

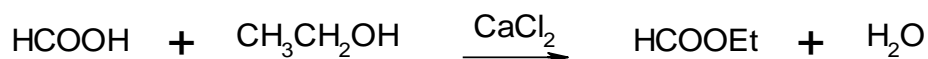
PRAKTIKUM Z ORGANICKÉ CHEMIE
ZADÁNÍ ÚLOH

PREZENČNÍ BAKALÁŘSKÉ STUDIUM

Ethyl-formiát (1)

Teorie

Ethylformiát se připravuje esterifikací kyseliny mravenčí ethanolem, která se provádí v přítomnosti bezvodého chloridu vápenatého.



Chemikálie

Kyselina mravenčí (85 % hm., hustota 1,220 g cm ⁻³)	45 ml tj. 54,2 g (1 mol)
Ethanol	70 ml tj. 55,2 g (1,2 mol)
Chlorid vápenatý (bezvodý)	16 g
Soda, Potaš	

Postup

Ke směsi kyseliny mravenčí a ethanolu v 250 ml kulaté baňce přisypte práškovitý bezvodý chlorid vápenatý. Na baňku nasadte sestupný Claisenův chladič a reakční směs zahřívejte (na elektrickém topném hnízdě) tak, aby vznikající ester pomalu destiloval. Z počátku zahřívejte velmi mírně (max. na stupeň 1), protože směs se reakčním teplem samovolně ohřívá. V závěru reakce můžete teplotu zahřívání mírně zvyšovat (stupeň 2–3). Reakci ukončete, když vznikající ester přestává destilovat (t.v. 52–56 °C) a teplota dosáhne cca 60 °C. Pak odstraňte tepelný zdroj, surový ester z jímadla přelijte do dělicí nálevky a protřepete jej s cca 15 ml chladného nasyceného roztoku sody (**Pozor** – uvolňuje se oxid uhličitý, dělicí nálevku je třeba včas a pravidelně odvzdušňovat.) a pak 15 ml studené vody. Ethyl-formiát tvoří v obou případech horní vrstvu. Po oddělení vody ester přelijte do suché, dobře uzavíratelné baňky nebo lahvičky a přidejte asi 10 g vyžíhané potaše. Nechte vysušit do dalších praktik.

(2)

Následující praktika sušidlo odfiltrujte přes skládaný filtr přímo do baňky, ze které budete za použití malého Claisenova chladiče produkt destilovat. Destilaci provedte na malém topném hnízdě (stupeň 1–2). Jímejte frakci o t.v. 52 – 56 °C.

Ethylformiát ($M = 74,08 \text{ g mol}^{-1}$), t.v. 56 °C.

Redukční účinky aldehydické skupiny (2)

Úkol

Postříbřete vnitřní povrch zkumavky bezproudovým postupem redukcí roztoku dusičnanu stříbrného glukózou.

Teorie

Látky s aldehydickou skupinou R-CHO mají redukční účinky. Těchto jejich redukčních schopností se využívá při bezproudovém pokovení skla nebo plastů. Například z roztoku diamminstříbrného komplexu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ lze látkou s aldehydickou skupinou vyredukovat na sklo kovové stříbro v podobě zrcátka. Při tomto ději se aldehydická skupina mění na karboxylovou.

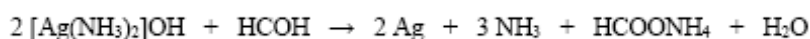
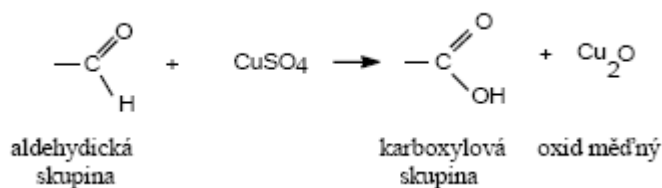


Schéma změny aldehydické skupiny na karboxylovou



Postup

Nejprve odmastěte zkumavku a to tak, že ji naplníte asi do dvou třetin 25 % roztokem NaOH a obsah necháte zahřát asi 10 min na vodní lázni (75 až 85 °C). Zkumavku pak vypláchněte tekoucí vodou a nakonec destilovanou vodou. V této zkumavce připravte roztok diamminstříbrného komplexu. K cca 2 ml (2 cm výška sloupce kapaliny) roztoku dusičnanu stříbrného ($c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$) přidávejte po velmi malých dávkách zředěný roztok amoniaku (1 : 10). Nejprve musí vzniknout bílá sraženina, pak dále přidáváte zředěný roztok amoniaku, až se sraženina právě rozpustí. K takto připravenému roztoku přidejte asi 1 ml (1 cm sloupce ve zkumavce) 2% roztoku glukosy, který si připravíte. Netřepete, nemícháte. Zkumavku ihned postavte do vodní lázně (75 až 85 °C) na dobu 1 až 2 minuty. Na stěnách zkumavky se vyloučí stříbro v podobě zrcátka. Nebyla-li zkumavka řádně vyčištěna, není zrcátko souvislé. Pokud vznikne špinavě šedá sraženina, vyloučilo se amorfní stříbro. Bylo to způsobeno buď nepřesnou přípravou diamminstříbrného komplexu nebo znečištěním. Je možno opakovat zkoušku s jiným roztokem AgNO_3 . Roztok AgNO_3 se i nepatrným znečištěním snadno znehodnotí.

Protokol: popište vzhled výsledného produktu.

Rozlišení primárních, sekundárních a terciárních alkoholů (2)

Teorie

Reaktivita OH-skupin alkoholů se liší v závislosti na tom, je-li OH-skupina vázána na primární, sekundární nebo terciární atom uhlíku. Rozdíly se projevují zejména při oxidaci (vznik různých produktů) a nukleofilní substituci. Na tom je založen Lukasův test, který umožňuje na základě rozdílné reaktivity vazby C-OH s chloridovými ionty rychle rozlišit primární, sekundární a terciární alkoholy.

Postup

1) Příprava Lukasova činidla (ekvimolární roztok ZnCl_2 v konc. HCl). V 15 ml konc. HCl rozpustíte za chlazení 68 g bezvodý ZnCl_2 .

2) K 1 ml zkoumané látky přidejte cca 5 ml Lukasova činidla.

Primární alkoholy do 5-C se rozpustí, roztok často ztmavne, ale zůstane čirý (reakce neprobíhá).

Sekundární alkoholy se nejprve rozpustí, ale za několik minut se roztok zakalí a postupně se objeví jemné kapičky alkylchloridů.

Terciární alkoholy reagují velmi rychle, prakticky okamžitě se objeví dvě vrstvy, z nichž jedna je příslušný chlorid.

Protokol: popište získané výsledky.

Příprava neneutronovské kapaliny z polyvinylalkoholu (2)

Teorie

Neneutronovské kapaliny (nelineárně viskózní látky) jsou takové látky, u kterých není rychlost deformace úměrná napětí. Vystavíme-li tuto dilatační kapalinu tlaku, pohyblivost molekul je omezena a materiál tuhne. Neplatí tedy Newtonův zákon viskozity. Další dobře známou neneutronovskou kapalinou je například tekutý písek, bahno (bažina), nebo některé inkousty do tiskáren. Tyto kapaliny mají zajímavé vlastnosti – v klidu se chovají jako obyčejné kapaliny – tečou. Pokud na ně však začnete působit tlakem, začnou se částečně chovat jako pevné látky – jde z nich vymodelovat nějaký tvar (např. kulička), jdou roztrhnout apod.

Neneutronovskou kapalinu lze například vytvořit zesíťováním PVA pomocí boraxu

Postup

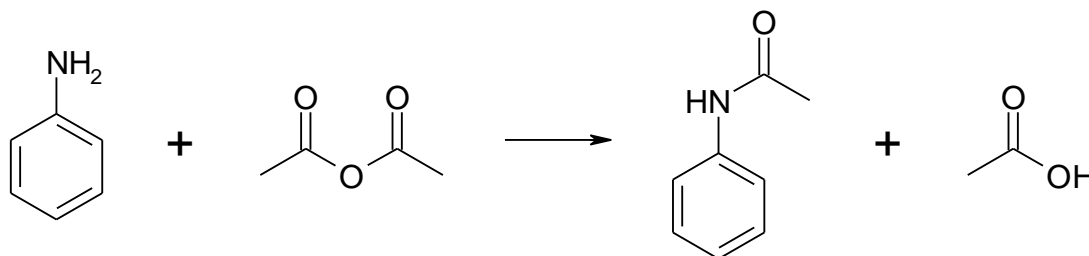
Nejdříve prozkoumejte vlastnosti roztoku fluoresceinu za běžného a UV osvětlení. Dále si potom z 16 % roztoku polyvinylalkoholu (PVA) v kádince připravte 40 ml 4% roztoku a přidejte k němu cca 1 ml roztoku fluoresceinu. Ke vzniklému roztoku pomalu přilévejte 10 ml 4% roztoku boraxu za intenzivního míchání skleněnou tyčinkou.

Vezměte si rukavice, vyzkoušejte vlastnosti připravené neneutronovské kapaliny a tato pozorování zapište do protokolu.

Acetanilid (3)

Teorie

Syntéza acetanilidu je příkladem přípravy amidů kyselin acetylací aminů. V našem případě reaguje anilin s acetanhydridem podle reakce:



Postup

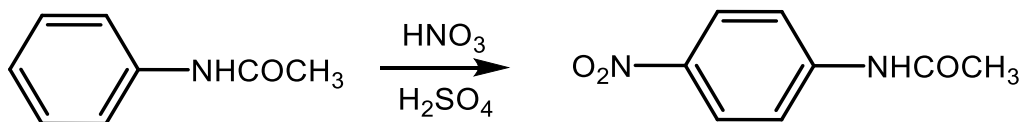
Ve 250 ml Erlenmeyerově baňce smícháme 15 ml anilinu se 120 ml studené vody. Za intenzivního třepání pak přidáme po částech 21 ml acetanhydridu, přičemž pozorujeme jednak samovolné zahřívání reakční směsi, jednak vylučování krystalického podílu. Třepáme ještě chvíli a pak ponecháme obsah baňky 30 min. v klidu. Vyloučené krystaly odsajeme na fritě a z filtračního koláče vymačkáme obrácenou skleněnou zátkou matečné louhy. Získaný produkt je znečištěn malým množstvím barevných nečistot, které byly přítomny v anilinu. Proto surový acetanilid překrystalujeme z vody za přítomnosti malého množství karborafinu. Pokud se při rozpouštění v horké vodě vytvoří na dně olejovitá vrstva (roztavený acetanilid), je nutno přilévat po malých dávkách horkou vodu a míchat tyčinkou dokud vrstva nezmizí. Acetanilid, který se vyloučil po ochlazení roztoku ve formě bílých šupinek, odsajeme a vysušíme.

Protokol: zaznamenejte vzhled vzniklého produktu.

***p*-Nitroacetanilid (4)**

Teorie

Acetanilid lze elektrofilní aromatickou substitucí převést na *p*-nitro derivát. Nitrace je typicky prováděna směsí kyseliny dusičné a sírové.



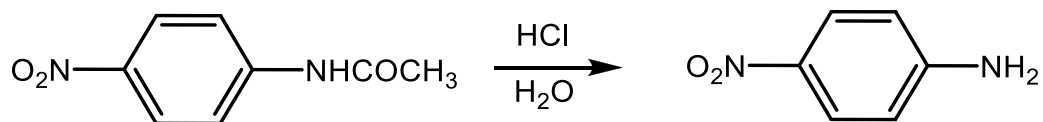
Postup

K 7 ml ledové kyseliny octové (98%) přidejte acetanilid (7 g). K této suspenzi následně přidejte H₂SO₄ (10 ml) a reakční směs ochlaďte na 0 °C. Následně po kapkách přidávejte směs kyseliny dusičné (3 ml) a kyseliny sírové (4 ml). Při reakci udržujte teplotu mezi 0 – 5 °C. Po ukončení přidávání nechte reakční směs stát 20 minut při laboratorní teplotě. Reakční směs posléze nalijte na led (25 g) s vodou (100 ml), vyloučené krystaly zfiltrujte, řádně je promyjte vodou (aby došlo k odstranění kyselin). Produkt rekrystalujte v 80% ethanolu. Krystaly nechte vyschnout na vzduchu do následujícího praktika.

p-Nitroanilin (5)

Teorie

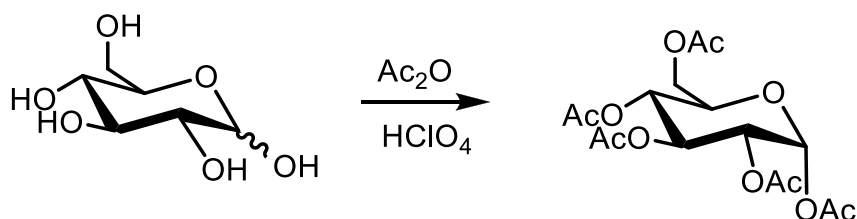
Amidovou funkční skupinu *p*-nitroacetanilidu lze kyselou hydrolyzou převést na protonovaný amin, který deprotonujeme přidavkem amoniaku.



Postup

p-Nitroacetanilid hydrolyzujte varem s kyselinou chlorovodíkovou pod zpětným chladičem po dobu 20 minut (na každý gram výchozí látky použijte 2,5 ml konc. HCl a 2,5 ml vody). Reakční směs zahřívejte opatrně, aby nedošlo k rozkladu produktu. Po ukončení reakce nechte reakční směs ochladit na laboratorní teplotu a neutralizujte ji přidavkem amoniaku. Vzniklý *p*-nitroanilin odfiltrujte a rekrystalizujte z 50% ethanolu.

1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- α -D-glukopyranosa (6)



Teorie

Kysele katalyzovanou acetylací glukosy lze jednoduše syntetizovat její peracetylovaný derivát. Formálně jde o tvorbu esteru kyseliny octové, kde alkoholem je glukosa.

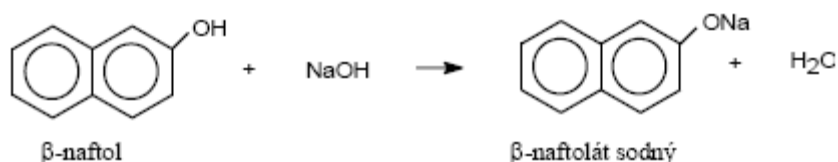
Postup

Do 100 ml Erlenmeyerovy baňky s magnetickým míchadlem odměřte 20 ml acetanhydridu, baňku ochlaďte na 0 °C a velmi opatrně přidejte 0,1 ml kyseliny chloristé. Chladicí medium odstavte a k míchané reakční směsi postupně přidávejte během cca půl hodiny 5 g glukosy. Teplotu reakční směsi udržujte do 40 °C (V případě potřeby reakční směs ochlaďte studenou vodou. V žádném případě reakční směs nezahřívejte!). Po posledním přidavku nechte reakční směs míchat při laboratorní teplotě cca půl hodiny. V ideálním případě by měl vzniknout čirý roztok. Tento roztok nalijte za intenzivního míchání do kádinky se studenou vodou (200 ml). Po vytvoření krystalů je odsajte, promyjte ledovou vodou a produkt rekrystalizujte z 60% ethanolu.

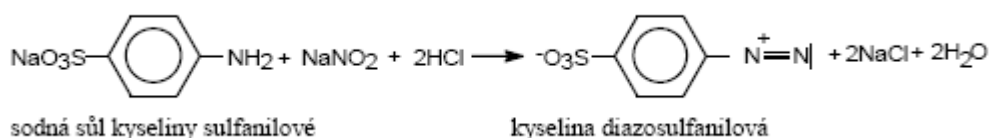
Oranž II (7)

Teorie

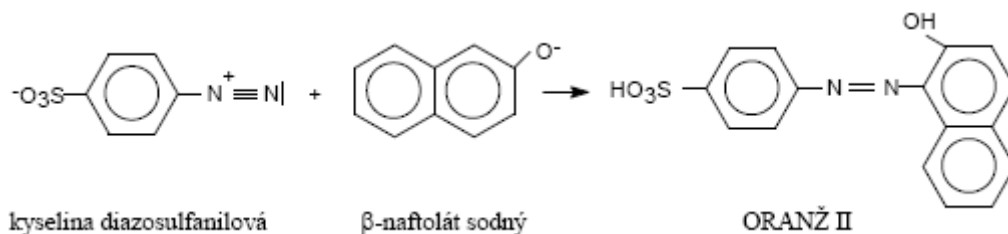
Diazotace je reakce aromatických primárních aminů s alkalickým dusitanem v přebytku minerální kyseliny, při níž vznikají tzv. diazoniové soli. Kopulace je reakce diazoniových solí s aromatickými aminy nebo fenoly za vzniku azolátek. Reakce slouží například k přípravě azobarviv, která se používají při barvení textilních materiálů. Azobarviva, která jsou ve vodě rozpustná, obsahují tzv. solubilizační skupinu, např. sulfoskupinu. Oranž II je jednoduché monoazobarvivo. Používá se jako tzv. kyselé barvivo pro vlnu, přírodní hedvábí, popř. pro polyamid. Příprava Oranže II se skládá ze tří fází. Nejdříve se připraví β -naftolát sodný podle schématu:



Ve druhé fázi diazotujeme sodnou sůl kyseliny sulfanilové působením HNO₂, kterou získáme vytěsněním kyselinou chlorovodíkovou z NaNO₂:



Ve třetí fázi kopulací β -naftolátu sodného s kyselinou diazosulfanilovou připravíme azobarvivo Oranž II.



Připravené barvivo se použije k obarvení vlněné tkaniny.

Postup

Příprava β -naftolátu sodného

1 g β -naftolu rozmíchejte v malé kádince (50 ml) se 7 ml NaOH ($c = 1 \text{ mol/dm}^3$) a za horka (40 až 60 °C) rozpustěte. Přidejte 8 ml destilované vody a vzniklý β -naftolát sodný ochlaďte ve studené vodě.

Diazotace kyseliny sulfanilové

V malé kádince (50 ml) rozpustěte za horka 1 g kyseliny sulfanilové a 0,8 g uhličitanu sodného v 8 ml vody. Roztok ochlaďte na normální teplotu a přidejte do něj 0,5 g dusitanu sodného. Pak ochlaďte roztok ve studené vodě na co nejnižší teplotu. Vzniklou sodnou sůl kyseliny sulfanilové diazotujte pomalým přidáváním 5 ml HCl ($c = 4 \text{ mol/dm}^3$) za současného míchání tyčinkou. Roztok diazotované kyseliny sulfanilové ochlaďte ve studené vodě.

Kopulace β -naftolátu sodného s diazosulfanilovou kyselinou

Ochlazený roztok diazotované kyseliny sulfanilové přidávejte za stejnoměrného míchání k ochlazenému roztoku β -naftolátu sodného. Potom ponechte směs volně stát 10 až 15 minut.

Barvení vlněné tkaniny pomocí Oranže II

Připraveným azobarvivem obarvěte kousek vlněné tkaniny. Malé množství pasty barviva (asi na špičku lžičky) rozpustěte ve 150 ml vody v 250ml kádince, vložte kousek vlny a barvicí roztok povařte. Pak roztok okyselte 1 ml HCl ($c = 4 \text{ mol/dm}^3$). Tím dojde k rychlému vytažení barviva na vlákno. Proto se Oranž II označuje jako „kyselé“ barvivo. Obarvenou tkaninu rozdělte na dvě poloviny. Jednu přiložte do protokolu a druhou použijte v následující práci.

Protokol

V protokolu bude popis výsledného produktu a k protokolu bude přiložen ústřížek bavlněné tkaniny obarvený připraveným barvivem.

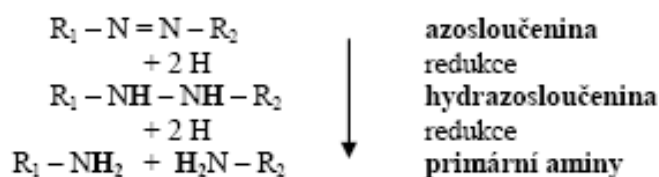
Redukce azosloučenin na obarvené tkanině (7)

Úkol

Obarvenou vlnu z předchozího pokusu odbarvujte v redukční lázni dithioničitanu sodného.

Teorie

Azosloučeniny lze obecně poměrně snadno rozložit tak, že se azoskupina zredukuje nějakým vhodným redukčním prostředkem na hydrazosloučeninu, která už obvykle není barevná. Redukce postupuje současně dále až na aminy podle schématu:



V případě redukčního rozkladu na aminy je barvivo rozloženo nevratně (nelze jej oxidací znovu získat).

Redukčním přípravkem je např. dithioničitan sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, jehož účinek je dán následující reakcí:



Postup

Připravte 100 ml redukční lázně dithioničitanu sodného o hmotnostní koncentraci $c_w = 10 \text{ g/dm}^3$ v kádince 250 ml. Na odbarvení použijte teplotu 40 až 65 °C. Čím vyšší koncentraci a teplotu použijete, tím proběhne redukční rozklad rychleji a úplněji, avšak také více poškodíte vlněné vlákno. Redukcí přecházejí cystinové můstky $-\text{S}-\text{S}-$ ve vlně na $-\text{SH}$ skupiny a vlna tím ztrácí pevnost. Odbarvený materiál propláchněte, usušte a přiložte k protokolu.

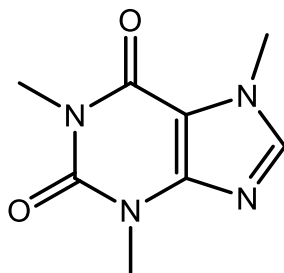
Protokol

V protokolu bude popis výsledného produktu a k protokolu bude přiložen ústřížek odbarvené bavlněné tkaniny.

Izolace kofeinu z čaje (8)

Teorie

Kofein je alkaloid, který stimuluje centrální nervovou soustavu a srdeční činnost. Kofein je pravděpodobně nejrozšířenější stimulant na světě, který se užíváním ve větším množství stává drogou. Lze ho izolovat například extrakcí z čajových lístků.



Postup

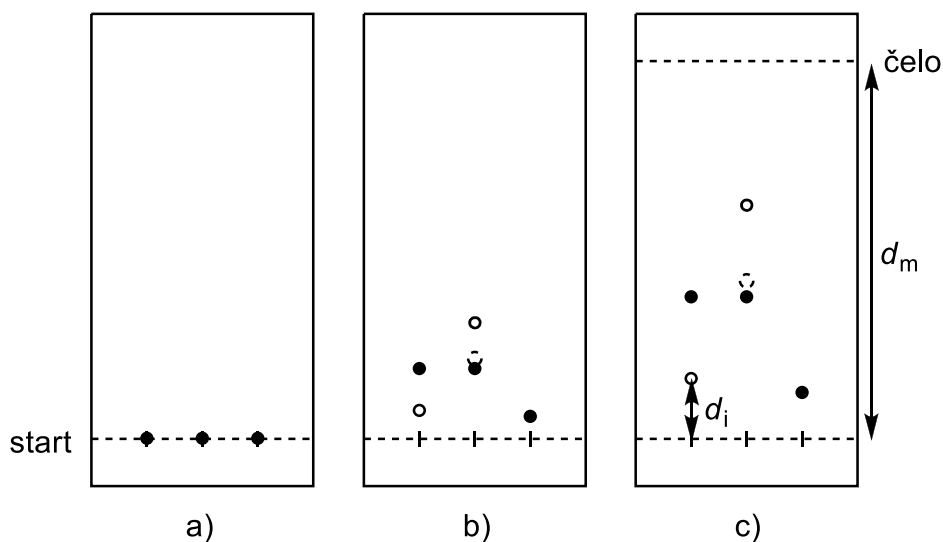
Do kádinky nasype 5 g čaje a nalijte 150 ml vroucí vody. Čaj vařte 15 minut, zfiltrujte čajové lístky a k ještě horkému filtrátu přidejte 10% roztok octanu olovnatého (18 ml). Vzniklou sraženinu odfiltrujte. Po zchlazení filtrátu na laboratorní teplotu tento vodný roztok extrahujte 3× 25 ml chloroformu. Ke spojeným organickým fázím přidejte síran hořečnatý (sušidlo). Po vysušení síran hořečnatý odfiltrujte pomocí nálevky s malým množstvím vaty a filtrát jímejte přímo do 100 ml kulaté zábrusové baňky. Surový kofein získáte odpařením chloroformu na rotační vakuové odparce. Takto získaný kofein lze překrystalovat z malého množství ethanolu (1 – 2 ml).

Chromatografie na tenké vrstvě (9)

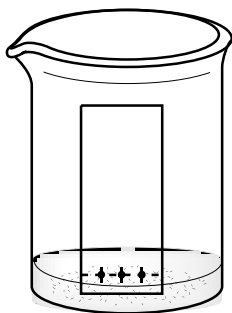
Teorie

Chromatografie na tenké vrstvě (zkratka TLC z anglického Thin layer chromatography) je v organické chemii nejčastěji používanou analytickou metodou. Princip této metody je rozdělování jednotlivých látek mezi postupující (pohyblivou, mobilní) fází rozpouštědla a pevnou (stacionární) fází.

Stacionární fáze je nejčastěji hliníková destička pokrytá sorbentem (silikagel) a mobilní fází jsou organická rozpouštědla – tzv. vyvíjecí soustava. Analyzovaná látka se v roztoku nanese na tužkou označené místo destičky pomocí tenké kapiláry. Toto místo se nazývá startovní skvrna nebo slangově start. Na jednu destičku vhodné šířky lze nanést i několik vzorků najednou (obr. 1a). Mezery mezi jednotlivými vzorky se volí nejméně takové, aby se jednotlivé zóny (kruhy) nanesených vzorků nepřekrývaly. Poté se destička vloží do vyvíjecí komory (obr. 2), ve které je rozpouštědlo (nebo častěji směs rozpouštědel v určitém poměru – takzvaná vyvíjecí soustava), které okamžitě začne vzlínat silikagelem vzhůru. Při svém postupu silikagelem narazí na látky ve skvrně a začne je dělit, podle jejich interakcí se silikagelem.



Obrázek 1 – TLC destička a) po nanesení analytů; b) uprostřed vyvíjení; c) na konci vyvíjení



Obrázek 2 – Umístění TLC destičky ve vyvíjecí lázni.

Samotné rozdělení by ani nebylo tolik zajímavé, kdyby se tak látky nedělily vždy stejně. V laboratoři tedy stačí mít připravené standardy a sledovat, jestli se chovají stejně jako analyzovaný vzorek. Každé chemické individuum se chová odlišně podle použité vyvíjecí (eluční) soustavy. V různých soustavách tak můžeme pozorovat skvrnu (popř. skvrny) jedné látky v různé vzdálenosti od startu k čelu (místo kam až dovlínala mobilní fáze). Tuto skutečnost vyjadřuje bezrozměrná veličina nazývaná retenční (retardační) faktor R_f . Ten lze vypočítat z následujícího vztahu:

$$R_f = d_i / d_m,$$

kde d_i je vzdálenost i -tého středu skvrny od startu a d_m je vzdálenost čela od startu. Retenční faktor závisí na konkrétní vyvíjecí soustavě, na povaze látky ale i na dalších faktorech (např. na teplotě, množství nanesené látky atd.). Dodržíme-li však laboratorní teplotu lze R_f používat jako jednu z orientačních hodnot pro analyzovanou látku (vždy se musí uvádět s použitou stacionární a mobilní fází). Přesto se téměř vždy pro porovnání R_f používá určitý standard.

Ne všechny látky jsou barevné, a tedy ne vždy provádíme přímé hodnocení chromatogramu. Ke zviditelnění skvrn můžeme použít chemické činidlo a chromatogram tzv. "vyvolat" (např. ponořit destičku do roztoku KMnO_4 a následně ji zahřát horkovzdušnou pistolí). Chromatogramy se také často pozorují pod UV světlem. Na TLC deskách bývá také naneseno fluorescenční činidlo, které při ozáření UV světlem emituje záření v oblasti viditelného světla. Pokud je na TLC destičce i analyt absorbující UV záření (typicky aromatická sloučenina), dojde ke vzniku tmavší skvrny na světlejším pozadí.

Postup

Nejdříve pomocí kahanu vytvořte ze skleněné trubičky kapiláry. Acetanilid, *p*-nitroacetanilid a *p*-nitroanilin rozpust'te samostatně vždy v Eppendorfci (stačí množství na špičku špachtle do 0,5 ml ethanolu). Pomocí připravených kapilár naneste tyto analyty vedle sebe na cca 3 cm širokou (a 5 cm vysokou) TLC destičku. Pinzetou vložte destičku do vyvíjecí nádoby s přibližně 3 ml mobilní fáze (ethylacetátu). Start musí být vždy nad hladinou rozpouštědla. Nechte vyvíjet až do doby, kdy mobilní fáze právě dostoupí k hornímu konci destičky. Destičku vyjměte a pozorujte ji pod UV lampou. Pod lampu **nedávejte destičku přímo**, ale chrňte své prsty před UV zářením a použijte opět pinzetu. Skvrny obtáhněte tužkou a spočítejte pro každý analyt R_f . Vyvinutí TLC destičky zopakujte, avšak místo ethylacetátu v mobilní fázi použijte chloroform.

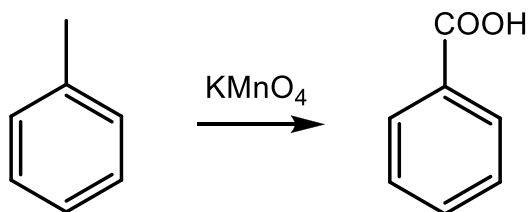
Proces vyvinutí TLC destičky s ethylacetátem opakujte, avšak nyní jako detekční činidlo použijte roztok KMnO_4 , do kterého destičku ponoříte, lehce ofoukáte a zahřejete horkovzdušnou pistolí. Vzniklé skvrny si ihned zaznamenejte, po čase zmizí.

Vyvíjení destiček opakujte do té doby, až získáte reprezentativní vzorek, který přiložíte do protokolu. Přikládejte pouze 2 nejlepší destičky (jednu pro mobilní fázi s ethylacetátem a druhou pro chloroform), které jste detekovali pouze UV zářením. Destičku s manganistanovou detekcí, po obkreslení skvrn do laboratorního deníku, vyhod'te do koše.

Kyselina benzoová (9)

Teorie

Primární či sekundární alkylové deriváty aromatických sloučenin lze převést oxidací manganistanem draselným na karboxylové kyseliny.



Postup

Směs toluenu (1 g) a vody (75 ml) v 250ml kulaté varné baňce byla zahřívána na vodní lázni pod zpětným chladičem. Poté byl během jedné hodiny přidáván manganistan draselný (3,4 g) skrz chladič a reakční směs byla dále refluxována 2 hodiny. Následně byla aparatura nechána povychladnout a do reakční směsi bylo přidáno několik kapek ethanolu, aby došlo k rozložení nezreagovaného manganistanu draselného. Baňka byla uzavřena a ponechána do dalšího týdne.

(10)

Následující praktikum byla reakční směs zfiltrována a výsledný roztok byl zahuštěn na vařiči na přibližně 10–15 ml. Produkt byl následně vysrážen zředěnou (1:1) kyselinou chlorovodíkovou, sraženina byla odfiltrována, promyta malým množstvím vody a rekrystalizována z vody.