

44^e Nationale Scheikundeolympiade

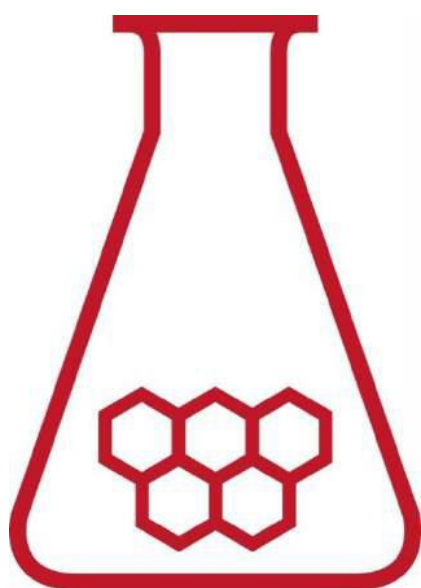
Universiteit Leiden

Leiden

PRACTICUMTOETS

opgavenboekje

dinsdag 13 juni 2023



**SCHEIKUNDE
OLYMPIADE**



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



Universiteit Leiden

De experimenten voor deze toets zijn voorbereid door:

Stefan van der Vorm

Richard van den Berg

Luke Janssen

Het NSO comité:

Emiel de Kleijn

De eindredactie was in handen van:

Kees Beers, Dick Hennink, Marijn Jonker en Piet Mellema

Aanwijzingen/hulpmiddelen

- Deze practicumtoets bestaat uit twee geïntegreerde onderdelen:
 - De synthese van Hantzsch ester en Hantzsch pyridine;
 - De bepaling van de molaire extinctiecoëfficiënt van Hantzsch ester bij 400 nm.
- Na 4 uur eindigt de practicumtoets. Binnen deze tijd moeten:
 - de bijgevoegde antwoordbladen zijn ingevuld;
 - alle vragen zijn beantwoord.
- Na afloop van de practicumtoets, als je alles hebt ingeleverd, moet het glaswerk nog worden schoongemaakt en opgeruimd.
- De maximumscore voor de practicumtoets bedraagt 80 punten.
- De score wordt bepaald door:
 - praktische vaardigheid, netheid, veiligheid maximaal 20 punten
 - resultaten van de bepalingen en beantwoording van de vragen maximaal 60 punten
- Benodigde hulpmiddelen: (grafische) rekenmachine, lineaal/geodriehoek en Binas of ScienceData.
- Lees eerst de inleiding en alle opdrachten door en begin daarna pas met de uitvoering.
- Noteer de antwoorden op de vragen in de boxen op de antwoordbladen. Als je niet genoeg ruimte hebt, mag je extra papier vragen.

Extra:

- Dit is een toets; het is niet toegestaan te overleggen met andere deelnemers.
- Wanneer je een vraag hebt, dan kun je deze stellen aan de begeleider.
- Mocht er iets niet in orde zijn met je glaswerk of apparatuur, meld dit dan bij de begeleider zodra je het ontdekt. Leen geen spullen van een ander!

Volgorde van experimenten

Deze toets bestaat uit twee experimenten.

Experiment 1 bestaat uit twee delen: de bereiding van de zogenoemde Hantzsch ester (**synthese deel 1**) en de oxidatie van Hantzsch ester naar de pyridine-vorm (**synthese deel 2**).

In **Experiment 2** wordt de molaire extinctiecoëfficiënt van Hantzsch ester bij 400 nm bepaald.

Om ervoor te zorgen dat in **Experiment 1** voldoende tijd over is voor het vormen, isoleren en drogen van het kristallijne Hantzsch pyridine en daarna het meten van ieders NMR spectrum, moet je **synthese deel 2** inzetten meteen na het starten van **synthese deel 1**. Je krijgt voor **synthese deel 2** van te voren bereide Hantzsch ester. Ook voor **Experiment 2** krijg je van te voren bereide Hantzsch ester.

Meermaals word je gevraagd enkele minuten te wachten, bijvoorbeeld tot er kristallen zijn gevormd. Gebruik deze tijd nuttig door vragen te beantwoorden of te beginnen aan **Experiment 2**. Je kan het beste een korte pauze nemen bij stap 13 van **synthese deel 2**.

Opstellingen:

In de zuurkast staan twee opstellingen klaar voor de twee reacties en een opstelling voor filtratie. Je kan voor de drie filtraties dezelfde afzuigerlenmeyer meermaals gebruiken, telkens met een schoon filter.

Opstelling 1 is voor **synthese deel 1** waarbij een verwarmingselement in combinatie met een roermotor wordt gebruikt. De temperatuur en de roersnelheid zijn al correct ingesteld, zowel de roermotor als het verwarmingselement moeten worden aangezet.

Opstelling 2 is voor **synthese deel 2**. Hierbij wordt eerst alleen geroerd bij kamertemperatuur; de roersnelheid is al correct ingesteld. Bij de herkristallisatiestap wordt alleen de warmteplaat gebruikt; de temperatuur is al correct ingesteld.

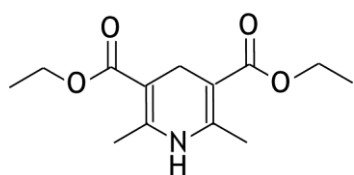
Experiment 1 Synthese van Hantzsch ester en oxidatie naar de pyridine-vorm

46 punten

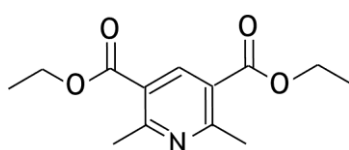
Inleiding

Hantzsch ester is een bijzonder veelzijdig molecuul. Het is een analogon van de biologische reductor NADH en als zodanig ook eenvoudig te oxideren tot een pyridine. Het wordt onder andere ingezet als hydride-donor in overdrachts-hydrogeneringsreacties. Derivaten van Hantzsch ester vinden ook toepassing als medicijn voor het blokkeren van Ca^{2+} ionkanalen, waarbij de bloeddruk wordt verlaagd.

De structuurformules van Hantzsch ester en de pyridine-vorm zijn als volgt:

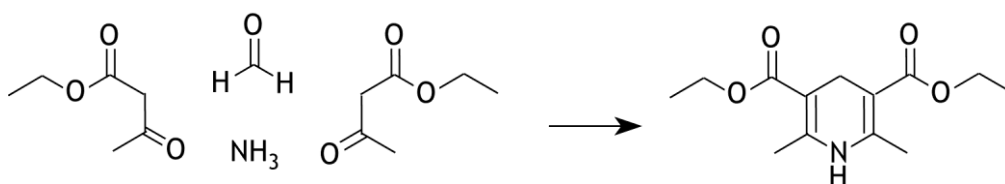


Hantzsch ester



Hantzsch pyridine

De synthese van Hantzsch ester is een zogenaemde multi-component condensatiereactie: meerdere reactanten reageren simultaan (tegelijkertijd) of sequentieel (na elkaar) in dezelfde oplossing. Schematisch kan dit als volgt worden weergegeven:



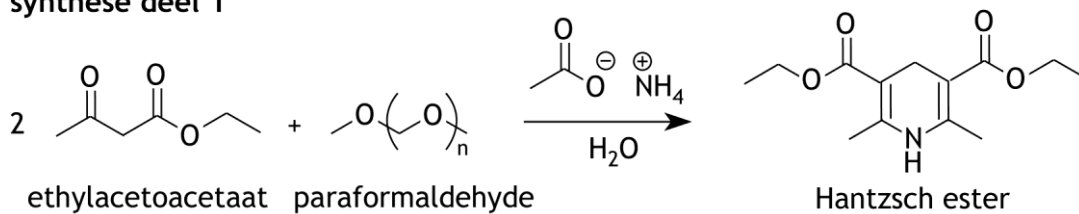
multicomponent-condensatiereactie

In de synthese die in dit experiment wordt uitgevoerd, wordt het polymeer paraformaldehyde gebruikt als bron voor het super-elektrofiële methanal (formaldehyde) en wordt ammoniumacetaat gebruikt als bron voor ammoniak.

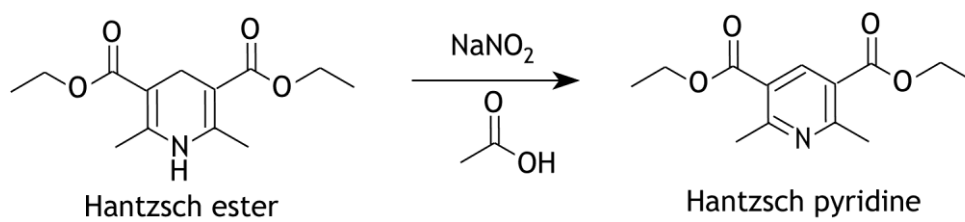
De synthese verloopt via tautomerisatie van een β -keto-ester (ethylacetoacetaat) naar zijn nucleofiele enol-vorm.

In onderstaande schema's worden **synthese deel 1** en **synthese deel 2** samengevat:






synthese deel 1



synthese deel 2



Chemicaliën en veiligheid

| | |
|--|---|
| <p style="text-align: center;"><u>Ethylacetoacetaat</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Formule : $C_6H_{10}O_3$ ▪ CAS-Nr. : 141-97-9 ▪ Molaire massa : $130,14 \text{ g mol}^{-1}$ ▪ Dichtheid : $1,029 \text{ g mL}^{-1}$ ▪ Kookpunt : $181 \text{ }^\circ\text{C}$ ▪ Geen H/P zinnen | <p style="text-align: center;"><u>Natriumnitriet</u></p> <p style="text-align: center;"></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Formule : $NaNO_2$ ▪ CAS-Nr. : 7632-00-0 ▪ Molaire massa : $69,00 \text{ g mol}^{-1}$ ▪ H272, H301, H319, H400 ▪ P210, P220, P264, P273, P301+P310, P305+P351+P338 |
| <p style="text-align: center;"><u>Paraformaldehyde</u></p> <p style="text-align: center;"></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Formule : $[CH_2O]_n$ ▪ CAS-Nr. : 30525-89-4 ▪ Molaire massa : $30,03 \text{ g mol}^{-1}$ (monomeer) ▪ Dichtheid : $0,984 \text{ g mL}^{-1}$ ▪ H228, H302 + H332, H315, H317, H318, H335, H341, H350 ▪ P210, P280, P301+P312+P340, P305+P338+P351, P308+P313 | <p style="text-align: center;"><u>Ethanol (absoluut)</u></p> <p style="text-align: center;"></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Formule : C_2H_6O ▪ CAS-Nr. : 64-17-5 ▪ Molaire massa : $46,07 \text{ g mol}^{-1}$ ▪ Dichtheid : $0,789 \text{ g mL}^{-1}$ ▪ Kookpunt : $78 \text{ }^\circ\text{C}$ ▪ H225, H319 ▪ P210, P233, P240, P241, P242, P305+P351+P338 |
| <p style="text-align: center;"><u>Ammoniumacetaat (1,0 M aq.)</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Formule : $C_2H_7NO_2$ ▪ CAS-Nr. : 631-61-8 ▪ Molaire massa : $77,08 \text{ g mol}^{-1}$ ▪ Geen H/P zinnen | <p style="text-align: center;"><u>Hantzsch ester (product 1)</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Formule : $C_{13}H_{19}NO_4$ ▪ CAS-Nr. : 1149-23-1 ▪ Molaire massa : $253,29 \text{ g mol}^{-1}$ ▪ Geen H/P zinnen |
| <p style="text-align: center;"><u>Aziijnzuur</u></p> <p style="text-align: center;"></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Formule : $C_2H_4O_2$ ▪ CAS-Nr. : 64-19-7 ▪ Molaire massa : $60,05 \text{ g mol}^{-1}$ ▪ Dichtheid : $1,049 \text{ g mL}^{-1}$ ▪ Kookpunt : $118 \text{ }^\circ\text{C}$ ▪ H226, H314 ▪ P210, P233, P240, P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338 | <p style="text-align: center;"><u>Hantzsch pyridine (product 2)</u></p> <p style="text-align: center;"></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Formule : $C_{13}H_{17}NO_4$ ▪ CAS-Nr. : 1149-24-2 ▪ Molaire massa : $251,28 \text{ g mol}^{-1}$ ▪ H315, H319, H335 ▪ P261, P264, P271, P280, P302+P352, P305+P351+P338 |

Materialen (synthese deel 1)

- 50 mL rondbodemkolf met roervlo en septum
- 25 mL maatcilinder
- 5,0 mL verdeelpipet + pipetteerballon
- büchnerfilter
- horlogeglas met filtreerpapiertje
- 100 mL maatkolf + stop

Materialen (synthese deel 2)

- 50 mL rondbodemkolf met roervlo
- 25 mL maatcilinder (2x)
- 10 mL maatcilinder (2x)
- 100 mL bekersglas
- 25 mL bekersglas
- horlogeglas
- glasfilter (2x)
- weegflesje met 625 mg natriumnitriet

Materialen (algemeen)

- vlooienvanger (magneetstaaf)
- pincet
- spatel
- pH papier
- pan voor ijsbad
- spuitfles met demi-water
- monsterpotje

Synthese deel 1

1. In de 50 mL rondbodemkolf met roervlo in opstelling 1, bevindt zich 450 mg paraformaldehyde (dit levert 15,0 mmol methanal).
2. Meet in een maatcilinder circa 18 mL 1,0 M ammoniumacetaat (circa 18 mmol) af en voeg dit toe aan de rondbodemkolf.
3. Meet met een verdeelpipet 4,0 mL ethylacetoacetaat (32 mmol) af en voeg dit toe aan de rondbodemkolf.
4. Zet de roermotor aan en laat de reactie minimaal 1,5 uur roeren bij 65°C met een rubber septum lichtjes op de kolf.

Voer nu synthese deel 2 uit.

Nadat je synthese deel 2 hebt uitgevoerd, voer je de volgende handelingen (van synthese deel 1) hieronder uit.

5. Na minimaal 1,5 uur roeren:
 - schakel de roermotor uit;
 - haal de kolf uit het statief en plaats deze in een ijsbad;
 - laat de kolf 10 minuten op ijs staan.
6. Weeg het filtreerpapiertje en schrijf de massa op.
7. Filtreer het koude reactiemengsel met behulp van een vacuümpomp over een büchnerfilter met filtreerpapier. Spoel de kolf na met een kleine hoeveelheid demi-water en was hiermee de vaste stof op het filter. Laat de vaste stof nog 10 minuten drogen op het filter, met de pomp aan.
8. Haal met een pincet het filtreerpapier uit de büchnerfilter en plaats het op het horlogeglas. Laat dit zo lang mogelijk drogen aan de lucht.

Voer nu Experiment 2 uit.

Nadat je Experiment 2 hebt uitgevoerd, voer je de laatste handelingen (van synthese deel 1) hieronder uit.

9. Bepaal de massa van het filtreerpapiertje met product.
10. Weeg ongeveer 10 mg van je zelf bereide Hantzsch ester nauwkeurig af en noteer de exacte afgewogen massa en breng dit over in een 100 mL maatkolf en vul deze aan met ethanol. Schud krachtig zodat alles oplost.
11. Bepaal nu de extinctie (absorbantie) bij 400 nm van deze oplossing, zoals je in **Experiment 2** hebt gedaan, gebruik hiervoor houder '5' van de carrousel.

Synthese deel 2

1. In de 50 mL rondbodemkolf met roervlo in opstelling 2, bevindt zich 1,14 g Hantzsch ester.
2. Meet circa 15 mL azijnzuur af in een maatcilinder en voeg dit toe aan de kolf.
3. Plaats de kolf in het statief en roer het reactiemengsel.
4. Voeg, terwijl het reactiemengsel wordt geroerd, de 625 mg natriumnitriet uit het weegflesje in kleine porties toe aan de rondbodemkolf over een periode van 5 minuten.
5. Zet de rondbodemkolf op een kurken ring en haal de roervlo uit de kolf met de vlooienvanger. Spoel de vlo na met demi-water boven een 100 mL bekeerglas.
6. Voeg circa 40 mL demi-water toe aan het bekeerglas en laat dit even afkoelen in een ijsbad. Laat ook circa 10 mL demi-water in een maatcilinder afkoelen in het ijsbad.
7. Giet het reactiemengsel over in het bekeerglas en spoel de kolf na met een kleine hoeveelheid demi-water uit de spuitfles.
8. Neutraliseer de inhoud van het bekeerglas met waterig ammonia (25%). Je hebt ongeveer 18 mL nodig. Controleer met pH-papier (pH 7 à 8).
9. Filtreer, met behulp van vacuümfiltratie, de vaste stof over een glasfilter en spoel na met het koude water uit de maatcilinder. Laat de vaste stof nog enkele minuten drogen op het glasfilter met de vacuümpomp aan.
10. Bepaal de massa van het 25 mL bekeerglas, verzamel de vaste stof in het bekeerglas en bepaal de massa van het bekeerglas gevuld met de vaste stof.

Herkristallisatie:

11. Voeg 6 mL ethanol toe en verwarm het bekeerglas, met de warmteplaat op 120 °C, tot de kristallen zijn opgelost. Leg een horlogeglas op de bovenkant van het bekeerglas. Zwenk af en toe om het mengsel goed te homogeniseren.
12. Haal het bekeerglas van de warmteplaat en laat het, met het horlogeglas er op, afkoelen naar kamertemperatuur. Zwenk af en toe het bekeerglas.
13. Zet het bekeerglas nog 10 minuten op ijs. Zet ook 10 mL ethanol in een maatcilinder op ijs.
14. Filtreer, met behulp van vacuümfiltratie, de ontstane kristallen af over een glasfilter.
15. Spoel het bekeerglas na met het koude ethanol en was hiermee ook de kristallen op het filter. Laat de vacuümpomp nog enkele minuten lucht door de kristallen trekken.
16. Bepaal de massa van het lege monsterpotje, breng de kristallen over in het monsterpotje en bepaal de massa van het monsterpotje gevuld met kristallen.
17. Lever het monsterpotje in voor NMR-analyse.

Vragen bij Experiment 1 - noteer de antwoorden op de antwoordbladen

- 1 Noteer:
 - De massa van het lege 25 mL bekeerglas (**synthese deel 2** punt 10)
 - De massa van het 25 mL bekeerglas gevuld met vaste stof (Hantzsch pyridine) (**synthese deel 2** punt 10)
 - De massa van het lege monsterpotje (**synthese deel 2** punt 16)
 - De massa van het monsterpotje gevuld met kristallen (**synthese deel 2** punt 16)
 - De massa van het schone filtreerpapiertje (**synthese deel 1** punt 6)
 - De massa van het filtreerpapiertje met product (Hantzsch ester) (**synthese deel 1** punt 9)
 - De massa van Hantzsch ester toegevoegd aan de 100 mL maatkolf (**synthese deel 1** punt 10)
 - De extinctie van de oplossing van Hantzsch ester bij 400 nm (**synthese deel 1** punt 11) 4
- 2 Bereken de procentuele opbrengst van Hantzsch pyridine na herkristallisatie. 9
- 3 Beschouw het $^1\text{H-NMR}$ spectrum van Hantzsch pyridine dat van je product is gemaakt. Ken alle signalen die bij Hantzsch pyridine horen toe en geef daarbij een motivering. 5
- 4 De omzetting van Hantzsch ester naar de pyridine-vorm is een redoxreactie. De vergelijking van de halfreactie van de oxidator is $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$. Geef de vergelijking van de halfreactie van de reductor (Hantzsch ester), gebruik molecuulformules voor de organische stoffen, en geef de totale reactievergelijking. 2
- 5 Bereken de procentuele opbrengst van Hantzsch ester. 13
- 6 Bereken aan de hand van de extinctie de zuiverheid van de gesynthetiseerde Hantzsch ester in procenten. Je mag aannemen dat eventueel aanwezige verontreinigingen niet absorberen. 3

■ Experiment 2 Bepaling van de molaire extinctiecoëfficiënt van Hantzsch ester bij 400 nm

34 punten

Inleiding

Hantzsch ester bevat een geconjugeerd systeem waardoor de verbinding een kleur heeft. Het absorptiemaximum van Hantzsch ester ligt bij 371 nm. De wet van Lambert-Beer beschrijft de extinctie (absorbantie) E van licht van een bepaalde golflengte volgens:

$$E = \varepsilon c l$$

Hierin is:

- ε de molaire extinctiecoëfficiënt
- c de concentratie (in mol L⁻¹) van de opgeloste stof
- l de lengte van pad van het licht (in cm)

In dit experiment wordt de ε bij 400 nm met behulp van een ijkreeks bepaald.

Chemicaliën en veiligheid

- absolute ethanol (zie experiment 1)
- Hantzsch ester (zie experiment 1)

Materialen

- 100 mL maatkolf
- 25 mL maatkolf (4x)
- volumetrische pipetten (4x)
- pasteurpipetten met ballonnetje
- 100 mL maatcilinder
- trechter
- 50 mL bekeerglas voor afvalvloeistof
- cuvetten, $l = 1,00$ cm

De bepaling van de molaire extinctiecoëfficiënt via UV-VIS

Om de molaire extinctiecoëfficiënt van Hantzsch ester te bepalen, wordt eerst een stockoplossing met een nauwkeurig vastgestelde concentratie gemaakt. Vanuit deze stockoplossing wordt een verdunningsreeks gemaakt. Vervolgens wordt de extinctie (E) bepaald van elk van de oplossingen uit de verdunningsreeks bij 400 nm tegenover een blanco. Door de meetresultaten uit te zetten in een diagram ontstaat een ijklijn. We maken gebruik van de Genesys 10s spectrofotometer.

Bereiden stockoplossing:

- Weeg ongeveer 25 mg van de aangeleverde Hantzsch ester nauwkeurig af op een weegpapiertje en noteer de exacte afgewogen massa.
- Breng dit over in de 100 mL maatkolf en vul de maatkolf aan tot 100 mL met ethanol.
- Doe een stop op de maatkolf en schud krachtig totdat alle stof is opgelost. Let op: dit kan enkele minuten duren.

Verdunningsreeks:

Label de vier 25 mL maatkolven '1' t/m '4'.

- Maak vier oplossingen volgens onderstaande tabel. Maak gebruik van volumetrische pipetten. Indien nodig spoel je de pipetten voor, laat ze daarbij leeglopen in het bekersglas voor afvalvloeistof. Vul de maatkolf telkens met ethanol aan tot 25 mL en homogeniseer de oplossing.

| Verdunning nr. | Maatkolf (mL) | Volumetrische pipet (mL stockoplossing) |
|----------------|---------------|---|
| 1 | 25 | 1,00 |
| 2 | 25 | 4,00 |
| 3 | 25 | 7,00 |
| 4 | 25 | 10,0 |

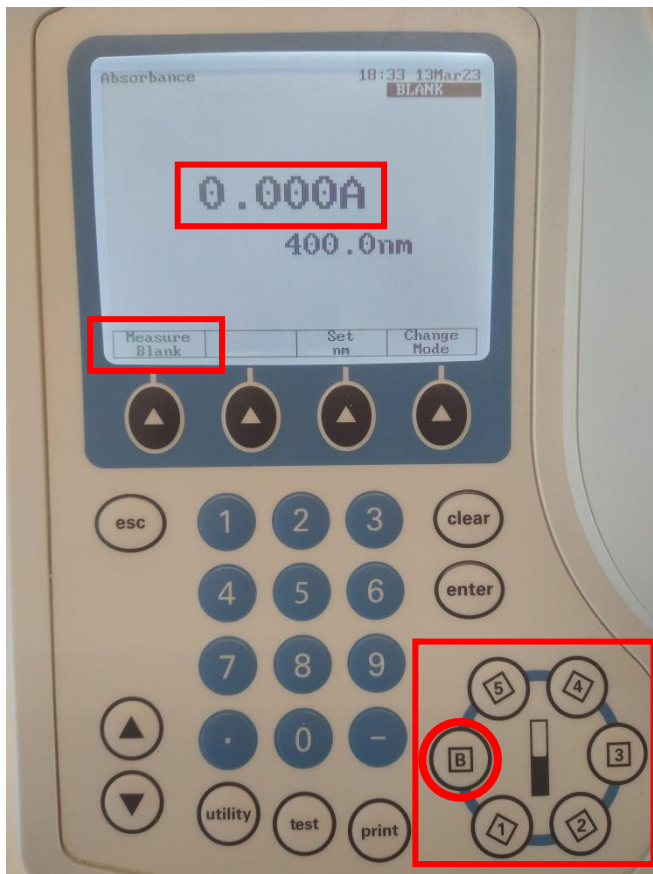


Figuur 1: de Genesys 10s spectrofotometer

Meten van de extincties:

Maak gebruik van de Genesys 10s spectrofotometer. De juiste instelling is al gekozen. Je vult de cuvetten telkens met behulp van pasteurpipetten en vult deze met één volume van een pasteurpipet.

- Voor het meten van de blanco vul je een cuvet met uitsluitend absolute ethanol, plaatst die in de carrousel van de spectrofotometer op positie 'B' en drukt op 'Measure Blank'.
- Vul een nieuwe cuvet met de eerste verdunning en plaats deze in de spectrofotometer op positie '1' van de carrousel.
- Herhaal de handelingen tot de overige drie verdunningen ook op de juiste positie ('2' t/m '4') zijn geplaatst.
- Druk achtereenvolgens op de knoppen '1' t/m '4' en neem de extincties over die op het scherm verschijnen.
- Laat de cuvetten in de carrousel zitten!



Figuur 2: het scherm en controleknoppen van de Genesys 10s.

Vragen over Experiment 2 - noteer de antwoorden op de antwoordbladen

- 7 Noteer:
- De massa van Hantzsch ester die is gebruikt voor het maken van de stockoplossing.
 - De gemeten extincties. 2
- 8 Bereken de concentratie in mol L⁻¹ van Hantzsch ester in de stockoplossing en in de vier oplossingen van de verdunningsreeks. 6
- 9 Zet de gemeten extincties bij 400 nm uit tegen de concentraties in mol L⁻¹ van Hantzsch ester. 4
- 10 Bereken de molaire extinctiecoëfficiënt bij 400 nm. 12