



Washington, D.C. • USA



# 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 истечении 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 обратную 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)**

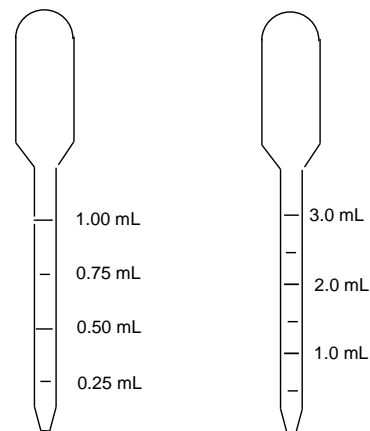
|   | R-фразы <sup>+</sup> | S-фразы <sup>+</sup> |
|---|----------------------|----------------------|
| <b>~2 М НСl</b> , * водный раствор, 50 мл в бутылочке   | R34, R37             | S26, S45             |
| <b>~0.01 М KI<sub>3</sub></b> , * водный раствор, 10 мл в пузырьке, подписанном “I <sub>2</sub> ”.                          |                      |                      |
| Ацетон, <b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO</b> , M = 58.08 г/моль, плотность = 0.791 г/мл, 10.0 мл в пузырьке                | R11, R36, R66, R67   | S9, S16, S26         |
| <b>Ацетон-d<sub>6</sub></b> , (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, M = 64.12 г/моль, плотность = 0.872 г/мл, 3.0 мл в ампуле | R11, R36, R66, R67   | S9, S16, S26         |

<sup>+</sup> 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 закручивающимися 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

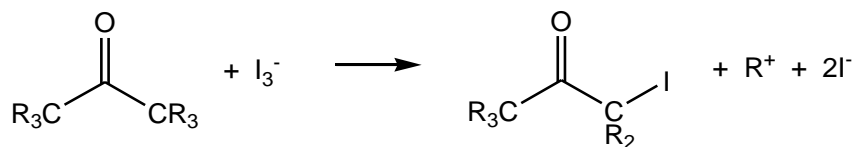
**Задача 1****18 баллов**

| 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:



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  $^1\text{H}$  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 секундомера

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

### Порядок работы

Отберите выбранные вами объемы соляной кислоты, дистиллированной воды и раствора трииодида 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 M

$[I_3^-]$ : между 0.0005 и 0.002 M

[ацетон]: между 0.5 и 1.5 M

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 трийодид-иона. Запишите время, которое прошло до момента исчезновения окраски. Когда реакция закончится, отставьте в сторону сосуд, не открывая его, чтобы не дышать парами иодоацетона.

Повторите эту процедуру с различными концентрациями реагентов необходимое число раз. 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:

- а) вылейте всю воду из бутылки и положите ее вместе со всем неиспользованным оборудованием в коробку с надписью “Kit #1”;
- б) использованные пипетки и закрытые реакционные сосуды выбросите в контейнеры под тягой;
- с) остатки ампулы из-под дейтероацетона выбросьте в контейнер с надписью «**Broken Glass Disposal**».

Убрать рабочее место можно и после команды STOP.

Фамилия:

Код: MOL

**а.** 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 $\text{HCl}$ , мл | Объем дистил. $\text{H}_2\text{O}$ , мл | Объем раствора $\text{I}_3^-$ , мл | Объем $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , мл | Время исчезновения окраски $\text{I}_3^-$ , с |
|-------------|----------------------------------|---|------------------------------------|---------------------------------------|---|
| 1           |                                  |   |                                    |                                       |   |
| 2           |                                  |   |                                    |                                       |   |
| 3           |                                  |   |                                    |                                       |   |
| 4           |                                  |   |                                    |                                       |   |
| 5           |                                  |   |                                    |                                       |   |
| 6           |                                  |   |                                    |                                       |   |
| 7           |                                  |   |                                    |                                       |   |
| 8           |                                  |   |                                    |                                       |   |

**б.** 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 $\text{HCl}$ , мл | Объем дистил. $\text{H}_2\text{O}$ , мл | Объем раствора $\text{I}_3^-$ , мл | Объем $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , мл | Время исчезновения окраски $\text{I}_3^-$ , 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 f) вам необязательно использовать данные всех опытов, но вы должны указать в последнем столбце, использовали вы данный опыт при расчете или нет.

$(CH_3)_2CO$ :

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

$(CD_3)_2CO$ :

| Номер опыта | Начальная $[H^+]$ , М | Начальная $[I_3^-]$ , М | Начальная $[(CD_3)_2CO]$ , М | Средняя скорость расхождения $I_3^-$ , М с <sup>-1</sup> | Использовали ли вы данный опыт при расчете $k_D$ ?<br>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, трийодид-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,  $k_H/k_D$ .

$k_D =$

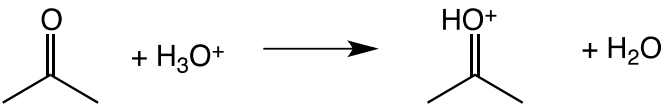
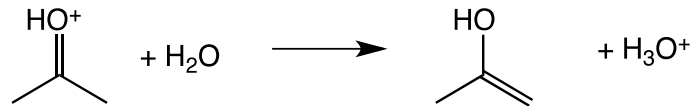
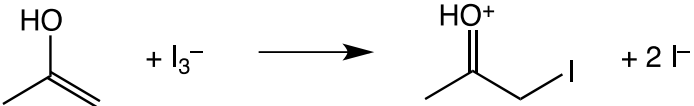
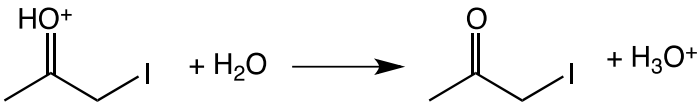
$k_H/k_D =$

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.<br>согласуется (✓)<br>с вашим<br>кинетическим<br>уравнением<br>или нет (X) | R.D.S. согласуется<br>(✓) с вашим<br>изотопным<br>эффектом<br>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 истечении 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 обратную 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.

Code: MOL

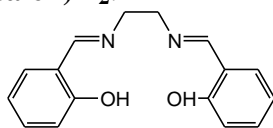
12

## Реактивы и оборудование (Задача 2)

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

|   | R-фраза           | S-фраза                    |
|---|-------------------|----------------------------|
| «(salen)H <sub>2</sub> », <sup>a</sup> ~1.0 г <sup>b</sup> в пузырьке   | R36/37/38         | S26 S28A S37 S37/39<br>S45 |
| «Mn(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O», ~1.9 г <sup>b</sup> 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 <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO», 100 мл в пузырьке   | R11 R36 R66 R67   | S9 S16 S26                 |
| «(salen*)MnCl <sub>x</sub> », <sup>c</sup> ~32 мл раствора с приблизительной концентрацией ~3.5 мг/мл <sup>b</sup> , в пузырьке |                   |                            |
| KI <sub>3</sub> , ~0.010 М раствор в воде, <sup>b</sup> 50 мл в пузырьке, обозначенном «I <sub>2</sub> ».                       |                   |                            |
| «Ascorbic Acid», ~0.030 М раствор аскорбиновой кислоты в воде, <sup>b</sup> 20 мл в пузырьке                                    |                   |                            |
| «1% Starch», раствор крахмала в воде, 2 мл в пузырьке   |                   |                            |
| «TLC plate» – одна пластинка для ТСХ (силикагель) 5 см × 10 см в закрытом пластиковом пакете                                    |                   |                            |

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



<sup>b</sup> Точное значение указано на этикетке.

<sup>c</sup> (salen\*)MnCl<sub>x</sub> (обе группы R одинаковые и могут быть H, или COOH, или SO<sub>3</sub>H):



## **Оборудование**

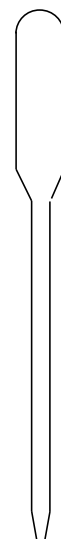
**Для общего использования:** Весы

**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 Эрленмейера 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 фильтрации
- Бумажные фильтры для воронки Хирша и камеры для ТСХ
- Одна колба Бунзена (125 мл) для вакуумного фильтрации
- Резиновый адаптер конической формы для вакуумного фильтрации
- 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 бюретка (25 мл), расположена под тягой
- Одна маленькая пластиковая воронка
- Четыре колбы Эрленмейера (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 раск дисфункции половых органов

R63 Возможный риск при беременности

R66 Постоянный контакт может вызвать растрескивание кожи

R67 Пары вызывают сонливость и головокружение

S7 Хранить плотно закрытым

S9 Хранить в хорошо проветриваемом помещении

S16 Хранить в стороне от источников воспламенения

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

S28A При попадании на кожу промойте большим количеством воды

S37 Работайте в перчатках

S37/39 Работайте в перчатках и защитных очках/маске

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



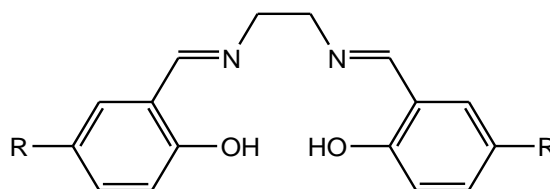
## Задача 2

22 балла

### Синтез комплекса марганца с лигандом salen и определение формулы продукта

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

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



(salen) $H_2$ , R = H

(salen\*) $H_2$ , R = H или COOH или SO<sub>3</sub>H

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.

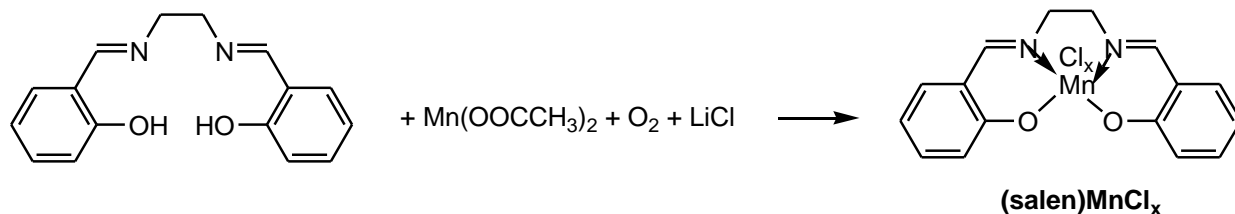
В этой задаче вы должны синтезировать комплекс ионов марганца с salen по реакции ацетата Mn(II) с (salen) $H_2$  в этаноле на воздухе в присутствии LiCl. В таких условиях вы можете получить комплекс состава (salen)MnCl<sub>x</sub>, где x может принимать значения 1, 2 или 3.

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<sub>x</sub>, в котором марганец имеет такую же степень окисления, что и в вашем продукте, а заместителем R в бензольных кольцах может быть H, COOH или SO<sub>3</sub>H.

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

## Методика синтеза:

### **A. Синтез комплекса (salen)MnCl<sub>x</sub>**



- 1) Отложите 2-3 кристаллика (salen)H<sub>2</sub> в маленький пузырек для последующего использования в ТСХ анализе.
- 2) Перенесите всю выданную Вам навеску (~1.0 г) (salen)H<sub>2</sub> в 250 мл колбу Эрленмейера. 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)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (~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 потирайте стенки внутри колбы ниже уровня жидкости стеклянной палочкой для ускорения кристаллизации комплекса (salen)MnCl<sub>x</sub>. 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<sub>p</sub>*, в лист ответов. Также запишите в лист

ответов массу использованных реактивов в синтезе:  $(\text{salen})\text{H}_2$ ,  $m_S$ , и  $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $m_{Mn}$ .

9) Положите пузырек с продуктом в пакетик с застежкой.

Масса пустого пузырька для продукта: \_\_\_\_\_ г

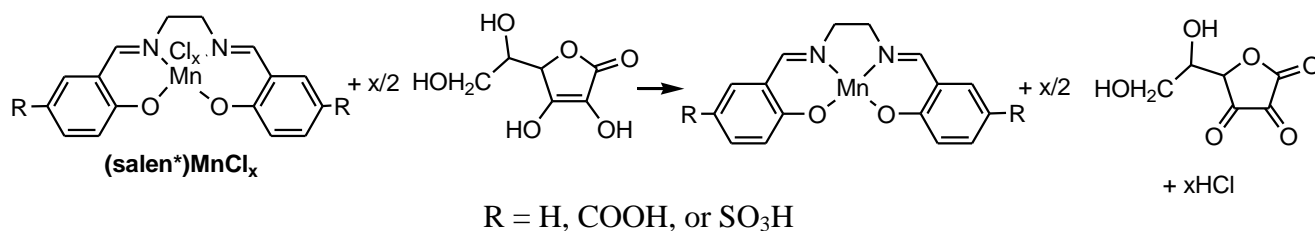
Масса пузырька с высушенным продуктом: \_\_\_\_\_ г

Масса продукта,  $m_p$ : \_\_\_\_\_ г

Масса образца  $(\text{salen})\text{H}_2$  (перепишите с этикетки пузырька),  $m_S$ : \_\_\_\_\_ г

Масса  $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (перепишите с этикетки пузырька),  $m_{Mn}$ : \_\_\_\_\_ г

## В. Титриметрический анализ выданного образца (salen\*)MnCl<sub>x</sub>



### 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<sub>x</sub> 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 сразу же оттитруйте реакционную смесь раствором KI<sub>3</sub>, 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:

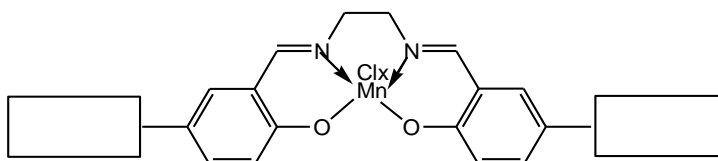
| № титрования | Начальные показания бюретки, мл | Конечные показания бюретки, мл | Объем KI <sub>3</sub> , израсходованный на титрование, мл |
|--------------|---------------------------------|--------------------------------|---|
| 1            |                                 |                                |   |
| 2            |                                 |                                |   |
| 3            |                                 |                                |   |

i. Укажите объем (выбранный Вами или средний) раствора  $\text{KI}_3$ , который вы будете использовать для вычисления молярной массы  $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$ :

|                                |          |
|--------------------------------|----------|
| Объем раствора $\text{KI}_3$ : | _____ мл |
|--------------------------------|----------|

|  |             |
|--|-------------|
| Концентрация $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$ (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<sub>3</sub>H). Запишите ответы в соответствующих местах ниже:



$x =$  \_\_\_\_\_

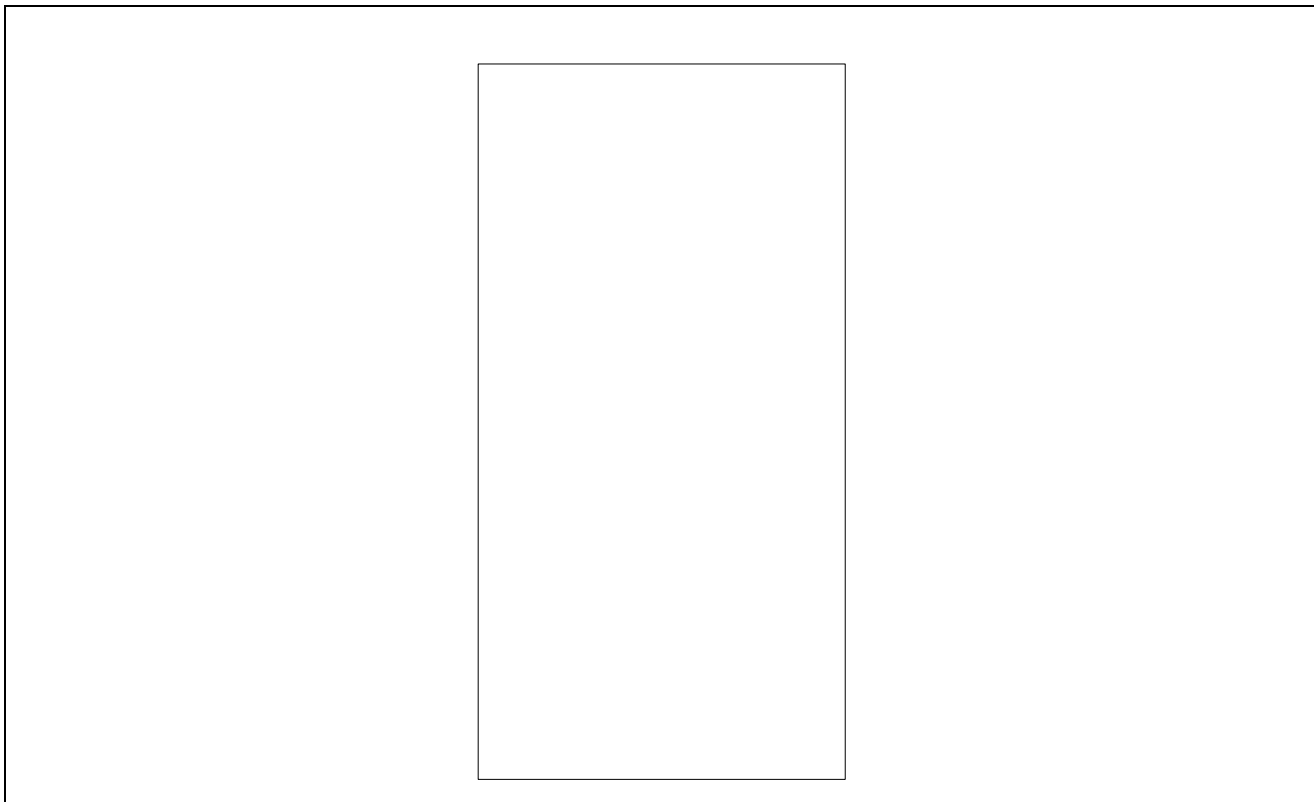
Степень окисления марганца: \_\_\_\_\_

| R                 | $x$ | Теоретическое значение<br>величины $M/x$ , г/моль |
|-------------------|-----|---|
| H                 | 1   | 357   |
| H                 | 2   | 196   |
| H                 | 3   | 143   |
| COOH              | 1   | 445   |
| COOH              | 2   | 240   |
| COOH              | 3   | 172   |
| SO <sub>3</sub> H | 1   | 517   |
| SO <sub>3</sub> H | 2   | 276   |
| SO <sub>3</sub> H | 3   | 196   |

### С. Тоукослойная хроматография (salen)MnCl<sub>x</sub>

- 1) В маленький пузырек поместите несколько кристаллов синтезированного вами (salen)MnCl<sub>x</sub>, с помощью пластиковой пастеровской пипетки добавьте несколько капель абсолютного этанола.
- 2) Таким же образом добавьте несколько капель этанола в пузырек с кристаллами (salen)H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> и для комплекса (salen)MnCl<sub>x</sub>.

i. Нарисуйте схему своей пластинки для ТСХ в лист ответов



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

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

После окончания работы:

- а) Слейте все жидкие отходы в емкость, подписанную «**Liquid Waste**».
- б) Положите использованные пузырьки в емкость, подписанную «**Broken Glass Disposal**».
- в) Положите использованное стеклянное оборудование в соответствующие коробки, подписанные «**Kit #2**», «**Kit #3**» и «**Kit #4**».