



Washington, D.C. • USA



# Practical Examination

44th International  
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States  
of America

# Pokyny (Úloha 1)

- Toto zadání má celkem 10 stran a zahrnuje prostor pro odpovědi.
- Máte 15 minut na přečtení zadání předtím, než začnete s vlastní prací.
- Poté máte **2 hodiny 15 minut** čistého času na provedení praktické **Úlohy 1**.
- Začněte až poté, co je vydán pokyn **START**. Musíte skončit s prací okamžitě po vydání pokynu **STOP**. Pokud ukončíte práci o déle než 5 minut později, bude váš výsledek anulován. Po vydání pokynu **STOP vyčkejte na vašem pracovním místě**. Dozorce vaše pracovní místo zkontroluje. **Na vašem stole musejí zůstat následující předměty:**
  - Sešit se zadáním a vaším řešením (tento sešit).
- Očekává se, že budete dodržovat následující **bezpečnostní opatření**, která jsou součástí pravidel IChO. Po dobu pobytu v laboratoři musíte mít nasazeny **ochranné brýle**, případně vaše osobní ochranné brýle, pokud vám byly schváleny. Při manipulaci s chemikáliemi můžete použít **rukavice**.
- Pokud porušíte bezpečnostní opatření, **budete varováni pouze jednou**. Při druhém porušení předpisů budete vykázáni z laboratoře a za celou praktickou úlohu obdržíte 0 bodů.
- V případě nejasností ohledně bezpečnostních opatření, nebo pokud se potřebujete vzdálit z laboratoře, neváhejte se obrátit na dozorce.
- Smíte pracovat pouze v prostoru, který vám byl přidělen.
- Své odpovědi zapisujte pouze perem, které jste dostali, a nikoli obyčejnou tužkou.
- Používejte kalkulačku, kterou jste dostali.
- Všechny výsledky musíte zaznamenat na určených místech v odpovědním archu (v rámečcích apod.). Cokoli uvedete mimo tato určená místa, nebude hodnoceno. Pokud potřebujete papír na čmárání, použijte druhou stranu zadání.
- Uzavřené vialky s reakčními roztoky vyhazujte do nádoby označené **“Used Vials”**.
- Odpadní roztoky vylévejte do nádoby označené **“Liquid Waste”**.
- Všechny části použité skleněné ampule (střepy) vyhazujte do nádoby označené **“Broken Glass Disposal”**.
- Náhradní chemikálie nebo nádobí a jiné vybavení vám může být nahrazeno nebo doplněno bez bodové srážky pouze při první nehodě. Při každé další nehodě vám bude odečten 1 bod z celkových možných 40 bodů za praktickou část.
- Oficiální anglická verze této úlohy je na vyžádání k dispozici, ovšem pouze v případě nejasností.

## Chemikálie a vybavení (Úloha 1)

### Chemikálie (tučně uvedeno je skutečné označení lahvičky/balení)

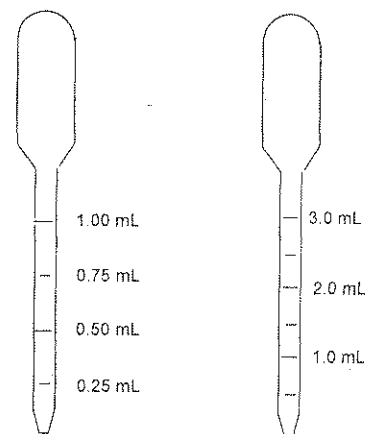
	R-věty <sup>+</sup>	S-věty <sup>+</sup>
~ <b>2 M HCl</b> , <sup>*</sup> vodný roztok, 50 mL v lahvičce	R34, R37	S26, S45
~ <b>0.01 M KI<sub>3</sub></b> , <sup>*</sup> vodný roztok, 10 mL v lahvičce, označeno jako "I <sub>2</sub> ".		
aceton, <b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO</b> , $M = 58,08 \text{ g mol}^{-1}$ , hustota = $0,791 \text{ g cm}^{-3}$ , 10,0 mL ve vialce	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
<b>Acetone-d<sub>6</sub></b> , <b>(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO</b> , $M = 64,12 \text{ g mol}^{-1}$ , hustota = $0,872 \text{ g cm}^{-3}$ , 3,0 mL v nařízlé ampuli	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

<sup>+</sup> R-věty (definice nebezpečí) a S-věty (bezpečnostní pokyny) jsou uvedeny na straně 3.

<sup>\*</sup> Přesná koncentrace je uvedena na nálepce před názvem chemické láty.

### Vybavení – Kit #1

- 1× skleněná láhev naplněná destilovanou vodou
- 15× vialka se šroubovacím víčkem a teflonovým těsněním, o objemu 20 mL
- 10× polyethylenová pipeta o objemu 1 mL, ocejchovaná po 0,25 mL (viz kresba vpravo)
- 10× polyethylenová pipeta o objemu 3 mL, ocejchovaná po 0,50 mL (viz kresba vpravo)
- Digitální stopky



## **R-věty a S-věty (Úloha 1)**

R11 Vysoce hořlavý

R34 Způsobuje poleptání

R36 Dráždí oči

R37 Dráždí dýchací orgány

R66 Opakovaná expozice může způsobit vysušení nebo popraskání kůže

R67 Vdechování par může způsobit ospalost a závratě

S9 Uchovávejte obal na dobře větraném místě

S16 Uchovávejte mimo dosah zdrojů zapálení – zákaz kouření

S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc

S45 V případě nehody, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení)

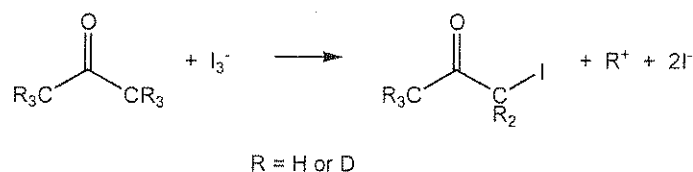
**Úloha 1****18 % celkového skóre**

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

**Kinetika, izotopový efekt a mechanismus jodace acetonu**

Znalost mechanismu chemických reakcí je základem pokroku v katalýze a syntéze. Jedním z nejmocnějších nástrojů studia reakčních mechanismů je studium reakční kinetiky. Reakční mechanismus totiž určuje, jak se rychlost reakce bude měnit v závislosti na reakčních podmínkách. Dalším důležitým nástrojem je studium izotopicky značených sloučenin: zatímco reaktivita molekul s různými izotopy je podobná, reakční rychlosti se mírně liší v závislosti na hmotnostech atomových jader.

V této úloze budete studovat jak kinetiku, tak izotopový efekt jodace acetonu v kyselém vodném roztoku:



Tato reakce se řídí rychlostní rovnicí

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

Vaším úkolem bude určit rychlostní konstantu  $k$  a celočíselné reakční řády  $m$ ,  $n$  a  $p$ . Dále budete studovat izotopický efekt této reakce ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ), a sice porovnáním rychlostí jodace acetonu s rychlostí jodace acetonu- $d_6$ , v jehož molekule je všech šest atomů protia (lehkého vodíku,  $^1\text{H}$ ) nahrazeno deuteriem ( $^2\text{H}$ , D). Na základě těchto dat budete moci učinit závěry ohledně mechanismu reakce.

***Před započatím práce si přečtete celý návod a naplánujte si pracovní postup.***

## Postup

Reakční rychlost závisí významně na teplotě. Zapište teplotu v místnosti, v níž pracujete (zeptejte se dozorce):

°C

### **Pokyny pro použití digitálních stopek**

- (1) Stiskněte tlačítko [MODE] tolikrát (případně držte tlačítko stisknuté tak dlouho), až se na displeji objeví ikona **COUNT UP**
- (2) Stiskněte tlačítko [START/STOP] pro započetí měření času
- (3) Stiskněte tlačítko [START/STOP] pro ukončení měření času
- (4) Údaj na displeji vynulujte stisknutím tlačítka [CLEAR]

### **Obecný postup**

Odměřte příslušné objemy kyseliny chlorovodíkové, destilované vody a roztoku trijodidu draselného (označeného jako “I<sub>2</sub>”), které jste si zvolili pro namíchání reakční směsi, a smíchejte je v reakční nádobce. Počáteční koncentrace reaktantů v reakční směsi by měly být v níže uvedených intervalech. Není nutně zapotřebí, abyste pokryli celé tyto intervaly, ale vámi zvolené koncentrace by neměly ležet významně mimo tato rozmezí:

[H<sup>+</sup>]: mezi 0,2 a 1,0 M

[I<sub>3</sub><sup>-</sup>]: mezi 0,0005 a 0,002 M

[aceton]: mezi 0,5 a 1,5 M

Zahájení reakce proveďte takto: přidejte zvolený objem acetonu ke směsi ostatních reaktantů, rychle uzavřete reakční nádobku zátkou, spustíte stopky, jednou krátce intenzivně protřepejte reakční nádobku a pak ji odložte před bílé pozadí. Objemy reaktantů, které jste použili, zaznamenejte v předtištěné tabulce (a) na straně 7. Po dobu, kdy připravujete reakci a kdy reakce probíhá, se nedotýkejte reakční nádobky pod úrovní hladiny kapaliny. Průběh reakce můžete sledovat pouhým okem jako úbytek žlutohnědého zabarvení trijodidového aniontu. Do tabulky (a) zaznamenejte čas, který uplynul, když se roztok právě odbarvil. Po doběhnutí reakce odložte reakční nádobku stranou a ponechte ji uzavřenou, abyste se nevystavovali vlivu jodacetonových par.

Tento postup opakujte podle potřeby s různými koncentracemi reaktantů. Použité koncentrace reaktantů zapište do tabulky (c) na straně 8.

*Doporučení: měňte vždy koncentraci pouze jednoho reaktantu.*

Po studiu rychlosti reakce acetonu přejděte ke zkoumání rychlosti reakce acetonu- $d_6$ . Uvědomte si, že zatímco acetonu máte k dispozici prakticky neomezené množství, dostali jste pouze 3,0 mL acetonu- $d_6$ , protože izotopicky značené sloučeniny jsou významně dražší. Z tohoto důvodu vám bude za případné doplnění acetonu- $d_6$  odečten 1 bod od celkového bodového zisku.

**Až budete potřebovat použít aceton- $d_6$ , přihlašte se zvednutím ruky a dozorce vám otevře zásobní ampuli.**

Reakce deuterovaných sloučenin jsou obecně pomalejší než reakce sloučenin s lehkým vodíkem. Při práci s  $(CD_3)_2CO$  se proto doporučuje nastavit takové reakční podmínky, při nichž reakce probíhá rychleji.

Po skončení práce:

- Vyprazdněte láhev s vodou a vraťte ji k nepoužitému vybavení do krabice “**Kit #1**”.
  - Použité pipety a uzavřené vialky dejte do označených nádob pod digestoří.
  - Prázdnou ampuli (všechny části/střepy) vložte do nádoby označené **Broken Glass Disposal**.
- Úklidu svého pracovního místa se můžete věnovat po vydání pokynu STOP.

a. Vaše výsledky pro aceton,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , zapište do této tabulky. *Tabulku nemusíte vyplnit celou.*

Pokus číslo	Objem roztoku HCl mL	Objem H <sub>2</sub> O mL	Objem roztoku I <sub>3</sub> <sup>-</sup> mL	Objem (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO mL	Čas do vymizení I <sub>3</sub> <sup>-</sup> s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. Vaše výsledky pro aceton-d<sub>6</sub>,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , zapište do této tabulky. *Tabulku nemusíte vyplnit celou.*

Pokus číslo	Objem roztoku HCl mL	Objem H <sub>2</sub> O mL	Objem roztoku I <sub>3</sub> <sup>-</sup> mL	Objem (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO mL	Čas do vymizení I <sub>3</sub> <sup>-</sup> s
1d					
2d					
3d					
4d					



c. Vypočítejte a do následujících tabulek запиšte koncentrace reaktantů a průměrné rychlosti pro reakce, které jste provedli. Předpokládejte, že objem každé reakční směsi je součtem objemů smíchaných roztoků. Pro výpočet  $k$  v následujících částech (e) a (f) nemusíte použít data ze všech pokusů, které jste provedli. Musíte však uvést, které pokusy jste pro váš výpočet použili, a to zaškrtnutím příslušného políčka v posledním sloupci tabulky.

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ :

Pokus číslo	Počáteční $[\text{H}^+]$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Počáteční $[\text{I}_3^-]$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Počáteční $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Průměrná rychlost úbytku $\text{I}_3^-$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	Je tento pokus použit pro výpočet $k_{\text{H}}$ ?	
					Ano	Ne
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"/>

$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ :

Pokus číslo	Počáteční $[\text{H}^+]$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Počáteční $[\text{I}_3^-]$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Počáteční $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Průměrná rychlost úbytku $\text{I}_3^-$ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	Je tento pokus použit pro výpočet $k_{\text{D}}$ ?	
					Ano	Ne
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"/>

d. Uveďte reakční řády vzhledem k acetonu, trijodidovému iontu a protonu jako **celá čísla**.

$$\text{rychlost} = -\frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = k[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]^m [\text{I}_3^-]^n [\text{H}^+]^p$$

 $m =$  $n =$  $p =$ 

e. Vypočítejte rychlostní konstantu  $k_H$  pro reakci acetonu,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , a uveďte správnou jednotku.

 $k_H =$ 

f. Vypočítejte rychlostní konstantu  $k_D$  pro reakci acetonu- $d_6$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , a vypočítejte hodnotu  $\frac{k_H}{k_D}$

(izotopický efekt pro reakci).

 $k_D =$  $\frac{k_H}{k_D} =$

g. Ze známé kinetiky reakce a izotopického efektu můžete vyvodit jisté závěry týkající se reakčního mechanismu. V následující tabulce je uveden možný mechanismus jodace acetonu. Jedna z reakcí je rychlost určujícím krokem (RUK), přičemž v předcházejících reakčních krocích (pokud nějaké jsou) je velmi rychle dosaženo rovnováhy, která je posunuta na stranu reaktantů.

Následující tabulku vyplňte tímto způsobem:

Pokud tvrzení „reakční krok uvedený v prvním sloupci může být rychlost určující“ je **v souladu** s experimentálně získanou rychlostní rovnicí (v části **d**), запиšte do políčka ve druhém sloupci fajfku (✓). Pokud tento reakční krok podle vaší rychlostní rovnice **nemůže být** RUK, запиšte křížek (X).

Pokud tvrzení „reakční krok uvedený v prvním sloupci může být rychlost určující“ je **v souladu** s pozorovaným izotopickým efektem (v části **f**), запиšte do políčka ve třetím sloupci fajfku (✓). Pokud tento reakční krok podle izotopického efektu **nemůže být** RUK, запиšte křížek (X).

	Může být RUK podle rychlostní rovnice?	Může být RUK podle izotopického efektu?
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{I}_3^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + 2\text{I}^-$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{H}_3\text{O}^+$		

# Pokyny (Úloha 2)

- Toto zadání má celkem 13 stran a zahrnuje prostor pro odpovědi.
- Máte 15 minut na přečtení zadání předtím, než začnete s vlastní prací.
- Poté máte **2 hodiny 45 minut** čistého času na provedení praktické **Úlohy 2**. Při plánování pracovního postupu vezměte na vědomí, že jeden z kroků bude trvat 30 minut.
- Začněte až poté, co je vydán pokyn **START**. Musíte skončit s prací okamžitě po vydání pokynu **STOP**. Pokud ukončíte práci o déle než 5 minut později, bude váš výsledek anulován. Po vydání pokynu **STOP vyčkejte na vašem pracovním místě**. Dozorce vaše pracovní místo zkontroluje. **Na vašem stole musejí zůstat následující předměty:**
  - Sešit se zadáním a vaším řešením (tento sešit).
  - TLC destička v zavíracím pytlíku označeném vaším kódem.
  - Vialka označená jako „Product.“
- Očekává se, že budete dodržovat následující **bezpečnostní opatření**, která jsou součástí regulí IChO. Po dobu pobytu v laboratoři musíte mít nasazeny **ochranné brýle**, případně vaše osobní ochranné brýle, pokud vám byly schváleny. Pipetujte výhradně s použitím balónku. Při manipulaci s chemikáliemi můžete použít **rukavice**.
- Pokud porušíte bezpečnostní opatření, **budete varováni pouze jednou**. Při druhém porušení předpisů budete vykázáni z laboratoře a za celou praktickou úlohu obdržíte 0 bodů.
- V případě nejasností ohledně bezpečnostních opatření, nebo pokud se potřebujete vzdálit z laboratoře, se neváhejte obrátit na dozorce.
- Smíte pracovat pouze v prostoru, který vám byl přidělen.
- Své odpovědi zapisujte pouze perem, které jste dostali, a nikoli obyčejnou tužkou.
- Používejte kalkulačku, kterou jste dostali.
- Všechny výsledky musíte zaznamenat na určených místech v odpovědním archu (v rámečcích apod.). Cokoli uvedete mimo tato určená místa, nebude hodnoceno. Pokud potřebujete papír na čmárání, použijte druhou stranu zadání.
- Použité vialky vyhazujte do nádoby označené **“Broken Glass Disposal.”**
- Odpadní roztoky vylévejte do nádoby označené **“Liquid Waste.”**
- Náhradní chemikálie nebo nádobí a jiné vybavení vám může být nahrazeno nebo doplněno bez bodové srážky pouze při první nehodě. Při každé další nehodě vám bude odečten 1 bod z celkových možných 40 bodů za praktickou část.
- Oficiální anglická verze této úlohy je na vyžádání k dispozici, ovšem pouze v případě nejasností.



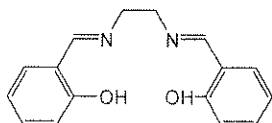
## Chemikálie a vybavení (Úloha 2)

### Chemikálie a materiál (tučně uvedeno je skutečné označení lahvičky/balení)

	R-věty <sup>+</sup>	S-věty <sup>+</sup>
<b>(salen)H<sub>2</sub></b> , <sup>a</sup> ~1,0 g <sup>b</sup> ve vialce	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
<b>Mn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b> , ~1,9 g <sup>b</sup> ve vialce	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
<b>Lithium chloride solution</b> , LiCl, 1M roztok v ethanolu, 12 mL v láhvi	R11 R36/38	S9 S16 S26
<b>Ethanol</b> , 70 mL v láhvi	R11	S7 S16
Aceton, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, 100 mL v láhvi	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
<b>(salen*)MnCl<sub>x</sub></b> , <sup>c</sup> ~32 mL roztoku o koncentraci ~3,5 mg/mL <sup>b</sup> v láhvi		
KI <sub>3</sub> , ~0,010M roztok ve vodě, <sup>b</sup> 50 mL v láhvi, označené "I <sub>2</sub> ".		
<b>Ascorbic Acid</b> (kyselina askorbová), ~0,030M roztok ve vodě, <sup>b</sup> 20 mL v láhvi		
<b>1% Starch</b> (škrob), roztok ve vodě, 2 mL v láhvi		
<b>TLC plate</b> – jedna destička 5 cm × 10 cm v zavíracím pytlíku		

<sup>+</sup> Viz strana 5 – znění R- a S-vět.

<sup>a</sup> (salen)H<sub>2</sub>:



<sup>b</sup> Přesná hodnota je uvedena na lahvičce.

<sup>c</sup> (salen\*)MnCl<sub>x</sub> (obě skupiny jsou stejné, a mohou to být buď -H, nebo -COOH, nebo -SO<sub>3</sub>H):



**Vybavení:****Pro společné použití: váhy**

- dva **stojany s klemami** v digestoři označené tvým kódem
- 1× **magnetická míchačka s vyhříváním**
- 1× **300 mm pravítko**
- 1× **tužka**

**Kit #2:**

- 2× **250 mL Erlenmeyerova baňka** (jedna na syntézu, jedna na krystalizaci)
- 1× **odměrný válec, 50 mL**
- 1× **20 mm magnetické míchadlo**
- 1× **Hirschova nálevka**
- kulaté **filtrační papíry** pro Hirschovu nálevku a do TLC komory
- 1× **125 mL odsávací baňka pro vakuovou filtraci**
- 1× **gumový adaptér** na odsávací baňku
- 1× **0,5 L plastová ledová lázeň**
- 1× **skleněná tyčinka**
- 2× **1 mL plastová pipetka** (obrázek vpravo)
- 1× **plastová špachtle**
- 1× **prázdná 4 mL zacvakávací vialka** označená "Product"

**Kit #3:**

- 3× **prázdná malá šroubovací vialka** (na TLC roztoky)
- 10× **krátká kapilára (100 mm)** pro nanesení TLC skvrn
- 1× **hodinové sklo** (na zakrytí TLC komory)
- 1× **250 mL kádinka** jako TLC komora

**Kit #4:**

- 1× **uchycená 25 mL byreta** připravená k použití
- 1× **malá plastová nálevka**
- 4× **125 mL Erlenmeyerova baňka**
- 1× **gumový pipetovací balónek**
- 1× **10 mL nedělená pipeta**
- 1× **5 mL nedělená pipeta**

## **R-věty a S-věty (Úloha 2)**

R11 Vysoce hořlavý

R36/37/38 Dráždí oči, dýchací orgány a kůži

R62 Možné nebezpečí poškození reprodukční schopnosti

R63 Možné nebezpečí poškození plodu v těle matky

R66 Opakovaná expozice může způsobit vysušení nebo popraskání kůže

R67 Vdechování par může způsobit ospalost a závratě

S7 Uchovávejte obal těsně uzavřený

S9 Uchovávejte obal na dobře větraném místě

S16 Uchovávejte mimo dosah zdrojů zapálení – zákaz kouření

S26 Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc

S28A Při styku s kůží okamžitě omyjte velkým množstvím vody.

S37 Používejte vhodné ochranné rukavice.

S37/39 Používejte vhodné ochranné rukavice a ochranné brýle nebo obličejový štít.

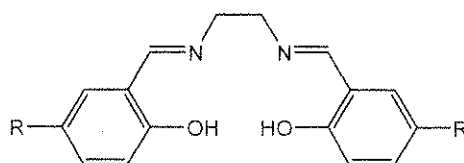
S45 V případě nehody, nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení)



**Úloha 2****22 % celkového skóre****Syntéza salenového komplexu manganu a určení vzorce produktu**

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

Komplexy prvků 3d bloku s bis(salicyliden)ethylendiaminem (zkratka **(salen)H<sub>2</sub>**) jsou účinnými katalyzátory různých redoxních reakcí v organické syntéze.



**(salen)H<sub>2</sub>**, R = H

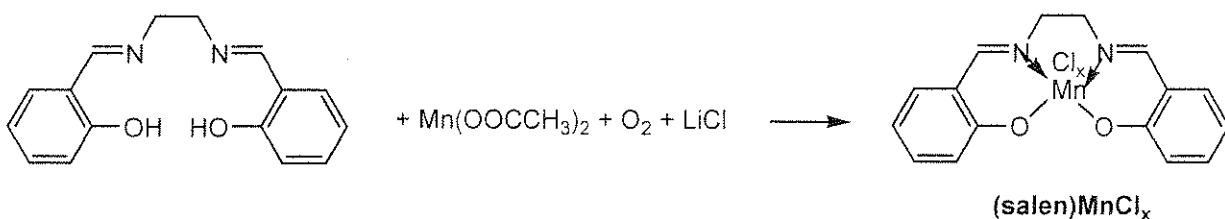
**(salen\*)H<sub>2</sub>**, R = H, nebo COOH, nebo SO<sub>3</sub>H

Pro tyto účely je důležitá schopnost salenu stabilizovat vyšší oxidační stavy 3d prvků. Při přípravě salenového komplexu manganu může být dosažen oxidační stav +2 až +5 v závislosti na reakčních podmínkách. V této úloze budete připravovat salenový komplex manganu reakcí **(salen)H<sub>2</sub>** s octanem manganatým v ethanolu za přítomnosti chloridu lithného a vzduchu. Za těchto podmínek připravíte jeden z komplexů o složení **(salen)MnCl<sub>x</sub>**, kde  $x = 0, 1, 2$ , nebo 3.

Vaším úkolem bude: i) stanovit hmotnost produktu, ii) ověřit čistotu produktu pomocí TLC a iii) stanovit oxidační stav manganu v komplexu jodometrickou titrací. Titrovat budete již dříve připravený roztok analogické sloučeniny **(salen\*)MnCl<sub>x</sub>**, ve které má mangan stejný oxidační stav jako ve vašem produktu a substituent R na benzenových jádrech může být -H, -COOH, nebo -SO<sub>3</sub>H.

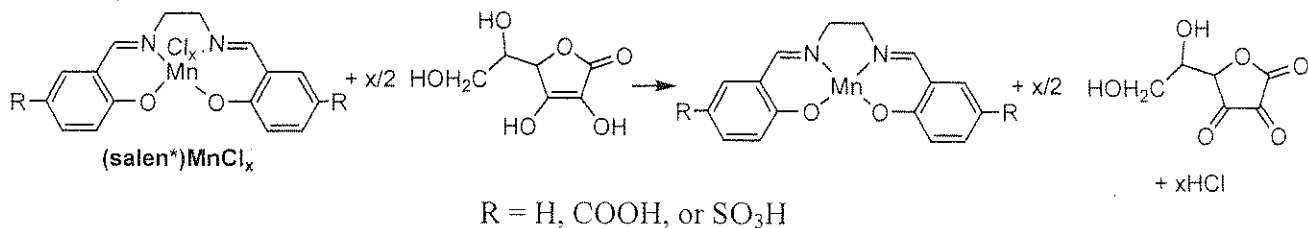
*Než začnete, přečtěte si celý návod k této úloze a naplánujte si postup prací.*

*Abyste to stihli, některé operace je potřeba provádět zároveň.*

**Postup:****A. Syntéza komplexu (salen)MnCl<sub>x</sub>**

- 1) Odeberte 2–3 krystalky ligandu (salen)H<sub>2</sub> do malé vialky (pro pozdější použití na TLC).
- 2) Převed'te ~1,0 g poskytnutého ligandu (salen)H<sub>2</sub> do 250mL Erlenmeyerovy baňky, vložte míchadlo a přilijte 35 mL absolutního ethanolu.
- 3) Baňku umístěte na magnetickou míchačku. Za stálého míchání zahřívejte obsah do rozpuštění ligandu (většinou je třeba ethanol zahřát skoro k varu). Pak omezte zahřívání tak, aby teplota byla udržována blízko, avšak pod bodem varu. Směs nevařte (aby hrdlo baňky zůstalo chladné, pokud se však ohřeje, pro uchopení použijte papírové ubrousky).
- 4) Baňku sundejte z míchačky a přidejte ~1,9 g poskytnutého Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Objeví se tmavě hnědá barva – baňku ihned umístěte zpět na míchačku a pokračujte v míchání a zahřívání dalších 15 minut. Směs nevařte (aby hrdlo baňky zůstalo chladné).
- 5) Baňku sundejte z míchačky a přidejte poskytnutý 1M ethanolický roztok LiCl (12 mL, nadbytek). Baňku umístěte zpět na míchačku a pokračujte v míchání a zahřívání dalších 10 minut. Směs nevařte (aby hrdlo baňky zůstalo chladné).
- 6) Pak baňku sundejte z míchačky, umístěte do ledové lázně a nechte krystalizovat 30 minut. Pro urychlení krystalizace (salen)MnCl<sub>x</sub> škrábejte tyčinkou vnitřní stěnu baňky zhruba každých 5 minut. První krystaly se mohou objevit hned po ochlazení nebo po asi 10–15 minutách.
- 7) Odsajte vyloučené krystaly na Hirschově nálevce (použijte rozvod vakua v digestoři – příslušný kohout je označen “Vacuum”). Aniž byste odpojovali vakuum, promyjte produkt několika kapkami acetonu z pipetky. Vysušte produkt prosáváním vzduchu 10–15 minut.
- 8) Převed'te produkt do předem zvážené vialky označené “Product”, pak určete a zapište jeho hmotnost  $m_p$  do rámečku níže. Zapište také hmotnosti následujících reaktantů použitých k syntéze: (salen)H<sub>2</sub>,  $m_S$  a Mn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,  $m_{Mn}$ .
- 9) Označenou vialku s produktem vložte do zavíracího pytlíku.

Hmotnost prázdné vialky na produkt:	_____	g
Hmotnost vialky s usušeným produktem:	_____	g
Hmotnost produktu, $m_p$ :	_____	g
Hmotnost (salen) $H_2$ ze štítku na vialce (pouze opište), $m_S$ :	_____	g
Hmotnost $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ ze štítku na vialce (pouze opište), $m_{Mn}$ :	_____	g

**B. Titrace poskytnutého vzorku (salen\*)MnCl<sub>x</sub>**

**Poznámka:** pipety a byreta jsou připravené k použití a nemusí se promývat.

- 1) Do 125mL Erlenmeyerovy baňky odpipetujte 10,00 mL poskytnutého roztoku (salen\*)MnCl<sub>x</sub>.
- 2) Přidejte 5,00 mL roztoku kyseliny askorbové a dobře promíchejte. Směs nechte stát 3–4 minuty.
- 3) Aby nedošlo k oxidaci kyseliny askorbové vzdušným kyslíkem, neotálejte, přidejte 5 kapek roztoku škrobu a ihned titrujte roztokem KI<sub>3</sub>. Modré nebo modrozelené zbarvení v bodu ekvivalence musí přetrvat alespoň 30 sekund.
- 4) Pokud to stíháte, proveďte další 1–2 titrace pro zpřesnění stanovení.

Zapište výsledky titrace do tabulky:

Číslo titrace	Počáteční objem roztoku KI <sub>3</sub> v byretě <b>mL</b>	Objem roztoku KI <sub>3</sub> v byretě po titraci <b>mL</b>	Spotřeba roztoku KI <sub>3</sub> <b>mL</b>
<b>1</b>			
<b>2</b>			
<b>3</b>			

i. Zapište spotřebu v mL (vybranou, nebo průměrnou hodnotu) roztoku  $\text{KI}_3$ , kterou použijete k výpočtu molární hmotnosti komplexu  $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$ :

Spotřeba roztoku  $\text{KI}_3$  použitá k výpočtu: \_\_\_\_\_ mL

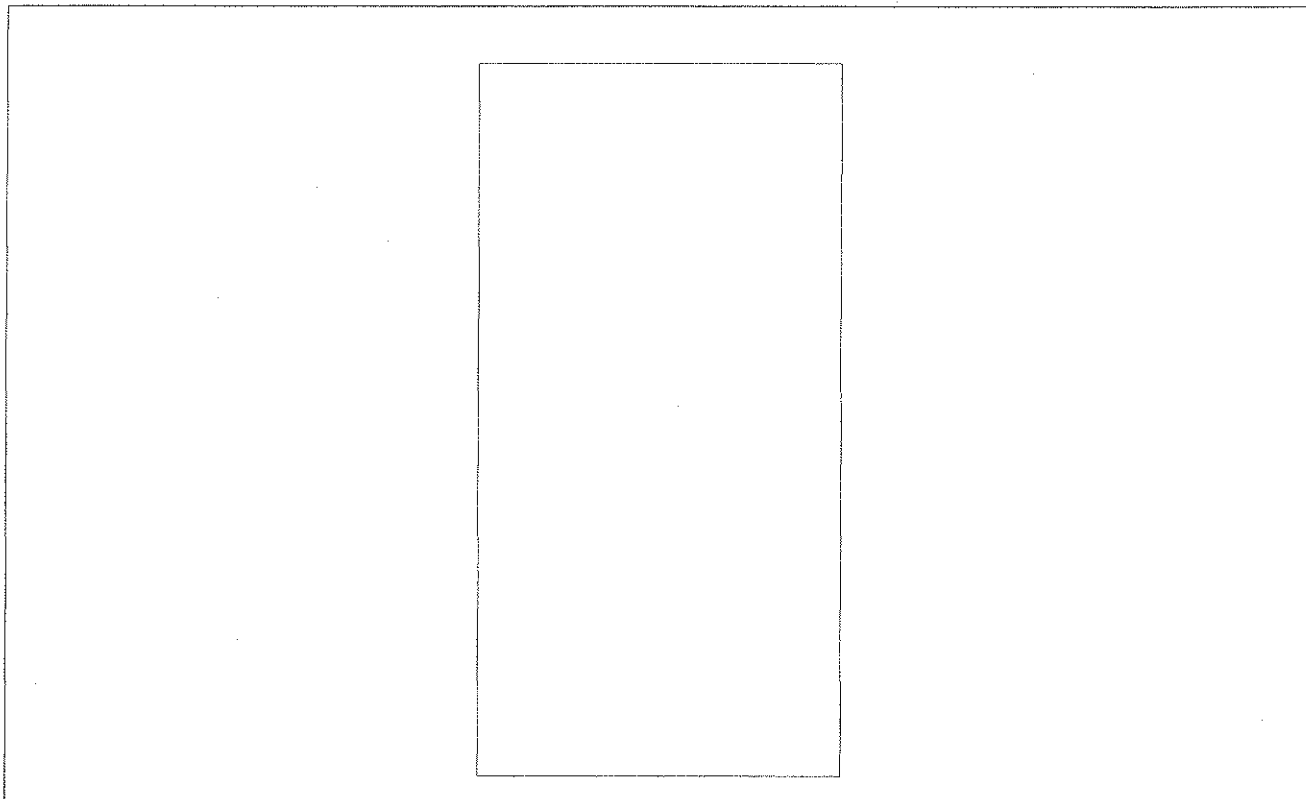
Koncentrace  $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$  (opište ze štítku): \_\_\_\_\_ mg/mL

Koncentrace kyseliny askorbové (opište ze štítku): \_\_\_\_\_ M

**C. TLC charakterizace komplexu (salen)MnCl<sub>x</sub>**

- 1) V malé vialce rozpust'ete několik krystalků připraveného komplexu (salen)MnCl<sub>x</sub> v několika kapkách absolutního ethanolu přidaného pipetkou.
- 2) V další malé vialce rozpust'ete několik krystalků ligandu (salen)H<sub>2</sub> v několika kapkách absolutního ethanolu.
- 3) V případě potřeby upravte délku TLC destičky podle výšky TLC komory/kádinky (nůžky na vyžádání u dozorce).
- 4) Přeložte nebo ustříhnete velký kulatý filtrační papír a vložte do kádinky tak, aby byl umístěn po celé výšce kádinky (toto je třeba kvůli nasycení komory parami ethanolu). Nalijte ethanol do komory tak, abyste navlhčili filtrační papír a pak na dně byly 3–4 mm rozpouštědla. Kádinku přikryjte hodinovým sklem.
- 5) Na TLC destičce označte start.
- 6) Pomocí kapiláry naneste oba roztoky.
- 7) V kádince přikryté hodinovým sklem nechte vyvíjet 10–15 minut.
- 8) Tužkou na destičce označte čelo rozpouštědla a barevné skvrny.
- 9) Destičku nechte uschnout na vzduchu a pak ji **vložte do zavíracího pytlíku**.
- 10) Vypočítejte hodnoty  $R_f$  pro ligand (salen)H<sub>2</sub> a komplex (salen)MnCl<sub>x</sub>.

i. Překreslete TLC destičku:



ii. Stanovte a запиšte hodnoty  $R_f$  pro ligand  $(\text{salen})\text{H}_2$  a komplex  $(\text{salen})\text{MnCl}_x$

$R_f$ ,  $(\text{salen})\text{H}_2$ : \_\_\_\_\_

$R_f$ ,  $(\text{salen})\text{MnCl}_x$ : \_\_\_\_\_

Pokud jste dokončili vaši práci:

- Odpadní kapaliny vylijte do zásobníku označeného „**Liquid Waste**“.
- Použité vialky dejte do zásobníku označeného „**Broken Glass Disposal**“.
- Použité sklo vraťte zpátky do příslušných krabic označených „**Kit #2**“, „**Kit #3**“ a „**Kit #4**“.