



59. ročník

2022/2023

NÁRODNÍ KOLO

Kategorie A

Praktická část – Zadání

40 bodů, 300 minut (5 h)

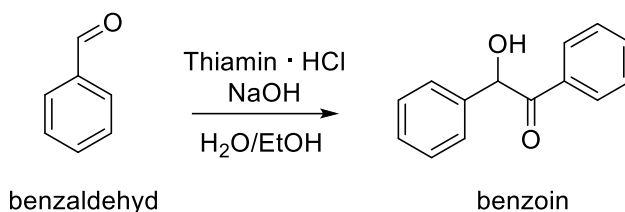
**PRAKTICKÁ ČÁST****40 BODŮ**

Upozornění: za vydání jakékoli náhradní pomůcky nebo chemikálie (při rozbití, vylití a podobně) budete penalizováni –1,00 bodu za položku; pouze první výměna je bez bodové ztráty.

Před zahájením prací si důkladně přečtete návod. Je doporučeno začít nasazením organické syntézy a během reakční doby pracovat na druhé úloze. Na úlohách můžete pracovat v libovolném pořadí.

Úloha 1 A zase katalýza**28 bodů**

Při naší dnešní syntéze opět využijeme katalýzu, a to konkrétně organokatalýzu. Organokatalýza se vyznačuje využitím malých organických molekul jako katalyzátorů. Za organokatalýzu byla udělena Nobelova cena za chemii v roce 2021. Budeme provádět benzoinovou kondenzaci, kterou lze katalyzovat alkalickými kyanidy a nebo thiaminem (vitaminem B₁). V tomto případě je výhoda organokatalýzy zjevná.

**Chemikálie:**

- | | |
|--|--------------------------------------|
| • benzaldehyd | 4,24 g (4,0 ml v injekční stříkačce) |
| • thiamin hydrochlorid (thiamin·HCl) | 0,70 g |
| • hydroxid sodný (3M vodný roztok) | cca 1,5 ml |
| • destilovaná voda | ve stříčce |
| • ethanol | ve stříčce |
| • mobilní fáze (5% (V/V) ethyl-acetát v toluenu) | cca 10 ml |

Pomůcky:

- baňka s kulatým dnem 50 ml (NZ14)
- baňka s kulatým dnem 100 ml (NZ14)
- násypka (NZ14)
- zpětný chladič (Dimrothův) (NZ14)
- magnetické míchadlo
- odměrný válec 5 ml
- odsávací baňka 250–500 ml
- gumové těsnění
- Büchnerova nálevka, průměr cca 4 cm
- Petriho miska dvoudílná na odevzdání produktu
- 5× Eppendorfka
- stojan na Eppendorfky
- kádinka 150 nebo 250 ml + Petriho miska/hodinové sklo na přikrytí
- 3× skleněná Pasteurova pipeta
- savička (dudlík)
- TLC destička (4.5 × 6.5 cm)



- kovová špachtle
- teploměr nezábrusový, rozsah cca 0–100 °C
- nádoba na vodní lázeň
- nádoba na ledovou lázeň
- pH papírek
- injekční stříkačka 1 ml
- injekční stříkačka 2 ml
- 2× jehla
- měkká tužka
- průsvitné pravítko
- alobal (kousek cca 5 × 5 cm)
- magnetická míchačka s ohřevem
- stojan s držáky (křížová svorka 2×, klema malá 1×, velká 1×; společně pro úlohu 2)
- filtrační papír (společně pro úlohu 2)
- nůžky (společně pro úlohu 2)
- pinzeta (společně pro úlohu 2)
- laboratorní brýle (společně pro úlohu 2)
- rukavice (společně pro úlohu 2) – k dispozici centrálně

Pro více studentů dohromady:

- zdroj vakua
- vakuová hadice
- led (tříšť)
- UV lampa
- nádoba na odpadní organická rozpouštědla

Bezpečnostní opatření:

Ochranné pomůcky:

Při práci mějte na očích ochranné brýle a na ruku rukavice. Plášť mějte celou dobu zapnutý.

Likvidace odpadů:

Vodné roztoky vylévejte do výlevky.

Organická rozpouštědla a jejich roztoky vylévejte do speciálních nádob na odpadní rozpouštědla.

H-věty:

- benzaldehyd: H302
- ethanol: H225, H319
- hydroxid sodný: H290, H314
- ethyl-acetát: H225, H319, H336
- *terc*-butyl(methyl)ether: H225, H315
- benzoin: H412
- toluen: H225, H361, H304, H373, H315, H336

H225 Vyroce hořlavá kapalina a páry.

H290 Může být korozivní pro kovy.

H302 Zdraví škodlivý při požití.

H304 Při požití a vniknutí do dýchacích cest může způsobit smrt.

H314 Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.

H315 Dráždí kůži.

H319 Způsobuje vážné podráždění očí.

H336 Může způsobit ospalost nebo závratě.

H361 Podezření na poškození reprodukční schopnosti nebo plodu v těle matky.

H373 Může způsobit poškození orgánů při prodloužené nebo opakované expozici.

H412 Škodlivý pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky.

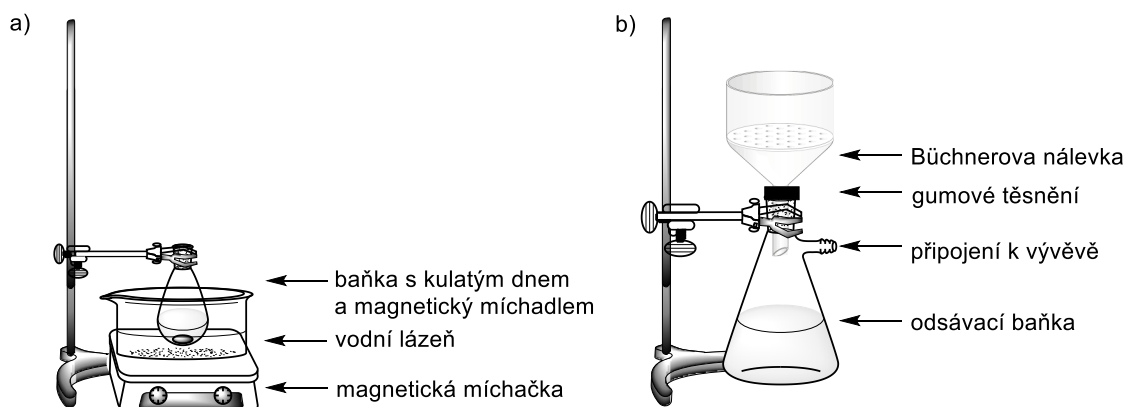
**Postup:****a) Syntéza benzoínu**

1. Eppendorfky lihovým fixem očísľujte na víčku 1–5.
2. Do Eppendorfky č. 1 odeberte Pasteurovou pipetou 1 kapku benzaldehydu (cca 40 μ l) a injekční stříkačkou přidejte 0,5 ml ethanolu.
3. 50 ml baňku s kulatým dnem uchyťte pomocí klemy ke stojanu, vložte do ní magnetické míchadlo a thiamin·HCl a rozpusťte ho v 1,5 ml destilované vody. Pod baňku umístěte magnetickou míchačku, do baňky přidejte 7 ml ethanolu a roztok ochlaďte v ledové lázni (obdobně jako na obrázku 1a). Pokud thiamin·HCl začne zpět krystalizovat, rozmíchejte velké kusy manuálně pomocí skleněné tyčinky, aby byl roztok důkladně magneticky míchán. Za míchání a stálého chlazení během přibližně 10 minut přikapejte pomocí 2ml injekční stříkačky 1,5 ml 3M hydroxidu sodného. Vznikne žlutý až naoranžovělý roztok. Do Eppendorfky č. 2 odeberte Pasteurovou pipetou tři kapky tohoto roztoku (cca 120 μ l) a přidejte 0,5 ml ethanolu.
4. Do baňky, stále ponořené v ledové lázni, přidejte za míchání všechny benzaldehyd z injekční stříkačky. Zkontrolujte pH roztoku tak, že Pasteurovou pipetou nanese kapku roztoku na kousek pH papírku. Pokud je pH nižší než 8, přikapejte 3M hydroxid sodný tak, aby byla hodnota pH mezi 8 a 9. Hrdlo baňky poté přikryjte alobalem.
5. Ledovou lázeň vyměňte za vodní a reakční směs v ní za míchání zahřívajte na 70 °C jednu hodinu (obrázek 1a). Teplotu lázně kontrolujte teploměrem.
6. Po uplynutí jedné hodiny vypněte zahřívání, baňku zdvihnete z vodní lázně a směs nechte vychladnout na laboratorní teplotu a poté ji ochlaďte v ledové lázni. Pokud z roztoku nevypadává pevný produkt, iniciujte krystalizaci poškrábáním skla pod hladinou roztoku kovovou špachtlí.
7. Sestavte filtrační aparaturu (obrázek 1b): Odsávací baňku uchyťte pomocí kovové klemy ke stojanu. Do hrdla vložte těsnění a následně Büchnerovu nálevku. Z filtračního papíru vystřihněte kruh takové velikosti, aby přikryl všechny otvory v nálevce, ale současně aby zakrýval pouze dno a nepřesahoval do stěn. Filtrační papír lehce navlhčete ethanolem, aby dobře přisedl na otvory v nálevce. **Než začnete filtrovat, přivolejte asistenta.** Do nálevky nalijte suspenzi (včetně míchadla), poté připojte vakuum a důkladně odsajte matečný roztok. Pokud vám přes Büchnerovu nálevku proteče větší množství pevné látky, baňku odpojte, suspenzi vraťte do reakční baňky a filtraci opakujte. Krystaly promyjte 10 ml ethanolu a opět důkladně odsajte. Vyjměte míchadlo a seškrábejte z něj krystalky produktu.
8. Do Eppendorfky č. 3 odeberte na špičku špachtle (cca 5 mg) surového produktu a přidejte 0,5 ml ethanolu.
9. Do 100 ml baňky s kulatým dnem vložte magnetické míchadlo, 10 ml ethanolu a odsátý surový produkt. K baňce připevněte zpětný chladič, který klemou uchyťte ke stojanu, a baňku ponořte do vodní lázně. Chladič není nutné připojit hadicemi ke zdroji vody, chladí se pouze vzduchem. Za míchání suspenzi zahřívajte k varu (obrázek 1a, baňka je navíc opatřena zpětným chladičem uchyceným ke stojanu). Než se směs začne vařit, připravte si znovu filtrační aparaturu (obrázek 1b). Až směs začne vařit, přidávejte po malých dávkách skrz chladič ethanol, dokud se veškerý surový produkt nerozpustí. Při přidávání ethanolu dbejte, aby směs stále vařila (po každém přidávku ethanolu počkejte, až směs znovu začne vřít).
10. Po úplném rozpuštění surového produktu baňku zdvihnete z vodní lázně, nechte ji samovolně zchladnout, abyste ji udrželi v ruce, a poté ji ochlaďte v ledové lázni.
11. Rekrystalizovaný produkt odsajte stejně jako v bodě 7. **Než začnete filtrovat, přivolejte asistenta.** Filtrační papír navlhčete ethanolem a po důkladném odsátí a 1 minutě prosávání vzduchu filtrační papír s produktem přeneste na Petriho misku, kterou jste předem na boku lihovým fixem označili



vaším startovním číslem. Vyjměte míchadlo a seškrábejte z něj krystalky produktu a produkt ponechte sušit na vzduchu.

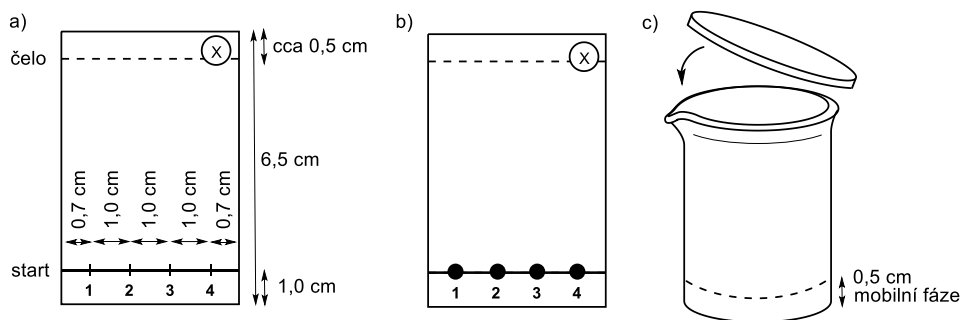
12. Do Eppendorfky č. 4 odeberte na špičku špachtle (cca 5 mg) rekrystalizovaného produktu a přidejte 0,5 ml ethanolu.



Obrázek 1: a) Reakční aparatura, b) aparatura na podtlakovou filtraci.

b) TLC analýza (Postup přípravy TLC destičky a vyvíjecí cely uvádí obrázek 2.)

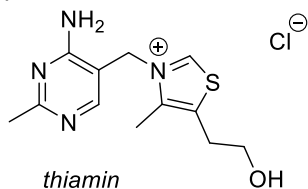
- Do Eppendorfky č. 5 určené k promývání kapiláry přidejte 1 ml ethanolu.
- Do vyvíjecí cely (kádinky opatřené Petriho miskou) nalijte 4–5 mm vysokou vrstvu mobilní fáze – 5% (V/V) ethyl-acetátu v toluenu. Kádinku přiklopte Petriho miskou a nechte 5 minut stát. Mezitím si připravte TLC destičku. Obvyčnou tužkou nakreslete startovací linii a označte pozice pro nanesení vzorků 1 až 4. Do pravého horního rohu napište do kroužku své startovní číslo. Pozor, na tužku nesmíte tlačit, aby nedošlo k porušení vrstvy silikagelu. Pomocí čisté kapiláry naneste na značku 1 jednu malou kapku vzorku 1. Nanášení se provádí tak, že kapiláru ponoříte do roztoku a následně ji velmi opatrně a lehce přiložíte k určené pozici na destičce, aby se uvolnilo jen malé množství roztoku a vytvořilo skvrnu o průměru max. 3 mm. Pozor, destičku nesmíte porušit! Zbytek roztoku z kapiláry nechte vsáknout do filtračního papíru. Kapiláru poté ponoříte do Eppendorfky 5 obsahující čistý ethanol, nechte nasát trochu kapaliny a poté přiložíte k filtračnímu papíru a nechte vsáknout. Toto promytí ještě jednou zopakujte a poté umytou kapilárou naneste stejným způsobem vzorky 2 až 4. Počkejte asi minutu, než se odpaří zbytek rozpouštědla. Pod UV lampou ověřte, že jste nanесли odpovídající množství vzorku – tečky na startu musejí být jasně viditelné, ale nesmějí být příliš velké, a nebo se dokonce slévat. Pokud jsou tečky málo intenzivní, přidejte na každou značku další kapku/y vzorku. Pokud se vám příprava destičky nepodařila, můžete si od dozoru v laboratoři vyžádat novou (bodová ztráta –1 bod). Celkem máte nárok pouze na dvě destičky – tu, kterou jste dostali na začátku, a jednu náhradní.
- Pomocí pinzety přeneste destičku do vyvíjecí cely s mobilní fází tak, aby se její okraje nedotýkaly stěn. Celu uzavřete a nechte destičku vyvíjet.
- Ve chvíli, kdy mobilní fáze vystoupí cca 5 mm pod okraj destičky, destičku vyjměte a okamžitě si tužkou označte vzdálenost čela mobilní fáze od startu. Následně nechte destičku 2 min uschnout.
- Destičku umístěte pod UV lampu a tužkou opatrně obkreslete pozici skvrn.



Obrázek 2: Příprava na provedení TLC analýzy.

Úkoly:

1. Napište výhodu použití thiaminu oproti alkalickému kyanidu.
2. Molekula thiaminu má relativně kyselý vodík na pětičlenném thiazolovém cyklu, který je možné ve vodném prostředí pomocí báze odtrhnout. Jestliže do reakce používáme hydrochlorid thiaminu (thiamin·HCl, $M = 337,3$ g/mol), je do reakce přidán dostatek hydroxidu sodného na odtržení tohoto protonu? Zdůvodněte.



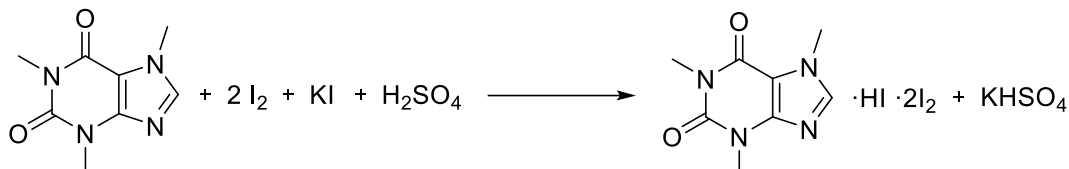
3. Vypočítejte hodnoty R_f benzaldehydu a benzoinu.
4. Podle TLC okomentujte čistotu výchozího benzaldehydu (tj. zda byl vámi použitý benzaldehyd čistý, nebo ne). Jaká je běžná nečistota vyskytující se v benzaldehydu?
5. Podle TLC okomentujte čistotu surového a rekrystalizovaného produktu, tedy (ne)přítomnost nečistot(y).
6. Před odchodem z laboratoře na stole ponechte Petriho misku s produktem, TLC destičku a pracovní list.



Úloha 2 Jodometrické stanovení kofeinu

12 bodů

Kofein je velmi oblíbeným stimulantem, ať už v podobě čaje nebo kávy. V této úloze budeme stanovovat obsah kofeinu v běžně dostupných kofeinových tabletách. Využijeme k tomu vznik komplexu kofeinu s jodem a jodovodíkem, který je nerozpustný ve vodě.



Pomůcky:

- kádinka 250 ml
- 3× kádinka 150 ml
- pipeta nedělená 20 ml
- 1× nálevka, minimálně 7 cm v průměru
- malá nálevka do byrety
- 3× titrační baňka
- byreta 25 ml
- křížová svorka a malá klema nebo držák na byretu (navíc oproti úloze 1)
- 2× stojan (1 z předchozí úlohy)
- 1× filtrační kruh s křížovou svorkou
- 3× skleněná tyčinka
- odměrný válec 10 ml
- odměrný válec 25 ml
- pipetovací balonek
- plastové kapátko
- pevná zátka na rozdrcení tablety

Chemikálie:

- roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $c = 0,1 \text{ mol/l}$ (přesnou koncentraci uvedou organizátoři)
- roztok I_2 , $c = 0,05 \text{ mol/l}$ (přesnou koncentraci je potřeba zjistit)
- 10% roztok kyseliny sírové
- roztok škrobového mazu
- 4 tablety kofeinového přípravku

Společně pro úlohu 1:

- dva archy filtračního papíru
- pinzeta
- nůžky
- papírové utěrky
- ochranné brýle a rukavice (rukavic bude k dispozici více párů)
- lihový fix
- stříčka s destilovanou vodou

$M(\text{kofein}) = 194,19 \text{ g/mol}$

Úkol:

Stanovte obsah kofeinu v tabletě.

**Pracovní postup:****a) Standardizace roztoku jódu****Standardizaci sami neprovádíte, provedli ji za vás organizátoři. Postupovali následovně:**

1. Do 150 ml kádinky nalili 10 ml destilované vody, odpipetovali 20 ml roztoku jódu a přidali 10 ml roztoku kyseliny sírové.
2. Roztok důkladně promíchali a po jedné minutě zfiltrovali přes neskládaný filtrační papír do titrační baňky. Filtrační papír promyli 10 ml roztoku kyseliny sírové.
3. Obsah titrační baňky titrovali odměrným roztokem thiosíranu sodného, dokud zbarvení jódu téměř nevymizelo.
4. Přidali několik kapek roztoku škrobového mazu a roztok dále titrovali z modré do odbarvení.
5. Titraci provedli celkem třikrát. Průměrná spotřeba odměrného roztoku thiosíranu byla 19,3 ml.

b) Zpětná titrace kofeinu

1. Ve 150 ml kádince v 15 ml destilované vody obrácenou stranou zátky rozdrťte jednu tabletu a důkladně míchejte 3 minuty. Tableta jako taková se musí rozpustit, některé pomocné látky ale mohou zůstat nerozpuštěné, takže získáte hnědě zakalený roztok.
2. Ke vzorku v kádince odpipetujte 20 ml roztoku jódu a přidejte 10 ml roztoku kyseliny sírové. Vznikne cihlově zbarvená sraženina.
3. Roztok důkladně promíchejte a po 5 minutách zfiltrujte přes neskládaný filtrační papír do titrační baňky. Kádinku a filtrační papír promyjte 10 ml roztoku kyseliny sírové. Filtrační papír poté dále nepromývejte, přestože je filtrát stále mírně zbarvený jodem – zkreslilo by to výsledek stanovení.
4. Filtrát v titrační baňce titrujte odměrným roztokem thiosíranu sodného jako v bodě a).
5. Titraci proveďte celkem třikrát a spotřeby zaznamenejte do pracovního listu.

Otázky a úkoly:

1. Napište vyčíslenou iontovou rovnici reakce thiosíranových iontů s jodem.
2. Vypočítejte skutečnou koncentraci roztoku jodu.
3. Vypočítejte průměrnou hmotnost kofeinu v jedné tabletě.
4. Proč se při standardizaci roztoku jódu roztok před titrací filtruje?

**PRACOVNÍ LIST****40 BODŮ****Úloha 1 A zase katalýza****28 bodů**

1. Napište výhodu použití thiaminu oproti alkalickému kyanidu.

	body:
--	--------------

2. Molekula thiaminu má relativně kyselý vodík na pětičlenném thiazolovém cyklu, který je možné ve vodném prostředí odtrhnout hydroxidem. Jestliže do reakce používáme hydrochlorid thiaminu (thiamin·HCl, $M_r = 337,3$ g/mol), je do reakce přidán dostatek hydroxidu sodného na odtržení tohoto protonu? Zdůvodněte.



3. Vypočítejte hodnoty R_f benzaldehydu a benzoinu.

R_f benzaldehydu	
R_f benzoinu	
	body:



4. Podle TLC okomentujte čistotu výchozího benzaldehydu. Jaká je běžná nečistota vyskytující se v benzaldehydu?

Čistota výchozího benzaldehydu:	
Běžná nečistota v benzaldehydu:	
	body:

5. Podle TLC okomentujte čistotu surového a rekrystalizovaného produktu, tedy (ne)přítomnost nečistot(y).

Čistota surového produktu:	
Čistota rekrystalizovaného produktu:	
	body:

6. Před odchodem z laboratoře na stole ponechte Petriho misku s produktem, TLC destičku a pracovní list.

Prostor pro hodnocení	
Vzhled:	
Výtěžek:	
Čistota:	
TLC:	
Bodová ztráta (náhradní sklo atd.)	
	body:

--

Úloha 2 Jodometrické stanovení kofeinu

12 bodů

Spotřeba odměrného roztoku thiosíranu sodného při titraci kofeinu

číslo stanovení	1.	2.	3.	4.	PŘIJATÁ SPOTŘEBA
spotřeba [ml]					

body:

Poznámka: není nutné vyplnit všechna políčka, rozhodující je hodnota přijaté spotřeby

1. Napište vyčíslenou iontovou rovnici reakce thiosíranových iontů s jodem.

	body:
--	--------------

2. Vypočítejte skutečnou koncentraci roztoku jodu.

Opište přesnou koncentraci odměrného roztoku $c_{Na_2S_2O_3} =$ mol/l
 Výpočty:

	body:
--	--------------

$c =$ mol/l

--

3. Vypočítejte průměrnou hmotnost kofeinu v jedné tabletě.

Výpočty:

$m =$ mg

body:

4. Proč se při standardizaci roztoku jódu roztok před titrací filtruje?

body: