Prípravné úlohy

46. Medzinárodná chemická olympiáda

Hanoi, Vietnam

(praktická časť)

46th IChO
HANOI, VIETNAM 2014

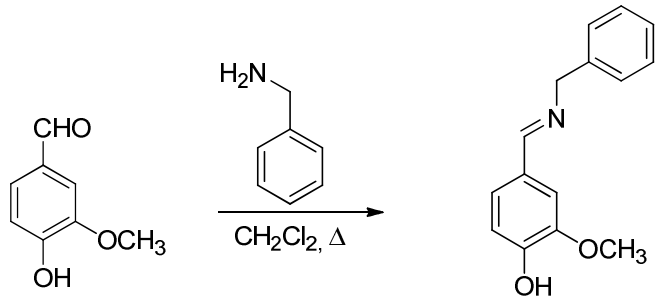
Obsah

Časť 2: Praktické úlohy	
Úloha 30. Kondenzácia vanilínu s benzylamínom	57
Úloha 31. Syntéza kyseliny eugenoxyoctovej	59
Úloha 32. Komplexometrická titrácia železa, hliníka a horčíka vo vodných roztokoch	63
Úloha 33. Stanovenie zinku a olova v prášku oxidu zinočnatého	66
Úloha 34. Príprava acetyacetonátu meďnatého	70
Úloha 35. Kinetická analýza hydrolýzy aspirínu	73
Úloha 36. Tvorba komplexu železitých iónov a kyseliny salicylovej	77

Úloha 30. Kondenzácia vanilínu s benzylamínom

1. Úvod

Vanilín je aldehyd fenolového typu, ktorý má sumárny vzorec $C_8H_8O_3$. V jeho štruktúre sa vyskytujú tri typy funkčných skupín – aldehyd, éter a fenol. Táto zlúčenina sa často používa ako aromatizačná prísada do potravín, nápojov a liečiv. Vanilín je hlavná zložka extraktu *Vanilla planifolia*. Je známe, že aldehydová funkčná skupina vanilínu sa môže ľahko premeniť na enamíny alebo imidy kondenzačnými reakciami vanilínu s amínmi. Produkty, ktoré vznikajú, sú veľmi často využívané ako medziprodukty pri syntéze mnohých ďalších zlúčenín v organickej i farmaceutickej chémii.



molekulová hmotnosť 152,1 molekulová hmotnosť 241,3

2. Chemikálie a činidlá

- vanilín: 1-2 g
- benzylamín,
- dichlórmetán: 20 ml,
- síran sodný, Na_2SO_4

3. Pomôcky a laboratórne sklo

- Erlenmeyerove banky, 250 ml
- odmerné valce, 10, 25, 50 ml
- Beralove plastové pipety,
- kadičky, 50 ml,

- varič,
- špachtle,
- Büchnerov lievik s odsávacou bankou a filtračným papierom,
- oddeľovací lievik,
- bodotávok a kapiláry na stanovenie teploty topenia,
- malé fľaštičky s vrchnákmi,
- fľaštičky s vrchnákmi, 20 ml
- kapiláry na nanášanie vzoriek pre tenkovrstvovú chromatografiu (TLC),
- TLC platničky (silikagél s fluorescenčným indikátorom pre 254 nm),
- komôrka na vyvíjanie TLC,
- magnetické miešadlo,
- ľadový kúpeľ.

4. Experimentálny postup

1. Do suchej 50 ml banky navážte 1,00 g vanilínu a následne pridajte 10 ml dichlórmetánu. Zmes miešajte pri laboratórnej teplote 10 min a potom do banky súčasne pridajte 0,70 g benzylamínu a 2,0 g síranu sodného.

2. Reakčnú zmes ďalej zohrievajte na magnetickom miešadle do varu (65-67 ^{o}C) počas 90 minút. Potom banku ochlaďte na laboratórnu teplotu.

3. Výslednú zmes rozrieďte 40 ml vody a obsah banky premiešajte krúživým pohybom.

4. Zmes preneste do oddeľovacieho lievika a následne extrahujte s 30 ml dichlórmetánu. Organickú fázu extrahujte ešte dvakrát 30 ml dichlórmetánu.

5. Organickú vrstvu vysušte s $MgSO_4$ a prefiltrujte cez Büchnerov lievik. Zbierajte filtrát a pevnú látku dajte do odpadu.

6. Aby ste získali surový produkt(y), rozpúšťadlo z filtrátu odparte na vákuovej rotačnej odparke.

7. Čistotu produktu stanovte pomocou tenkovrstvovej chromatografie. Použite pripravené platničky (Silica Gel PF-254) a škvrny vizualizujte pomocou UV lampy. Ako eluent použite zmes etyl-acetát : heptán, 15:85.

Poznámka: *Experiment sa odporúča uskutočniť v digestore.*

5. Otázky a analýza údajov:

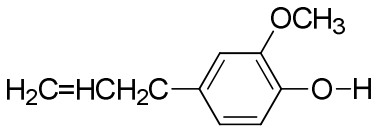
1. Získaný produkt odvážte.
2. Napíšte mechanizmus tvorby imínu v úlohe.
3. Aká je úloha Na_2SO_4 v tomto experimente?

Úloha 31. Syntéza kyseliny eugenoxyoctovej

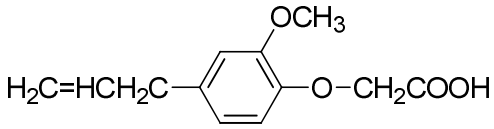
1. Úvod

Kyselina eugenoxyoctová je bezfarebná látka farby, bez zápachu a bez cytotoxickej aktivity. Jej systémový názov podľa IUPAC je kyselina 2-[2-metoxy-4-(prop-2-én-1-yl)fenoxy]octová. Vykazuje antivirálne a antibakteriálne vlastnosti a používa sa preto ako antioxidant a stabilizátor v potravinách v potravinárskom priemysle. Nedávno sa zistilo, že kyselina eugenoxyoctová a jej estery, napríklad metyl- a etylester, majú schopnosť inhibovať tvorbu lipidov, čo vedie k ich potenciálnej aplikácii v liečbe ochorení spojených s hyperlipidémiou. Kyselina eugenoxyoctová sa tiež prejavuje ako sľubný rastlinný urýchľovač rastu vďaka auxínovej štruktúrnej charakteristike (aryloxyoctový fragment).

Prírode a živým organizmom prijateľné vlastnosti kyseliny eugenoxyoctovej zabezpečuje kombinácia oboch fragmentov, kyseliny octovej – prítomnej v octe a eugenolovej časti, ktorá je hlavnou zložkou klinčekovej silice.



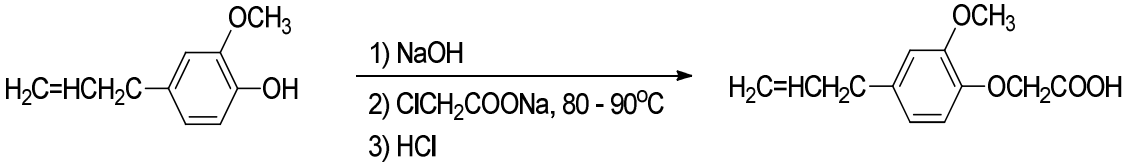
eugenol



kyselina eugenoxyoctová

Klinček je aromatická rastlina rodu *Lamiaceae*, ktorého domovom je tropické podnebie a je bohato rozšírená ako kultivary. Vo Vietname sa nachádzajú dva druhy klinčekov *Ocimum sanctum L.* a *Ocimum gratissimum L.*, ktoré sa používajú v tradičnej medicíne bez vedľajších nepriaznivých účinkov.

V tejto praktickej úlohe budete syntetizovať kyselinu eugenoxyoctovú z eugenolu podľa nasledujúcej schémy.



2. Chemikálie a činidlá

- klinčeková silica,
- kyselina monochlóroctová,
- NaOH,
- Na_2CO_3
- vodný roztok HCl,
- destilovaná voda.

3. Pomôcky a laboratórne sklo

- Erlenmeyerova banka: 50 ml,
- magnetické miešadlo so zahrievaním,
- magnetické miešadielko,

- kadička: 100 ml,
- kadička: 250 ml,
- frita: 25 ml,
- frita: 50 ml,
- súprava pre fitráciu za zníženého tlaku (vákuová pumpa, odsávacia banka),
- prikvapkávací lievik,
- špachtľa,
- sklenená tyčinka.

4. Experimentálny postup:

1. stupeň

1. V 3 ml destilovanej vody v 50 ml Erlenmeyerovej banke rozpustite 0,6 g NaOH a potom pridajte 2,0 ml klinčekovej silice. Banku ponorte do vodného kúpeľa s teplotou 80-90 °C a zmes miešajte s magnetickým miešadlom.

2. V 5,0 ml destilovanej vody v 25 ml kadičke opatrne rozpustite 1,0 g kyseliny monochlóroctovej. Roztok miešajte so špachtľou. Pomaly pridávajte Na_2CO_3 akurát do alkalickej reakcie (roztok **A**).

2. stupeň

1. Roztok **A** pomaly pridajte do Erlenmeyerovej banky a reakčnú zmes zohrievajte za miešania na 90-95 °C počas 60 minút. Reakčnú zmes ochlaďte vodným kúpeľom na laboratórnu teplotu a následne okyslite roztokom HCl (1:1) do kyslej reakcie (test na lakmusový papierik). Získate tak roztok **B**.

2. Do roztoku **B** pridajte malé množstvo ľadovej drte (5-10 g) a miešajte, kým žltý olej zmení skupenstvo na tuhú látku. Vylúčenú tuhú látku izolujte filtráciou s odsávaním cez fritu. Tuhú látku na filtri premyte vodou a získate surový produkt ako bledožltú tuhú látku.

3. stupeň

1. Produkt prečistite nasledovne: surový produkt preneste do 250 ml kadičky, do kadičky pridajte 80-100 ml horúcej vody (okolo 90 °C) a zmes ďalej zohrievajte do varu 5-10 minút. Roztok ochlaďte vodou a ľadovým kúpeľom.

2. Roztok prefiltrujte s odsávaním cez fritu a tuhú látku niekoľkokrát premyte, aby ste získali biele ihličky produktu. Produkt vysušte v sušičke počas 60 minút. Vysušený produkt odvážte.

5. Otázky a analýza údajov:

1. Napíšte rovnice reakcií, ktoré prebiehajú v stupňoch 1.1, 1.2 a 2.
2. Vypočítajte teoretický a experimentálny výťažok reakcie.
3. Navrhnite mechanizmus reakcie prebiehajúcej v 2. stupni.
4. Vysvetlite, prečo musí reakcia prebiehať v alkalickom prostredí. Môže sa v tejto reakcii použiť nadbytok zásady?
5. Porovnajte možnosti substitúcie atómu chlóru v kyseline monochlóroctovej a v chlóralkánoch.
6. Ak sa čistý produkt získaný v tomto experimente (t.t. 72 °C) rekryštalizuje z benzénu, jeho teplota topenia vzrastie na 100,5 °C. Navrhnite vysvetlenie pre toto pozorovanie a navrhnite metódu, ktorou by ste overili vaše vysvetlenie.
7. Keď sa kyselina eugenoxyoctová zahrieva do varu v roztoku KOH a potom okyslí s roztokom HCl (1:1), získa sa izomér kyseliny eugenoxyoctovej, kyselina izoeugenoxyoctová, ktorá sa môže získať vo forme dvoch stereoizomérov. Nakreslite štruktúrne vzorce týchto dvoch izomérov. Pomocou vhodného mechanizmu reakcie vysvetlite vznik kyseliny izoeugenoxyoctovej.

Úloha 32. Komplexometrická titrácia železa, hliníka a horčíka vo vodných roztokoch

1. Úvod

Komplexometrická titrácia je jednou z najbežnejších metód odmernej analýzy v chemickom laboratóriu. Pri tejto metóde je najčastejšie používaným komplexačným činidlom disodná soľ kyseliny etyléndiamíntetraoctovej (EDTA). EDTA je polyprotická kyselina (H_4Y). Roztok Na_2H_2Y je používaný ako štandardný roztok na titráciu kovových iónov (M^{n+}):

$$M^{n+} + H_2Y^{2-} + 2H_2O \rightarrow MY^{n-4} + 2H_3O^+$$

Konštanta stability (K_f) MY^{n-4} závisí od druhu kovových iónov, napríklad:

Ión kovu	K_f	Titrované pri pH
Fe^{3+}	$10^{25.1}$	2.0
Al^{3+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}	$10^{16.13}$	4.0 – 5.0
Mg^{2+}	$10^{8.69}$	9.0 – 10.0

Ióny kovov môžu byť stanovené zvlášť vďaka tvorbe komplexov MY^{n-4} s podmienenými konštantami stability pri vhodnom pH. Na detekciu konečného bodu titrácie sa obyčajne používajú metalochrómne indikátory. Tieto indikátory sú farebné komplexačné činidlá pre kovové ióny. Farba indikátora (Ind) sa líši od farby komplexu kovu a indikátora (MInd), ktorý je menej stabilný ako komplex tohto kovu s EDTA. Pri titrácii roztoku kovových iónov je viazaný indikátor vytesnený z komplexu s kovom pri vhodnom pH:

$$MInd + H_2Y^{2-} \rightarrow MY^{n-4} + Ind$$

V tejto úlohe sa používajú techniky odmernej analýzy na stanovenie kovových katiónov.

2. Chemikálie a činidlá

- štandardný roztok 0,050 M EDTA (z $Na_2H_2Y.2H_2O$),
- 0,050 M $Zn(NO_3)_2$,
- tlmivý roztok 1M CH_3COOH a 1 M CH_3COONa (pH = 4,7),
- roztok 2 M NH_3 a 2 M NH_4Cl (pH = 9,2),
- roztok 1 M HCl,
- roztok 1M NaOH,
- destilovaná voda,
- indikátory: xylenolová oranž (1 % v KCl), eriochrómová čerň T (ET – 00) (1 % v KCl); červeň kongo (pH indikátor); univerzálny indikátorový pH papierik; 5% roztok kyseliny sulfosalicilovej.

3. Aparatúra a chemické sklo

- byreta: 50 ml,
- odmerná pipeta: 25 ml,
- Erlenmeyerova banka: 250 ml,
- odmerný valec: 10 ml,
- sklenená kadička: 250 ml,
- lieviky a filtračné papiere (s červeným pásikom),
- kvapkátka,
- varič.

4. Experimentálny postup

Krok 1. Príprava vzorky

Pripravte roztok vzorky obsahujúci tri ióny Fe^{3+}, Al^{3+}, a Mg^{2+} s koncentráciou v rozsaho 0,01 M až 0,1 M.

Krok 2. Titrácia iónov železa, hliníka a horčíka

1. Titrácia Fe^{3+}

Do Erlenmeyerovej banky dajte 5,00 ml roztoku vzorky. Upravte pH roztoku na hodnotu 2 s roztokmi NaOH a HCl pomocou papiera kongo červene. Zohrejte roztok na 80 – 90 ^{o}C na variči a pridajte 0,5 ml kyseliny sulfosalicilovej ako indikátora. Titrujte roztokom EDTA do žltého zafarbenia. Zapíšte si objem potrebného štandardného roztoku (V_1 ml).

2. Titrácia celkového množstva Fe^{3+} a Al^{3+}

Do Erlenmeyerovej banky dajte 5,00 ml roztoku vzorky. Pridajte 50 ml štandardného roztoku EDTA. Zohrejte roztok na 80 – 90 ^{o}C a pridajte 10 – 15 ml tlmivého roztoku CH_3COOH/ CH_3COONa a malé množstvo xylenolovej oranže. Titrujte nadbytok EDTA štandardným roztokom Zn^{2+} do farebného prechodu z červenej do žltej. Zapíšte si objem potrebného štandardného roztoku (V_2 ml).

3. Titrácia Mg^{2+}

Do suchej kadičky dajte 25,00 ml roztoku vzorky a pomaly pridávajte tlmivý roztok NH_3/NH_4Cl za stáleho miešania. Po skončení zrážacej reakcie pridajte ešte 5 ml tlmivého roztoku a zmes zamiešajte. Odfiltrujte roztok do Erlenmeyerovej banky cez filtračný papier v lieviku. Premyte zrazeninu 3 – 4 krát s teplou vodou. Nakoniec titrujte Mg^{2+} so štandardným roztokom EDTA, použite eriochrómovú čerň na indikáciu farebným prechodom zo svetločervenej na modrú. Zapíšte si objem potrebného štandardného roztoku (V_3 ml).

5. Otázky a analýza údajov

1. Napíšte chemické pre každú titráciu.
2. Odvoďte vzťah pre výpočet koncentrácií Fe^{3+}, Al^{3+} a Mg^{2+} vo vzorke.
3. Vypočítajte koncentráciu každého iónu vo vzorke.

Úloha 33. Stanovenie zinku a olova v prášku oxidu zinočnatého

1. Úvod

Oxid zinočnatý ZnO, mäkký, biely alebo slabo nažltlý, je používaný pri vulkanizácii gumy, v keramike, farbivách a iných produktoch.

Oxid zinočnatý sa získava horením kovového zinku na vzduchu:

$$Zn_{(s)} \rightarrow Zn_{(l)} \rightarrow Zn_{(g)}$$

$$2\ Zn_{(g)} + O_2 \rightarrow 2\ ZnO_{(s)}$$

Čistota zinku má vplyv na kvalitu prášku oxidu zinočnatého. Je veľmi široké spektrum komerčných stupňov kvality závislých od obsahu nečistôt. Napríklad, prášok oxidu zinočnatého – trieda kvality 2 (obsahujúci viac ako 60 hm. % Zn) produkovaný elektro-tepelným procesom obsahuje menej ako 4 % Ca; 0,4 % Fe; 8 % Pb.

V tejto úlohe stanovíte percentuálne zastúpenie zinku a olova v komerčnom prášku oxidu zinočnatého pomocou roztokov EDTA a dichromanu.

2. Materiál a činidlá

- prášok oxidu zinočnatého,
- roztok kyseliny sírovej, H_2SO_4 (aq), 4 M,
- roztok kyseliny dusičnej, HNO_3 (aq), 6 M
- 0,025 M štandardný roztok EDTA (z $Na_2H_2Y.2H_2O$),
- tiosíran sodný: 0,02 M roztok (z $Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O$),
- síran železnatý: 0,025 M roztok (z $FeSO_4.7H_2O$),
- zmes HCl a NaCl: rozpustite 320 g NaCl v 200 ml destilovanej vody, pridajte 100 ml koncentrovanej HCl 37 hm. % a doplňte do 1,0 l destilovanou vodou,
- roztok 5 % (w/v) $K_2Cr_2O_7$ (aq),
- zmes jodidu a tiokyanátu draselného, KI+ KSCN, 10 % w/v,

- zmes CH_3COOH 2 M a CH_3COONH_4 1M,
- roztok amoniaku NH_3 6 M,
- 200 ml pH 10 tlmivého roztoku NH_3/NH_4Cl,
- eriochrómová čerň T (ET-00) indikátor, 1 % (w/w) v NaCl(s),
- difenylamínsulfonát indikátor, 0,2 % (w/w) vo vode,
- škrobový indikátor, 1 % vo vode. Tento roztok je pripravovaný denne zmiešaním 0,5 g rozpustného škrobu s 2 – 3 ml destilovanej vody, zmes sa naleje do 50 ml vriacej destilovanej vody, vznikajúci roztok miešame. Pokračuje sa zohrievaním roztoku kým nie je takmer priehľadný. Pred použitím sa roztok ochladí na izbovú teplotu.

3. Aparatúra a chemické sklo

- analytické váhy (± 0,0001 g)
- varič
- Erlenmeyerova banka, 250 ml
- odmerná banka, 100 ml
- odmerná pipeta, 10,00 ml
- byreta 25 ml
- sklenená kadička 250 ml
- filtračný papier (Whatman), trieda 2V, 110 mm.

4. Experimentálny postup

Krok 1

1. **Prácu vykonávajte v digestore, používajte ochranné pomôcky!!!** Dajte 0,50 g práškovej vzorky do 100 ml sklenenej kadičky, pridajte 10 ml 4 M H_2SO_4. Položte kadičku na varič a zmes zohrievajte. Varič nastavte na stredný stupeň zohrievania. Potom čo sa časť tuhej látky rozpustí, v kadičke stále zostanú

žltkasté zvyšky. Pomaly pridajte 3 ml roztoku HNO_3 do kadičky a zohrievajte roztok kým sa neobjaví biela zrazenina. Odparujte roztok v kadičke do vzniku bielych výparov SO_3, potom zahrievanie ukončite. Ochlaďte roztok na izbovú teplotu.

Odfiltrujte ochladený roztok s použitím filtračného papiera do 100 ml odmernej banky; niekoľko krát opláchnite kadičku a filtračný papier 1 % roztokom H_2SO_4, doplňte filtrát destilovanou vodou po značku a dobre zamiešajte (roztok **A**).

2. Položte lievik s filtračným papierom na 250 ml Erlenmeyerovú banku. Prelievajte pomaly 20 ml horúcej zmesi CH_3COOH/CH_3COONH_4 cez bielu zrazeninu na filtračnom papieri kým sa nerozpustí. Premyte filtračný papier destilovanou vodou za vzniku roztoku **B**.

Krok 2

1. Do 250 ml Erlenmeyerovej banky odpipetujte 10,00 ml roztoku (**A**) a pridajte 5 ml roztoku NH_3, zmes premiešajte. Pridajte 10 ml tlmivého roztoku NH_3/NH_4Cl (pH = 10).

Pridajte indikátor eriochrómovú čerň a približne 10 ml destilovanej vody. Titrujte pozorne štandardným roztokom EDTA kým sa farba roztoku nezmení z vínovo červenej na modrú. Zapíšte si objem potrebného štandardného roztoku.

(Pomôcka: V prípade potreby upravte alikvotné množstvo Zn^{2+} aby ste ostali v titračnom rozsahu).

2. Do 250 ml kadičky pridajte roztok (**B**) a 5 ml 10 % roztoku CH_3COONa. Zmes pomaly zohrievajte (minimálne 10 minút) na 90 ^oC, potom jemne pridajte 10 ml roztoku $K_2Cr_2O_7$. Ochlaďte zmes na izbovú teplotu a nechajte stáť 1 hodinu. Odfiltrujte zrazeninu cez filtračný papier. Premývajte zrazeninu teplou destilovanou vodou kým nebude filtrát takmer bezfarebný.

Položte lievik s filtračným papierom na 250 ml Erlenmeyerovú banku. Rozpustite žltú zrazeninu 15 ml horúcej zmesi HCl/NaCl. Opláchnite filtračný papier destilovanou vodou, čím získame roztok **C**.

Do roztoku **C** pridajte 5 ml 4 M H_2SO_4, 5 ml 4 M H_3PO_4, a 10 ml destilovanej vody. Kvapnite 8 kvapiek indikátora difenylamínsulfonátu. Titrujte pozorne štandardným roztokom síranu železnatého kým sa nezmení farba z fialovej na zelenú. Zapíšte si objem potrebného štandardného roztoku.

(Pomôcka: Roztok C môže byť stanovený aj jódometrickou titráciou).

5. Otázky a analýza údajov

1. Napíšte chemické rovnice pre reakcie:

1.1 Prášok oxidu zinočnatého sa rozpúšťa v kyseline sírovej a dušičnej za vzniku bielej tuhej látky.

1.2 Biela zrazenina sa rozpúšťa v zmesi CH_3COOH 2 M- CH_3COONH_4 1 M za vzniku komplexu **X**.

1.3 Produkt **X** reaguje s $K_2Cr_2O_7$(aq) za vzniku žltej zrazeniny.

1.4 Žltá zrazenina sa rozpúšťa v zmesi HCl a NaCl.

1.5 Roztok **C** je titrovaný Fe^{2+} alebo jódometrickou titráciou.

2. Vypočítajte hmotnostné percento Zn a Pb v prášku.

3. V jódometrickom stanovení sa používa $S_2O_3^{2-}$ na titráciu I_2 vznikajúceho redukciou $H_2Cr_2O_7$ jodidmi. Prečo sa nepoužíva $S_2O_3^{2-}$ na titráciu $H_2Cr_2O_7$?

4. $PbCrO_4$ je úplne vyzrážaný v roztoku s pH minimálne 5 (tlmivý roztok kys. octová/octan)

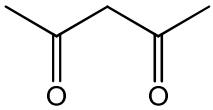
4.1 K 100 ml $1{,}0\times10^{-4}$ M $Pb(OAc)_2$ pridáme 20 ml $1{,}0\times10^{-3}$ M K_2CrO_4. Vznikne zrazenina ak K_{sp} pre $PbCrO_4$ je $1{,}8\times10^{-14}$?

4.2 Určte rovnovážnu koncentráciu Pb^{2+} zostávajúceho v roztoku po vzniku zrazeniny $PbCrO_4$.

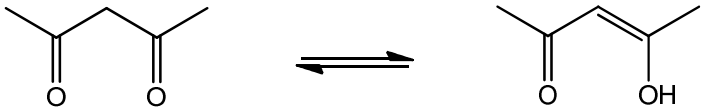
Úloha 34. Príprava acetyacetonátu meďnatého

1. Úvod

Acetylacetón (Hacac) je najjednoduchší z beta-diketónov.

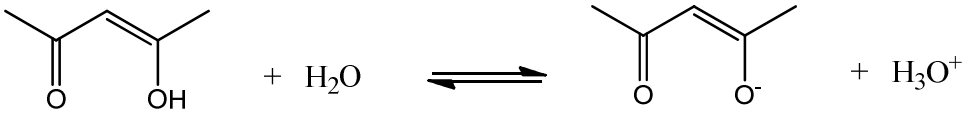


Hacac sa vyskytuje v dvoch tautomérnych formách, keto a enol, ktoré sa môžu navzájom veľmi rýchlo premieňať v roztoku a aj v plynnej fáze.

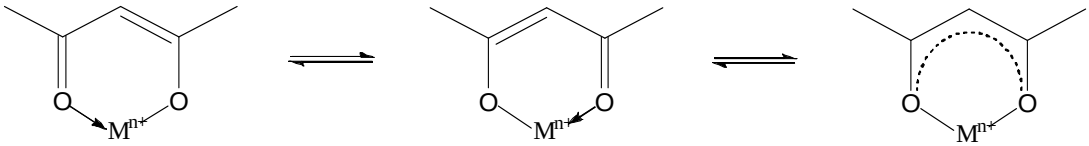


Keto forma Enol forma

Vo vodných roztokoch, Hacac je v rovnováhe s vodíkovými iónmi (H^+) a acetyacetonátovými (enolátovými) iónmi ($acac^-$). Disociačná konštanta K_a je $1{,}51\times10^{-9}$.



Acetylacetón môže tvoriť stabilné komplexy s mnohými prechodnými kovovými iónmi. Vo väčšine komplexov s určenou štruktúrou, monodeprotonizovaný Hacac pôsobí ako bidendátny ligand, a viaže sa na kov prostredníctvom oboch kyslíkov ako donorných atómov za vzniku šesťčlánkového chelátového kruhu.



Acetylacetón tvorí neutrálne komplexy približne so 60 kovmi a patrí medzi najuniverzálnejšie a najpoužívanejšie chelatačné ligandy v koordinačnej chémii.

Acetylacetonát meďnatý môže byť nasyntetizovaný substitučnou reakciou ligandu:

$$2acac^- + [Cu(H_2O)_6]^{2+} \rightleftharpoons [Cu(acac)_2].nH_2O + (6-n)\ H_2O$$

2. Chemikálie a činidlá

- Acetylacetón
- 0.2 M vodný roztok $CuSO_4$
- 25% roztok NH_3
- zriedený roztok HCl
- zriedený roztok NH_3
- univerzálne indikátorové papieriky
- chemikálie na stanovenie obsahu Cu

3. Aparatúra a chemické sklo

- sklenená kadička: 100 ml, 50 ml,
- pipeta: 5 ml,
- odmerný valec: 50 ml,
- savička,
- hodinové sklíčko,
- sklenená tyčinka,
- magnetické miešadlo,
- frita,
- vákuová pumpa,
- strička,
- analytické váhy s presnosťou 0,001 g.

4. Experimentálny postup

Krok 1. Príprava acetyacetonátu meďnatého:

1. Vypočítajte množstvo chemikálií potrebných na syntézu komplexu ak použijeme 25 m 0,2 M vodného roztoku $CuSO_4$.

2. Pripravte roztok acetyacetonátu amónneho (NH_4acac): Pomaly pridajte 25 % roztok NH_3 (d = 0,90 g.cm^{-3}) do kvapalného acetyacetónu v 50 ml sklenenej kadičke v molárnom pomere Hacac : NH_3 = 1.0 : 0.9. Na chvíľku sa objaví biela tuhá látka, ktorá sa úplne rozpustí za vzniku číreho roztoku.

3. Pripravte acetylactonát meďnatý: Pridajte čerstvo pripravený roztok NH_4acac (v 50 % nadbytku) do 500 ml kadičky s 25 ml 0,2 M roztoku $CuSO_4$ a miešadlom. Miešajte roztok na magnetickom miešadle a upravte pH zmesi na 3-4 pridením zriedených roztokov HCl a NH_3. Vyzráža sa svetlomodrá zrazenina acetylacetonátu meďnatého. Reakčnú zmes miešajte ďalších 30 min na dokončenie zrážania. Vzniknutú tuhú látku oddeľte na frite vákuovou filtráciou, premyte 3 krát malým množstvom destilovanej vody, preneste na hodinové sklíčko a sušte 30 min pri 120 ^{o}C. Odvážte produkt na analytických váhach s presnosťou 0,001 g.

Krok 2. Stanovenie obsahu Cu v komplexe

1. Študenti navrhnú vhodný spôsob stanovenia obsahu Cu v produkte. *(Pomôcka: Koncentrácia Cu^{2+} môže byť určená jódometrickou titráciou, komplexometrickou titráciou s EDTA, ...).*

5. Otázky a analýza údajov

1. Vypočítajte obsah medi v komplexe. Navrhnite vhodný molekulový vzorec acetylacetonátu meďnatého, a potom vypočítajte výťažok syntézy komplexu.

2. Prečo je v kroku 1(3) potrebné pridať nadbytok NH_4acac a prečo je potrebné upravovať pH na 3-4?

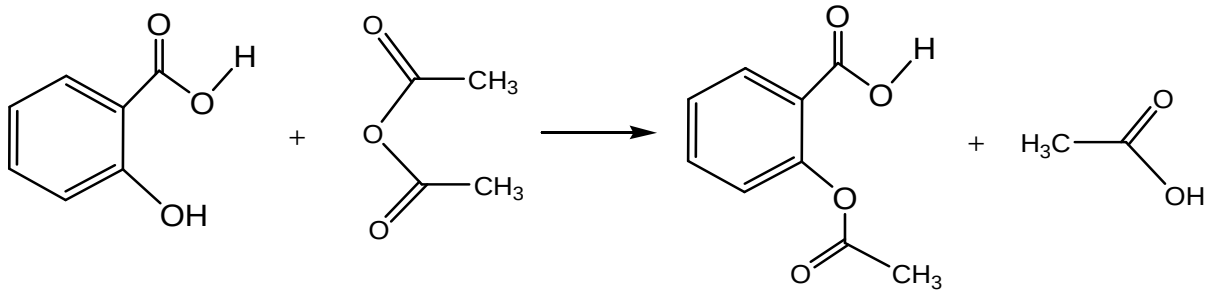
3. Navrhnite molekulovú štruktúru acetyacetonátu meďnatého.

Úloha 35. Kinetická analýza hydrolýzy aspirínu

1. Úvod

Aspirin (kyselina acetylsalicylová) je ester kyseliny salicylovej. Je často používaná v medicínskej starostlivosti. Je to efektívne analgetikum (tlmič bolesti), ktoré môže znížiť mierne bolesti hlavy, zubov, nervstva (nervová bolesť), svalov a kĺbov (artritída a reumatizmus). Aspirin slúži aj ako antipyretikum (znižuje horúčku), protizápalový prostriedok schopný znížiť opuchy a začervenanie spojené so zápalom. Je efektívy prostriedok pri prevencii mŕtvice a infarktu vďaka jeho schopnosti pôsobiť proti zrážaniu krvi.

Aspirin môže byť jednoducho pripravený v laboratóriu esterifikáciou kyseliny salicylovej anhydridom kyseliny octovej:



kys. salicylová **anhydrid kys. octovej** **kys. acetylsalicylová** **kys. octová**

Aspirín sa v kyslom alebo zásaditom hydrolyzuje za vzniku jeho aktívnej formy – kyseliny salicylovej. Hydrolýza aspirínu v zásaditom prostredí prebieha omnoho rýchlejšie ako v kyslom prostredí. To ilustruje veľmi dôležité pravidlo: stabilita liekov a ich mechanizmus silne závisí od pH v tele. Vo všeobecnosti môže byť hydrolýza esterov katalyzovaná kyselinou alebo zásadou. Podrobný mechanizmus hydrolýzy bol predmetom obrovského výskumného úsilia, pretože je veľmi dôležitá. Všeobecne prijatý mechanizmus kyslo alebo zásadito katalyzovanej hydrolýzy je známy; avšak

veľa výskumníkov, zvlášť v biotechnológiach používajú tieto základné poznatky pre nové a omnoho komplikovanejšie systémy.

Tento experiment je zameraný na syntézu aspirínu a štúdium kinetiky hydrolýzy aspirínu v zásaditom prostredí. Syntéza aspirínu používa anhydrid kyseliny octovej a kyslú katalýzu (koncentrovanú kyselinu sírovu) na urýchlenie reakcie s kyselinou salicylovou. Potom bude hydrolýza aspirínu skúmaná za podmienok pseudoporiadku. To umožní určenie poriadku vzhľadom na koncentráciu aspirínu. Poriadok vzhľadom na koncentráciu hydroxidu bude daný a vašou úlohou bude z týchto údajov navrhnúť závery o mechanizme.

2. Chemikálie a činidlá

- čistá kyselina salicylová $CH_3CO_2C_6H_4CO_2H$
- anhydrid kyseliny octovej $CH_3C_2O_3CH_3$
- koncentrovaná kyselina sírová H_2SO_4
- čistý etanol C_2H_5OH,
- štandardný roztok NaOH.

3. Aparatúra a chemické sklo

- UV-Vis Spektrofotometer
- termostat
- varič s miešadlom
- analytické váhy (± 0.0001 g)
- sklenená kadička, 100 ml
- Erlenmeyerova banka, 100 ml
- pipeta, 5 ml
- odsávacia banka
- Büchnerov filter

- filtračný papier
- sklenená tyčinka
- stopky

4. Experimentálny postup

Krok 1. Syntéza kyseliny acetylsalicylovej

1. Pripravte kúpeľ v 400 ml nádobe naplnenej do polovice vodou. Zahrejte do varu.
2. Presne odvážte asi 2,0 g kyseliny salicylovej na analytických váhach a preneste do 100 ml Erlenmeyerovej banky. Toto množstvo kyseliny salicylovej použite na výpočet teoretického množstva získaného aspirínu.
3. Opatrne pridajte pipetou 5,0 ml anhydridu kyseliny octovej do Erlemeyerovej banky obsahujúcej kyselinu.
4. Pridajte 5-6 kvapiek koncentrovanej kyseliny sírovej ako katalyzátora.

Pozor! *Anhydrid kyseliny octovej môže dráždiť oči. Kyselina sírová môže pri styku s organickými látkami iniciovať horenie. Narábajte preto s chemikáliami opatrne.*

5. Premiešajte reaktanty a položte Erlenmeyerovu banku do vriaceho vodného kúpeľa. Zahrievajte 15 min. Tuhé častice sa úplne rozpustia. Občas zmes premiešajte.
6. Do Erlenmeyerovej banky pridajte 10,0 ml vody, poriadne premiešajte a dajte banku do ľadového kúpeľa na 10-15 minút na kryštalizáciu produktu, kyseliny acetylsalicylovej. Ak kryštalizácia prebieha pomaly, jemne poškriabte vnútro banky sklenenou tyčinkou. Oddeľte kryštály vákuovou filtráciou.
7. Surový produkt rekryštalizujte: Rozpustite surový produkt v 10,0 ml etanolu, potom nalejte etanolový roztok do 60,0 ml teplej vody a získaný roztok dajte do ľadového kúpeľa na 10-15 minút. Odfiltrujte produkt.
8. Sušte produkt v sušiarni 30 minút pri 100 ^{o}C. Odvážte vysušený produkt.

Krok 2. Hydrolýza kyseliny acetylsalicilovej

1. Pripravte 50,0 ml 5×10^{-3} M roztoku kyseliny salicylovej v 20 % etanole a približne 5×10^{-3} M roztok NaOH nasledujúcim postupom:

   i) Odvážte potrebné množstvo kyseliny salicylovej (M = 138.1 g mol^{-1}) v malej kadičke na analytických váhach.

   ii) Rozpustite odváženú kyselinu v 10,0 ml etanolu.

   iii) Roztok kvantitatívne preneste do 50 ml odmernej banky obsahujúcej 5,0 ml 5×10^{-2} M roztoku NaOH, niekoľkokrát opláchnite kadičku a doplňte po značku.

2. Pripravte 50,0 ml roztoku 5×10^{-4} M kyseliny salicylovej:

   i) Do 50 ml odmernej banky pridajte 10,0 ml etanolu, pipetou pridajte 5 ml roztoku pripraveného v bode 1.

   ii) Pridajte potrebné množstvo 5×10^{-3} M roztoku NaOH na doplnenie po značku. Banku dajte do termostatického kúpeľa s 37 ^{o}C.

3. Odmerajte absorbanciu pri 295 nm. To bude hodnota A_{∞} v neskorších výpočtoch (*Poznámka*: Pred meraním absorbancie kyseliny salicylovej by mal byť UV-Vis spektrofotometer vynulovaný vzhľadom na vzorku štandardu. Štandardná vzorka je 5×10^{-3} M roztok NaOH obsahujúci 20 % etanolu).

4. Pripravte 50 ml roztoku 5×10^{-4} M kyseliny acetylsalicylovej (2-$CH_3CO_2C_6H_4CO_2H$) podľa postupu v bodoch 1 a 2.

5. Reakčnú nádobku dajte do termostatického kúpeľa s 37 ^{o}C. Začnite odpočítavať reakčný čas od momentu, kedy je roztok umiestnený v kúpeli.

6. Päť minút po začiatku reakcie dajte potrebné množstvo reakčného roztoku do 1 cm UV-Vis absorpčnej kyvety a odmerajte absorbanciu pri 295 nm. Pokračujte v meraniach absorbancie každých 5 minút kým reakčný čas nedosiahne 60 min.

Získané experimentálne údaje zapíšte do tabuľky

Čas/min	5	10	20	30	40	50	60	∞
Absorbancia A								

5. Otázky a analýza údajov

1. Vypočítajte výťažok reakcie.

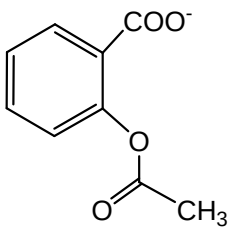
2. Aspirín môže dráždiť žalúdok. Čo sa zvyčajne robí pri úžívaní lieku na zníženie tohto nežiadúceho účinku?

3. Vypočítajte koncentráciu NaOH v 5×10^{-4} M roztoku aspirínu.

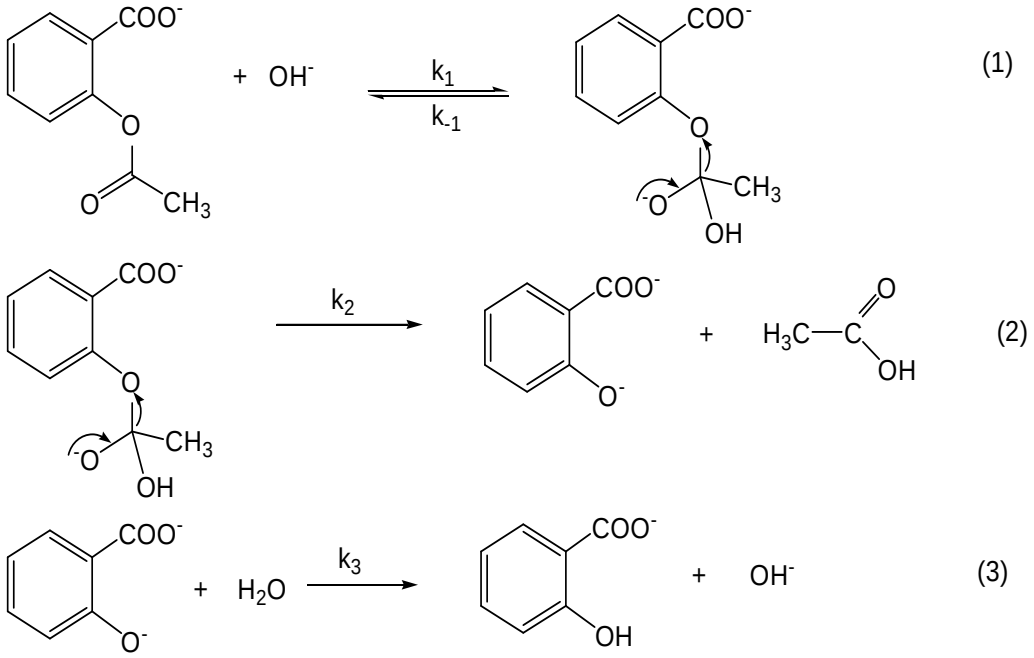
4. Zostrojte 3 grafy závislosti (A_∞ - A) vs. t, ln(A_∞ - A) vs. t a $\left(\frac{1}{A_\infty - A} - \frac{1}{A_\infty}\right)$ vs. t. Z grafov určte poriadok reakcie vzhľadom na kyselinu acetylsalicylovú.

5. Určte hodnotu rýchlostnej konštanty preudoporiadku k_{obs}. Vypočítajte polčas reakcie hydrolýzy za použitých reakčných podmienok. Koľko polčasov reakcie bežala reakcia?

6. V zásaditom prostredí sa kyselina acetylsalicylová vyskytuje vo forme aniónu:



Na vysvetlenie zásaditej katalýzy bol navrhnutý nasledovný mechanizmus. Na základe poriadku určeného pre aspirín, a za predpokladu, že poriadok vzhľadom na OH^- je 1, odvoďte rýchlostnú rovnicu a určte, ktorý z krokov mechanizmu je rýchlosť určujúci.



Úloha 36. Tvorba komplexu železitých iónov a kyseliny salicylovej

1. Úvod

V tomto jednoduchom experimente budeme študovať tvorbu komplexu Fe^{3+} a kyseliny salicylovej vo vodnom roztoku. Určí sa empirický vzorec komplexu a odhadne konštanta stability.

Je známych niekoľko stabilných komplexov železitých iónov a kyseliny salicylovej H_2Sal. Ich štruktúra a zloženie je veľmi závislá na pH. V kyslom roztoku sa tvorí fialový komplex. V neutrálnom pH sa tvorí tmavočervený komplex a v zásaditom prostredí oranžový komplex. Tento experiment bude pri pH okolo 2. Pri týchto podmienkach je hydrolýza železitých iónov silne potlačená. Na

zjednodušenie výpočtov nebudeme uvažovať disociáciu H_2Sal počas tvorby komplexu. Bez ohľadu na štruktúru komplexu môžeme rovnováhu jeho tvorby popísať

$$Fe^{3+} + n\ H_2Sal \rightleftharpoons Fe^{3+}(H_2Sal)_n$$

Konštanta stability K_f je definovaná

$$K_f = \frac{[Fe^{3+}(H_2Sal)_n]}{[Fe^{3+}][H_2Sal]^n} \qquad (1)$$

kde $[Fe^{3+}]$ a $[H_2Sal]$ označujú koncentráciu voľných častíc.

Komplex $Fe^{3+}(H_2Sal)_n$ absorbuje najviac pri 528 nm (pričom ani Fe^{3+} ani H_2Sal neabsorbujú pri tejto vlnovej dĺžke). Závislosť optickej absorbancie od koncentrácie popisuje Beerov zákon:

$$A = \boldsymbol{\varepsilon} \times \boldsymbol{l} \times [Fe^{3+}(H_2Sal)_n]$$

kde ε je molárny extinkčný koeficient pre komplex a l je optická dráha.

Na určenie empirického vzorca môžeme použiť Jobovu metódu. V rámci tejto metódy sa pripravia ekvimolárne roztoky Fe^{3+} a H_2Sal, z ktorých sa pripraví séria roztokov v pomeroch 1:9;2:8;...9:1. Celková koncentrácia reaktantov je rovnaká v každom z roztokov. V rovnováhe sa vytvorí maximálne množstvo komplexu vtedy, ak pomer reaktantov zodpovedá empirickému vzorcu komplexu a môže byť odvodený z meraní optickej absorbancie.

2. Chemikálie a činidlá:

- 0,0025 M roztok Fe^{3+} pripravený rozpustením príslušného množstva síranu amónnoželezitého v 500 ml roztoku 0,0025 M kyseline sírovej

- 0,0025 M roztok kyseliny salicylovej pripravený rozpustením príslušného množstva kyseliny salicylovej v 500 ml roztoku 0,0025 M kyseliny sírovej
- nasýtený roztok kyseliny salicylovej (približne 50 ml) v 0,0025 M kyseline sírovej

3. Aparatúra a chemické sklo:

- sklenená kadička: 100 ml, 50 ml
- byreta: 25 ml,
- odmerná banka: 500 ml,
- striečka,
- elektronické váhy s presnosťou 0,0001 g,
- UV-vis spectrofotometer,
- sklenené kyvety

4. Experimentálny postup

Krok 1. Určenie empirického vzorca komplexu Jobovou metódou

1. V suchých a čistých 100 ml kadičkách pripravte sériu zmesí z roztokov 0,0025 M Fe^{3+} a 0,0025 M kyseliny salicylovej, a 10 ml 0,0025 M kyseliny chlorovodíkovej:

Zmes	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V_{mL} Fe^{3+}	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00
V_{mL} kyselina salicylová	9.00	8.00	7.00	6.00	5.00	4.00	3.0	2.00	1.0
V_{mL} 0,0025 M HCl	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00

(Poznámka: *Na odmeranie objemov roztokov použite byretu*)

2. Odmerajte absorbanciu každej zmesi.

3. Zostrojte graf závislosti absorbancie vs. objem roztoku Fe^{3+}. Absorbancia by mala byť najvyššia v stechiometrickom pomere.

Krok 2. Určenie molárneho extinkčného koeficientu ε komplexu

1. Odpipetujte 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00 ml 0,0025 M roztoku Fe^{3+} do 5 kadičiek (100 ml). Do každej kadičky pridajte 10,00 ml roztoku nasýtenej kyseliny salicylovej a roztok 0,0025 M HCl na doplnenie objemu do 20,00 ml.

2. Odmerajte absorbanciu každého roztoku.

3. Zostrojte graf závislosti absorbancie vs. $[Fe^{3+}]$ (kedže kyselina salicylová je v nadbytku, predpokladáme, že koncentrácia komplexu je približne rovná analytickej koncentrácii železa).

4. Vypočítajte ε z lineárnej závislosti.

Krok 3. Určenie konštanty stability K_f

1. Pripravte 3 zmesi (v 100 ml kadičkách) s rovnakými objemami 0,0025 M roztoku Fe^{3+} a 0,0025 M kyseliny salicylovej doplnených roztokom 0,0025 M HCl do objemu 20 ml:

Zmes	1	2	3
V_{mL} 0.0025 M Fe^{3+}	5.00	4.00	3.00
V_{mL} 0.0025 M kyselina salicylová	5.00	4.00	3.00
V_{mL} 0.0025 M HCl	10.00	12.00	14.00

2. Odmerajte absorbanciu každého roztoku.

3. Vypočítajte začiatočnú koncentráciu Fe^{3+} a H_2Sal v každom roztoku.

4. Z namerených absorbancií a hodnoty ε určenej v kroku 2(4) vypočítajte koncentráciu komplexu v každom roztoku.

5. Vypočítajte rovnovážnu koncentráciu Fe^{3+} a H_2Sal za predpokladov:

$$[Fe^{3+}]_{equilibrium} = [Fe^{3+}]_{initial} - [Fe^{3+}(H_2Sal)_n]$$

$$[H_2Sal]_{equilibrium} = [H_2Sal]_{initial} – n \times [Fe^{3+}(H_2Sal)_n]$$

6. Vypočítajte rovnovážnu konštantu K_{eq} pre každý roztok (použite rovnicu 1) a určte priemernú hodnotu.

5. Otázky a analýza

1. Aký je empirický vzorec komplexu?

2. Tento komplex je normálne označovaný ako $[Fe(Sal)]^+$ v ktorom je ligand salicylu dvojnásobne deprotonizovaný.

2.1 Napíšte vzniku $[Fe(Sal)]^+$ v iónovej forme.

2.2 Odvoďte vzťah medzi konštantou stability komplexného iónu $[Fe(Sal)]^+$ z K_{eq}, $[H^+]$, K_{a1} a K_{a2} pre H_2Sal.

2.3 Hodnoty pK_{a1} a pK_{a2} pre H_2Sal sú 2,98 a 13,60 (*CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2003, pp. 1247).* Vypočítajte konštantu stability (K_f) komplexného iónu $[Fe(Sal)]^+$ pre každý roztok (v časti 2.3) a určte priemernú hodnotu. Predpokladajte, že disociácia H_2Sal môže byť zanedbaná. *(Pomôcka:* $[H^+]_{eq} = 0.0025 + 2 \times n \times [Fe^{3+}(H_2Sal)_n]$*).*

2.4. Analyzujte vašu hodnotu K_f a vysvetlite pravdepodobné chyby.