

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
Celoštátne kolo

Pavol Tarapčík, Jozef Sochr, Martin Němeček

25 bodov Doba riešenia: 150 minút

Úloha: Určenie zloženia zmesi obsahujúcej oxidy železa

Oxidy železa sú FeO , Fe_2O_3 a Fe_3O_4 . Materiál, ktorý budete analyzovať, je niektorý z týchto oxidov alebo ich zmes. Vzorka mohla obsahovať ďalší redoxne inertný oxid, napríklad oxid kovu alkalickej zeminy. Pri riešení treba predpokladať, že látkové množstvo ekvimolárne prítomného FeO a Fe_2O_3 zodpovedá látkovému množstvu Fe_3O_4 .

Princíp riešenia úlohy

Na stanovenie železa v oxidačnom stave II použijete titráciu manganistanom, na stanovenie železa v oxidačnom stave III použijete titráciu kyselinou askorbovou. Na základe nameraných a dodaných údajov sa vypočíta zloženie pôvodného materiálu. Takto sa nedá rozlíšiť železo vo forme Fe_3O_4 a železo v jednotlivých oxidačných stavoch. Uvažujte teda len zmes FeO a Fe_3O_4 alebo Fe_2O_3 a Fe_3O_4 .

Potrebné chemikálie:

látka	forma	množstvo	H-vety	P-vety
roztok kyseliny askorbovej, asi $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$	roztok	250 cm^3	-	-
dihydrát kyseliny šťaveľovej, presná hmotnosť	tuhá látka	asi $0,4 \text{ g}$	302, 312	280
roztok KIO_3 , $0,018\text{XX} \text{ mol dm}^{-3}$, presne známa koncentrácia	roztok	100 cm^3	272, 315, 319, 335	220, 261 305+351+338
HCl , (1:5) t.j. 2 mol dm^{-3} roztok	roztok	100 cm^3	290, 315, 319, 335	261, 305+351+338
KI , 5% vodný	roztok	100 cm^3	372	314
indikátorový roztok škrobu	roztok	50 cm^3		
indikátorový roztok KSCN , $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$	roztok	10 cm^3	412	273, 280
H_2SO_4 , 34% roztok	roztok	10 cm^3	314	280, 301+330+331, 309 + 310, 305+351+338
Odmerný roztok manganistanu asi $0,015 \text{ mol dm}^{-3}$	roztok	200 cm^3	272, 302 314, 410	220, 273, 270 303+361+353 305+351+338
Reinhardtov-Zimmermanov roztok	roztok	50 cm^3	314, 373, 411, 290 302	273, 309 + 310, 301+330+331, 305+351+338
deionizovaná/destilovaná voda			-	-

Laboratórne zariadenie:

odmerné banky: 1x 250 cm³, 1x 200 cm³, 1x **200 cm³ odmerná banka + vzorka**

titračné banky: 250 cm³ 2x; kadičky: 250 cm³, 50 až 100 cm³ 3x

pipeta nedielikovaná: 10, 20, 25 cm³; byreta 25 cm³, stojan a lapák

odmerný valec 2x 5 alebo 10 cm³, 1x 25 alebo 50 cm³

byretový lievik, kvapkadlo, hodinové sklíčka, sklená tyčinka, strička s vodou

zariadenie na zahrievanie (platnička alebo kahan so sieťkou)

handrička na držanie horúcej titračnej banky, filtračný papier (nastrihané kúsky)

chemikálie dodané ako roztoky sú v príslušných nádobách

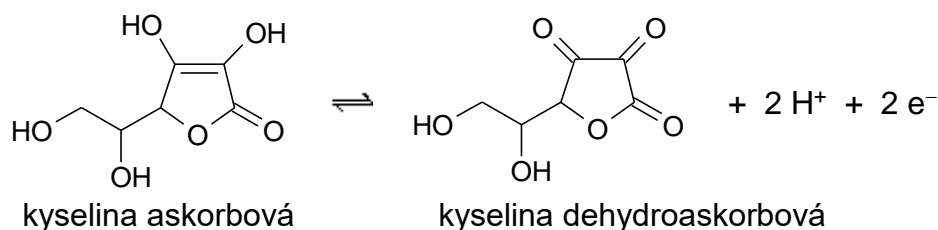
Postup:

„História“ úpravy vzorky materiálu – Vaša vzorka materiálu mala pôvodne hmotnosť m_0 – hodnotu máte priloženú na lístku v zadaní. Vzorka sa rozpustila bez zmeny oxidačného stavu železa v zriedenej kyseline chlorovodíkovej. Tento roztok máte v odmernej banke.

Doplňte roztok vzorky v 200,0 cm³ (V_0) odmernej banke po značku destilovanou vodou a dôkladne premiešajte.

A Stanovenie Fe(III) askorbimetrickou titráciou

Kyselina askorbová sa ľahko oxiduje na kyselinu dehydroaskorbovú, čo vyjadruje nasledujúca polreakcia:



Táto reakcia umožňuje selektívne stanoviť Fe(III) v zmesi s Fe(II).

Odmerný roztok kyseliny askorbovej sa pripravuje z čistej kyseliny askorbovej, ktorá ale nie je tzv. základnou látkou, preto sa z nej rozpustením návažku nedá pripraviť roztok s presne známou koncentráciou. Tá sa zistí meraním – štandardizáciou.

A1 Štandardizácia roztoku kyseliny askorbovej

- A1.1 Roztokom kyseliny askorbovej prepláchnite a naplňte byretu.
- A1.2 Do titračnej banky napipetujte $10,00 \text{ cm}^3$ (V_1) štandardného KIO_3 roztoku, pridajte 20 cm^3 5 % KI roztoku a 5 cm^3 roztoku 2 mol dm^{-3} HCl .
- A1.3 Titrujte zmes roztokom kyseliny askorbovej, kým takmer nezanikne sfarbenie spôsobené prítomnosťou jódu.
- A1.4 Pridajte 3 ml roztoku škrobového indikátora a dotitrujte do odfarbenia.
- A1.5 Opakujte titráciu toľkokrát, koľko považujete za potrebné. Vylúčte odľahlé hodnoty.
- A1.6 Určte priemernú/akceptovanú spotrebu (V_2).
- A1.7 Vypočítajte koncentráciu roztoku kyseliny askorbovej v mol dm^{-3} .

A2 Titrácia Fe(III)

- A2.1 $10,00 \text{ cm}^3$ (V_3) získaného roztoku do titračnej banky, pridajte 40 cm^3 destilovanej vody. Pridajte 5 ml roztoku 2 mol.dm^{-3} HCl a zahrejte na cca $50 \text{ }^\circ\text{C}$.
- A2.2 Do horúceho roztoku pridajte 1 cm^3 indikátorového roztoku KSCN .
- A2.3 Titrujte roztokom kyseliny askorbovej, kým nezmizne červené sfarbenie. Počas titrácie, zvlášť v blízkosti koncového bodu titrácie, musí byť roztok horúci. Zahrejte ho, ak treba. V blízkosti koncového bodu titrácie pridávajte titračné činidlo pomaly.
- A2.4 Opakujte titráciu toľkokrát, koľko považujete za potrebné.
- A2.5 Určte priemernú/akceptovanú spotrebu (V_4).
- A2.6 Vypočítajte látkové množstvo Fe(III) vo vašej vzorke.

B Stanovenie Fe(II) manganometrickou titráciou

B1 Príprava roztoku kyseliny šťaveľovej s presne známou koncentráciou

- B1.1 Zapište do odpovedového hárku hmotnosť $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v liekovke m_3 (zo štítku), rozpustite a kvantitatívne preneste túto látku do 250 cm^3 (V_5) odmernej banky, doplňte po značku destilovanou vodou a dôkladne premiešajte.
- B1.2 Vypočítajte presnú koncentráciu pripraveného roztoku v mol dm^{-3} .

B2 Štandardizácia roztoku manganistanu draselného

- B2.1 Roztokom manganistanu draselného prepláchnite a naplňte byretu.
- B2.2 Do titračnej banky napipetujte $25,00 \text{ cm}^3$ (V_6) štandardného roztoku kyseliny šťaveľovej, pridajte 2 cm^3 roztoku kyseliny sírovej (34%-nej) a zahrejte obsah pod bod varu.
- B2.3 Titrujte zmes za horúca manganistanom draselným do prvého ružového sfarbenia, ktoré je trvalé. Farebná zmena nastane jednou kvapkou KMnO_4 . Pri titrácii sa pridáva prvý mililiter po kvapkách, aby sa stihol roztok odfarbovať. Roztok musí byť počas titrácie horúci.
- B2.4 Opakujte titráciu toľkokrát, koľko považujete za potrebné. Vylúčte odľahlé hodnoty.
- B2.5 Určte priemernú/akceptovanú spotrebu (V_7).
- B2.6 Vypočítajte koncentráciu roztoku manganistanu draselného v mol dm^{-3} .

B3 Titrácia Fe(II)

- B3.1 Pipetujte $25,00 \text{ cm}^3$ (V_8) roztoku vzorky do titračnej banky. Pridajte 10 cm^3 Reinhardtovho-Zimmermanovho roztoku.
- B3.2 Titrujte štandardným roztokom KMnO_4 , kým obsah titračnej banky nenadobudne postrehnuteľné bledo-ružové sfarbenie stále aspoň 30 s.
- B3.3 Opakujte titráciu toľkokrát, koľko považujete za potrebné.
- B3.4 Určte priemernú/akceptovanú spotrebu (V_9).
- B3.5 Vypočítajte látkové množstvo železa (II) vo vašej vzorke.

C Určenie zloženia zmesi obsahujúcej oxidy železa

- C1 Určte výpočtom z výsledkov experimentov zloženie pôvodnej zmesi oxidov v % hmotnostných.

D Vyplňte odpoveďový hárok.

PRAKTICKÉ ÚLOHY Z ORGANICKEJ CHÉMIE

Chemická olympiáda – kategória A – 56. ročník – školský rok 2019/20
Celoštátne kolo

Samuel Andrejčák, Martin Putala

Maximálne 15 bodov
Doba riešenia: 100 minút + 60 minút zahrievanie

Príprava 3-fenyl[5]ferocenofán-1,5-diónu

Vašou úlohou je uskutočniť aldolovú kondenzáciu benzaldehydu a 1,1'-diacetylferocénu, nasledovanú konjugovanou adíciou za vzniku cyklického produktu (schéma 1). Produkt predstavuje oranžovú kryštalickú látku, ktorú je po izolácii ešte potrebné prečistiť premývaním vhodnými rozpúšťadlami. Jeho čistotu overíte pomocou tenkovrstvovej chromatografie (TLC), pre ktorú najskôr vyberiete vhodný eluent.

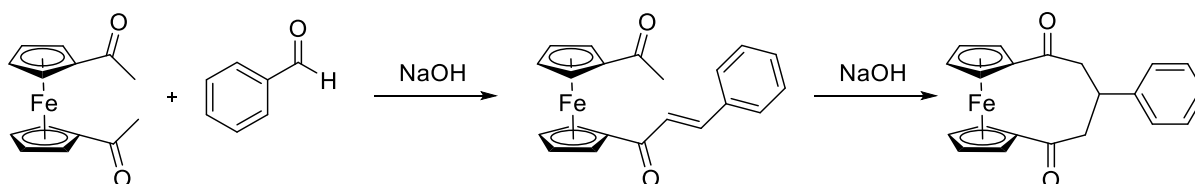


Schéma 1: Aldolová kondenzácia benzaldehydu a diacetylferocénu s následnou konjugovanou adíciou.

Materiál a pomôcky:

50 ml banka s okrúhlym dnom, 50 ml, 25 ml a 10 ml odmerný valec, magnetické miešadlo s ohrevom, magnetické miešadielko, stojan, 2 x lapák, 2 svorky, spätný chladič, 100 ml Erlenmeyerova banka, pipeta, nádoba na vodný kúpeľ, kancelárska spinka, Pasteurova pipeta, 2 ml striekačka a 1 ml striekačka s ihlou, 50 ml kadička, fritra S2, odsávací banka s manžetou, zdroj zníženého tlaku (membránová pumpa alebo vodná výveva), 3 x liekovka, Petriho miska, filtračný papier, ceruzka, pravítko, pinzeta, kapiláry na TLC, 3 x TLC platnička, UV lampa, nádoba na ľadový kúpeľ, ľad, pH papieriky, špachtľa.

Chemikálie:

chemikálie, obal	H-veta*	P-veta*
benzaldehyd , 0,20 ml v označenej fľaši**	302/312, 315	264, 270, 280, 301/312/330, 302/352/312
1,1'-diacetylferocén , 0,58 g v označenej liekovke (do reakcie) a 0,05 g v označenej liekovke (pre TLC)	302/312/332	280, 301/312/330, 302/352/312, 304/340/312
etanol 95% , v spoločnej označenej fľaši	225, 319	210, 233, 280, 303/361/353, 337/313. 370/378
destilovaná alebo deionizovaná voda , v označenej stričke alebo fľaši	-	-
benzín lekárenský , ďalej uvádzaný ako hexán , v spoločnej označenej fľaši	225, 304, 315, 336, 373, 411	210, 261, 273, 301/310, 305/351/338
etyl-acetát , v spoločnej označenej fľaši	225, 319, 336	210,305/351/338, 370/378, 403/235
acetón , v spoločnej označenej fľaši alebo stričke	225, 319, 336	210, 233, 261, 280, 303/361/353, 370/378
hydroxid sodný , spoločný 5 % vodný roztok v označenej fľaši	315, 319	302/352, 305/351/338

* zdroj: karty bezpečnostných údajov na <http://www.sigmaaldrich.com> pre koncentrované látky

** prečistený deň pred súťažou extrakciou 28 % roztokom uhličitanu draselného a uchovávaný v uzatvorenej liekovke

Výstražné upozornenia (H-vety)

- H 225** Veľmi horľavá kvapalina a pary.
- H 302/312** Zdraviu škodlivý pri požití alebo pri styku s kožou.
- H 302/312/332** Zdraviu škodlivý pri požití, styku s kožou alebo pri vdýchnutí.
- H 304** Môže byť smrteľný po požití a vniknutí do dýchacích ciest.
- H 315** Dráždi kožu.
- H 319** Spôsobuje vážne podráždenie očí.
- H 336** Môže spôsobiť ospalosť alebo závraty.
- H 373** Môže spôsobiť poškodenie orgánov pri dlhšej alebo opakovanej expozícii.
- H 411** Toxický pre vodné organizmy, s dlhodobými účinkami.

Bezpečnostné upozornenia (P-vety a ich kombinácie)

- P 210** Uchovávajte mimo dosahu tepla, horúcich povrchov, iskier, otvoreného ohňa a iných zdrojov zapálenia. Nefajčite.
- P 233** Nádobu uchovávajte tesne uzavretú.
- P 261** Zabráňte vdychovaniu prachu/dymu/plynu/hmly/pár/aerosólov.
- P 264** Po manipulácii starostlivo umyte pokožku.
- P 270** Pri používaní výrobku nejedzte, nepite ani nefajčite.
- P 273** Zabráňte uvoľneniu do životného prostredia.
- P 280** Noste ochranné okuliare/ochranu tváre.
- P 337/313** Ak podráždenie očí pretrváva: vyhľadajte lekársku pomoc/starostlivosť.
- P 301/310** PO POŽITÍ: Okamžite volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM (02 5477 4166) / lekára.
- P 301/312/330** PO POŽITÍ: Pri zdravotných problémoch volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM / lekára. Vypláchnite ústa.
- P 302/352/312** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU: Umyte veľkým množstvom vody. Pri zdravotných problémoch volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM / lekára.
- P 303/361/353** PRI KONTAKTE S POKOŽKOU (alebo vlasmi): Všetky kontaminované časti odevu okamžite vyzlečte. Pokožku opláchnite vodou/sprchou.
- P 304/340/312** PO VDÝCHNUTÍ: Presuňte osobu na čerstvý vzduch a umožnite jej pohodlne dýchať. Pri zdravotných problémoch volajte NÁRODNÉ TOXIKOLOGICKÉ INFORMAČNÉ CENTRUM / lekára.
- P 305/351/338** PO ZASIAHNUTÍ OČÍ: Niekoľko minút ich opatrne vyplachujte vodou. Ak používate kontaktné šošovky a ak je to možné, odstráňte ich. Pokračujte vo vyplachovaní.
- P 370/378** V prípade požiaru: Na hasenie použite suchú chemikáliu alebo piesok.
- P 403/235** Uchovávajte na dobre vetranom mieste. Uchovávajte v chlade.

Poznámka k bezpečnosti práce:

Mladiství žiaci môžu manipulovať s dráždivými látkami len pod priamym dozorom učiteľa. Po pridaní do reakčnej zmesi ich koncentrácia klesne pod limit dráždivosti.

Pracovný postup

Aldolová kondenzácia a následná konjugovaná adícia

I. Príprava aparatury a reakčnej zmesi

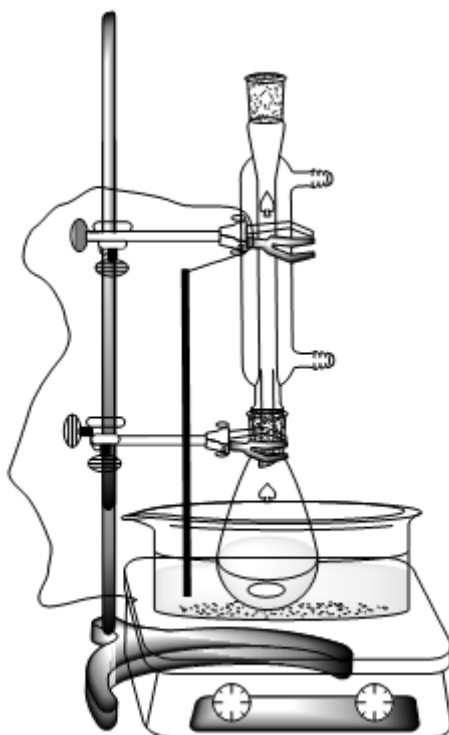
Do 50 ml banky s okrúhlym dnom uchytenej do lapáka na stojane pridajte 0,58 g 1,1'-diacetylferocénu z označenej liekovky. Odmerným valcom prilejte 20 ml 95 % etanolu. V prítomnosti dozoru odvážte prázdnu 1 ml striekačku s ihlou, následne naberte 0,2 ml benzaldehydu, striekačku opäť odvážte a pridajte benzaldehyd do reakčnej zmesi. Hmotnosti zapíšte do odpovedového hárka. Po jeho pridaní naberte do striekačky 0,5 ml etanolu a pridajte ho do reakčnej zmesi, čím vymyjete zvyšky benzaldehydu v striekačke a do reakčnej zmesi prenesiete jeho celé množstvo. Nakoniec vložte do banky magnetické miešadielko. Počas stáleho miešania pomaly (po kvapkách, približne 5 minút) pridávajte 10 ml 5 % roztoku NaOH pomocou Pasteurovej pipety.

II. Uskutočnenie reakcie

Na banku umiestnite spätný chladič bez zapojenia vody a voľne ho prichyťte lapákom (obr. 1). Pod banku umiestnite miešadlo s ohrevom spolu s vodným kúpeľom tak, aby hladina vody v kúpeli bola tesne pod hladinou rozpúšťadla v reakčnej zmesi. Zapnite ohrev a zahrievajte až do varu reakčnej zmesi, ktorý udržiavajte po dobu 60 minút (priebežne kontrolujte hladinu vody vo vodnom kúpeli, v prípade, že sa viditeľné množstvo odparí, vodu dolejte). Akonáhle reakčná zmes začne vriieť, začnú sa objavovať kryštály produktu. Miešanie na miešadle nastavte na 600 otáčok za minútu, aby ste zabezpečili premiešanie celej zmesi. Po stanovenom čase vypnite ohrev, banku vyberte z kúpeľa, odpojte chladič a nechajte voľne vychladnúť na laboratórnu teplotu počas 15 minút. Následne banku vložte do ľadového kúpeľa na 10 minút.

III. Izolácia a čistenie produktu

Produkt odsajte cez fritu na odsávacej banke s manžetou za zníženého tlaku. Produkt premyte 20 ml destilovanej vody tak, že odsávaciu banku odpojíte od zdroja vákua, nalejete destilovanú/deionizovanú vodu, premiešate špachtľou a znova zapojíte vákuum. Postup zopakujte ešte dva až trikrát do neutrálnej reakcie filtrátu. Jeho pH skontrolujte pH papierikom tak, že po odsatí odpojíte vákuum, vyberiete fritu a na pH papierik naniesiete kvapku zo stopky frity. Potom premyte produkt dvakrát s 25 ml 95 % etanolu rovnakým spôsobom ako s destilovanou/deionizovanou vodou a produkt nechajte sušiť na frite 5 minút presávaním vzduchu.



Obrázok 1: Aparatúra pre reakciu a rekryštalizáciu so zapojením vody vzostupne.

Tenkvrstvová chromatografia (TLC)

Rýchlosť migrácie látok na TLC platničke závisí od ich interakcií so stacionárnou fázou (silikagél) v porovnaní s mobilnou fázou (eluent). Vhodný výber eluentu zabezpečí, že po vyvolaní platničky budú východisková látka a produkt jednoznačne rozlíšiteľné na základe rôznych relatívnych vzdialeností škvŕn od štartu, čo bude vyjadrené hodnotami retenčných faktorov R_F . Zvýšenie rozdielu R_F hodnôt môžeme docieľiť aj opakovaným vyvolaním platničky v tom istom eluente (po vysušení platničky z predchádzajúceho vyvolávania, avšak už bez opätovného nanášania látok). Na obrázku 2 sú schémy vyvolaných TLC platničiek v rôznych rozpúšťadlách a ich vzájomných zmesiach s definovaným pomerom (H = hexán, EA = etyl-acetát).

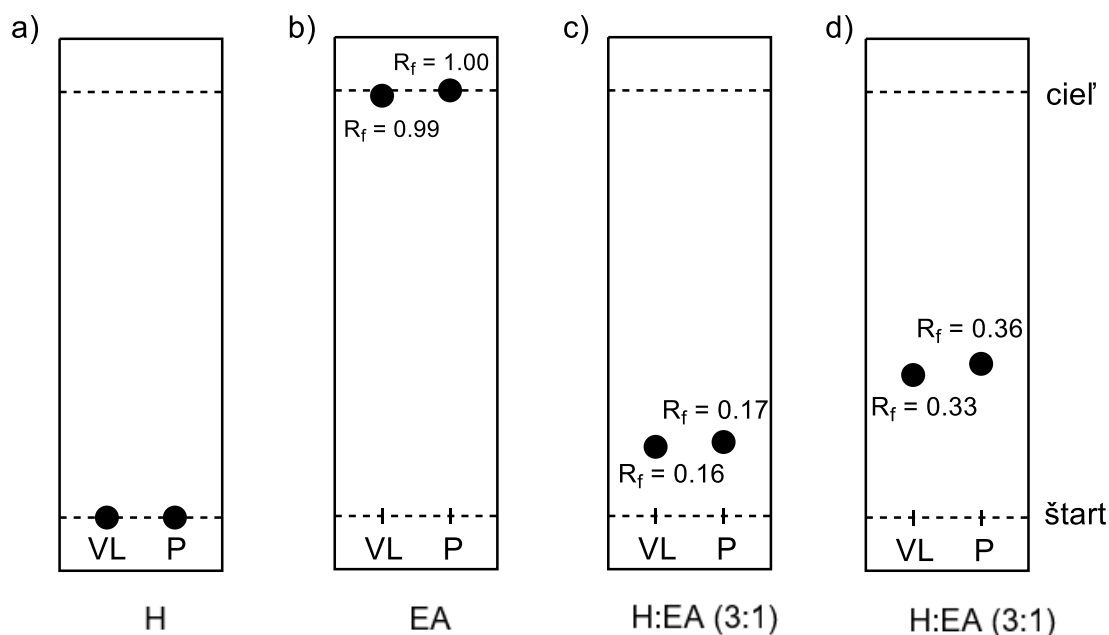
Vašou úlohou je vybrať eluent a postup na dostatočné rozlíšenie východiskovej látky a produktu. Za dostatočné rozlíšenie látok pri TLC sa považuje, ak sa škvŕna produktu nachádza mimo rozsahu škvŕny východiskovej látky (vznikne nepokrytá plocha medzi spodným okrajom hornej škvŕny a horným okrajom spodnej škvŕny), čo zodpovedá rozdielu R_F hodnôt aspoň 0,07.

Pracujte s týmito eluentmi: H:EA (1:1), H:EA (2:1), H:EA (4:1).

Príprava TLC platničky

Vzorky východiskovej látky a produktu (pozor na množstvo, produkt je veľmi slabo rozpustný!) 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. 2a). Kapilármi

naneste vzorku roztoku východiskovej látky (označený VL) a Vášho produktu (označený P) (obr. 2a). Pri nanášaní nechajte látku vsiaknuť na povrch platničky a po odparení rozpúšťadla zopakujte nanášanie ešte dvakrát na to isté miesto pre jednu látku.



Počet vyvolaní: 1 Počet vyvolaní: 1 Počet vyvolaní: 1 Počet vyvolaní: 2

Obrázok 2: Schémy vyvolaných TLC platničiek v rôznych eluentoch

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

Vyvolanie TLC platničky

Pomocou 2 ml striekačky pripravte 2 ml elučnej zmesi. Ako vyvíjaciú nádobu použite 50 ml kadičku a preneste do nej pripravenú elučnú zmes. Zakryte Petriho miskou a nechajte postáť 2 min pre nasýtenie vzduchu nad eluentom jeho parami. Platničku opatrne vložte pinzetou do kadičky a kadičku opäť zakryte Petriho miskou. Keď rozpúšťadlo vystúpi na vzdialenosť asi 1 cm pod horný okraj, platničku vyberte z kadičky pinzetou a čiarou označte cieľ, t. j. líniu pokiaľ vystúpilo rozpúšťadlo. Platničku nechajte samovoľne usušiť. Zaznačte viditeľné škvrny pod UV lampou.

Ak je rozdiel v R_F hodnotách nepostačujúci, vyvolanie môžete ešte raz zopakovať.

Nad čiaru cieľa napíšte ceruzkou Vaše štartové číslo v krúžku, použitý eluent (v tvare H:EA x:y) a počet vyvolaní (1x alebo 2x).

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

$A_r(\text{Fe}) = 56$. Hustota benzaldehydu je $1,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Výsledky uvádzajte na primeraný počet platných číslíc.

Úloha 1 (9,0 b)

Produkt na filtračnom papieri označenom Vaším štartovým číslom odovzdajte doзору. Body Vám budú pridelené podľa hmotnosti vysušeného produktu a jeho čistoty na základe teploty topenia.

Úloha 2 (2,0 b)

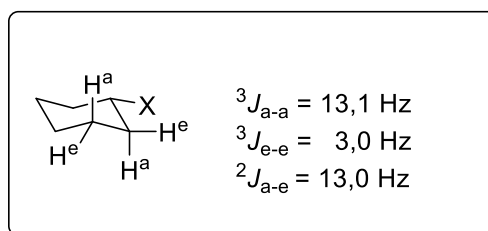
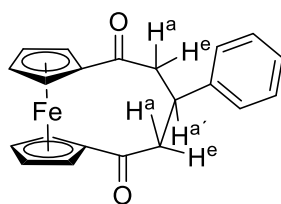
Na základe TLC analýzy rozhodnite, ktorá elučná zmes a počet opakovaní vyvolania je vhodný na vyvolanie vašej platničky tak, aby sa dosiahlo dostatočné rozlíšenie produktu a východiskovej látky. Zapište počet opakovaných vyvolaní vašej TLC platničky. Vypočítajte R_F hodnoty pre produkt a východiskovú látku a zapište rozdiel ich R_F hodnôt. **Označenú TLC platničku s najlepším rozlíšením východiskovej látky a produktu odovzdajte doзору.**

Úloha 3 (1,2 b)

- Vypočítajte teoretický výťažok produktu (v gramoch).
- Vypočítajte percentuálny výťažok produktu, ak by ste izolovali 0,44 g produktu.
- Vypočítajte konverziu limitujúcej východiskovej látky, ak by ste reakciu predčasne ukončili a izolovali jej 0,05 g.

Úloha 4 (0,7 b)

^1H NMR spektrum Vami pripraveného produktu: δ_{H} : 7,37 – 7,28 (m, 5H); 4,89 - 4,59 (m, 8H); 4,35 (tt, 1H, $J = 2,5 \text{ Hz}$, 11,5 Hz); 2,95 (dd, 2H, $J = 2,5 \text{ Hz}$, 11,0 Hz), 2,51 (dd, 2H, $J = 11,0 \text{ Hz}$, 11,5 Hz) ppm.



- Priradte jednotlivé signály príslušným atómom vodíka v štruktúre produktu.

Poznámka: Vodíky s označením H^a (axiálne – nad/pod rovinou kruhu) a H^e (ekvatoriálne – v rovine kruhu) nie sú chemicky ekvivalentné, čo sa prejaví na chemickom posune a štiepení. Na ich rozlíšenie máte k dispozícii interakčné konštanty J z výpisu spektra. 2J je geminálna interakčná konštantka, 3J vicinálna interakčná konštantka. Využite analógiu ich hodnôt s hodnotami cyklohexánových derivátov na priloženom obrázku. Substituenty a uhly v kruhu môžu čiastočne ovplyvniť hodnotu interakčných konštant. Cyklopentadienylový kruh ferocénu má aromatický charakter,

ale v ^1H NMR spektre poskytuje signály s nižším posunom ako typické aromatické jadrá benzénu.

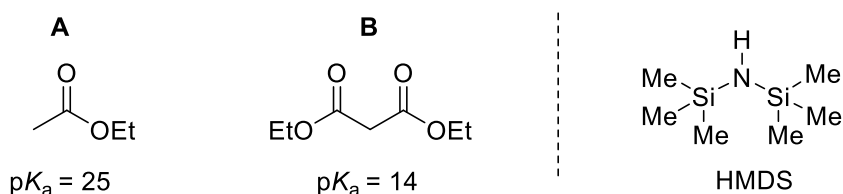
b) Napíšte, prečo majú vodíky H^a a H^e rozdielny chemický posun (prečo nie sú chemicky ekvivalentné).

Úloha 5 (0,3 b)

Aká konkurenčná reakcia by mohla prebiehať v prípade, že vo Vami realizovanej syntéze použijete nadbytok benzaldehydu? Napíšte reakčnú schému.

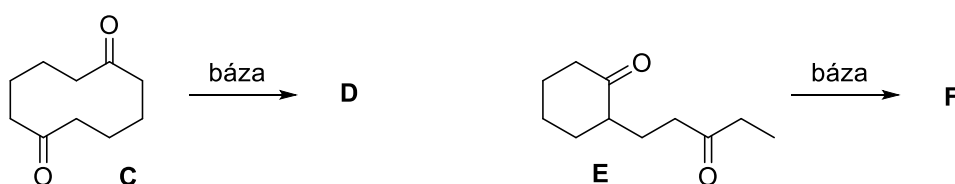
Úloha 6 (1,3 b)

- a) Vysvetlite rozdiel v $\text{p}K_a$ hodnotách zlúčenín **A** a **B**.
- b) Napíšte rovnovážne reakcie zlúčenín **A** a **B** s týmito bázami: NaOH, LiHMDS (lítina soľ hexametyldisilazánu) a NaH. Vyznačte, kam bude táto rovnováha posunutá (doľava, doprava, približne vyrovnaná). $\text{p}K_a$ kyselín konjugovaných k týmto bázam sú 16 (H_2O), 26 (HMDS) a 35 (H_2).



Úloha 7 (0,5 b)

Pri vnútromolekulej aldolovej kondenzácii diketónu **C** vzniká len jeden bicyklický produkt **D** ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$). Hoci z nesymetrického diketónu **E** by mohlo vzniknúť viacero produktov, izoluje sa len jeden, nenasýtený ketón **F** v 90 % výťažku.



- a) Nakreslite štruktúrne vzorce bicyklických produktov **D** a **F**.
- b) Nakreslite štruktúrne vzorce troch ďalších bicyklických hydroxyketónov, ktoré by mohli vzniknúť vnútromolekulovou aldolovou reakciou diketónu **E**.

Autori: RNDr. Pavol Tarapčík, CSc., Ing. Jozef Sochr, PhD., Ing. Martin Němeček, PhD., Samuel Andrejčák, 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 2020