



Washington, D.C. • USA



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

Инструкции (Задача 1)

- Буклет «Задача 1» включает задания с полями для ответов на 10 листах.
- 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 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 практикума, 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)

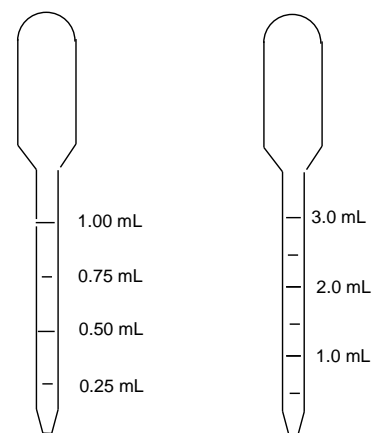
	R-фразы ⁺	S-фразы ⁺
~2 М НСl , [*] водный раствор, 50 мл в бутылочке	R34, R37	S26, S45
~0.01 М KI₃ , [*] водный раствор, 10 мл в пузырьке, подписанном “I ₂ ”		
Ацетон, (CH₃)₂CO , M = 58.08 г/моль, плотность = 0.791 г/мл, 10.0 мл в пузырьке	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Ацетон-d₆ , (CD ₃) ₂ CO, M = 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 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

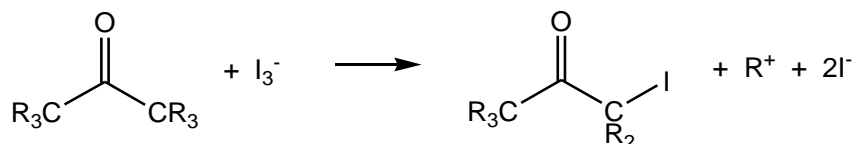
18 баллов

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

Повторите описанную выше процедуру с различными концентрациями реагентов необходимое число раз. Рассчитайте концентрации реагентов в каждом опыте и запишите их в таблицу в п. (с).

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 1 балл из 40.

Когда вы захотите начать работу с дейтерированным ацетоном, 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 бутылку вместе со всем неиспользованным оборудованием в коробку с надписью “Kit #1”;
- б) использованные пипетки и закрытые реакционные сосуды выбросите в контейнеры под тягой;
- в) остатки ампулы из-под дейтероацетона выбросьте в контейнер с надписью «**Broken Glass Disposal**».

Привести в порядок рабочее место можно и после команды STOP.

a. Запишите объемы жидкостей, 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					

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 ⁻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"/>

$(CD_3)_2CO$:

Номер опыта	Начальная $[H^+]$, М	Начальная $[I_3^-]$, М	Начальная $[(CD_3)_2CO]$, 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"/>

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.

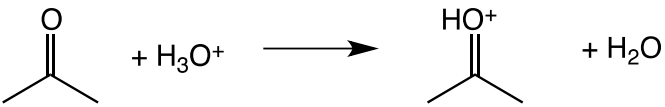
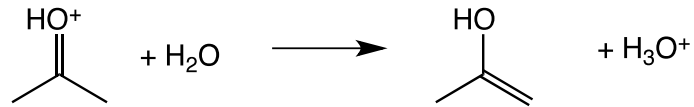
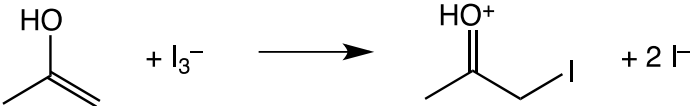
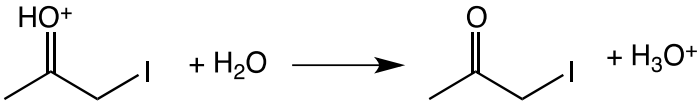
 $k_H =$

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 .

 $k_D =$ $k_H/k_D =$

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 величины 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**. Аналогичным образом укажите для каждой стадии, **согласуется** ли предположение о том, что она является лимитирующей, с определенной вами величиной *изотопного эффекта*.

	R.D.S. согласуется (✓) с вашим кинетическим уравнением или нет (X)	R.D.S. согласуется (✓) с вашей величиной изотопного эффекта или нет (X)
		
		
		
		

Инструкции (Задача 2)

- Буклет «Задача 2» с листами ответов и периодической таблицей включает 14 листов.
- У Вас есть 15 минут до начала экспериментальной работы, чтобы полностью прочитать буклет «Задача 2».
- 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 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 2» с заданиями и листами ответов
 - 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 стеклянных 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 практикум, 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 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 ненужные 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																	18															
1 1.00794 H 0.28																	2 4.00260 He 1.40															
2																	13	14	15	16	17											
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	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	89-103 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	101 (258.10) Md	102 (259.1) No	103 (260.1) Lr

Атомный номер→

←Атомная масса

←Символ элемента

←Ковалентный радиус, Å

Атомный номер →

← Атомная масса

← Символ элемента

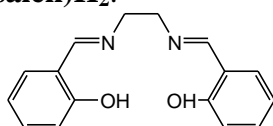
← Ковалентный радиус, Å

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 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 пластинка 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

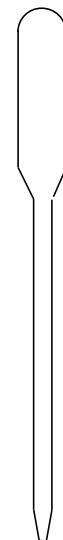
Для общего использования: Весы

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 Эрленмейера на 250 мл
- Один градуированный цилиндр объемом 50 мл
- Один овальный якорь (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 стеклянная пипетка на 10 мл
- Одна стеклянная 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

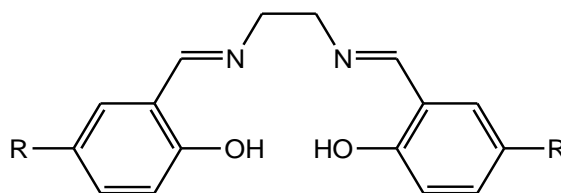
Задача 2

22 балла

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

Синтез комплекса марганца с лигандом salen и определение формулы продукта

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



(salen)H₂: R = H

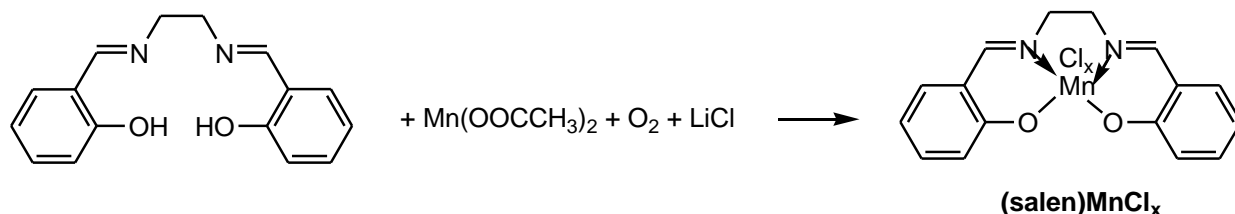
(salen*)H₂: R = H или COOH или SO₃H

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 в вашем продукте, а заместителем R в бензольных кольцах может 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 лучше выполнять параллельно.

Методика синтеза:**А. 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 Эрленмейера. Положите в колбу якорь 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 свернутое 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 потирайте 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", запишите его массу в соответствующее поле. Перенесите в пузырек продукт с фильтра, запишите массу. Определите и запишите массу продукта, m_p , в лист ответов. Также запишите в лист ответов массу использованных реактивов 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

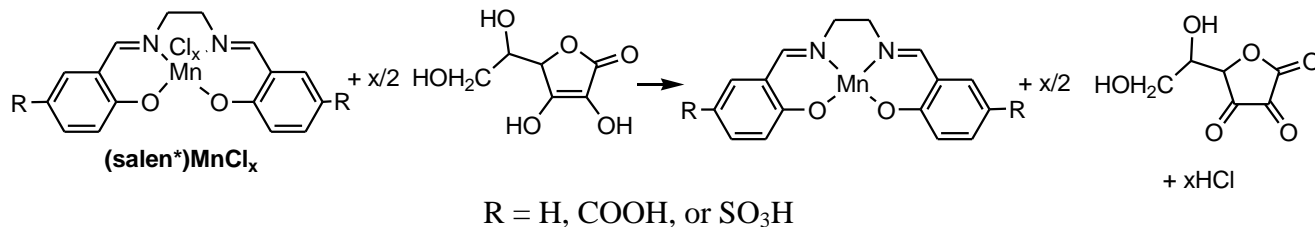
Масса пузырька с высушенным продуктом: _____ г

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. 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 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 (чтобы не допустить окисление аскорбиновой кислоты кислородом) 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) Проведите 1-2 повторных титрования для повышения точности ваших результатов. Запишите результаты работы в таблицу:

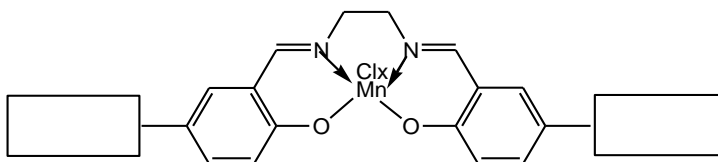
№ титрования	Начальные показания бюретки, мл	Конечные показания бюретки, мл	Объем KI_3 , израсходованный на титрование, мл
1			
2			
3			

i. Укажите объем раствора KI_3 (по данным одного из титрований по вашему выбору или средний), который вы будете использовать для вычисления молярной массы (salen*) $MnCl_x$:

<p>Объем раствора KI_3: _____ мл</p>

<p>Концентрация (salen*)$MnCl_x$ (указана на этикетке пузырька): _____ мг/мл</p> <p>Концентрация аскорбиновой кислоты (указана на этикетке пузырька): _____ М</p>
--

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 ответы в соответствующих местах ниже:



$x =$ _____

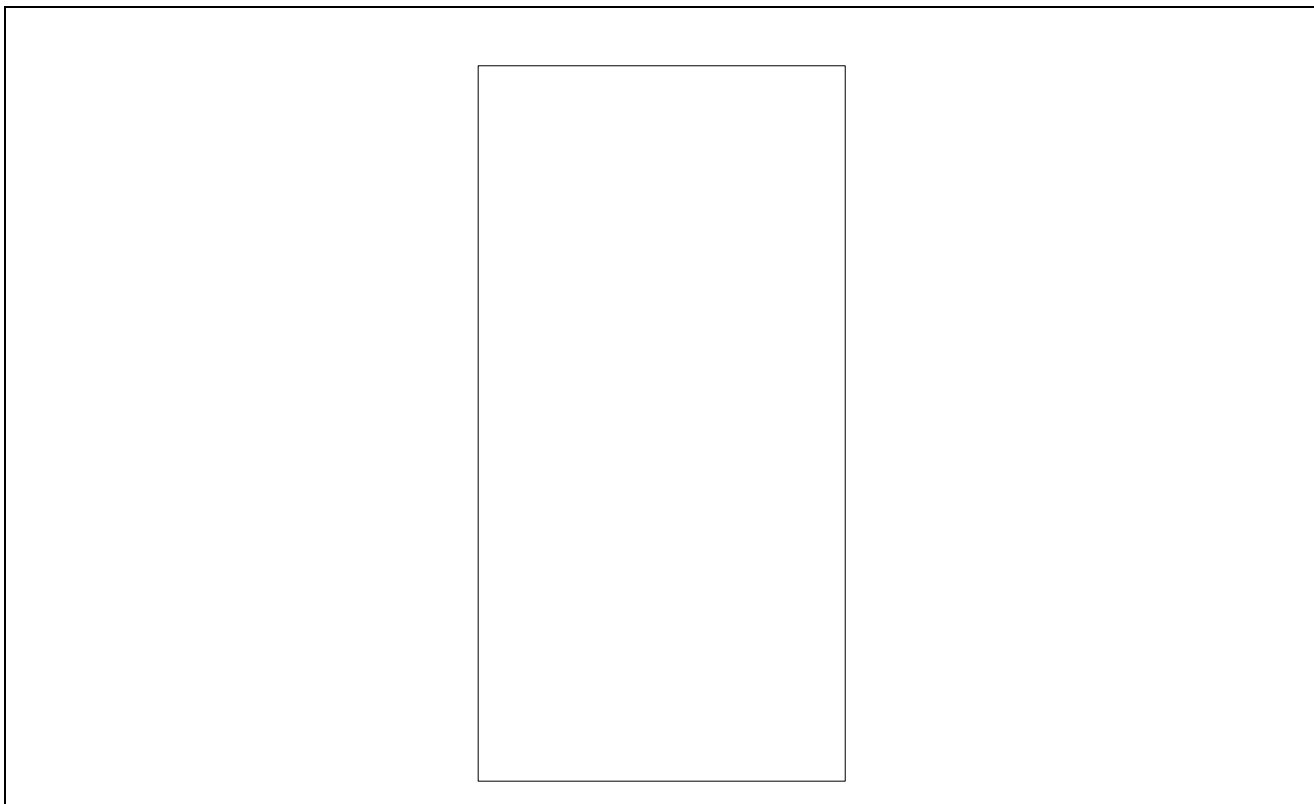
Степень окисления марганца: _____

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 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, с помощью пластиковой пипетки добавьте несколько капель абсолютного этанола.
- 2) Таким же образом добавьте несколько капель этанола в пузырек с кристаллами (salen)H₂ 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 обрежьте ножницами). 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 и 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)H₂ и для (salen)MnCl_x.

i. Нарисуйте схему своей пластинки для ТСХ в листе ответов



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

R_f , (salen)H₂: _____

R_f , (salen)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**».