojte vákuum. Operáciu s premytím etanolom ešte raz zopakujte. Aby ste zrazeninu dôkladne presušili, občas ju popritláčajte tyčinkou, až kým odkvapká všetok matečný roztok. Odfiltrovaný produkt na frite sušte za odsávania ešte aspoň 10 minút. Získaný produkt odvážite a vypočítajte výťažok. Odoberte zopár kryštálikov produktu pre následné stanovenie teploty topenia.

Stanovenie teploty topenia

Stanovte teplotu topenia podľa pokynov v úlohe 31.

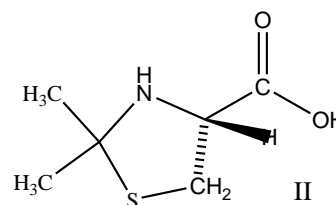
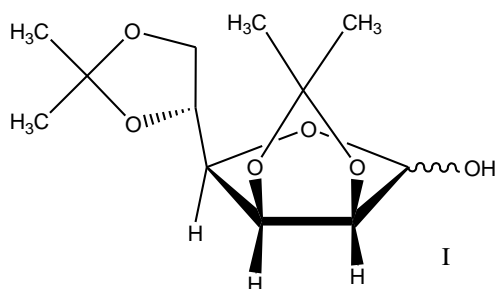
Otázky

1. Napíšte stechiometrické koeficienty pre D-glukózu a fenylyhydrazín v ich vzájomnej reakcii. Ktoré ďalšie produkty vzniknú v tejto reakcii?
2. Ktorú východiskovú látku použijete pre výpočet percentuálneho výťažku reakcie?
3. Aký produkt vzniká, ak reaguje glukóza s ekvimolárnym množstvom fenylyhydrazínu za miernych podmienok?
4. Napíšte vzorce osazónov D-glukózy, D-manózy a D-fruktózy. Akú stereochemickú podobnosť možno pozorovať pri týchto troch východiskových sacharidoch?
5. Páry osazónov nasledovných sacharidov sú tie isté alebo rozdielne molekuly?
 - a) D-glukóza a L-glukóza,
 - b) D-alóza a D-talóza,
 - c) D-galaktóza a D-talóza,
 - d) D-ribóza a D-alóza.

Úloha 33. Acetón ako chrániace činidlo

Chránenie funkčných skupín má dôležitú úlohu v moderných syntetických postupoch organickej syntézy, keďže umožňujú maskovať reaktívne X-H skupiny (X = O, N, S) pred interakciou najmä s nukleofilnými alebo oxidačnými činidlami. Po uskutočnení reakcie sa dajú chrániace skupiny ľahko odstrániť pôsobením špecifických činidiel za miernych podmienkach. Acetón, všeobecne známy ako organické rozpúšťadlo, sa v organickej syntéze tiež široko používa ako chrániace činidlo. Acetón poskytuje široké spektrum reakcií s hydroxylovými, aminovými a tiolovými skupinami za tvorby hemiketálov alebo ketálov (a ich N- a S-analógov), a to v závislosti od počtu a polohy nukleofilných X-H skupín. Acetónový zvyšok môže byť vo forme (hetero)ketálov v chránených molekulách považovaný za súčasť päťčlenných nasýtených 1,3-diheterocyklov.

V tejto úlohe pripravíte acetónové deriváty sacharidu D-manózy (I) a α -aminokyseliny L-cysteínu (II).



Chemikálie

- D-manóza
- kryštalický jód
- bezvodý acetón
- zriedený roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- chloroform
- bezvodý Na_2SO_4
- hydrochlorid L-cysteínu
- ninhydrínové činidlo (0,3% roztok ninhydrínu v bután-1-ole, obsahujúci 3% octanu sodného)

Tabuľka použitých chemikálií

zlúčenina	skupenstvo	R-vety	S-vety
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, D-manóza	tuhá látka	-	28
I_2	tuhá látka	20/21 50	23 25 61
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	kvapalina	11 36 66 67	2 9 16 26
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	vodný roztok	-	24/25
CHCl_3	kvapalina	22 38 40 48/20/22	2 36/37
Na_2SO_4	tuhá látka	-	-
$\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_2\text{SCL}$, hydrochlorid L-cysteínu	tuhá látka	22	-
$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$, ninhydrín	roztok	22 36/37/38	26
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, bután-1-ol	kvapalina	10 22 37/38 41 67	2 7/9 13 26 37/39 46
CH_3COONa	roztok	-	-

Pomôcky

- magnetické miešadlo s ohrevom
- magnetické miešadielko
- 50 ml alebo 100 ml sklenená kadička (2 ks)
- 50 ml banka s okrúhlym dnom
- spätný chladič
- laboratórny stojan s kovovými kruhmi, lapákmi a svorkami
- teplomer
- prikvapávací lievik
- oddeľovací lievik
- odsávací banka
- sklenená fritá

- vákuová rotačná odparka
- vákuová pumpa alebo vodná výveva
- analytické váhy ($\pm 0,001$ g)
- savička/pipetovací balónik
- prístroj na meranie teploty topenia
- kapiláry na stanovenie teploty topenia (2-3 ks)
- skúmavka na plnenie kapilár
- filtračný papier
- sklenená tyčinka
- ľadový kúpeľ

Postup

A. Chránenie D-manózy acetómom

Pomocou kruhu upevnite kadičku k stojanu na magnetické miešadlo. Odvážte a preneste do kadičky 200 mg manózy, 60 mg kryštalického jódu a 12 ml bezvodého acetónu. Pripevnite na stojan teplomer tak, aby mal rezervoár ponorený v reakčnej zmesi. Reakčnú zmes zohrievajte za miešania približne 30 min na 35 °C. Po rozpustení manózy, vypnite ohrev a zmes ochladte na laboratórnu teplotu. Následne pomocou kruhu pripevnite prikvapkávací lievik k stojanu nad kadičku (skontrolujte, aby bol kohút na lieviku uzavretý!). Vlejte doň zriedený roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a postupne ho prikvapkávajte k hnej zmesi, kým sa neodfarbí. Pridajte 10 ml vody. Zmes preneste do oddeľovacieho lievika (skontrolujte, aby bol kohút na lieviku uzavretý!), upevneného pomocou kruhu k stojanu. Pridajte 10 ml chloroformu a lievik uzavrite zvrchu zátkou. Zoberte lievik do rúk tak, že vypúšťacia trubica s kohútom smeruje nahor a smerom od vás. Opatrne otvorte kohút, uvoľnite tlak vzduchu v lieviku a kohút naspäť uzatvorte. Lievik niekoľkokrát pretrepte s premiešaním a uvoľnite tlak vzduchu, ako je uvedené vyššie. Pretrepanie a uvoľnenie tlaku zopakujte trikrát. Následne vložte lievik do kruhu na stojane a počkajte, kým sa vodná a organická vrstva jasne neoddelia. Opatrne otvorte kohút a nechajte nižšiu organickú vrstvu odtečť do kadičky. Hornú vodnú vrstvu nechajte v lieviku. Pridajte k nej ďalších 10 ml chloroformu, opakujte extrakciu, pričom na zber organickej vrstvy použite tú istú kadičku. Vodnú fázu vypustite a premyte spojené organické vrstvy s 10 ml vody v prepláchnutom oddeľovacom lieviku. Do čistej kadičky vypustite spojené organické fázy a pridajte bezvodý Na_2SO_4 . Kadičku upevnite na magnetické miešadlo, pridajte miešadielko a nechajte miešať 15 min. Odfiltrujte sušidlo. Z filtrátu oddestilujte rozpúšťadlo na rotačnej

vákuovej odparke¹. Odvážte získaný biely produkt a vypočítajte výťažok. Odoberte zopár kryštálikov produktu pre následné stanovenie teploty topenia.

B. Modifikácia L-cysteínu acetónom

Upevnite banku s okrúhlym dnom na stojan. Preneste do nej 100 mg hydrochloridu L-cysteínu v 2 ml suchého acetónu. Na banku nasadíte spätný chladič a reakčnú zmes zohrievajte do varu. Východiskový hydrochlorid aminokyseliny sa rýchlo rozpustí a zakrátko začne vypadávať zrazenia. Zahrievajte do varu ešte 30 min, potom zmes ochladíte v ľadovom kúpeli a odnímate chladič. Obsah banky premiešajte a preneste ho na sklenenú fritu. Zapnite vákuovú pumpu alebo vodnú vývevu, vákuum pripojte k odsávacej banke a odsajte zrazeninu. Keď dokvapká matečný roztok, odpojte odsávaciu banku a odložte fritu. Reakčnú banku opláchnite matečným lúhom, fritu nasadíte naspäť, obsah reakčnej banky s matečným roztokom nalejte na fritu a pripojte na vákuum. Keď dokvapká matečný roztok, odpojte odsávaciu banku. K zrazenine pridajte 1 ml suchého acetónu, premiešajte sklenenou tyčinkou a pripojte odsávaciu banku opäť na vákuum. Aby ste zrazeninu dôkladne presušili, občas ju popritláčajte tyčinkou, až kým odkvapká všetok matečný roztok. Odfiltrovaný produkt na frite sušte za odsávania ešte aspoň 10 minút. Odoberte zopár kryštálikov produktu pre následné stanovenie teploty topenia.

Testovacia reakcia

Nasledujúcim testom overte, či reakcia ochránenia cysteínu acetónom prebehla úplne.

Ninhydrínová reakcia: Rozpusťte niekoľko miligramov produktu vo vodnom acetóne a ihneď kvapnite výsledný roztok na filtračný papier. Prekryte škvrtku na filtračnom papieri ninhydrínovým činidlom. Opatrne zohrejte filtračný papier. Uskutočnite taký istý test s východiskovou aminokyselinou. Porovnajete výsledok a vysvetlite rozdiel.

Stanovenie teploty topenia

Stanovte teplotu topenia podľa pokynov v úlohe 31.

Otázky

1. Napíšte mechanizmus tvorby 1,3-dioxolánového kruhu z acetónu a 1,2-diolu. Ako katalyzátor použijete kyselinu alebo zásadu? Prečo?

¹ Túto operáciu môže uskutočniť technik. Študenti nemusia ovládať prácu s rotačnou vákuovou odparkou.

2. Nakreslite vzorec produktu acetónu s *trans*- a *cis*-cyklohexán-1,2-diolom. Ktorý z produktov je termodynamicky viac preferovaný?
3. Na základe odpovede na otázku č. 2 vysvetlite podstatu a stereochémiu produktu reakcie D-manózy s acetónom s ohľadom na vzájomný stereochemický vzťah medzi vicinálnymi hydroxylovými skupinami východiskového sacharidu. Prečo sa počiatočná 6-členná pyranózová forma transformuje na 5-člennú furanózovú formu? Ako prebieha takáto premena je v chémii sacharidov?
4. Aké podmienky a činidlá by ste použili na odstránenie acetónu ako chrániacej skupiny z diacetón-manózy?
5. Napíšte mechanizmus tvorby produktu reakcie cysteínu s acetónom. Vysvetlite úlohu kyseliny chlorovodíkovej.
6. Napíšte mechanizmus a produkty reakcie cysteínu s ninhydrínom. Vyznačte, ktorý produkt je zodpovedný za farbu reakčnej zmesi.

Úloha 34. Viskozimetrické stanovenie parametrov (charakteristík) molekulovej hmotnosti

Odpor tekutín voči prúdeniu sa označuje ako viskozita. Kvantitatívne je charakterizovaná koeficientom viskozity (tekutiny s vysokým koeficientom viskozity prejavujú zvýšený odpor voči prúdeniu). Experimentálne môže byť viskozita stanovená sledovaním rýchlosti, ktorou tekutina vyteká z tenkej kapiláry.

Viskozita roztokov nízkomolekulových zlúčenín závisí od ich koncentrácie len mierne. Naopak pre roztoky polymérov je typická výrazná závislosť ich viskozity od koncentrácie polyméru, čo umožňuje stanoviť túto koncentráciu analýzou viskozimetrických údajov.

Pri zriedených roztokoch polymérov bolo zistené, že redukovaná viskozita η_{red} a koncentrácia polyméru c (in g/mL) spolu súvisia nasledovne:

$$\eta_{red} = \frac{t - t_0}{t_0 c}.$$

kde t a t_0 sú časy prietoku roztoku a čistého rozpúšťadla, v uvedenom poradí.

Vnútoraná viskozita $[\eta]$ môže byť následne stanovená extrapoláciou redukovanej viskozity k nulovej koncentrácii polyméru:

$$\eta_{red}(c) = [\eta] + kc .$$

Vnútoraná viskozita je funkciou povahy polyméru a rozpúšťadla. Vo všeobecnosti závisí od molárnej hmotnosti polyméru podľa Markovej-Kuhnovej-Houwinkovej rovnice:

$$[\eta] = KM^a$$

Zvýšenie afinity rozpúšťadla a polyméru má za následok väčšiu expanziu polymérnych klobiek, čo zas vedie k vyššiemu odporu roztoku voči prúdeniu. Mocninový exponent (a) sa tak zvyšuje s rastúcou afinitou rozpúšťadla k polyméru.

Vzorky polymérov sú zvyčajne polymolekulové (polydisperzné), t.j. obsahujú makromolekuly s rôznymi molekulovými hmotnosťami. Vzorky polymérov sú preto charakterizované priemernými molárnymi hmotnosťami (ktoré závisia od spôsobu priemerovania). Viskozitný priemer molárnej hmotnosti M_v tak môže byť určený z Markovej-Kuhnovej-Houwinkovej rovnice pomocou experimentálne určeného $[\eta]$ a tabelovaných hodnôt pre K a a .

Index polydisperzity (alebo heterogenity) vzorky polymérov je možné určiť ako pomer jej viskozitných priemerov molárných hmotností stanovených v rozpúšťadlách, ktoré sa výrazne odlišujú afinitami voči polyméru.

V tejto úlohe zistíte index polydisperzity vzorky polystyrénu kapilárnou viskozimetriou použitím toluénu ($K = 0.017$ ml/g, $a = 0.69$) a metyletylketónu ($K = 0.039$ ml/g, $a = 0.57$). Všetky konštanty sú dané pre 25 °C.

Chemikálie a činidlá:

- roztok polystyrénu (číselný priemer molárnej hmotnosti okolo 100 000) v toluéne, 10 g/L, 25 mL
- roztok polystyrénu (číselný priemer molárnej hmotnosti okolo 100 000) v metyletylketóne, 10g/L, 25 mL
- toluén, 50 mL
- metyletylketón, 50 mL

Tabuľka chemikálií

zlúčenina	stav	R-vety	S-vety
$(C_8H_8)_n$, polystyrén	roztoky v toluéne a metyletyl-ketóne	-	-
C_7H_8 , toluén	kvapalina	11 38 48/20 63 65 67	2 29 36/37 46 62
C_4H_8O , metyletyl-ketón	kvapalina	11 36 66 67	2 9 16

Aparatúra a sklo:

- Ubbelohdeov alebo iný kapilárny viskozimeter
- delený odmerný valec, 10 mL
- 10 sklenených vialiek, 20 mL
- odmerná pipeta, 5 mL
- stopky

Postup

- a) Pre oba roztoky polymérov pripravte niekoľko zriedení (v rozsahu koncentrácií od 1 do 10 g/L).
- b) Zmerajte čas prietoku rozpúšťadla (toluénu) pomocou Ubbelohdeovho viskozimetra (opakujte trikrát).
- c) Zmerajte časy prietoku pre všetky roztoky polystyrénu v toluéne (pre každý opakujte trikrát)
- d) Vyplňte nižšie uvedenú tabuľku.
- e) opakujte kroky b) – d) pre roztoky polystyrénu v metyletylketóne.

koncentrácia polyméru c , g/L	čas prietoku t , s	$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$, L/g
10				

Otázky a vyhodnotenie údajov

1. Vypočítajte relatívne, špecifické a redukované viskozity pre všetky skúmané roztoky.
2. Zostrojte graf redukovaných viskozít pre rôzne koncentrácie polystyrénu v oboch rozpúšťadlách.
3. Aproximujte závislosti z kroku 2 vhodnými priamkami.
4. Stanovte vnútornú viskozitu roztokov polystyrénu v toluéne a metyletylketóne ako úsek na osi y.
5. Pomocou Markovej-Kuhnovej-Houwinkovej rovnice určite príslušné hodnoty viskozitných priemerov molárnych hmotností vzorky polystyrénu.
6. Pre vzorku polystyrénu vyhodnoťte index polydisperzity.

Úloha 35. Kooperatívne interakcie v roztokoch polymérov

Makromolekulové interakcie v roztokoch stoja za mnohými dejmi v živých organizmoch. Organizácia DNA do dvojitej závitnice môže byť jedným dobre známym príkladom. Tvorba takýchto intermolekulových komplexov je často poháňaná značným ziskom entropie. V laboratóriu môžu byť tieto úkazy študované pomocou jednoduchého modelového systému, zmesi polymetakrylovej kyseliny a polyetylénglykolu.

Chemikálie a činidlá:

- vodný roztok polymetakrylovej kyseliny (PMAA, molekulová hmotnosť 30000), 2 g/L, 50 mL
- vodné roztoky polyetylénglykolu (PEG, molekulové hmotnosti 1000, 2000, 3000, 6000), 1 g/L, 10 ml každého
- deionizovaná voda

Tabuľka chemikálií

zlúčenina	stav	R-vety	S-vety
$(C_4H_6O_2)_n$, polymetakrylová kyselina	vodný roztok	-	-
$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$, polyetylénglykol	vodný roztok	-	-

Aparatúra a sklo:

- Ubbelohdeov viskozimeter alebo iný kapilárny viskozimeter s termostatom
- delený odmerný valec, 10 mL
- 10 sklených vialiek, 20 mL
- odmerná pipeta, 5 mL
- stopky

Postup

- a) Zriedením pôvodného roztoku PMMA pripravte 1 g/L roztok PMAA vo vode.
- b) Pripravte zmesi pôvodného roztoku PMMA s pôvodnými roztokmi PEG s rôznymi molekulovými hmotnosťami, každý v objemovom pomere 1:1 (celkovo 4 zmesi).
- c) Zmerajte čas prietoku vody pri 25°C pomocou Ubbelohdeovho viskozimetra (opakujte trikrát)
- d) Zmerajte časy prietoku pripraveného roztoku PMAA a všetkých zmesí pri 25°C (pre každú opakujte trikrát).
- e) Vyplňte nižšie uvedenú tabuľku.
- f) Opakujte kroky c)-e) pri 40°C.

zloženie	teplota, °C	čas prietoku, s	špecifická viskozita roztoku
voda	25		
PMAA, 1 g/l	25		
PMAA+PEG-1000	25		
PMAA+PEG-2000	25		
PMAA+PEG-3000	25		
PMAA+PEG-6000	25		
voda	40		
PMAA, 1 g/l	40		
PMAA+PEG-1000	40		
PMAA+PEG-2000	40		
PMAA+PEG-3000	40		
PMAA+PEG-6000	40		

Otázky a vyhodnotenie údajov

1. Vypočítajte špecifickú viskozitu (pozri návod v Úlohe 34) pre všetky merané vzorky.
2. Zostrojte graf špecifickej viskozity pre všetky molekulové hmotnosti PEG pre obe teploty.
3. Vysvetlite závislosti viskozity od teploty a molekulovej hmotnosti PEG.