



Washington, D.C. • USA



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

Инструкция (Задача 1)

- Буклет «Задача 1» включает 10 листов.
- У Вас есть 15 минут до начала экспериментальной работы, чтобы полностью прочитать буклет «Задача 1».
- На выполнение **Задачи 1** Вам отводится **2 часа 15 минут**.
- Начинайте работу только после того, как прозвучит команда **START**. Вы должны немедленно прекратить работу после команды **STOP**. Если Вы продолжите работу в течение 5 минут после этого, Вы будете дисквалифицированы с нулевым результатом за весь экспериментальный тур. Вы должны оставаться **на своем рабочем месте** после команды **STOP**. Преподаватель подойдет к Вам и проверит рабочий стол. Вы должны **оставить на столе** буклет «Задача 1» с заданиями и ответами.
- Вы обязаны соблюдать **правила техники безопасности**, принятые на МХО. Находясь в лаборатории, Вы должны постоянно носить защитные **очки** или Ваши собственные **очки**. При работе Вы можете использовать **перчатки**.
- При нарушении правил техники безопасности Вы получите только **ОДНО ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ**. При повторном нарушении Вы будете удалены из лаборатории с нулевым результатом за весь практический тур.
- Если у Вас возникли вопросы по технике безопасности или Вам нужно выйти в туалет, обратитесь к Вашему преподавателю.
- Вам разрешается работать только на своем рабочем месте.
- Записывайте ответы только выданной Вам ручкой. Не пишите карандашом.
- Используйте только выданный Вам калькулятор.
- Записывайте результаты только в отведенных для этого местах. Любые записи, сделанные в других местах, оцениваться не будут. Используйте обратную сторону листов в качестве черновика.
- Выбрасывайте закрытые пузырьки с остатками растворов в контейнер подписанный “**Used Vials**”.
- Выливайте не нужные более растворы в контейнер, подписанный “**Liquid Waste**”.
- Выбрасывайте осколки ампулы в контейнер, подписанный “**Broken Glass Disposal**”.
- Вы можете заменить посуду или получить дополнительные реактивы **без штрафа только один раз**. За каждую последующую замену Вы будете оштрафованы 1 баллом из 40. Получение дополнительной порции ацетона-d₆ всегда штрафуеться одним баллом.
- В любой момент Вы можете попросить у преподавателя официальную английскую версию для уточнения непонятных формулировок.

Реактивы и оборудование (Задача 1)

Реактивы (жирным шрифтом в таблице выделены подписи на этикетках)

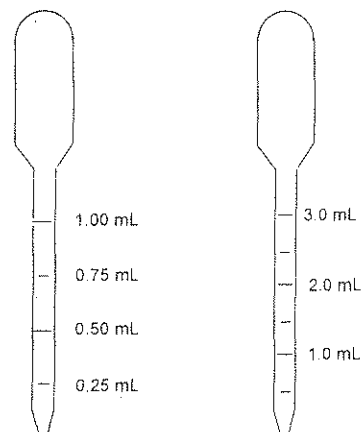
	R-фразы [†]	S-фразы [†]
~2 М HCl , * водный раствор, 50 мл в бутылочке	R34, R37	S26, S45
~0.01 М KI₃ , * водный раствор, 10 мл в пузырьке, подписанном "I ₂ ".		
Ацетон , (CH ₃) ₂ CO, M = 58.08 г/моль, плотность = 0.791 г/мл, 10.0 мл в пузырьке	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Ацетон-d₆ , (CD ₃) ₂ CO, M = 64.12 г/моль, плотность = 0.872 г/мл, 3.0 мл в ампуле	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

[†] Расшифровку R- и S-фраз смотрите далее.

* Точная концентрация приведена на этикетке.

Оборудование - Kit #1

- Одна стеклянная бутылочка с дистиллированной водой
- 15 стеклянных пузырьков на 20 мл с завинчивающимися крышками
- 10 пластиковых пипеток на 1 мл с делениями по 0.25 мл (mL) для перенесения жидкости (см. рис.).
- 10 пластиковых пипеток на 3 мл с делениями по 0.50 мл (mL) для перенесения жидкости (см. рис.).
- Цифровой секундомер



Фамилия:

Код: BLR

R- и S-фразы (Задача 1)

R11 Легковоспламеняющийся

R34 Вызывает ожоги

R36 Вызывает раздражение глаз

R37 Вызывает раздражение органов дыхания

R66 Постоянный контакт может вызвать растрескивание кожи

R67 Пары вызывают сонливость и головокружение

S9 Хранить в хорошо проветриваемом помещении

S16 Хранить в стороне от источников воспламенения

S26 В случае попадания в глаза немедленно промойте большим количеством воды и обратитесь к врачу

S45 При несчастном случае и/или плохом самочувствии немедленно обратитесь к врачу

Задача 1

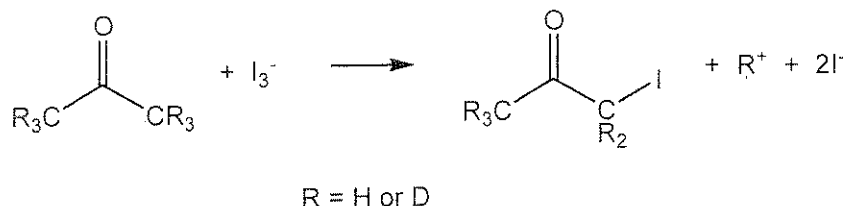
18 баллов

a	b	c	d	e	f	g	очки	баллы
10	2	10	12	16	12	8	70	18

Кинетика, изотопный эффект и механизм реакции иодирования ацетона

Для изучения механизмов реакций часто используют кинетические данные в сочетании с изотопным эффектом. Хотя изотопно-замещенные молекулы проявляют схожие химические свойства, скорости реакций могут различаться.

В этой задаче вы изучите кинетику и изотопный эффект в реакции иодирования ацетона в кислой среде:



Кинетическое уравнение для данной реакции имеет вид:

$$r = k[\text{ацетон}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p.$$

В этом уравнении вы должны определить константу скорости k и целочисленные порядки реакции по веществам m , n и p . Вам также будет необходимо сравнить скорости реакций с участием обычного ацетона и дейтерозамещенного ацетона- d_6 , в котором все 6 атомов ^1H замещены на дейтерий D, и определить величину изотопного эффекта реакции $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$. Все эти данные будут использованы для выяснения механизма реакции.

Важно: прежде, чем начать работу, прочитайте все задание целиком и составьте план работы.

Фамилия:

Код: BLR

Методика

Скорость реакции зависит от температуры. Спросите у лаборанта, какова температура в том месте, где вы работаете, и запишите ее:

°C

Инструкции по использованию цифрового секундомера

- (1) Нажимайте кнопку [MODE], пока не появится надпись COUNT UP.
- (2) Для запуска секундомера нажмите кнопку [START/STOP].
- (3) Для остановки секундомера снова нажмите кнопку [START/STOP].
- (4) Для сброса данных и очистки дисплея нажмите кнопку [CLEAR].

Порядок работы

В ходе данного эксперимента начальные концентрации реагентов в реакционной смеси должны находиться в следующем диапазоне (необязательно исследовать весь диапазон):

[H⁺]: от 0.2 М до 1.0 М

[I₃⁻]: от 0.0005 М до 0.002 М

[ацетон]: от 0.5 М до 1.5 М

Пластиковыми пипетками перенесите запланированные вами объемы соляной кислоты, дистиллированной воды и раствора KI₃ (обозначенного "I₂") в реакционный сосуд.

Для того, чтобы начать реакцию, добавьте выбранный вами объем ацетона к приготовленной смеси остальных реагентов, сразу закройте реакционный сосуд пробкой, включите секундомер, быстро встряхните сосуд один раз и поставьте сосуд на белый фон. Запишите использованные объемы реагентов в таблицу в п. (а). Пока идет реакция, не прикасайтесь к сосуду ниже уровня жидкости в нем. Об окончании реакции свидетельствует исчезновение коричневой окраски триодид-иона. Остановите секундомер в момент исчезновения окраски и запишите в таблицу время протекания реакции. Когда реакция закончится, отставьте в сторону сосуд, не открывая его, чтобы не дышать парами иодоацетона.

Повторите эту процедуру с различными концентрациями реагентов необходимое число раз. Рассчитайте концентрации реагентов в каждом опыте и занесите результаты в таблицу в п. (с).

Фамилия:

Код: BLR

Указание: в каждом опыте меняйте только одну концентрацию по сравнению с предыдущим опытом.

После того, как вы исследовали скорость иодирования обычного ацетона, необходимо измерить скорость реакции иодирования дейтерозамещенного ацетона- d_6 . Обратите внимание, что ввиду высокой стоимости вещества, вам выдано только 3.0 мл ацетона- d_6 . Вы можете попросить дополнительное количество вещества, но за это с вас снимут один балл.

Когда вы захотите начать работу с этим веществом, поднимите руку и старший преподаватель вскрыет для вас ампулу с ацетоном- d_6 . Реакции с дейтерозамещенными веществами, как правило, протекают медленнее, чем с обычными, поэтому рекомендуем вам при работе с $(CD_3)_2CO$ использовать такие концентрации, при которых реакция протекает достаточно быстро.

После окончания работы:

- a) вылейте всю воду из бутылки и положите ее вместе со всем неиспользованным оборудованием в коробку с надписью "Kit #1";
- b) положите использованные пипетки и закрытые реакционные сосуды в соответствующие контейнеры под тягами;
- c) остатки ампулы из-под дейтероацетона выбросьте в контейнер с надписью «**Broken Glass Disposal**».

Убрать рабочее место можно и после команды **STOP**.

Фамилия:

Код: BLR

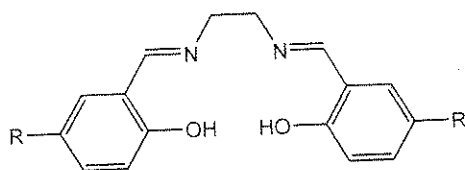
Задача 2

22 балла

Синтез комплекса марганца с лигандом salen и определение формулы продукта

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Очки	Баллы
10	15	4	4	2	35	22

Комплексы ионов $3d$ -металлов с лигандом бис(салицилиден)этилендиамином (salen) используются в органическом синтезе как эффективные катализаторы разнообразных окислительно-восстановительных реакций.



(salen) H_2 , R = H

(salen*) H_2 , R = H, или COOH, или SO₃H

В комплексах с salen стабилизируются различные степени окисления $3d$ -элементов. В частности, в зависимости от условий реакции получения, ионы марганца могут иметь степени окисления от +2 до +5.

В этой задаче вы должны синтезировать комплекс ионов марганца с salen по реакции ацетата Mn(II) с (salen) H_2 в этаноле на воздухе в присутствии LiCl. В таких условиях вы можете получить комплекс состава (salen)MnCl_x, где x может принимать значения 0, 1, 2 или 3.

Вам потребуется: i) определить массу полученного продукта, ii) с помощью ТСХ охарактеризовать его чистоту и iii) определить степень окисления марганца в комплексе с использованием йодометрического окислительно-восстановительного титрования. Для титрования вы будете использовать раствор выданного Вам комплекса, являющегося аналогом вашего продукта, (salen*)MnCl_x, в котором марганец имеет такую же степень окисления, что и в вашем продукте, а заместителем R в бензольных кольцах может быть H, COOH или SO₃H.

Фамилия:

Код: BLF

с. В таблицах ниже запишите результаты расчета концентраций реагентов и соответствующих скоростей реакций. Считайте, что объем реакционной смеси равен сумме объемов смешанных жидкостей. Для последующего расчета констант скорости k_H и k_D (в пунктах е и ф) вам необязательно использовать данные всех опытов, но вы должны указать галочкой в последнем столбце таблицы, использовали вы данный опыт при расчете или не использовали.

$(CH_3)_2CO$:

Номер опыта	Начальная $[H^+]$, М	Начальная $[I_3^-]$, М	Начальная $[(CH_3)_2CO]$, М	Средняя скорость расщедования I_3^- , Mc^{-1}	Использовали ли вы данный опыт при расчете k_H ?	
					Да	Нет
1					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

$(CD_3)_2CO$:

Номер опыта	Начальная $[H^+]$, М	Начальная $[I_3^-]$, М	Начальная $[(CD_3)_2CO]$, М	Средняя скорость расщедования I_3^- , Mc^{-1}	Использовали ли вы данный опыт при расчете k_D ?	
					Да	Нет
1d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Фамилия:

Код: BLR

d. Запишите целочисленные порядки по ацетону, трийодиду и иону водорода в кинетическом уравнении

$$r = -\frac{\Delta[I_3^-]}{\Delta t} = k[(CH_3)_2CO]^m [I_3^-]^n [H^+]^p$$

$m =$

$n =$

$p =$

e. Рассчитайте константу скорости k_H для реакции с участием обычного ацетона $(CH_3)_2CO$, укажите ее размерность.

$k_H =$

f. Рассчитайте константу скорости k_D для реакции с участием ацетона- d_6 , $(CD_3)_2CO$, укажите ее размерность, рассчитайте величину изотопного эффекта реакции, k_H/k_D .

$k_D =$

$k_H/k_D =$

Фамилия:

Код: BLR

g. Полученные вами кинетические и изотопные данные позволяют выяснить механизм реакции. Ниже приведены возможные элементарные стадии. Одна из стадий является лимитирующей (R.D.S.), тогда как во всех предшествующих ей стадиях быстро устанавливается квазиравновесие, смещенное в сторону реагентов.

Приведенную ниже таблицу заполните на основе *полученных вами экспериментальных данных*: кинетического уравнения (пункт d) и изотопного эффекта (пункт f). Для каждой стадии определите, **согласуется** ли с вашим *кинетическим уравнением* предположение о том, что эта стадия является лимитирующей. Если согласуется, то в первой пустой клетке для данной стадии поставьте галочку (✓), если не согласуется – знак X. Аналогично, укажите для каждой стадии, **согласуется** ли предположение о том, что эта стадия является лимитирующей, с определенным вами *изотопным эффектом*.

Стадия	R.D.S. согласуется (✓) с вашим кинетическим уравнением или нет (X)	R.D.S. согласуется (✓) с вашим изотопным эффектом или нет (X)
<chem>CC(=O)C + H3O+ >> CC(=O)C[OH+] + H2O</chem>		
<chem>CC(=O)C[OH+] + H2O >> CC(OH)=C + H3O+</chem>		
<chem>CC(OH)=C + I3- >> CC(OH)=C(I) + 2I-</chem>		
<chem>CC(OH)=C(I) + H2O >> CC(=O)C(I) + H3O+</chem>		

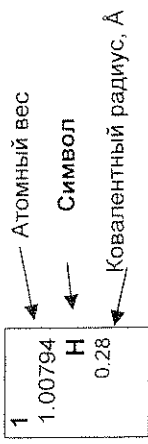
Инструкция (Задача 2)

- Буклет «Задача 2» включает 15 листов.
- У Вас есть 15 минут до начала экспериментальной работы, чтобы полностью прочитать буклет «Задача 2».
- На выполнение **Задачи 2** Вам отводится **2 часа 45 минут**. При планировании своей работы **учтите**, что одна из стадий эксперимента занимает 30 минут.
- Начиная работу только после того, как прозвучит команда **START**. Вы должны немедленно прекратить работу после команды **STOP**. Если Вы продолжите работу в течение 5 минут после этого, Вы будете дисквалифицированы с нулевым результатом за весь экспериментальный тур. Вы должны оставаться **на своем рабочем месте** после команды **STOP**. Преподаватель подойдет к Вам и проверит рабочий стол. Вы должны предъявить ему (**оставить на столе**):
 - буклет «Задача 2» с ответами;
 - одну пластинку ТСХ в закрытом полиэтиленовом пакете с Вашим кодом;
 - пузырек с надписью “Product”.
- Вы обязаны соблюдать **правила техники безопасности**, принятые на МХО. Находясь в лаборатории, Вы должны постоянно носить защитные **очки** или Ваши собственные **очки**. Заполняйте мерные пипетки только при помощи груши. При работе Вы можете использовать **перчатки**.
- При нарушении правил техники безопасности Вы получите только **ОДНО ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ**. При повторном нарушении Вы будете удалены из лаборатории с нулевым результатом за весь практический тур.
- Если у Вас возникли вопросы по технике безопасности или Вам нужно выйти в туалет, обратитесь к Вашему преподавателю.
- Вам разрешается работать только на своем рабочем месте.
- Записывайте ответы только выданной Вам ручкой. Не пишите карандашом.
- Используйте только выданный Вам калькулятор.
- Записывайте результаты только в отведенных для этого местах. Любые записи, сделанные в других местах, оцениваться не будут. Используйте обратную сторону листов в качестве черновика.
- Выбрасывайте закрытые пузырьки с остатками растворов в контейнер подписанный “**Used Vials**”.
- Выливайте не нужные более растворы в контейнер, подписанный “**Liquid Waste**”.
- Выбрасывайте осколки ампулы в контейнер, подписанный “**Broken Glass Disposal**”.
- Вы можете заменить посуду или получить дополнительные реактивы **без штрафа только один раз**. За каждую последующую замену Вы будете оштрафованы 1 баллом из 40.
- В любой момент Вы можете попросить у преподавателя официальную английскую версию для уточнения непонятных формулировок.

Фамилия:

Код: BLR

1	1.00794 H 0.28	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	1.00794 H 0.28	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	5	6	7	8	9	10		
2	6.941 Li	4	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	5	6	7	8	9	10		
3	22.9898 Na	12	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	13	14	15	16	17	18		
4	39.0983 K	20	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	30	31	32	33	34	35	36	
5	85.4678 Rb	38	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
6	132.905 Cs	56	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
7	(223.02) Fr	88	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118



57	138.906 La	58	140.115 Ce	59	140.908 Pr	60	144.24 Nd	61	(144.91) Pm	62	150.36 Sm	63	151.965 Eu	64	157.25 Gd	65	158.925 Tb	66	162.50 Dy	67	164.930 Ho	68	167.26 Er	69	168.934 Tm	70	173.04 Yb	71	174.04 Lu
89	(227.03) Ac	90	232.038 Th	91	231.036 Pa	92	238.029 U	93	(237.05) Np	94	(244.06) Pu	95	(243.06) Am	96	(247.07) Cm	97	(247.07) Bk	98	(251.08) Cf	99	(252.08) Es	100	(257.10) Fm	101	(258.10) Md	102	(259.1) No	103	(260.1) Lr

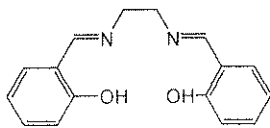
Реактивы и оборудование (Задача 2)

Реактивы и материалы (соответствующие надписи на упаковках выделены жирным шрифтом в кавычках)

	Risk-фраза [†]	Safety-фраза [†]
«(salen)H ₂ », ^a ~1.0 г ^b в пузырьке	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
«Mn(OOCCH ₃) ₂ ·4H ₂ O», ~1.9 г ^b в пузырьке	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
1М раствор хлорида лития (LiCl) в этаноле, «Lithium chloride solution», 12 мл в бутылке	R11 R36/38	S9 S16 S26
Этанол, «Ethanol», 70 мл в бутылке	R11	S7 S16
Ацетон, «(CH ₃) ₂ CO», 100 мл в бутылке	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
«(salen*)MnCl _x », ^c ~32 мл раствора в бутылке с приблизительной концентрацией ~3.5 мг/мл ^b		
KI ₃ , ~0.010 М раствор в воде, ^b 50 мл в бутылке, обозначенной «I ₂ ».		
«Ascorbic Acid», ~0.030 М раствор аскорбиновой кислоты в воде, ^b 20 мл в бутылке		
«1% Starch», раствор крахмала в воде, 2 мл в бутылке		
«TLC plate» – одна пластинка для ТСХ (силикагель) 5 см × 10 см в закрытом полиэтиленовом пакете		

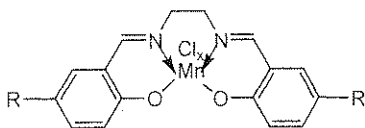
[†] Смотрите страницу далее для расшифровки Risk- и Safety-фраз.

^a Формула (salen)H₂:



^b Точное значение указано на этикетке.

^c (salen*)MnCl_x (обе группы R одинаковые и могут быть H, или COOH, или SO₃H):



Фамилия:

Код: BLR

Оборудование

Для общего использования:

- весы.

Для индивидуального использования:

- два штатива с лапками расположенных под тягой и подписанных вашим кодом;
- одна магнитная мешалка с подогревом;
- одна линейка (300 мм);
- один карандаш .

Набор оборудования №2 (подписан как «Kit #2»):

- две колбы Эрленмейера на 250 мл;
- один градуированный цилиндр объемом 50 mL;
- один овальный магнит (20 мм) для мешалки;
- одна фарфоровая воронка Хирша для фильтрования;
- бумажные фильтры для воронки Хирша и камеры для ТСХ;
- одна колба Бунзена (125 мл) для фильтрования под вакуумом;
- резиновый адаптер конической формы для фильтрования под вакуумом;
- одна пластиковая ледяная баня (0,5 л);
- одна стеклянная палочка;
- две пластиковые пипетки (1 мл) для переноса жидкостей (смотри рисунок справа);
- один пластиковый шпатель;
- один пустой пузырек с крышкой (4 мл) подписанный «Product» для синтезированного вещества.



Набор оборудования №3 (подписан как «Kit #3»):

- три пустых маленьких пузырька с крышкой (для растворов для ТСХ);
- десять капилляров (100 мм) для ТСХ;
- одно часовое стекло (для камеры ТСХ);
- один стакан (250 мл), используемый как камера для ТСХ;

Набор оборудования №4 (подписан как «Kit #4»):

- одна собранная и готовая для использования бюретка (25 мл) в штативе (под тягой);

Фамилия:

Код: BLR

- одна маленькая пластиковая воронка для заполнения бюретки;
- четыре колбы Эрленмейера (125 мл);
- одна резиновая груша для заполнения пипеток;
- одна мерная пипетка на 10 мл;
- одна мерная пипетка на 5 мл.

Фамилия:

Код: BLR

R- и S-фразы (Задача 2)

R11 Легковоспламеняющийся

R36/37/38 Вызывает раздражение глаз, органов дыхания и кожи

R62 Возможный раск дисфункции половых органов

R63 Возможный риск при беременности

R66 Постоянный контакт может вызвать растрескивание кожи

R67 Пары вызывают сонливость и головокружение

S7 Хранить плотно закрытым

S9 Хранить в хорошо проветриваемом помещении

S16 Хранить в стороне от источников воспламенения

S26 В случае попадания в глаза немедленно промойте большим количеством воды и обратитесь к врачу

S28A При попадании на кожу промойте большим количеством воды

S37 Работайте в перчатках

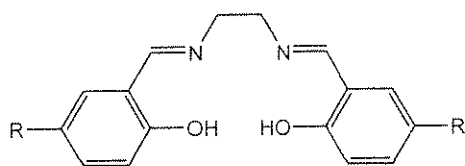
S37/39 Работайте в перчатках и защитных очках/маске

S45 При несчастном случае и/или плохом самочувствии немедленно обратитесь к врачу

Задача 2**22 балла****Синтез комплекса марганца с лигандом salen и определение формулы продукта**

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Очки	Баллы
10	15	4	4	2	35	22

Комплексы ионов $3d$ -металлов с лигандом бис(салицилиден)этилендиамином (salen) используются в органическом синтезе как эффективные катализаторы разнообразных окислительно-восстановительных реакций.



(salen) H_2 , R = H

(salen*) H_2 , R = H, или COOH, или SO₃H

В комплексах с salen стабилизируются различные степени окисления $3d$ -элементов. В частности, в зависимости от условий реакции получения, ионы марганца могут иметь степени окисления от +2 до +5.

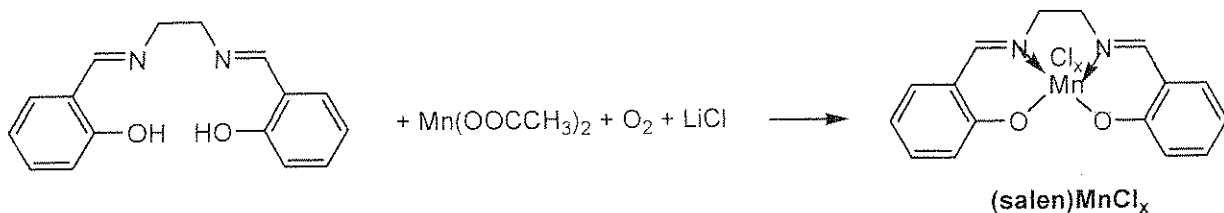
В этой задаче вы должны синтезировать комплекс ионов марганца с salen по реакции ацетата Mn(II) с (salen) H_2 в этаноле на воздухе в присутствии LiCl. В таких условиях вы можете получить комплекс состава (salen)MnCl_x, где x может принимать значения 0, 1, 2 или 3.

Вам потребуется: i) определить массу полученного продукта, ii) с помощью ТСХ охарактеризовать его чистоту и iii) определить степень окисления марганца в комплексе с использованием йодометрического окислительно-восстановительного титрования. Для титрования вы будете использовать раствор выданного Вам комплекса, являющегося аналогом вашего продукта, (salen*)MnCl_x, в котором марганец имеет такую же степень окисления, что и в вашем продукте, а заместителем R в бензольных кольцах может быть H, COOH или SO₃H.

Фамилия:

Код: BLR

Перед тем, как приступить к работе, внимательно прочитайте условие задачи до конца и правильно спланируйте свою работу. Учтите, что для того, чтобы уложиться в выделенное время, некоторые операции нужно выполнять параллельно.

Методика синтеза:**А. Синтез комплекса (salen)MnCl_x**

- 1) Поместите 2-3 кристаллика (salen)H₂ в маленький пузырек для последующего использования в ТСХ эксперименте.
- 2) Перенесите весь выданный Вам образец (salen)H₂ в 250 мл колбу Эрленмеера, поместите туда магнит для мешалки и добавьте 35 мл абсолютного этанола.
- 3) Поставьте колбу на мешалку с подогревом. Нагревайте содержимое колбы при постоянном перемешивании до полного растворения (salen)H₂ (обычно растворение наступает тогда, когда смесь нагревается почти до температуры кипения этанола). Затем снизьте температуру нагрева реакционной смеси для поддержания смеси в состоянии, близким к кипению. Не допускайте кипения смеси, горлышко колбы не должно быть горячим. Если горлышко колбы окажется горячим для удерживания рукой, для переноски колбы используйте свернутую бумажную салфетку.
- 4) Снимите колбу с плитки и добавьте в нее весь выданный Вам образец Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O. Смесь должна окраситься в темно-коричневый цвет. Сразу же верните колбу на мешалку и продолжайте нагрев с перемешиванием в течение 15 минут. Не допускайте кипения смеси, горлышко колбы не должно быть горячим.
- 5) Снимите колбу с плитки и добавьте в нее весь выданный 1M раствор LiCl в этаноле (12 мл, взят в избытке). Верните колбу на мешалку и продолжайте нагрев с перемешиванием в течение 10 минут. Не допускайте кипения смеси, горлышко колбы не должно быть горячим.
- 6) После этого снимите колбу с мешалки и поставьте в баню со льдом для кристаллизации на 30 минут. Каждые 5 минут аккуратно потирайте стенки внутри колбы ниже уровня жидкости стеклянной палочкой для ускорения кристаллизации комплекса (salen)MnCl_x. Первые кристаллы могут появиться в самом начале охлаждения или через 10-15 минут.
- 7) Используя вакуумную линию под тягой (соответствующий кран помечен как "Vacuum"), фильтровальную бумагу, маленькую воронку Хирша и колбу Бунзена, отфильтруйте образовавшийся осадок. С помощью пипетки промойте осадок на фильтре несколькими каплями ацетона, не отсоединяя вакуум. Оставьте осадок на фильтре (не отсоединяя вакуум) на 10-15 минут для высыхания.
- 8) Взвесьте пустой пузырек с надписью "Product" и запишите его массу. Перенесите в этот пузырек высушенный твердый продукт с фильтра и взвесьте его. Запишите массу пузырька с продуктом, рассчитайте массу продукта, m_p , и запишите ее. Также

Фамилия:

Код: BLR

запишите (с этикеток) массы реактивов, использованных в синтезе: $(salen)H_2$, m_S , и $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, m_{Mn} .

9) Поместите пузырек с продуктом в пакетик с застежкой.

Масса пустого пузырька для продукта: _____ г

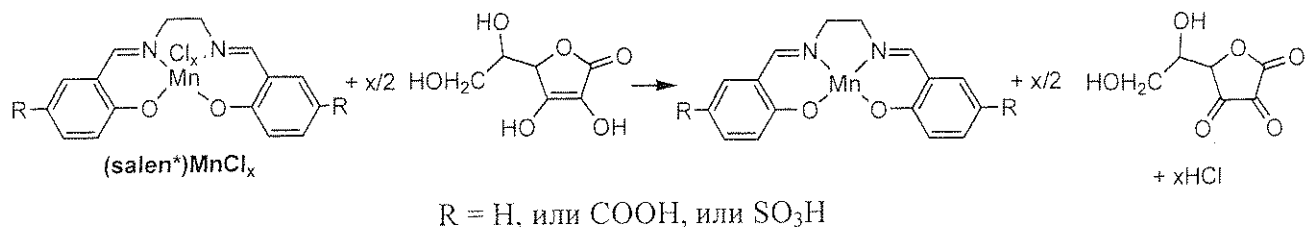
Масса пузырька с высушенным продуктом: _____ г

Масса продукта, m_p : _____ г

Масса образца $(salen)H_2$ (перепишите с этикетки пузырька), m_S : _____ г

Масса $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ (перепишите с этикетки пузырька), m_{Mn} : _____ г

В. Объемный анализ выданного образца (salen*)MnCl_x



Работа с резиновой грушей при заполнении пипеток

- 1) Наденьте грушу на пипетку.
- 2) Сильно сожмите резиновую грушу.
- 3) Для того, чтобы набрать жидкость в пипетку, нажмите клапан со стрелкой, направленной вверх.
- 4) Чтобы слить жидкость из пипетки, нажмите клапан со стрелкой, направленной вниз.

Примечание: Пипетки и бюретку можно использовать без дополнительной подготовки.

- 1) С помощью мерной пипетки перенесите 10.00 мл выданного вам раствора (salen*)MnCl_x в колбу Эрленмейера (объемом 125 мл).
- 2) К этому раствору с помощью мерной пипетки добавьте 5.00 мл раствора аскорбиновой кислоты и тщательно перемешайте. Дайте полученному раствору постоять 3-4 минуты, не более.
- 3) После этого, чтобы предотвратить окисление аскорбиновой кислоты кислородом, сразу же оттитруйте реакционную смесь раствором KI₃, добавив в качестве индикатора 5 капель 1%-ного раствора крахмала (**1 % Starch**). В конечной точке титрования голубая или зелено-голубая окраска раствора должна сохраняться как минимум 30 секунд.
- 4) Проведите 1-2 повторных титрования для повышения точности ваших результатов. Запишите результаты работы в таблицу:

№ титрования	Начальное показание бюретки с раствором KI ₃ , мл	Конечное показание бюретки с раствором KI ₃ , мл	Израсходованный на титрование объем раствора KI ₃ , мл
1			
2			
3			

Фамилия:

Код: BLR

i. Укажите объем (какого-то одного из титрований или средний для нескольких титрований) раствора KI_3 , который вы будете использовать для вычисления молярной массы $(salen^*)MnCl_x$:

Объем раствора KI_3 для вычислений: _____ мл

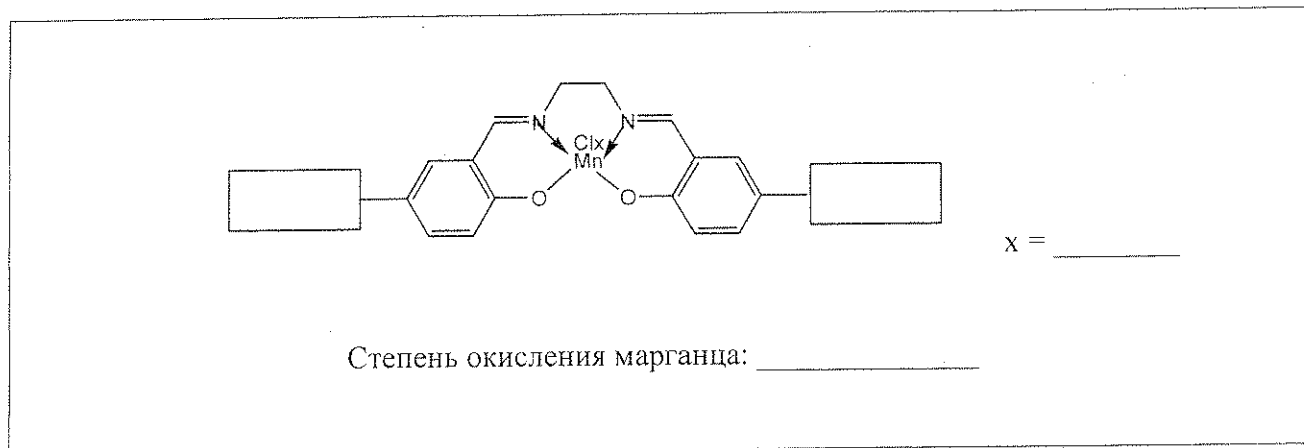
Концентрация $(salen^*)MnCl_x$ (указана на этикетке пузырька): _____ мг/мл

Концентрация аскорбиновой кислоты (указана на этикетке пузырька) _____ М

Фамилия:

Код: BLR

ii. Используя результаты титрования и дополнительные данные из таблицы, приведенной ниже, определите величину x , степень окисления марганца и группу-заместитель R в salen (R = H, COOH, SO₃H). Запишите ответы в соответствующих местах ниже:



R	x	Отношение теоретической молярной массы к x , $\frac{M}{x}$, г/моль
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO ₃ H	1	517
SO ₃ H	2	276
SO ₃ H	3	196

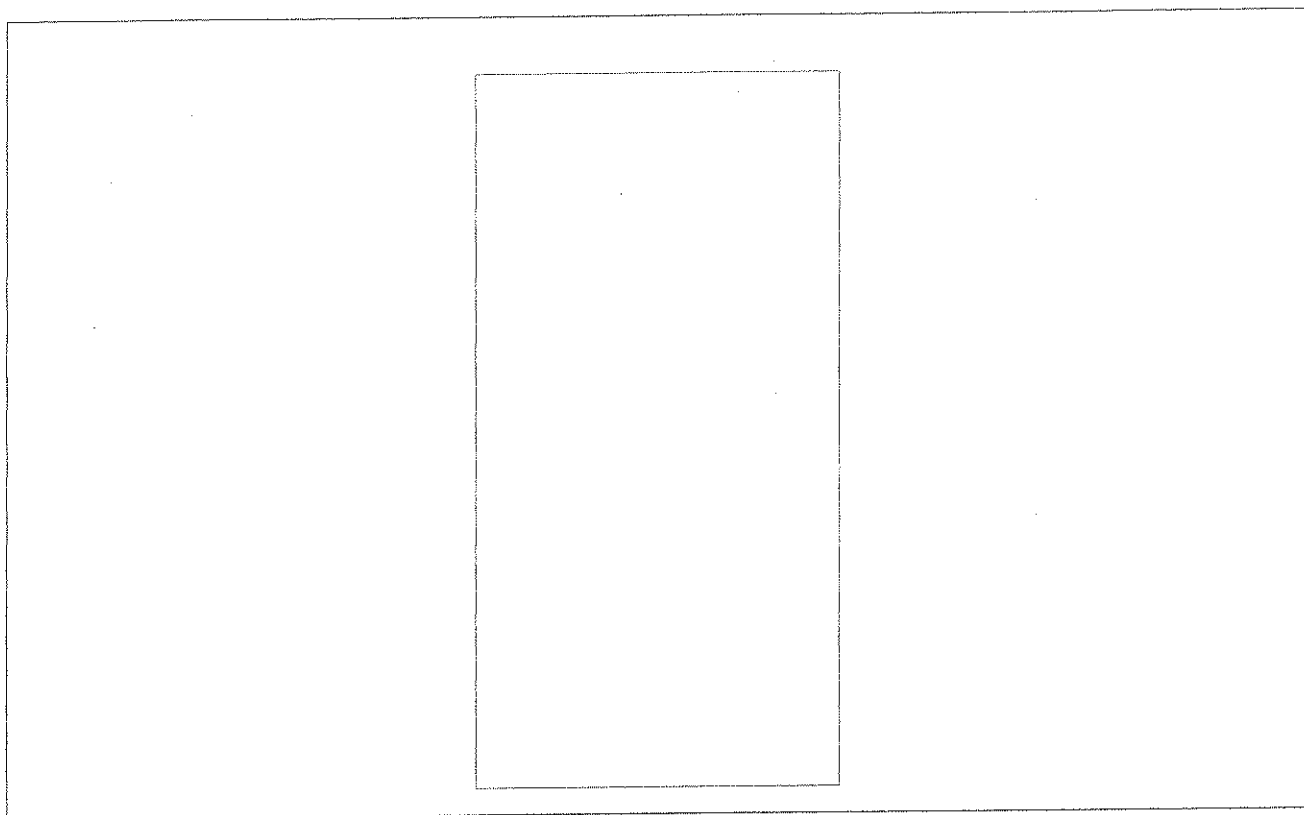
С. Тонкослойная хроматография (salen)MnCl_x

- 1) В маленький пузырек поместите несколько кристаллов синтезированного вами (salen)MnCl_x и с помощью пластиковой пипетки добавьте несколько капель абсолютного этанола.
- 2) В маленький пузырек, в который Вы ранее (п. 1а) поместили несколько кристалликов выданного вам (salen)H₂, с помощью пластиковой пипетки добавьте несколько капель абсолютного этанола.
- 3) Если это нужно, ножницами (попросите у лаборанта) обрежьте пластинку для ТСХ так, чтобы она соответствовала по высоте стакану для ТСХ.
- 4) Большой кружок фильтровальной бумаги поместите в стакан для ТСХ возле стенки (если бумага выступает по высоте, подогните ее или обрежьте ножницами). Бумага необходима для насыщения камеры парами этанола. Налейте в камеру этанол так, чтобы он смочил бумагу и образовал на дне слой высотой 3-4 мм. Накройте стакан часовым стеклом.
- 5) На пластинке для ТСХ нанесите линию старта.
- 6) С помощью капилляров нанесите образцы обоих растворов.
- 7) Поместите пластинку ТСХ в стакан, накройте часовым стеклом. Проводите элюирование в течение 10-15 мин.
- 8) После окончания элюирования карандашом отметьте положения фронта растворителя и окрашенных пятен на пластинке ТСХ.
- 9) Высушите пластинку ТСХ на воздухе и поместите ее в полиэтиленовый пакет с застежкой.
- 10) Рассчитайте значения R_f для (salen)H₂ и для (salen)MnCl_x.

Фамилия:

Код: BLR

i. Зарисуйте ниже схему своей пластинки для ТСХ.



ii. Рассчитайте и запишите значения R_f для $(salen)H_2$ и $(salen)MnCl_x$

$R_f, (salen)H_2:$	_____
$R_f, (salen)MnCl_x:$	_____

После окончания работы:

- слейте все жидкие отходы в емкость, подписанную «**Liquid Waste**»;
- положите использованные пузырьки в емкость, подписанную «**Broken Glass Disposal**»;
- положите использованное стеклянное оборудование в соответствующие коробки, подписанные «**Kit #2**», «**Kit #3**» и «**Kit #4**».