



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



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

Инструкции (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 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 по истечению 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 ответами.
- Вы обязаны соблюдать **правила техники безопасности**, принятые на МХО. Находясь в лаборатории, Вы должны постоянно носить защитные или Ваши собственные **очки**. Вы можете работать в **перчатках**.
- 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 выйти из лаборатории, обратитесь к Вашему преподавателю.
- Вы можете использовать только Ваше рабочее место.
- Заполняйте листы ответов только выданной Вам ручкой. Не пишите карандашом.
- Используйте только выданный Вам калькулятор.
- Записывайте результаты только в отведенные для этого места в буклете. Любые записи, сделанные в других местах, оцениваться не будут. Используйте оборотную сторону листов буклета 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 (за исключением ацетона- d_6) **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.

Реактивы и оборудование (Задача 1)

Реактивы (жирным шрифтом в таблице выделены подписи на этикетках)

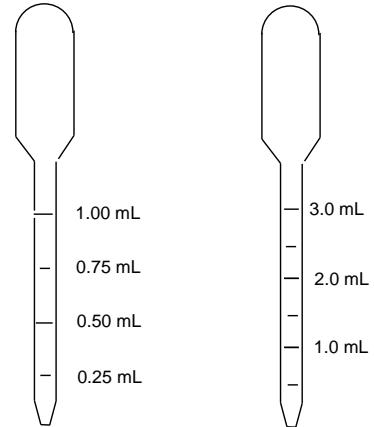
	R-фразы ⁺	S-фразы ⁺
~2 М HCl, [*] водный раствор, 50 мл в бутылочке	R34, R37	S26, S45
~0.01 М KI₃, [*] водный раствор, 10 мл в пузырьке, подписанном “I ₂ ”.		
Ацетон, (CH ₃) ₂ CO, M = 58.08 г/моль, плотность = 0.791 г/мл, 10.0 мл в пузырьке	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Ацетон-d₆, (CD ₃) ₂ CO, M =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

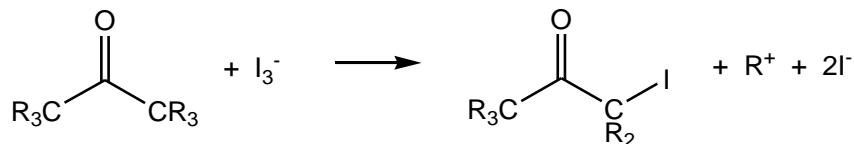
Задача 1**18 баллов**

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 среде:



$$\text{R} = \text{H or D}$$

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 уточнения механизма реакции.

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

Методика

Скорости реакций зависят от температуры. Узнайте у лаборанта температуру воздуха на Вашем рабочем месте и запишите ниже:

°C

Инструкции по использованию цифрового секундометра

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

Порядок работы

Отберите выбранные вами объемы соляной кислоты, дистиллированной воды и раствора триiodида калия (обозначенного “ I_2 ”) и поместите в реакционный сосуд (пузырек с крышкой). В полученной реакционной смеси начальные концентрации реагентов должны находиться в следующем диапазоне (необязательно исследовать весь диапазон):

$[H^+]$: между 0.2 и 1.0 М

$[I_3^-]$: между 0.0005 и 0.002 М

[ацетон]: между 0.5 и 1.5 М

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

Повторите эту процедуру с различными концентрациями реагентов необходимое число раз. Запишите концентрации реагентов в каждом опыте в таблицу в п. (с).

Фамилия:

Код: MOL

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 с участием 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 из 40.

Когда вы захотите начать работу с этим веществом, поднимите руку и старший преподаватель откроет для вас ампулу. 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) использованные пипетки и закрытые реакционные сосуды выбросите в контейнеры под тягой;
- c) остатки ампулы из-под дейтероацетона выбросьте в контейнер с надписью «**Broken Glass Disposal**».

Убрать рабочее место можно и после команды STOP.

Фамилия:

Код: MOL

- a.** Запишите объемы веществ, использованных 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					

- b.** Запишите объемы, использованные при работе с ацетоном- 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					

Фамилия:

Код: MOL

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 в последнем столбце, использовали вы данный опыт при расчете или нет.

(CH₃)₂CO:

Номер опыта	Начальная [H ⁺], М	Начальная [I ₃ ⁻], М	Начальная [(CH ₃) ₂ CO], М	Средняя скорость расходования 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 [H ⁺], М	Начальная [I ₃ ⁻], М	Начальная [(CD ₃) ₂ CO], М	Средняя скорость расходования 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"/>

Фамилия:

Код: MOL

d. Запишите целочисленные порядки по ацетону, трииодид-иону 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 , $(CD_3)_2CO$, и найдите величину изотопного эффекта реакции, k_H/k_D .

$k_D =$

$k_H/k_D =$

Фамилия:

Код: MOL

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 предположение о том, что она является лимитирующей, с вашим *кинетическим уравнением*. Если да, то в первой свободной клетке для данной стадии поставьте галочку (**✓**), если нет – знак **X**. Аналогично, укажите для каждой стадии, **согласуется** ли предположение о том, что она является лимитирующей, с определенным вами *изотопным эффектом*.

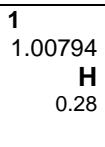
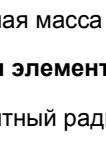
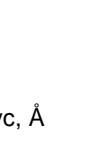
	R.D.S. согласуется (✓) с вашим кинетическим уравнением или нет (X)	R.D.S. согласуется (✓) с вашим изотопным эффектом или нет (X)

Инструкции (Задача 2)

- Буклет «Задача 2» и периодическая таблица включает 13 листов.
- У Вас есть 15 минут до начала экспериментальной работы, чтобы полностью прочитать буклет «Задача 1».
- На выполнение **Задачи 2** Вам дается **2 часа 45 минут**. Планируя свою работу, учтите, что одна из стадий занимает 30 минут.
- Начинайте работу только после того, как прозвучит команда **START**. Вы должны немедленно прекратить работу после команды **STOP**. Если Вы продолжите работу по истечению 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 2» с ответами
 - 1 пластинку ТСХ в пакетике с молнией, подписанном Вашим кодом
 - Пузырек, подписанный **“Product”** («Продукт»)
- Вы обязаны соблюдать **правила техники безопасности**, принятые на МХО. Находясь в лаборатории, Вы должны постоянно носить защитные или Ваши собственные **очки**. Для заполнения пипеток обязательно используйте резиновую грушу. 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 использовать только на Ваше рабочее место.
- 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 использованные пузырьки в контейнер, подписанный **“Broken Glass Disposal”** («Битое стекло»).
- Выливайте не нужные более растворы в контейнер, подписанный **“Liquid Waste”** («Жидкие отходы»).
- Вы можете заменить посуду или получить дополнительные реактивы **без штрафа только один раз**. За каждую последующую замену Вы будете оштрафованы 1 баллом из 40.
- Вы можете попросить у преподавателя официальную английскую версию для уточнения непонятных формулировок в любой момент.

1 1 1.00794 H 0.28	2 3 6.941 Li	4 9.01218 Be	13 5 10.811 B 0.89	14 6 12.011 C 0.77	15 7 14.0067 N 0.70	16 8 15.9994 O 0.66	17 9 18.9984 F 0.64	18 2 4.00260 He 1.40												
11 22.9898 Na	12 24.3050 Mg	3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	19 39.0983 K	20 40.078 Ca	21 44.9559 Sc	22 47.867 Ti 1.46	23 50.9415 V	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 Zn 1.35	32 72.61 Ga 1.22	33 74.9216 Ge 1.20	34 78.96 As 1.18	35 79.904 Se 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	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 2.20	86 (222.02) Rn 2.20			
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			

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 1.99	101 (258.10) Md 2.03	102 (259.1) No 1.94	103 (260.1) Lr 1.72

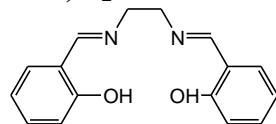
Атомный номер → 
 Атомная масса 
 Символ элемента 
 Ковалентный радиус, Å 

Реактивы и оборудование (Задача 2)

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

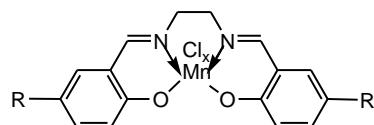
	R-фраза	S-фраза
«(salen)H ₂ », ^a ~1.0 г ^b в пузырьке	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
«Mn(OOCCH ₃) ₂ 4H ₂ O», ~1.9 г ^b в пузырьке	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
1М раствор хлорида лития (LiCl) в этаноле, «Lithium chloride solution», 12 мл в пузырьке	R11 R36/38	S9 S16 S26
Этанол, «Ethanol», 70 мл в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

^a Формула лиганда (salen)H₂:



^b Точное значение указано 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, расположенных под тягой и подписанных вашим кодом
- Одна магнитная мешалка с подогревом
- Одна линейка (300 мм)
- Один карандаш

Набор оборудования «Kit #2»:

- Две колбы Эrlenмейера на 250 мл (одна для синтеза и одна для кристаллизации)
- Один градуированный цилиндр объемом 50 мл
- Один овальный магнитик (20 мм) для перемешивания
- Одна воронка Хирша для фильтрования
- Бумажные фильтры для воронки Хирша 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 «Kit #3»:**

- Три пустых маленьких пузырька с завинчивающимися крышками (для ТСХ)
- Десять капилляров (100 мм) для ТСХ
- Одно часовое стекло (для закрывания камеры для ТСХ)
- Один стаканчик (250 мл), используемый как камера для ТСХ

Набор оборудования «Kit #4»:

- Одна собранная и готовая для использования бюretка (25 мл), расположена под тягой
- Одна маленькая пластиковая воронка
- Четыре колбы Эrlenмейера (125 мл)
- Одна резиновая груша с клапанами для заполнения пипеток
- Одна пипетка на 10 мл
- Одна пипетка на 5 мл

R- и S-фразы (Задача 2)

R11 Легковоспламеняющийся

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

R62 Возможный риск 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

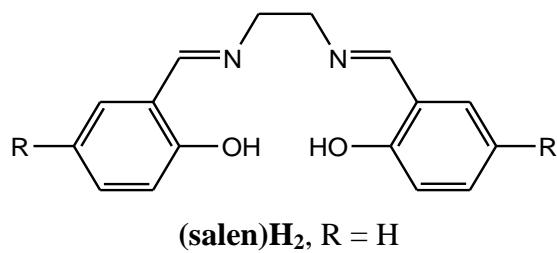
S37/39 Работайте в перчатках и защитных очках/маске

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.

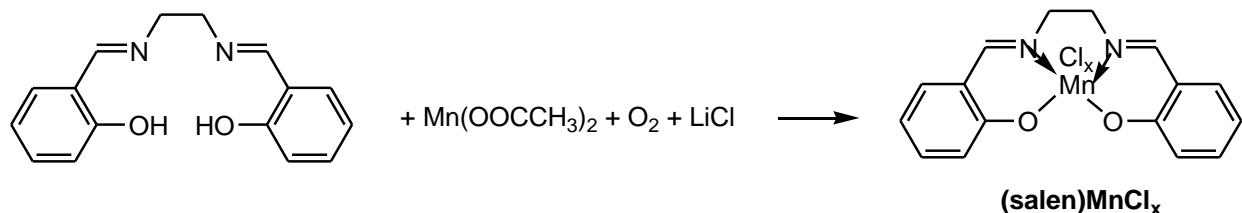


В комплексах с salen стабилизируются различные степени окисления 3d-элементов. Так, в зависимости от условий реакции, марганец может иметь степени окисления от +2 до +5.

В этой задаче вы должны синтезировать комплекс ионов марганца с salen по реакции ацетата Mn(II) с (salen)H₂ в этаноле на воздухе в присутствии LiCl. В таких условиях вы можете получить комплекс состава (salen)MnCl_x, где x может принимать значения 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 иодометрического окислительно-восстановительного титрования. Для титрования вы будете использовать выданный Вам раствор комплекса, являющегося аналогом Вашего продукта, (salen*)MnCl_x, в котором марганец имеет такую же степень окисления, что и вашем продукте, а заместителем R в бензольных кольцах может быть H, COOH или SO₃H.

Перед тем, как приступить к работе, внимательно прочтайте условие задачи до конца и правильно спланируйте свою работу. Учитите, что некоторые операции лучше выполнять параллельно.

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

- 1) Отложите 2-3 кристаллика (salen)H₂ в маленький пузырек для последующего использования в ТСХ анализе.
- 2) Перенесите всю выданную Вам навеску (~1.0 г) (salen)H₂ в 250 мл колбу Эrlenмейера. Положите в колбу овальный магнитик для перемешивания и прилейте 35 мл абсолютного этанола.
- 3) Поставьте колбу на мешалку с подогревом. Нагревайте содержимое колбы при постоянном перемешивании до полного растворения лиганда (обычно растворение наступает тогда, когда этанол нагревается почти до кипения). Затем снизьте температуру нагрева реакционной смеси для поддержания последней в состоянии близком к кипению. Не допускайте кипения, горлышко колбы не должно быть горячим. Если горлышко колбы окажется горячим для удерживания рукой, используйте свернутую бумажную салфетку.
- 4) Снимите колбу с плитки и добавьте в нее весь выданный вам образец Mn(OAc)₂·4H₂O (~1.9 г). Смесь должна окраситься в темно-коричневый цвет. Сразу же верните колбу на плитку и продолжайте нагрев с перемешиванием в течение 15 минут. Не допускайте кипения, горлышко колбы не должно быть горячим.
- 5) Снимите колбу с плитки и перелейте в нее выданный 1 М 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 не должно быть горячим.
- 6) После этого снимите колбу с плитки и поставьте в баню со льдом для кристаллизации на 30 минут. Каждые 5 минут аккуратно потираите стенки внутри колбы ниже уровня жидкости стеклянной палочкой для ускорения кристаллизации комплекса (salen)MnCl_x. Первые кристаллы могут появиться сразу после начала 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 высушивания.
- 8) Взвесьте пустой пузырек "Product" и перенесите в него продукт с фильтра, затем определите и запишите массу продукта, m_p , в лист ответов. Также запишите в лист

Фамилия: Adriana Girla

Код: MOL

ответов массу использованных реагентов в синтезе: (salen)H₂, m_s , и Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O, m_{Mn} .

- 9) Положите пузырек с продуктом в пакетик с застежкой.

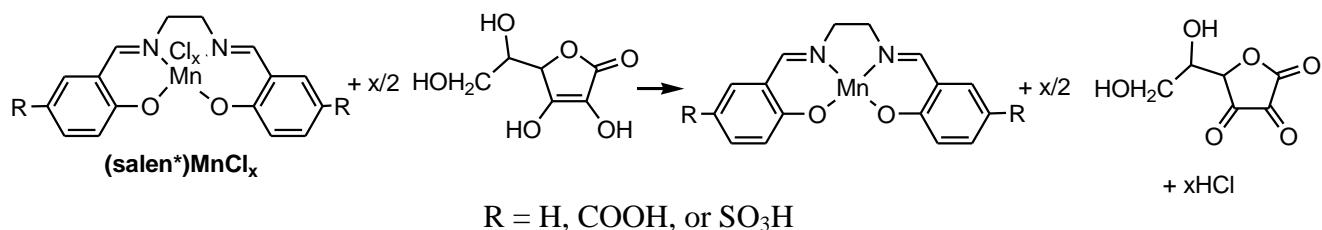
Масса пустого пузырька для продукта: _____ г

Масса пузырька с высушеным продуктом: _____ г

Масса продукта, m_p : _____ г

Масса образца (salen)H₂ (перепишите с этикетки пузырька), m_s :
_____ г

Масса Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O (перепишите с этикетки пузырька), m_{Mn} :
_____ г

В. Титриметрический анализ выданного образца (*salen*^{*})MnCl_x**Работа с резиновой грушей, предназначенной для заполнения 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) Для того, 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 Эrlenmeyera (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 сразу же оттитруйте реакционную смесь раствором KI₃, добавив в качестве индикатора 5 капель 1%-ного раствора крахмала («1% Starch»), чтобы предотвратить окисление аскорбиновой кислоты кислородом. 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	Начальные показания бюретки, мл	Конечные показания бюретки, мл	Объем KI ₃ , израсходованный на титрование, мл
1			
2			
3			

i. Укажите объем (выбранный Вами или средний) раствора KI_3 , который вы будете использовать для вычисления молярной массы (*salen*^{*}) $MnCl_x$:

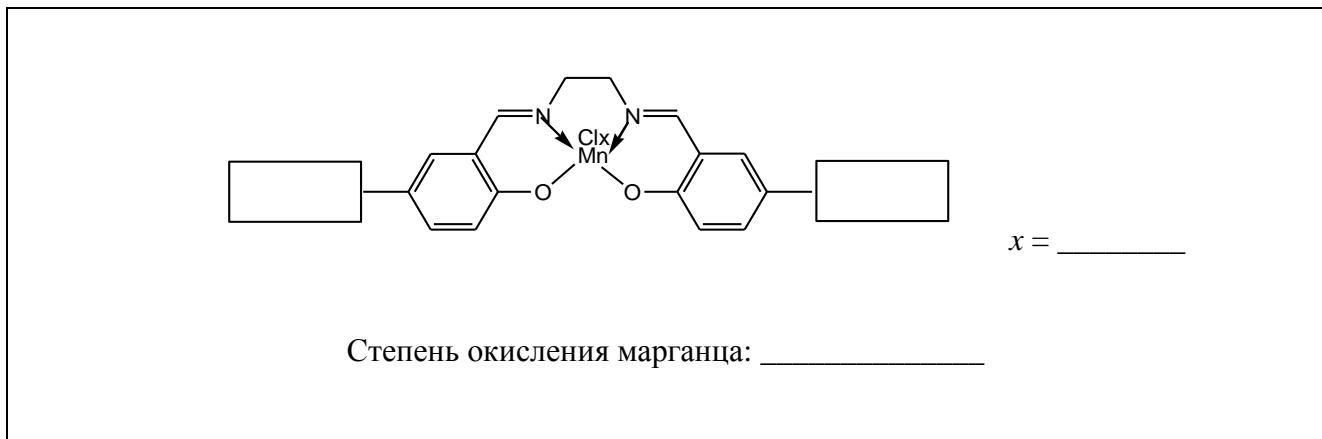
Объем раствора KI_3 : _____ мл

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

Концентрация аскорбиновой кислоты (указана на этикетке пузырька):

_____ М

ii. Используя результаты титрования и дополнительные данные из таблицы, приведенной ниже, определите величину x , степень окисления марганца и группу-заместитель R в salen* ($R = H, COOH, SO_3H$). Запишите ответы в соответствующих местах ниже:

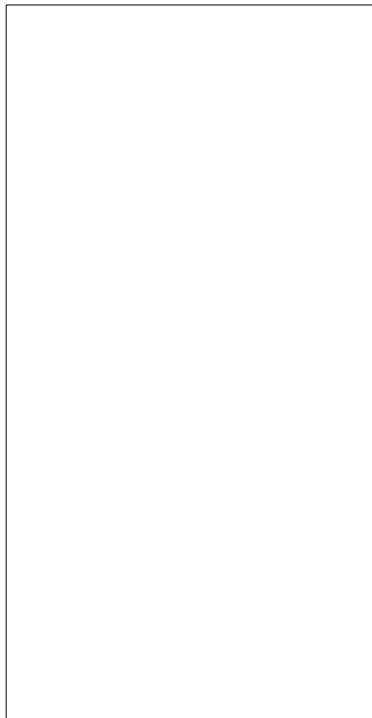


R	x	Теоретическое значение величины M/x , г/моль
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO_3H	1	517
SO_3H	2	276
SO_3H	3	196

С. Тонкослойная хроматография (salen) $MnCl_x$

- 1) В маленький пузырек поместите несколько кристаллов синтезированного вами (salen) $MnCl_x$, с помощью пластиковой пастеровской пипетки добавьте несколько капель абсолютного этанола.
- 2) Таким же образом добавьте несколько капель этанола в пузырек с кристаллами (salen) H_2 отобранными в начале эксперимента.
- 3) При необходимости, ножницами (попросите у лаборанта), обрежьте пластинку для ТСХ так, чтобы она соответствовала по высоте стакану ТСХ.
- 4) Сверните бумажный фильтр и поместите его вертикально в стакан для ТСХ (если бумага выступает по высоте, подогните ее или ножницами обрежьте). Бумага понадобится 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, но не прислоняйте ее лицевую сторону к бумаге. Накройте стакан часовым стеклом. Проводите хроматографию 10-15 мин.
- 8) После окончания отметьте карандашом на пластинке ТСХ положения фронта растворителя и окрашенных пятен.
- 9) Высушите пластинку ТСХ на воздухе и поместите ее в полиэтиленовый пакет с застежкой.
- 10) Рассчитайте значения R_f для (salen) H_2 и для комплекса (salen) $MnCl_x$.

i. Нарисуйте схему своей пластинки для ТСХ в лист ответов



ii. Рассчитайте и запишите значения R_f для (salen)H₂ и комплекса (salen)MnCl_x

R_f , (salen)H₂: _____

R_f , (salen)MnCl_x: _____

После окончания работы:

- Слейте все жидкые 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**».