



Washington, D.C. • USA



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

Инструкции (Задача 1)

- Буклет «Задача 1» с листами ответов включает 10 листов.
- У Вас есть 15 минут до начала экспериментальной работы, чтобы полностью прочитать буклет «Задача 1».
- На выполнение **Задачи 1** Вам дается **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 или Ваши собственные **очки**. Вы можете использовать **перчатки** при работе с реактивами.
- При нарушении правил техники безопасности Вы получите только **ОДНО ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ**. При повторном нарушении Вы будете выдворены из лаборатории с нулевым результатом за весь практический тур.
- Если у Вас возникли вопросы по технике безопасности или Вам нужно покинуть лабораторию, обратитесь к Вашему преподавателю.
- Вы можете работать только на своем рабочем месте.
- Заполняйте листы ответов только выданной Вам ручкой. Не пишите карандашом.
- Используйте только выданный Вам калькулятор.
- Записывайте результаты только в отведенные для этого места в листах ответов. Любые записи, сделанные в других местах, оцениваться не будут. Используйте оборотную сторону листов ответов в качестве черновика.
- Выбрасывайте закрытые пузырьки с остатками растворов в контейнер подписанный “**Used Vials**” («Использованные пузырьки»)
- Выливайте не нужные более растворы в контейнер, подписанный “**Liquid Waste**” («Жидкие отходы»).
- Выбрасывайте осколки ампулы в контейнер, подписанный “**Broken Glass Disposal**” («Битое стекло»).
- Вы можете заменить посуду или получить дополнительные реактивы (кроме ацетона- d_6) **без штрафа только один раз**. За каждую последующую замену Вы будете оштрафованы 1 баллом из 40.
- Вы можете попросить у инструктора официальную английскую версию для уточнения непонятных формулировок в любой момент.

Реактивы и оборудование (Задача 1)

Реактивы (жирным шрифтом в таблице выделены надписи на этикетках)

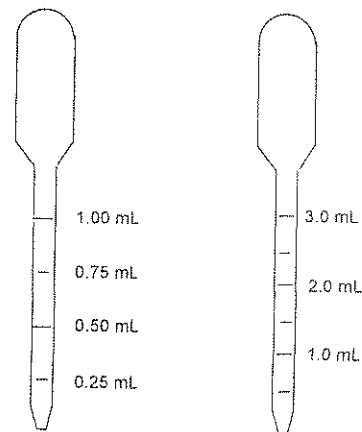
	R-фразы ⁺	S-фразы ⁺
~2 М HCl , * водный раствор, 50 мл в бутылочке	R34, R37	S26, S45
~0.01 М KI₃ , * водный раствор, 10 мл в пузырьке, подписанном "I ₂ ".		
Ацетон , (CH ₃) ₂ CO, M = 58.08 г/моль, плотность = 0.791 г/мл, 10.0 мл в пузырьке	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Ацетон-d₆ , (CD ₃) ₂ CO, M =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

* Точная концентрации приведена на этикетках.

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



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

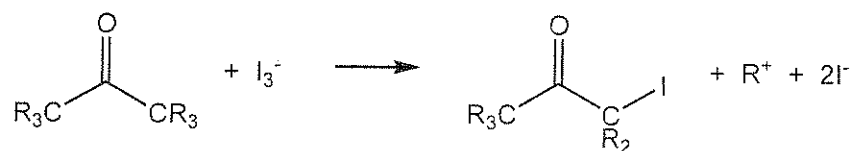
Задача 1**18 баллов**

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 водной среде:



R = H or D

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.

Методика

Скорости реакций зависят от температуры. Запишите температуру в том месте, где вы работаете (спросите у лаборанта):

°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].

Общая методика

Начальные концентрации реагентов в исследуемых реакционных смесях должны находиться в диапазонах, указанных ниже (вам не нужно изучать эти диапазоны полностью; начальные концентрации реагентов не должны существенно выходить за границы указанных интервалов):

[H⁺]: между 0.2 и 1.0 M

[I₃⁻]: между 0.0005 и 0.002 M

[ацетон]: между 0.5 и 1.5 M

Выберите подходящие концентрации и отмерьте соответствующие объемы соляной кислоты, дистиллированной воды и раствора триодида калия (обозначенного "I₂") в стеклянный пузырек на 20 мл с завинчивающейся крышкой.

Для того чтобы начать реакцию, добавьте выбранный вами объем ацетона к приготовленной ранее смеси остальных реагентов, сразу закройте пузырек, включите секундомер, встряхните энергично пузырек, и поставьте его рядом на белый фон. Запишите использованные объемы реагентов в таблицу в п. (а). Пока идет реакция, не прикасайтесь к пузырьку ниже уровня жидкости, чтобы не менять температуру смеси. Об окончании реакции свидетельствует исчезновение коричневой окраски триодид-иона. Запишите

Name: _____

Code: **KAZ**

время, за которое окраска исчезла. Когда реакция закончилась, отставьте в пузырек сторону, не открывая его, чтобы не дышать парами иодоацетона.

Выполните описанную выше методику с различными концентрациями реагентов необходимое число раз. Запишите **концентрации** реагентов в каждом опыте в таблицу в п. (с).

Указание: в каждом опыте меняйте только одну из начальных концентраций.

После того, как вы исследовали скорость иодирования обычного ацетона, необходимо измерить скорость реакции для 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 полный балл.

Когда вы захотите начать работу с ацетоном- d_6 , поднимите руку и инструктор откроет для вас ампулу. Реакции с дейтерозамещенными веществами обычно 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) использованные пипетки и пузырьки положите в контейнеры под тягой;
- c) остатки ампулы из-под **ацетона- d_6** выбросьте в контейнер с надписью **Broken Glass Disposal**.

Убрать рабочее место можно и после команды STOP.

Name: _____

Code: **KAZ**

а. Запишите результаты, полученные при изучении кинетики иодирования обычного ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, в таблицу. *Необязательно заполнять все строки таблицы.*

Номер опыта	Объем раствора HCl , мл	Объем дистил. H_2O , мл	Объем раствора I_3^- , мл	Объем $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, мл	Время исчезновения окраски I_3^- , с
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

б. Запишите результаты, полученные при изучении кинетики иодирования ацетона- d_6 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, в таблицу.

Необязательно заполнять все строки таблицы.

Номер опыта	Объем раствора HCl , мл	Объем дистил. H_2O , мл	Объем раствора I_3^- , мл	Объем $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, мл	Время исчезновения окраски I_3^- , с
1d					
2d					
3d					
4d					

Name: _____

Code: **KAZ**

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

(CH₃)₂CO:

Номер опыта	Начальная концентрация H ⁺ , М	Начальная концентрация I ₃ ⁻ , М	Начальная концентрация (CH ₃) ₂ CO, М	Средняя скорость расхождения I ₃ ⁻ , М·с ⁻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"/>

(CD₃)₂CO:

Номер опыта	Начальная концентрация H ⁺ , М	Начальная концентрация I ₃ ⁻ , М	Начальная концентрация (CD ₃) ₂ CO, М	Средняя скорость расхождения I ₃ ⁻ , М·с ⁻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"/>

Name: _____

Code: KAZ

Name: _____

Code: **KAZ**

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

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

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

e. Рассчитайте константу скорости k_{H} для реакции с участием обычного ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, укажите размерность.

 $k_{\text{H}} =$

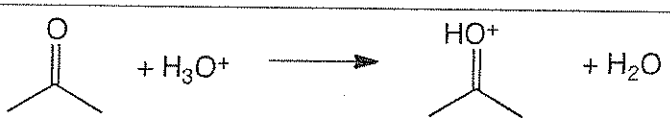


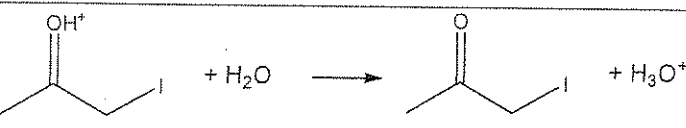
f. Рассчитайте константу скорости k_{D} для реакции с участием ацетона- d_6 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, укажите ее размерность, и найдите величину изотопного эффекта реакции, $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$.

 $k_{\text{D}} =$ $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} =$

g. Полученные вами кинетические данные и данные по изотопному эффекту позволяют сделать определенные заключения о механизме реакции. Ниже приведен возможный механизм иодирования ацетона. Одна из стадий является лимитирующей (R.D.S.), тогда как во всех предшествующих ей стадиях быстро устанавливается равновесие, 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 в левой пустой клетке поставьте галочку (✓), если предположение о том, что она является лимитирующей, **согласуется** с вашим кинетическим уравнением, и поставьте знак (X), если это предположение **противоречит** вашему кинетическому уравнению. В правой пустой клетке для каждой стадии поставьте галочку (✓), если предположение о том, что она является лимитирующей, **согласуется** с определенным вами изотопным эффектом, и поставьте знак (X), если это предположение **противоречит** вашему изотопному эффекту.

Стадии	R.D.S. согласуется с вашим кинетическим уравнением?	R.D.S. согласуется с вашим изотопным эффектом?
		
		
		
		

Инструкции (Задача 2)

- Буклет «Задача 2» включает **15** страниц вместе с листами ответов.
- До начала эксперимента у вас есть **15 мин**, чтобы прочитать буклет задачи 2.
- Для полного выполнения задачи 2 вам дается **2 часа 45 минут**. При планировании своей работы **учтите**, что одна из стадий эксперимента занимает 30 минут.
- Начинать работу только после того, как будет дана команда **СТАРТ**. Вы обязаны немедленно прекратить работу, как только услышите команду **СТОП**. 5-минутная задержка в исполнении этой команды приведет к дисквалификации. Оставайтесь **на своем рабочем месте** после того, как услышите команду **СТОП**. К вам подойдет инструктор и проверит ваше рабочее место. Вы должны предъявить ему (**оставить на столе**) следующее:

Буклет с заданиями и листами ответов (этот буклет).

Одну пластику ТСХ в закрытом пластиковом пакете, на котором указан ваш код участника.

Пузырек с надписью “Product”

- Вы обязаны соблюдать **правила техники безопасности**. В течение всего времени пребывания в лаборатории вы обязаны носить **защитные** или ваши собственные **очки**. Заполняйте пипетки **только при помощи груши**. Вы можете работать в перчатках.
- Если вы будете нарушать правила техники безопасности, инструктор сделает вам только **ОДНО ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ**. В случае повторного нарушения вы будете удалены из лаборатории и получите нулевую оценку за весь экспериментальный тур.
- Обращайтесь к инструктору, если у вас возникают вопросы по технике безопасности или если вам нужно выйти из лаборатории.
- Работайте только в пределах предоставленного вам рабочего места.
- Заполняйте Листы ответов только выданной вам **ручкой**. Не пишите ничего в Листах ответов карандашом.
- Используйте только выданный вам калькулятор.
- Все результаты должны быть записаны только в соответствующих местах Листов ответов. Записи, сделанные в других местах, **ОЦЕНИВАТЬСЯ НЕ БУДУТ**. Используйте обратную сторону листов как черновик.
- Использованные пузырьки выбрасывайте в емкость, подписанную **“Broken Glass Disposal”**.
- Сливайте все отработанные растворы в емкость, подписанную **“Liquid Waste”**.
- **Замена** реактивов или разбитой посуды при первом обращении не повлечет штрафа. Любая последующая замена повлечет потерю **1 полного балла** из 40 за экспериментальный тур.
- Вы можете попросить официальную английскую версию заданий и листов ответов для прояснения непонятных моментов.

Name:

Code: KAZ

	13	14	15	16	17	18
1	5	6	7	8	9	10
2	13	14	15	16	17	18
3	19	20	21	22	23	24
4	37	38	39	40	41	42
5	55	56	57-71	72	73	74
6	87	88	89-103	104	105	106
7	113	114	115	116	117	118

Атомный номер	Атомный вес	Символ	Ковалентный радиус, Å
1	1.00794	H	0.28

Атомный номер	Атомный вес	Символ	Ковалентный радиус, Å
2	4.00260	He	1.40
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
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
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
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
55	132.905	Cs	
56	137.327	Ba	
57-71		La-Lu	
58	140.115	Ce	
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
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
87	223.02	Fr	
88	226.03	Ra	2.25
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	
104			
105			
106			
107			
108			
109			
110			
111			
112			
113			
114			
115			
116			
117			
118			

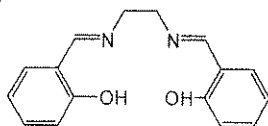
Реактивы и оборудование (Задача 2)

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

	R-фраза ⁺	S-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 пластиковом пакете		

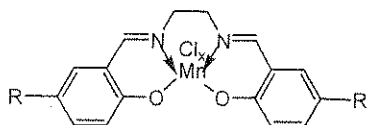
⁺ Смотрите страницу 16 для расшифровки R- и S-фраз.

^a Формула (salen)H₂:



^b Точная масса указана на этикетке.

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



Оборудование

Для общего использования: Весы.

Для индивидуального использования:

- Два штатива с лапками, расположенные под тягой и подписанные вашим кодом
- Одна плитка с магнитным перемешиванием
- Одна линейка (300 мм)
- Один карандаш

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

- Две колбы Эрленмейера на 250 мл
- Один градуированный цилиндр объемом на 50 мл
- Один овальный якорь (20 мм) для магнитного перемешивания
- Одна воронка Хирша для фильтрования
- Кружки фильтровальной бумаги для воронки Хирша
- Кружки фильтровальной бумаги для и камеры для ТСХ
- Одна колба Бунзена (125 мл) для вакуумного фильтрования
- Резиновый адаптер конической формы для вакуумного фильтрования
- 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-закруткой (для растворов для ТСХ)
- Десять капилляров (100 мм) для нанесения веществ на пластинку для ТСХ
- Одно часовое стекло (для закрывания камеры для 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)
- Одна маленькая пластиковая воронка
- Четыре конические колбы Эрленмейера (125 мл)
- Одна резиновая груша для заполнения стеклянных пипеток
- Одна пипетка на 10.00 мл
- Одна пипетка на 5.00 мл

Risk and Safety Phrases (Task 2)

R11 Highly flammable

R36/37/38 Irritating to eyes, respiratory system and skin

R62 Possible risk of impaired fertility

R63 Possible risk of harm to the unborn child

R66 Repeated exposure may cause skin dryness or cracking

R67 Vapors may cause drowsiness and dizziness

S7 Keep container tightly closed

S9 Keep container in a well-ventilated place

S16 Keep away from sources of ignition

S26 In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice.

S28A After contact with skin, wash immediately with plenty of water.

S37 Wear suitable gloves.

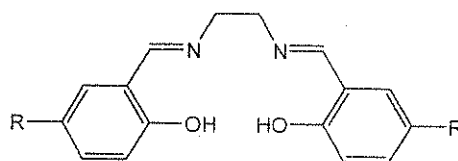
S37/39 Wear suitable gloves and eye/face protection.

S45 In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately

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)этилендиаминатдианионом (salen) используются в органическом синтезе как эффективные катализаторы разнообразных окислительно-восстановительных реакций.



(salen) H_2 , R = H

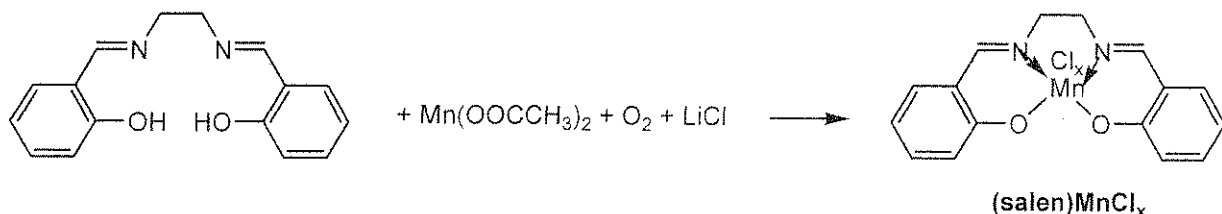
(salen*) H_2 , R = H, или COOH, или SO₃H

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

В этой задаче вы должны синтезировать комплекс марганца с salen по реакции ацетата марганца(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, 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 заместителями R в бензольных кольцах могут быть H, COOH или SO₃H.

Перед тем, как приступить к работе, внимательно прочитайте условие задачи до конца и правильно спланируйте свою работу. Учтите, что некоторые операции нужно выполнять параллельно.

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

- 1) Отберите 2-3 кристаллика (salen)H₂ в маленький пузырек для последующего использования в ТСХ эксперименте.
- 2) Перенесите весь выданный вам образец (salen)H₂ (~1.0 г) в 250 мл колбу Эрленмейера, в которую поместите якорь для магнитного перемешивания. Прибавьте в колбу с реагентом и якорем 35 мл абсолютного этанола.
- 3) Поставьте колбу на плитку с перемешиванием. Нагревайте содержимое колбы при постоянном перемешивании до полного растворения (salen)H₂ (обычно полное растворение происходит тогда, когда этанол нагрет почти до кипения). Затем снизьте температуру нагрева реакционной смеси для поддержания последней в состоянии близком к кипению. **Не допускайте кипения смеси**, горлышко колбы должно оставаться холодным. Если горлышко колбы окажется горячим для удерживания рукой, используйте свернутое бумажную салфетку.
- 4) Снимите колбу с плитки и добавьте в реакционную смесь выданный вам образец (~1.9 г) Mn(OAc)₂·4H₂O. Смесь окрасится в темно-коричневый цвет. Сразу же верните колбу на плитку и продолжайте нагрев с перемешиванием в течение 15 минут. Не допускайте кипения, горлышко колбы должно оставаться холодным.
- 5) Снимите колбу с плитки и добавьте в реакционную смесь выданный вам 1М раствор LiCl в этаноле (~12 мл, избыток). Верните колбу на плитку и продолжайте нагрев с перемешиванием в течение 10 минут. Не допускайте кипения, горлышко колбы должно оставаться холодным.
- 6) После этого уберите колбу с плитки и поставьте в ледяную баню 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 сразу после охлаждения или через 10-15 минут.
- 7) Используя вакуумную линию под тягой (соответствующий кран помечен как "Вакуум"), маленький кружок фильтровальной бумаги, 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 просушки.

Name: _____

Code: **KAZ**

- 8) Взвесьте пузырек с надписью "Product", запишите его массу в лист ответов. Перенесите твердый продукт в этот пузырек и взвесьте пузырек еще раз. Запишите его массу в лист ответов. Рассчитайте и запишите в лист ответов массу продукта, m_p . Также запишите в лист ответов массы реактивов, использованных в синтезе: $(salen)H_2$, m_S , и $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, m_{Mn} .
- 9) Положите пузырек с продуктом в пакетик с застежкой.

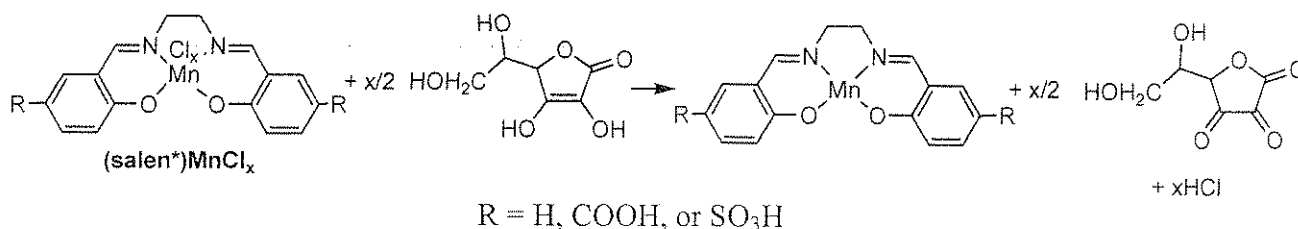
Масса пустого пузырька для продукта: _____ г

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. Анализ выданного образца (salen*)MnCl_x**Работа с резиновой грушей для заполнения пипеток**

- 1) Наденьте грушу на пипетку.
- 2) Сильно сожмите резиновую грушу.
- 3) Для того, чтобы набрать жидкость в пипетку, сожмите клапан со стрелкой, направленной вверх
- 4) Для того чтобы слить жидкость из пипетки, сожмите 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) Если время позволяет, проведите 1-2 повторных титрования для повышения точности ваших результатов.

Запишите результаты работы в таблицу:

Name: _____

Code: **KAZ**

№ титрования	Начальный объем раствора KI_3 в бюретке, мл	Конечный объем раствора KI_3 в бюретке, мл	Израсходованный на титрование объем раствора KI_3 , мл
1			
2			
3			

Name: _____

Code: **KAZ**

i. Укажите объем (какого-то одного из титрований или средний для всех 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

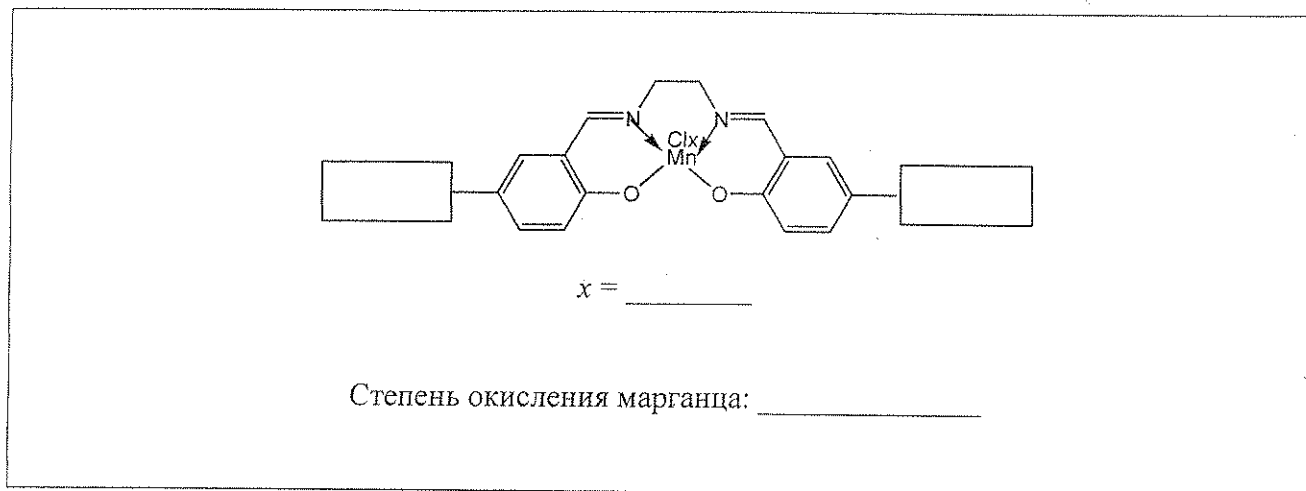
Концентрация аскорбиновой кислоты (указана на этикетке пузырька): _____ М

Name:

Code: **KAZ**

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 формулу группы R в квадратики в формуле комплекса.

Запишите значение x и степень окисления марганца в соответствующих местах ниже:

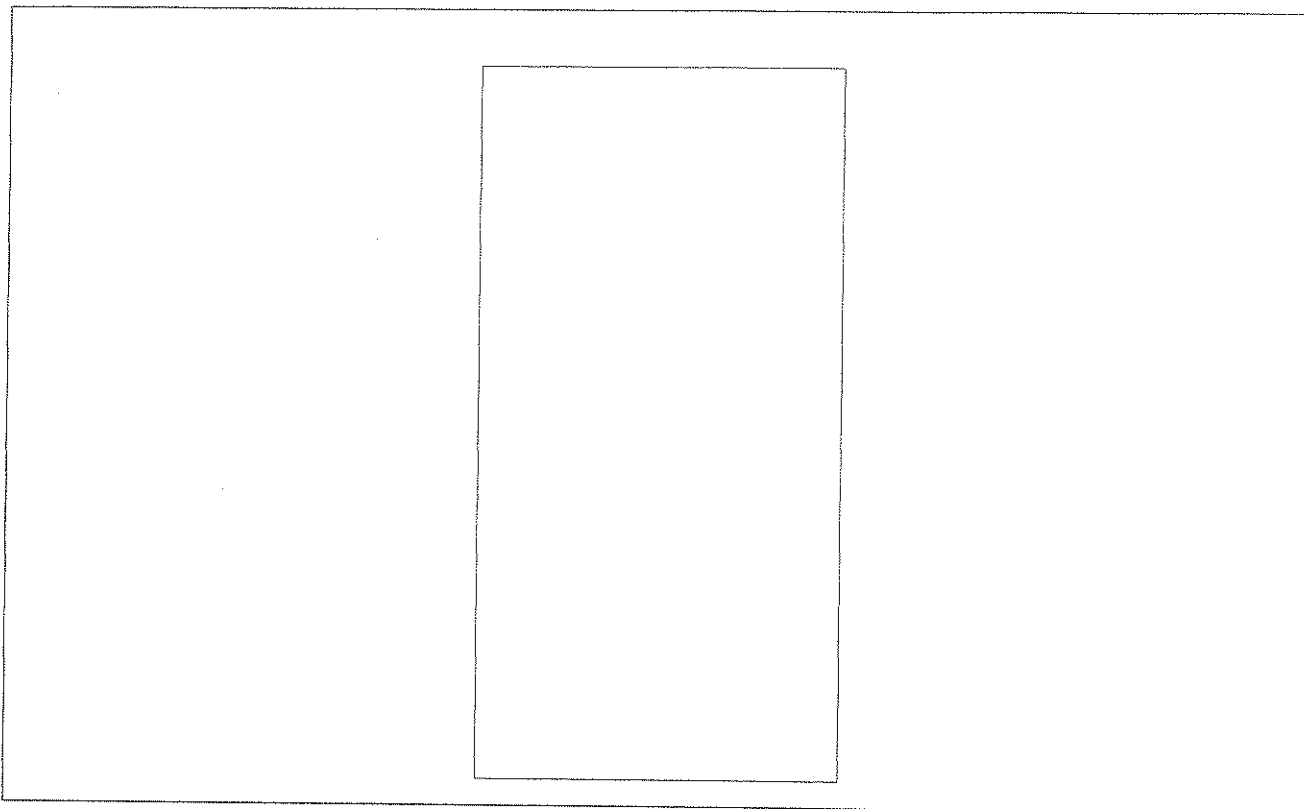


R	x	Теоретическое значение величины $M(\text{комплекс})/x$, г/моль
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO ₃ H	1	517
SO ₃ H	2	276
SO ₃ H	3	196

С. Тонкослойная хроматография (salen)MnCl_x

- 1) В маленький пузырек поместите несколько кристаллов синтезированного вами (salen)MnCl_x и с помощью пластиковой пастеровской пипетки добавьте несколько капель абсолютного этанола.
- 2) Добавьте несколько капель абсолютного этанола в маленький пузырек, в который вы раньше поместили несколько кристалликов выданного вам (salen)H₂.
- 3) При необходимости ножницами (scissors – сизес) (попросите у лаборанта) обрежьте пластинку для ТСХ так, чтобы она соответствовала по высоте камере для ТСХ (стакану).
- 4) Большой кружок фильтровальной бумаги поместите в камеру для ТСХ возле стенки (если бумага выступает по высоте, подогните ее или обрежьте ножницами). Бумага понадобится для насыщения камеры парами этанола. Налейте в стакан этанол так, чтобы он смочил фильтровальную 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 на пластинку для ТСХ.
- 7) Поместите пластинку ТСХ в стакан, накройте часовым стеклом. Элюируйте в течение 10-15 мин.
- 8) По окончании элюирования отметьте карандашом 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.

i. Зарисуйте ниже пластинку для ТСХ после хроматографирования



ii. Рассчитайте и запишите значения R_f для $(\text{salen})\text{H}_2$ и комплекса $(\text{salen})\text{MnCl}_x$

$R_f, (\text{salen})\text{H}_2:$	_____
$R_f, (\text{salen})\text{MnCl}_x:$	_____

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**».