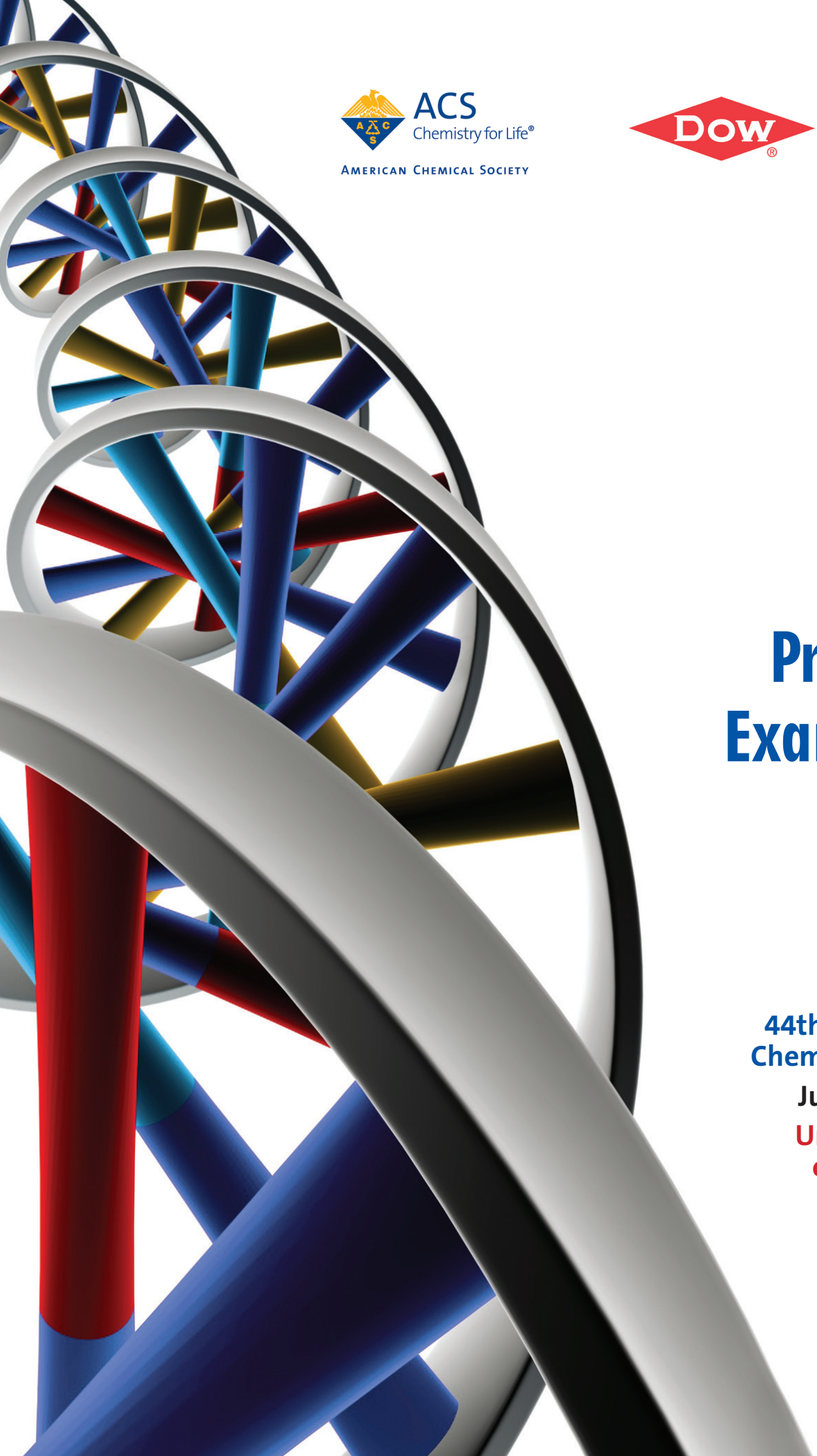


ACS Chemistry for Life®
American Chemical Society

Dow®

University of Maryland 1856

Washington, D.C. • USA
IChO 44
2012 International Chemistry Olympiad

Practical Examination

44th International Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States of America

Upute (Zadatak 1)

- Zadatak 1 ima 10 stranica s obrascem za odgovore.
- Prije početka imate 15 minuta na raspolaganju za čitanje uputa.
- Za praktični Zadatak 1 imate **2 sata i 15 minuta.**
- Započnite s radom tek nakon znaka za **START**. Rad morate prekinuti odmah nakon znaka **STOP**. Kašnjenje od 5 minuta kažnjava se diskvalifikacijom. Nakon znaka **STOP pričekajte na svom radnom mjestu**. Asistent će pregledati vaš stol. Sljedeće stvari morate **ostaviti na stolu:**
    - Knjižicu zadataka i odgovora (ovu knjižicu)
- Očekuje se da se držite **pravila sigurnosti** iz propisa IChO. Dok ste u laboratoriju morate nositi **sigurnosne naočale**. Pri radu s kemikalijama možete koristiti **rukavice**.
- Za nepoštivanje pravila sigurnosti asistent će vas **OPOMENUTI SAMO JEDNOM**. Drugi puta će vas udaljiti iz laboratorija i oduzeti sve bodove za praktični rad.
- Ako imate pitanje vezano uz sigurnost ili ako morate napustiti laboratorij slobodno se obratite asistentu.
- Smijete raditi samo u prostoru koji vam je dodijeljen za rad.
- Za pisanje odgovora koristite samo dobivenu kemijsku olovku, a ne olovku.
- Rabite samo dobiveno džepno računalo.
- Svi rezultati moraju biti upisani u predviđene prostore na obrascu za odgovore. Odgovori izvan predviđenog prostora neće biti bodovani. Rabite pozadine listova za pomoćne bilješke.
- Upotrijebite posudu "**Used Vials**" za zatvorene bočice s otpadnnim reakcijskim smjesama.
- Upotrijebite posudu "**Liquid Waste"** za otpadne otopine.
- Upotrijebite posudu "**Broken Glass Disposal"** za staklene ostatke ampula.
- Kemikalije i laboratorijski pribor bit će nekažnjeno **nadopunjeni ili zamijenjeni** samo jednom. Svaka sljedeća nezgoda bit će kažnjena **gubitkom jednog boda** od predviđenih 40 za praktični dio ispita.
- Na zahtjev možete dobiti službenu englesku verziju ispita.

Kemikalije i oprema (Zadatak 1)

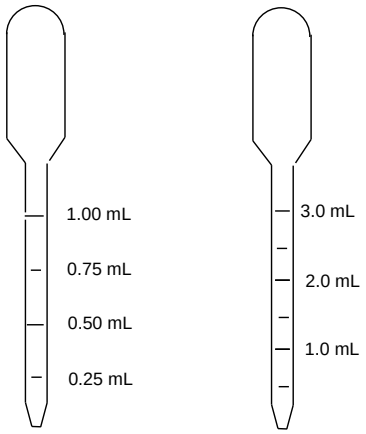
Kemikalije (oznake na etiketi ovdje su napisane polumasnim slovima)

	Oznaka rizika[+]	Oznaka sigurnosti[+]
~2 M HCl,[*] vodena otopina, 50 mL (u bočici)	R34, R37	S26, S45
~0,01 M KI_3,[*] vodena otopina, 10 mL u bočici označenoj s "$\mathbf{I_2}$".		
Aceton, $\mathbf{(CH_3)_2CO}$, M = 58,08 g mol^{-1}, gustoća = 0,791 g mL^{-1}, 10,0 mL (u bočici)	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Aceton-d_6, $(CD_3)_2CO$, M = 64,12 g mol^{-1}, gustoća = 0,872 g mL^{-1}, 3,0 mL u ampuli	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

[+] vidite str. 3 za oznake rizika i sigurnosti.
[*] Točna koncentracija naznačena je na etiketi.

Oprema - Kit #1

- Jedna staklena boca napunjena destiliranom vodom
- Petnaest staklenih bočica (od 20 mL) s čepom i navojem obloženim teflonom.
- Deset polietilenskih kapaljki od 1 mL graduiranih po 0,25 mL (v. crtež desno).
- Deset polietilenskih kapaljki od 3 mL graduiranih po 0,5 mL (v. crtež desno).
- Jedan digitalni zaporni sat (štoperica)



Oznake rizika i sigurnosti (Zadatak 1)

R11 lako zapaljivo

R34 uzrokuje opekline

R36 iritira oči

R37 iritira dišne puteve

R66 ponavljana uporaba može uzrokovati sušenje i pucanje kože

R67 pare mogu izazvati vrtoglavicu

S9 Držite posudu u dobro prozračenom prostoru.

S16 Držite dalje od izvora zapaljenja.

S26 U slučaju kontakta s očima, odmah ispirite s mnogo vode i potražite medicinsku pomoć.

S45 U slučaju nezgode ili ako se loše osjećate odmah potražite medicinsku pomoć.

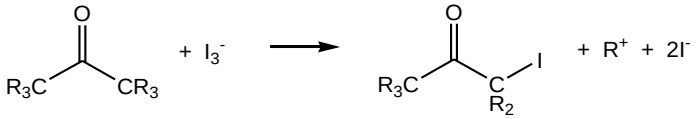
Zadatak 1 18 % ukupnog

a	b	c	d	e	f	g	Zadatak 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

Kinetika, izotopni efekt i mehanizam jodiranja acetona

Otkrića o mehanizmima kemijskih reakcija temelj su napredaka u katalizi i sintezi. Jedan od najmoćnijih alata za ispitivanje reakcijskih mehanizama je studij kinetike, jer promjene brzina reakcija s promjenom reakcijskih uvjeta direktno slijede iz mehanizama reakcija. Drugi moćni alat predstavljaju ispitivanja izotopno supstituiranih molekula. Dok izotopi imaju sličnu reaktivnost, ali zbog razlika u masama jezgara postoje male razlike u brzinama reakcija

U ovom ćete zadatku rabiti kinetiku i izotopne efekte za dobivanje informacija o jodiranju acetona u kiselim vodenim otopinama:



R = H or D

Reakcija se zbiva prema zakonu:

$$\text{Brzina} = k\,[\text{aceton}]^m\,[I_3^-]^n\,[H^+]^p$$

gdje vi morate odrediti koeficijent brzine k i cjelobrojne parcijalne redove reakcije m, n, i p. Osim toga usporedit ćete reaktivnosti acetona i acetona-d_6, gdje je 6 atoma procija (^{1}H) zamijenjeno atomima deuterija (^{2}H, D), da se odredi izotopni efekt (k_H/k_D) reakcije. Iz tih ćete podataka izvesti zaključke o mehanizmu reakcije.

Prije početka rada pročitajte opis cijelog zadatka i planirajte izvedbu pokusâ.

Postupak

Brzine reakcija ovise o temperaturi. Zapišite temperaturu laboratorija (pitajte asistenta):

°C

Upute za upotrebu digitalne štoperice	
(1)	Pritisnite tipku **[MODE]** dok se ne pokaže **COUNT UP** ikona.
(2)	Pritisnite **[START/STOP]**.
(3)	Za završetak, opet pritisnite **[START/STOP]**.
(4)	Za brisanje ekrana, pritisnite **[CLEAR]**.

Opći postupak

Izmjerite volumen klorovodične kiseline, destilirane vode i otopine kalijevog trijodida (s oznakom "I_2") koji ste izabrali za pokus u reakcijsku posudu. Početne koncentracije reagensa u reakcijskim smjesama moraju biti unutar raspona koji je dolje naveden (ne trebate izvesti pokuse sa svim zadanim koncentracijama, a vrijednosti izvan navedenih raspona nisu za uporabu):

$[H^+]$: između 0,2 i 1,0 M

$[I_3^-]$: između 0,0005 i 0,002 M

[aceton]: između 0,5 i 1,5 M

Za započinjanje reakcije, dodajte odabrani volumen acetona otopini koja sadrži ostale reaktante, brzo zatvorite reakcijsku posudu, pokrenite štopericu, jednom jače protresite bočicu i stavite ju na stranu ispred bijele pozadine. U tablicu pod (**a**) upišite upotrebljene volumene reagensa koje rabite. Dok postavljate reakciju i pratite reakciju ne dirajte bočicu u području gdje je tekućina. Napredovanje reakcije može se pratiti promatranjem gubitka žuto-smeđe boje trijodidnog iona. Zapišite vrijeme potrebno da boja isčezne. Kad reakcija završi, stavite bočicu na stranu ostavite ju začepljenu da se ne izložite parama jodiranog acetona.

Ponovite pokus koliko puta želite s različitim koncentracijama reaktanata. Zabilježite koncentracije reaktanata u pokusima u tablicu pod (**c**) dolje. *Naputak: mijenjajte po jednu koncentraciju od pokusa do pokusa.*

Jednom kad ste ispitali brzinu reakcije acetona, trebate ispitati brzinu reakcije acetona-d_6. Pazite, dok ste za reakciju acetona imali veliku količinu reaktanta na raspolaganju, zbog visoke cijene izotopno supstituiranog spoja, imate na raspolaganju samo 3,0 mL acetona-d_6. Svako

nadopunjavanje acetona-d_6 bit će popraćeno jednim kaznenim bodom. **Kada trebate taj reageens podignite ruku i asistent će vam otvoriti ampulicu.** Reakcije deuteriranih spojeva općenito su sporije nego procijevih spojeva. Zato primijenite reakcijske uvjete uz koje će reakcije teći brže kad radite s $(CD_3)_2CO$.

Kad završite s radom:

a) Ispraznite bocu s vodom i stavite ju zajedno s neupotrebljenom opremom natrag u kutiju označenu "Kit #1";
b) Upotrebljne kapaljke i začepljene bočice za uzorke stavite u označene posude u digestorima;
c) U posudu označenu **Broken Glass Disposal** stavite sve dijelove prazne ampule.

Svoje radno mjesto možete čistiti nakon znaka STOP.

a. Zabilježite svoje rezultate za aceton, $(CH_3)_2CO$, u donju tablicu. *Ne trebate popuniti cijelu tablicu.*

Pokus #	V(HCl) / mL	$V(H_2O)$ / mL	$V(I_3^-)$ / mL	$V\{(CH_3)_2CO\}$/mL	t(obezb. I_3^-) / s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. Zabilježite svoje rezultate za aceton-d_6, $(CD_3)_2CO$, u donju tablicu. *Ne trebate popuniti cijelu tablicu.*

Pok. #	V(HCl) / mL	$V(H_2O)$ / mL	$V(I_3^-)$ / mL	$V\{(CD_3)_2CO\}$/mL	t(obezb. I_3^-) / s
1d					
2d					
3d					
4d					

c. Upotrebom sljedećih tablica izračunajte koncentracije i srednje brzine ispitivanih reakcija. Pretpostavite da je volumen reakcijske smjese jednak zbroju volumena otopina sastavnih dijelova. **Za račun koeficijenta *k* (dijelovi e i f) ne trebate uzeti u obzir podatke iz svih izvedenih pokusa ali morate označiti kvačicom u desnom stupcu koje ste pokuse upotrijebili.**

$(CH_3)_2CO$:

Pokus	Početna $[H^+]$ / M	Početna $[I_3^-]$ / M	Početna $[(CH_3)_2CO]$ / M	Srednja brzina obezbojenja I_3^- / M s^{-1}	Pokus korišten za račun k_H? **Da**	**Ne**
1					☐	☐
2					☐	☐
3					☐	☐
4					☐	☐
5					☐	☐
6					☐	☐
7					☐	☐
8					☐	☐

$(CD_3)_2CO$:

Pokus	Početna $[H^+]$ / M	Početna $[I_3^-]$ / M	Početna $[(CD_3)_2CO]$ / M	Srednja brzina obezbojenja I_3^- / M s^{-1}	Pokus korišten za račun k_H? **Da**	**Ne**
1d					☐	☐
2d					☐	☐
3d					☐	☐
4d					☐	☐

d. Navedite cjelobrojne parcijalne redove reakcije s obzirom na aceton, trijodid i vodikove ione.

$$\text{brzina} = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m[I_3^-]^n[H^+]^p$$

m =	*n* =	*p* =

e. Izračunajte koeficijent brzine k_H za reakciju acetona i navedite jedinice.

k_H =

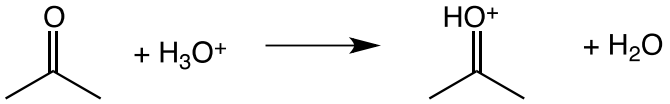
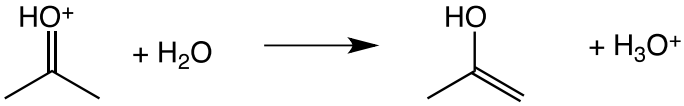
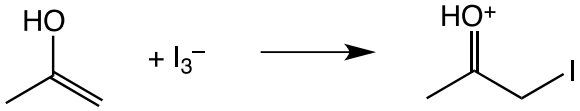
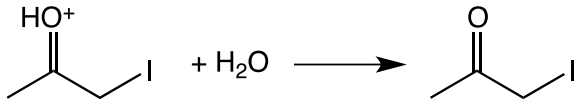
f. Izračunajte koeficijent brzine k_D za reakciju acetona-d_6, navedite jedinice I izračunajte vrijednost omjera k_H/k_D (izotopni efekt reakcije).

k_D =

k_H/k_D =

g. Iz podataka kinetike i izotopnog efekta možete izvući neke zaključke o mahanizmu reakcije. Dolje je prikazan mogući mehanizam reakcije jodiranja acetona. Jedna je reakcija najsporiji stupanj (rate-determining step, R.D.S.), dok svi prethodni koraci brzo postižu ravnotežu koja jako favorizira reaktante.

U prvom stupcu desno od reakcijskog koraka označite kvačicom (✔) ako *eksperimentalno određeni zakon brzine* (dio **d**) **potvrđuje** da je taj korak R.D.S. , a znakom **X** ako to **pobija**. U polju drugog stupca upišite kvačicu (✔) ako vaš *eksperimentalno izmjereni izotopni efekt* (dio **f**) **potvrđuje** da je taj korak R.D.S., a znakom **X** ako to **pobija**.

	R.D.S. u suglasju sa zakonom brzine?	R.D.S. u suglasju s s izotopnim efektom?
		
		
		
		

Upute (Zadatak 2)

- Zadatak 2 ima **13 stranica** s obrascem za odgovore.
- Prije početka imate na raspolaganju 15 minuta za čitanje uputa.
- Za zadatak 2 imate na raspolaganju **2 h i 45 minuta.** Pri planiranju imajte na umu da jedan od koraka traje 30 minuta.
- Započnite s radom tek nakon znaka za **START.** Rad morate prekinuti odmah nakon znaka **STOP.** Kašnjenje od 5 minuta kažnjava se diskvalifikacijom. Nakon znaka **STOP**, **pričekajte na svom radnom mjestu**. Asistent će pregledati vaš stol. Sljedeće stvari **morate ostaviti na stolu:**

  Knjižicu zadataka i odgovora (ovu knjižicu)

  TLC pločicu spremljenu u plastičnu vrećicu s vašim kodom

  Bočicu s oznakom "Product"
- Očekuje se da se držite **pravila sigurnosti iz propisa** IChO. Dok ste u laboratoriju morate nositi sigurnosne naočale. Koristite **propipetu**. Pri radu s kemikalijama možete koristiti **rukavice**.
- Za nepoštivanje pravila sigurnosti asistent će vas **opomenuti samo jednom**. Drugi put će vas udaljiti iz laboratorija i oduzeti sve bodove za praktični rad.
- Ako imate pitanje vezano za sigurnsot ili ako morate napustiti laboratorij, slobodno se obratite asistentu.
- Smijete raditi samo u prostoru koji vam je dodijeljen za rad.
- Za pisanje odgovora koristite samo dobivenu kemijsku olovku, a ne olovku.
- Rabite samo dobiveno džepno računalo.
- Svi rezultati moraju biti upisani u predviđene prostore na obrascu za odgovore. Odgovori izvan predviđenog prostora neće biti bodovani.
- Upotrijebite posudu "**Broken Glass Disposal**" za bočice.
- Upotrijebite posudu s oznakom "**Liquid Waste"** za otpadne otopine.
- Kemikalije i laboratorijski pribor bit će nekažnjeno nadopunjeni ili zamijenjeni samo jednom. Svaka sljedeća nezgoda bit će kažnjna **gubitkom jednog boda** od predviđenih 40 za praktični dio ispita.
- Na zahtjev možete dobiti službenu englesku verziju ispita.

Ime: Kod: **HRV**

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	**1** 1.00794 **H** 0.28																	**2** 4.00260 **He** 1.40
2	**3** 6.941 **Li**	**4** 9.01218 **Be**											**5** 10.811 **B** 0.89	**6** 12.011 **C** 0.77	**7** 14.0067 **N** 0.70	**8** 15.9994 **O** 0.66	**9** 18.9984 **F** 0.64	**10** 20.1797 **Ne** 1.50
3	**11** 22.9898 **Na**	**12** 24.3050 **Mg**											**13** 26.9815 **Al**	**14** 28.0855 **Si** 1.17	**15** 30.9738 **P** 1.10	**16** 32.066 **S** 1.04	**17** 35.4527 **Cl** 0.99	**18** 39.948 **Ar** 1.80
4	**19** 39.0983 **K**	**20** 40.078 **Ca**	**21** 44.9559 **Sc**	**22** 47.867 **Ti** 1.46	**23** 50.9415 **V** 1.33	**24** 51.9961 **Cr** 1.25	**25** 54.9381 **Mn** 1.37	**26** 55.845 **Fe** 1.24	**27** 58.9332 **Co** 1.25	**28** 58.6934 **Ni** 1.24	**29** 63.546 **Cu** 1.28	**30** 65.39 **Zn** 1.33	**31** 69.723 **Ga** 1.35	**32** 72.61 **Ge** 1.22	**33** 74.9216 **As** 1.20	**34** 78.96 **Se** 1.18	**35** 79.904 **Br** 1.14	**36** 83.80 **Kr** 1.90
5	**37** 85.4678 **Rb**	**38** 87.62 **Sr**	**39** 88.9059 **Y**	**40** 91.224 **Zr** 1.60	**41** 92.9064 **Nb** 1.43	**42** 95.94 **Mo** 1.37	**43** (97.905) **Tc** 1.36	**44** 101.07 **Ru** 1.34	**45** 102.906 **Rh** 1.34	**46** 106.42 **Pd** 1.37	**47** 107.868 **Ag** 1.44	**48** 112.41 **Cd** 1.49	**49** 114.818 **In** 1.67	**50** 118.710 **Sn** 1.40	**51** 121.760 **Sb** 1.45	**52** 127.60 **Te** 1.37	**53** 126.904 **I** 1.33	**54** 131.29 **Xe** 2.10
6	**55** 132.905 **Cs**	**56** 137.327 **Ba**	**57-71** **La-Lu**	**72** 178.49 **Hf** 1.59	**73** 180.948 **Ta** 1.43	**74** 183.84 **W** 1.37	**75** 186.207 **Re** 1.37	**76** 190.23 **Os** 1.35	**77** 192.217 **Ir** 1.36	**78** 195.08 **Pt** 1.38	**79** 196.967 **Au** 1.44	**80** 200.59 **Hg** 1.50	**81** 204.383 **Tl** 1.70	**82** 207.2 **Pb** 1.76	**83** 208.980 **Bi** 1.55	**84** (208.98) **Po** 1.67	**85** (209.99) **At**	**86** (222.02) **Rn** 2.20
7	**87** (223.02) **Fr**	**88** (226.03) **Ra** 2.25	**89-103** **Ac-Lr**	**104** (261.11) **Rf**	**105** (262.11) **Db**	**106** (263.12) **Sg**	**107** (262.12) **Bh**	**108** (265) **Hs**	**109** (266) **Mt**	**110** (271) **Ds**	**111** (272) **Rg**	**112** (285) **Cn**	**113** (284) **Uut**	**114** (289) **Fl**	**115** (288) **Uup**	**116** (292) **Lv**	**117** (294) **Uus**	**118** (294) **UUo**

Atomic number → **1**; 1.00794 (Atomic weight); **H** (**Atomic symbol**); 0.28 (Covalent radius, Å)

57 138.906 **La** 1.87	**58** 140.115 **Ce** 1.83	**59** 140.908 **Pr** 1.82	**60** 144.24 **Nd** 1.81	**61** (144.91) **Pm** 1.83	**62** 150.36 **Sm** 1.80	**63** 151.965 **Eu** 2.04	**64** 157.25 **Gd** 1.79	**65** 158.925 **Tb** 1.76	**66** 162.50 **Dy** 1.75	**67** 164.930 **Ho** 1.74	**68** 167.26 **Er** 1.73	**69** 168.934 **Tm** 1.72	**70** 173.04 **Yb** 1.94	**71** 174.04 **Lu** 1.72
89 (227.03) **Ac** 1.88	**90** 232.038 **Th** 1.80	**91** 231.036 **Pa** 1.56	**92** 238.029 **U** 1.38	**93** (237.05) **Np** 1.55	**94** (244.06) **Pu** 1.59	**95** (243.06) **Am** 1.73	**96** (247.07) **Cm** 1.74	**97** (247.07) **Bk** 1.72	**98** (251.08) **Cf** 1.99	**99** (252.08) **Es** 2.03	**100** (257.10) **Fm**	**101** (258.10) **Md**	**102** (259.1) **No**	**103** (260.1) **Lr**

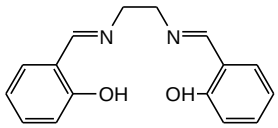
Kemikalije i oprema (Zadatak 2)

Kemikalije (oznake na etiketi ovdje su napisane polumasnim slovima)

	Oznaka rizika[+]	Oznaka sigurnosti[+]
(salen)H_2,[a] ~1,0 g[b] (u bočici)	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
$Mn(OOCCH_3)_2$ $4H_2O$, ~1,9 g[b] (u bočici)	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
otopina litijevog klorida, LiCl, 1 M otopina u etanolu, 12 mL (u bočici)	R11 R36/38	S9 S16 S26
Etanol, 70 mL (u bočici)	R11	S7 S16
Aceton, **$(CH_3)_2CO$**, 100 mL (u bočici)	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(salen*)$MnCl_x$,[c] ~32 mL, koncentracija ~3,5 mg/mL[b] (u bočici)		
KI_3, ~0,010 M otopina u vodi,[b] 50 mL (u bočici), označeno s "**I_2**".		
Askorbinska kiselina, ~0,030 M otopina u vodi,[b] 20 mL (u bočici)		
1% škrob, otopina u vodi, 2 mL (u bočici)		
TLC pločica – 5 cm × 10 cm, silikagel, u plastičnoj vrećici		

[+] Vidite stranicu 14.

[a] (salen)H_2:



[b] Točna vrijednost napisana je na naljepnici.

[c] (salen*)$MnCl_x$ (obje skupine R su jednake, a mogu biti H, COOH ili SO_3H):

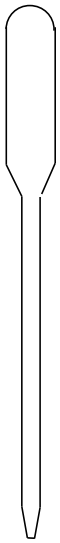
Oprema

Za zajedničku uporabu: Vaga

- Dva stalka s klemom u digestoru, označeni vašim kodom
- Grijač/mješalica
- Ravnalo 300 mm
- Olovka

Kit #2:

- Dvije Erlenmeyerove tikvice od 25 mL (jedna za sintezu, druga za kristalizaciju)
- Menzura, 50 mL
- Magnetić za miješanje
- Hirschov lijevak
- Filter-papiri kružni, za Hirschov lijevak i za posudicu za TLC
- Boca za odsisavanje, 125 mL
- Gumeni adapter za odsisavanje
- plastična posuda za ledenu kupelj, 0,5 L
- Stakleni štapić
- Dvije plastične kapaljke, 1 mL (vidite crtež desno)
- Plastična špatula
- Bočica s oznakom "Product" za produkt reakcije



Kit #3:

- Tri prazne bočice (za TLC otopine)
- Deset kapilara (100 mm) za TLC
- Satno stakalce (za TLC posudu)
- Čaša, 250 mL (za TLC kromatografiju)

Kit #4:

- Bireta, 25 mL
- Plastični lijevak
- Četiri Erlenmeyerove tikvice, 125 mL
- Propipeta
- Pipeta 10 mL, pipeta 5 mL

Oznake rizika i sigurnosti (Zadatak 2)

R11 lako zapaljivo

R36/37/38 iritira oči, dišne putove i kožu

R62 mogući učinak na plodnost

R63 mogući teratogeni učinak

R66 ponavljana uporaba može izazvati sušenje i pucanje kože

R67 pare mogu uzrokovati vrtoglavicu

S7 Držite posudu za otpad dobro zatvorenu.

S9 Držite posudu za otpad u dobro prozračenom prostoru.

S16 Držite dalje od izvora zapaljenja.

S26 U slučaju kontakta s očima, odmah isperite s mnogo vode i potražite medicinsku pomoć.

S28A U slučaju kontakta s kožom, odmah isperite s mnogo vode.

S37 Nosite odgovarajuće rukavice.

S37/39 Nosite rukavice i zaštitne naočale.

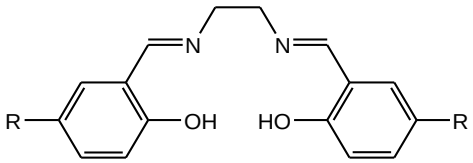
S45 U slučaju nezgode ili ako se loše osjećate, odmah potražite medicinsku pomoć.

Zadatak 2 22 % ukupnog

Sinteza kompleksa salena s manganom i određivanje formule produkta

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Zadatak 2	22 %
10	15	4	4	2	35	

Kompleksi prijelaznih metala 3d-bloka elemenata sa bis(saliciliden)etilendiaminom (salenom) kao ligandom učinkoviti su katalizatori u različitim redoks reakcijama.



(salen)H_2, R = H

(salen*)H_2, R = H, COOH ili SO_3H

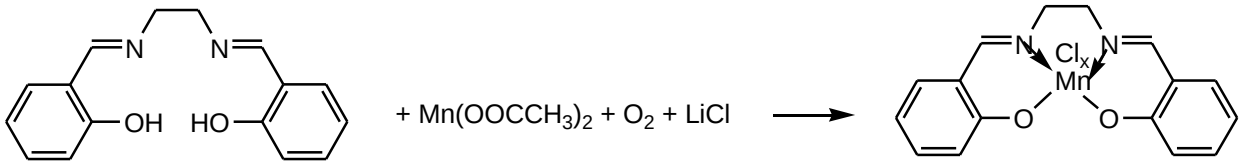
U tim reakcijama važna je sposobnost salenskog liganda da stabilizira viša oksidacijska stanja elemenata iz 3d-bloka. Pomoću mangan-salen kompleksa mogu se, ovisno o reakcijskim uvjetima, dobiti spojevi mangana s oksidacijskim brojem od +2 do +5. U ovom zadatku trebate pripraviti kompleks mangana i salena reakcijom (salen)H_2 s Mn(II) acetatom u etanolu, u prisutnosti zraka i litijevog klorida. Pod tim reakcijskim uvjetima može se dobiti kompleks formule (salen)$MnCl_x$, gdje je x = 0, 1, 2 ili 3.

Trebate: i) odrediti masu produkta, ii) provjeriti čistoću pomoću tankoslojne kromatografije (TLC), iii) odrediti oksidacijsko stanje metala u kompleksu jodometrijskom redoks titracijom. Za tu titraciju dobit ćete otopinu analognog spoja, (salen*)$MnCl_x$, u kojem mangan ima isto oksidacijsko stanje, a supstituent R na benzenskom prstenu je H, COOH ili SO_3H.

Molimo, prije početka rada pročitajte cijeli opis pokusa i napravite plan. Da bi mogli završiti eksperiment na vrijeme, neke poslove morate raditi paralelno.

Postupak:

A. Sinteza (salen)$MnCl_x$



(salen)$MnCl_x$

1) Odvojite 2-3 kristalića (salen)H_2 u bočicu s čepom za TLC.
2) Stavite prethodno izvagan uzorak ~1,0 g (salen)H_2 i magnetić za miješanje u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 mL. Dodajte 35 mL apsolutnog etanola.
3) Stavite tikvicu na grijač-mješalicu i zagrijavajte uz stalno miješanje dok se sva krutina ne otopi (obično se sve otopi kada se postigne temperatura blizu vrelišta). Tada smanjite grijanje tako da održavate temperaturu blizu vrelišta, ali ipak nižu. Nemojte dopustiti da otopina vrije i pazite da gornji dio tikvice ostane hladan. Ako vam je tikvica prevruća za držanje rukom, upotrijebite presavijeni papirnati ručnik.
4) Uklonite tikvicu s grijača i u nju dodajte prethodno izvagan uzorak ~1,9 g $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$. Nastat će tamno smeđe obojenje. Odmah vratite tikvicu na grijač i nastavite s grijanjem i miješanjem 15 min. Smjesa ne smije provrijeti, a gornji dio tikvice mora ostati hladan.
5) Uklonite tikvicu s grijača i u nju dodajte 1 M otopinu LiCl u etanolu (12 mL, u suvišku). Vratite tikvicu na grijač i nastavite grijati i miješati 10 min. Smjesa ne smije provrijeti, a gornji dio tikvice mora ostati hladan.
6) Uklonite tikvicu s grijača i stavite je u ledenu kupelj 30 min. Svakih 5 min pažljivo trljajte staklenim štapićem unutarnju stijenku tikvice da ubrzate kristalizaciju (salen)$MnCl_x$. Prvi kristali mogu se pojaviti odmah nakon hlađenja, ali mogu i tek nakon 10-15 minuta.
7) Pomoću vakuuma u digestoru (na ventilu piše "Vacuum") odsišite produkt. Koristite Hirschov lijevak i bocu za odsisavanje. Talog isperite s nekoliko kapi acetona (koristeći kapaljku) ne prekidajući odsisavanje i ostavite na vakuumu 10-15 min da se talog posuši.
8) Produkt stavite u prethodno odvaganu bočicu s oznakom "Product", ponovo izvažite i zapišite masu, m_p, na predviđeno mjesto ispod ovog teksta. Zabilježite i masu sljedećih reagensa koje ste koristili u sintezi: (salen)H_2, m_S, i $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, m_{Mn}.
9) Stavite bočicu s produktom u plastičnu vrećicu.

Masa prazne bočice za produkt: _____ g

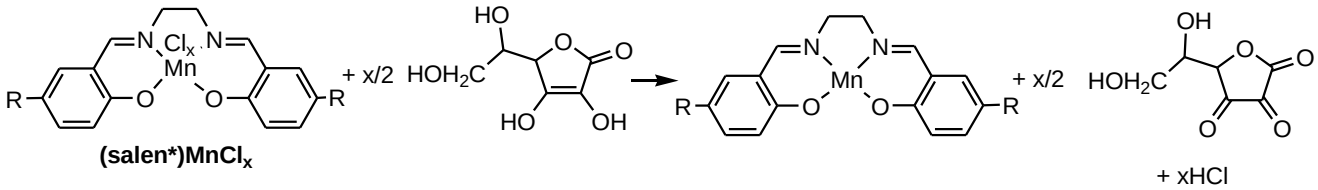
Masa bočice sa suhim produktom: _____ g

Masa produkta, m_p: _____ g

Masa (salen)H_2 (prepišite s naljepnice na bočici), m_S:
_____ g

Masa $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ (prepište s naljepnice na bočici), m_{Mn}:
_____ g

B. Volumetrijska analiza uzorka (salen*)$MnCl_x$



R = H, COOH ili SO_3H

Uputa za upotrebu propipete (gumene loptice)

1) Postavite propipetu na pipetu
2) Čvrsto stisnite gumu
3) Pritisnite "gumb" sa strelicom prema gore te usišite u pipetu malo tekućine
4) Pritisnite "gumb" sa strelicom prema dolje i ispustite tekućinu u tikvicu

Opaska: Pipete i bireta su već spremne za upotrebu i ne trebate ih kondicionirati.

1) Odpipetirajte 10,00 mL otopine (salen*)$MnCl_x$ u Erlenmeyerovu tikvicu od 125 mL.
2) U istu tikvicu odpipetirajte 5,00 mL otopine askorbinske kiseline i dobro promiješajte te ostavite stajati 3-4 minute.
3) Dodajte 5 kapi 1% otopine škroba kao indikatora i odmah započnite titraciju s KI_3 kako bi izbjegli oksidaciju askorbinske kiseline s O_2. Plava ili plavo-zelena boja koja označava završetak titracije mora biti stabilna najmanje 30 sekundi.
4) Ako imate vremena, titraciju ponovite 1-2 puta.
   Rezultat(e) titracije upišite u tablicu:

#	Početno očitanje volumena otopine KI_3, mL	Konačno očitanje volumena otopine KI_3, mL	Utrošak otopine KI_3, mL
1			
2			
3			

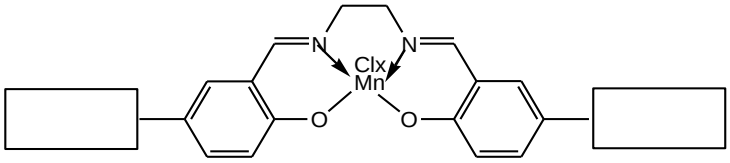
i. Upišite volumen u mL (prosječni volumen ako ste titraciju izveli više puta) otopine KI_3 koji ste upotrijebili za računanje molarne mase (salen*)$MnCl_x$:

Volumen otopine KI_3 korišten za računanje: _____ mL

Koncentracija (salen*)$MnCl_x$ (s naljepnice na bočici): _____ mg/mL

Koncentracija askorbinske kiseline (s naljepnice na bočici): _____ M

ii. Koristeći rezultate titracije i podatke iz donje tablice odredite vrijednost *x*, oksidacijsko stanje mangana i supstituent u salenu (R = H, COOH, SO_3H). Rezultate upišite u sliku ispod:



x = _____

Oksidacijsko stanje mangana: _____

R	*x*	(Teorijska molarna masa)/*x*, g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO_3H	1	517
SO_3H	2	276
SO_3H	3	196

C. TLC kromatografija (salen)$MnCl_x$

1) U maloj bočici s navojem otopite nekoliko kristala (salen)$MnCl_x$ u nekoliko kapi apsolutnog etanola (koristite kapaljku).
2) U drugoj bočici otopite nekoliko kristala (salen)H_2 u nekoliko kapi apsolutnog etanola.
3) Ako je potrebno, koristite škare (dobit ćete ih od asistenta) da prilagodite veličinu TLC pločice čaši za TLC kromatografiju.
4) Presavite veći kružni filter papir i postavite ga u čašu tako da prekrije skoro cijelu visinu čaše kako bi zasitili posudicu s parama etanola. Sipajte u čašu toliko etanola da navlažite filter papir i prekrijte dno u visini 3-4 mm. Prekrijte čašu satnim stakalcem.
5) Označite start.
6) Pomoću kapilara nanesite obje otopine na TLC pločicu.
7) Razvijte TLC kromatogram u čaši prekrivenom satnim stakalcem tijekom 10-15 min.
8) Olovkom označite frontu i obojene mrlje na kromatogramu.
9) Osušite na zraku pločicu i <u>spremite je u plastičnu vrećicu</u>
10) Odredite R_f za (salen)H_2 i (salen)$MnCl_x$.

i. Skicirajte TLC kromatogram u obrazac za odgovore

ii. Odredite i zabilježite R_f vrijednosti za (salen)H_2 i (salen)$MnCl_x$

R_f, (salen)H_2: _____

R_f, (salen)$MnCl_x$: _____

Kada završite s radom:

a) Otpadne tekućine bacite u posudu s oznakom **Liquid Waste**.

b) Korištene bočice stavite u posudu s oznakom **Broken Glass Disposal**.

c) Vratite stakleno posuđe u odgovarajuće kutije s oznakama “Kit #2”, “Kit #3” i “Kit #4”.