

Autor**Ing. Jiří Ledvinka**

*Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam
Freie Universität, Berlin*

Ing. Petra Ménová, Ph.D.

*Ústav organické chemie, Ústav učitelství a humanitních
věd, VŠCHT Praha*

Odborná recenze**RNDr. Ing. Petr Distler Ph.D. et Ph.D.**

*Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně
inženýrská, ČVUT
Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká
fakulta, UK
Gymnázium ALTIS, Praha 10*

Pedagogická recenze**RNDr. Luděk Míka, Ph.D.**

*Gymnázium Dr. A. Hrdličky, Humpolec; Katedra učitelství
a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta UK*

Milí studenti,

letos se v praktické části olympiády budeme věnovat jak chemické analýze, tak i syntetické chemii. Budete tak mít možnost vyzkoušet si osvědčené analytické metody a také nahlédnout pod pokličku syntetických chemiků.

V analytické části jste mohli v minulých letech titračně stanovit řadu analytů a letos tomu nebude jinak. Titrace jsou jednoduchou a přímočarou metodou analýzy vhodnou pro řadu anorganických iontů, a tak jste pravděpodobně v minulých letech titrovali výhradně anorganické látky, s čestnou výjimkou kyseliny askorbové. To vás mohlo vést k zamyšlení, k čemu takové stanovení vlastně je. Letos se vám proto pokusíme chemii přiblížit a zaměříme se na redoxní stanovení přírodních látek, které jsou přítomné v našem každodenním životě.

V preparativní části se budeme věnovat syntéze organických látek. Seznámíme se s metodami jejich izolace z reakční směsi, jejich čištěním pomocí rekrystalizace a jejich čistotu budeme zkoumat s pomocí tenkovrstvé chromatografie. V jednotlivých kolech se v tomto ročníku současně seznámíte s různými druhy katalýzy, která je velmi užitečným pomocníkem nejen organických chemiků.

Při přípravě na syntetickou část se zaměřte na sestavování aparatur typu zábrusová baňka–chladič, filtraci, rekrystalizaci a princip a provedení chromatografie na tenké vrstvě. Informace můžete čerpat z doporučené literatury, přiložených odkazů na videa a krátkého doplňujícího textu.

Přestože některé operace, jako například destilace či zahřívání reakční směsi, zaberou mnoho času, nebojte se tento čas využít třeba pro práci na druhé úloze. V laboratoři se snažte pracovat čistě a hlavně bezpečně. Kromě toho, že chráníte zdraví své i svých kolegů, šetříte i body – v krajském a národním kole se bude uplatňovat penalizace –1,00 bodu za jakékoli vydané náhradní pomůcky nebo chemikálie (při rozbití, vylití a podobně); pouze první výměna první položky je bez bodové ztráty.

Doporučená literatura

1. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch: Analytická chemie, český překlad 9. vydání učebnice Fundamentals of Analytical Chemistry, VŠCHT Praha, 2019, str. 277–286 (principy odměrných stanovení a výpočtů), 475–488 (redoxní titrace), 786–788 (obecný princip chromatografie, eluce), 857–859 (tenkovrstvá chromatografie).
Anglický originál dostupný na:

https://www.academia.edu/43095131/Fundamentals_of_Analytical_Chemistry_9th_Edition; kapitola 13 (titrace), kapitola 20 (aplikace redoxních titrací).

2. M. Bartoš, I. Švancara, J. Šrámková: Laboratorní cvičení z analytické chemie I., Univerzita Pardubice 2014, dostupné na https://www.researchgate.net/publication/40353168_Laboratorni_cviceni_z_Analyticke_chemie_I, str. 57–61 (manganometrie a bromátometrie), 62–66 (jodometrie).
3. A. Šilhánková a kol.: Laboratoř organické chemie, VŠCHT Praha, 2000, str. 22–27 (základy vybavení laboratorního stolu), 35–37 (filtrace, krystalizace), 41–44 (aparatura baňka–chladič, zahřívání).
4. R. Kubec, E. Dadáková: Laboratoř organické chemie, JCU, České Budějovice, 2017, dostupné na <http://kch.zf.jcu.cz/vyuka/download/Laborator%20organicke%20chemie.pdf>, str. 9–17 (laboratorní sklo a zásady stavění aparatur), 20–25 a 28–30 (základní laboratorní techniky), 40–41 (tenkovrstvá chromatografie).
5. Videá:
 - a) TLC česky: <https://www.youtube.com/watch?v=DUAt1wtJ7iA> (otevřeno 12.3.2020)
 - b) TLC anglicky: <https://www.youtube.com/watch?v=qdmKGskCyh8> (otevřeno 12.3.2020)
 - c) rekrystalizace anglicky: <https://www.youtube.com/watch?v=Q1nKbx05lbM> (otevřeno 12.3.2020)
 - d) rekrystalizace česky (pouze první část): https://www.youtube.com/watch?v=AJZL_G4XL5k (otevřeno 12.3.2020)
 - e) zahřívání pod zpětným chladičem anglicky s titulky: <https://www.youtube.com/watch?v=dwGclhsdfTY> (otevřeno 12.3.2020)

Studijní materiál

Rekrystalizace

Rekrystalizace je jednou ze základních technik čištění pevných krystalických látek. Surová látka se rozpustí v minimálním množství rozpouštědla, a když se začnou po určitém podnětu znovu tvořit krystaly, do vznikající krystalové struktury se organizují jen (či převážně) molekuly majoritní látky – nečistoty zůstávají v roztoku. Oním podnětem může být ochlazení roztoku (u většiny látek se rozpustnost s rostoucí teplotou zvyšuje), odpaření části rozpouštědla nebo přidání jiného rozpouštědla, ve kterém se látka nerozpouští či rozpouští omezeně. Aby došlo k přečištění, nesmí dojít k odpaření veškerého rozpouštědla – nečistoty tak zůstanou v roztoku. Protože rozpustnost v daném rozpouštědle nebo směsi rozpouštědel není nulová, část látky vždy zůstane rozpuštěna v roztoku. Rekrystalizace je tedy ztrátový proces.

Chromatografie na tenké vrstvě

O chromatografii jako metodě využívané k oddělení látek různých vlastností jste jistě už slyšeli. Jednou z variant chromatografie je tzv. chromatografie na tenké vrstvě (tenkovrstvá chromatografie, thin layer chromatography, TLC), která se spíše než k preparativnímu dělení látek využívá k analytickým účelům.

V nejběžnějším provedení se jako pevná (stacionární) fáze používá tenká vrstva silikagelu nanesená na inertní hliníkové nebo skleněné destičce, a jako vrstva pohyblivá (mobilní) organické rozpouštědlo nebo směs rozpouštědel. Silikagel je forma oxidu křemičitého, ve které jsou atomy křemíku zesíťovány přes atomy kyslíku (obrázek 1a). Na povrchu destičky jsou volné OH skupiny, díky jejichž přítomnosti je silikagel velmi polární; běžná organická rozpouštědla jsou ve srovnání s ním nepolární. Platí pravidlo, že podobné se má rádo s podobným: polární látky se budou raději držet polárního silikagelu a nepolární látky nepolárních rozpouštědel.

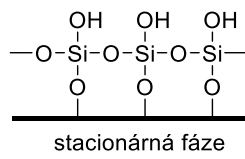
Vlastní provedení TLC analýzy spočívá v několika jednoduchých krocích. Na spodní okraj destičky se skleněnou kapilárou nanese malé množství vzorku, obvykle rozpouštěného v těkavém rozpouštědle. Po odpaření rozpouštědla se destička vloží do vyvíjecí cely (kádinky či skleněné komůrky s víčkem), kde je na dně vrstva organického rozpouštědla (mobilní fáze) (obrázek 1b). To se nechá vzlínat destičkou směrem k jejímu hornímu okraji. Nepolární látky jsou unášeny rozpouštědlem nahoru, polární látky zůstávají „sedět“ na startu. Čím polárnější látka je, tím pomaleji se pohybuje. Pokud máme směs látek, dojde k jejich rozdělení na základě polarity. Destička se vyndá, když rozpouštědlo dovlíná cca 0,5 cm pod horní okraj destičky. Hranice, kam rozpouštědlo dovlínalo, se označuje jako čelo.

Po vysušení destičky se vhodným způsobem detekuje pozice jednotlivých složek směsi (skvrn) – barevné látky jsou viditelné pouhým okem, bezbarvé můžeme zviditelnit následnou reakcí s činidlem poskytujícím barevný produkt. Nejčastěji se však využívají destičky napuštěné fluorescenčním indikátorem, který absorbuje světlo o vlnové délce 254 nm z UV lampy a fluoreskuje. Většina organických molekul také absorbuje světlo této vlnové délky a svou absorpcí částečně blokují přístup UV záření k fluorescenční vrstvě destičky, což se projeví omezenou fluorescencí destičky v místě skvrny této látky (skvrna je pod UV lampou tmavá).

Každou látku, která prošla systémem stacionární fáze–mobilní fáze, charakterizuje tzv. retenční faktor R_f . Hodnota R_f udává, jak daleko zaostává skvrna analyzované látky za čelem rozpouštědla, a je charakteristická pro danou látku v daném systému. Vypočte se jako poměr dráhy uražené látkou a dráhy uražené čelem

(obrázek

a)



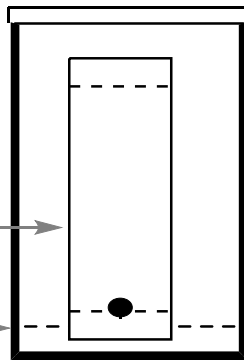
1c):

b) víčko

TLC cela

TLC destička

hladina
rozpuštědla



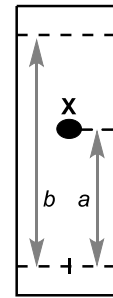
$$R_f = \frac{a}{b}$$

c)

čelo

X

start



$$R_f(X) = \frac{a}{b}$$

Obrázek 1: a) Znáznornění struktury silikagelu na povrchu TLC destičky, b) provedení TLC analýzy, c) vyhodnocení retenčního faktoru R_f pro danou látku v daném systému stacionární fáze–mobilní fáze.