



Washington, D.C. • USA



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

Упутства (проблем 1)

- Овај практични проблем има 10 страна укључујући и места за одговоре.
- Имате 15 минута да прочитате овај текст пре него што почнете експеримент.
- Имате 2 сата и 15 минута да завршите **проблем 1**.
- Почните тек онда кад се да знак **START**. Морате прекинути истог момента са радом када се да команда **STOP**. У случају да то не учините у року од 5 минута, практични задатак ће бити поништен. После команде **STOP останите крај свог радног места**. Супервизор ће проверити ваше радно место. Следеће треба да се налази на **столу**:
- Проблем/папири са одговорима
- Очекује се да водите рачуна о **правилима безбедности** датим прописима IChO. Док сте у лабораторији морате носити **заштитне наочари** или сопствене наочари (питајте супервизора да ли су одговарајуће). Можете користити **рукавице** приликом руковања хемикалијама.
- Добићете само **ЈЕДНО УПОЗОРЕЊЕ** од супервизора у лабораторији уколико прекршите правила безбедности. Други пут ћете бити удаљени из лабораторије са нула поена са целокупног практичног дела такмичења.
- Немојте се устручавати да питате асистента уколико имате недоумице у вези са сигурношћу у лабораторији или уколико морате да напустите просторију.
- Смете да радите само у простору који вам је додељен.
- Користите хемијску оловку коју су вам доделили, а не обичну оловку за писање одговора.
- Користите калкулатор (дигитрон) који сте добили.
- Све резултате морате написати на места предвиђена за то у формуларима. Било шта написано ван предвиђених места неће бити оцењивано. Користите полеђину папира ако вам је потребно место за вежбу.
- Користите суд за одлагање отпада обележен са “**Used Vials**” за бацање затворених бочица (вијала) које садрже реакционе смеше.
- Користите суд обележен са “**Liquid Waste**” за бацање отпадних раствора.
- Користите суд обележен са “**Broken Glass Disposal**” за бацање делова ампуле.
- Ако вам је потребно, нова количина хемикалија и нови комад лабораторијског посуђа **ће вам бити додељени** без казних поена само једном. Сваки следећи пут ће вам бити одузет **по један поен** од укупно 40 поена на практичном делу.
- Званична енглеска верзија овог практичног проблема се може добити на захтев само у случају потребе за додатним разјашњењем.

Хемикалије и опрема (Проблем 1)

Хемикалије (ознака на самом паковању (суду) је написана масним словима)

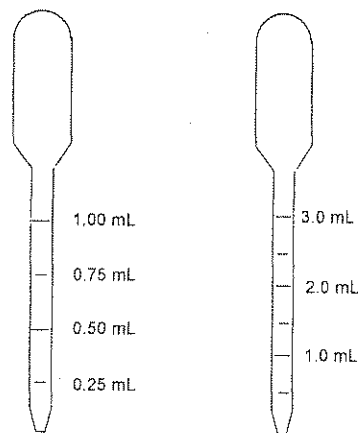
	Ознака опасности [†]	Ознака безбедности [†]
~2 М HCl, водени раствор, 50 mL	R34, R37	S26, S45
~0,01 М KI ₃ , водени раствор, 10 mL у боци са ознаком "I ₂ "		
Ацетон, (CH ₃) ₂ CO, M = 58,08 g mol ⁻¹ , густина = 0,791 g mL ⁻¹ , 10,0 mL	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Ацетон-d ₆ , (CD ₃) ₂ CO, M = 64,12 g mol ⁻¹ , густина = 0.872 g mL ⁻¹ , 3.0 mL у ампули у кесици	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

[†] Видети страну 3 за значење ознака опасности и безбедности.

* Тачна вредност моларне концентрације је дата на етикети.

Опрема - Kit #1

- Једна стаклена боца напуњена дестилованом водом
- Петнаест стаклених вијала запремине 20 mL са навојним затварачем обложеним тефлоном
- Десет полиетиленских пипета за пренос, запремине 1 mL, градуисаних до 0,25 mL (види цртеж, десно)
- Десет полиетиленских пипета за пренос, запремине 3 mL, градуисаних до 0,50 mL (види цртеж, десно)
- Једна дигитална штоперца



Ознаке опасности и безбедности (Проблем 1)

R11 Лако запаљиво

R34 Изазива опекотине

R36 Надражује очи

R37 Надражује респираторни систем

R66 Вишеструко излагање може довести до сувоће и пуцања коже

R67 Паре могу да изазову поспаност и ошамућеност

S9 Држати суд на добро вентилираном месту

S16 Држати далеко од могућег узрока паљења

S26 У случају контакта са очима, испрати сместа са пуно воде и потражити лекарску помоћ

S45 У случају незгоде или ако се лоше осећате, сместа потражите лекарску помоћ

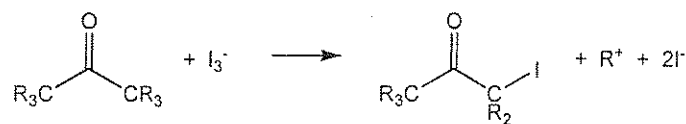
Проблем 1**18% укупних поена**

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

Кинетика, изотопски ефекат и механизам јодовања ацетона

Открића у вези са механизмима хемијских реакција леже у основи напретка у областима катализе и синтезе. Један од најкориснијих начина за испитивање реакционих механизма је проучавање кинетике, будући да се брзина реакција мења у зависности од реакционих услова у складу са механизмом реакције. Расветљавању механизма доприноси и рад са изотопски обележеним једињењима. Иако су сличне реактивности, изотопски обележена једињења показују мале, али важне разлике у брзинама реакције због различите масе језгара.

У овом проблему користите се кинетиком и изотопским ефектима да бисте дошли до информација о реакцији јодовања ацетона у киселом воденом раствору:



R = H или D

Реакција се покоравља следећем закону о дејству маса

$$\text{брзина} = k[\text{ацетон}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p$$

где је k константа брзине, а m , n , и p су целобројни редови реакције у односу на сваког учесника реакције. Ви треба да одредите вредности за k , m , n , и p . Такође треба да упоредите реактивност ацетона и ацетона- d_6 , код којег је шест атома прототијума (^1H) замењено са деутеријумом (^2H , D), да бисте одредили изотопски ефекат ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) у овој реакцији. На основу ових података доносићете закључке о механизму ове реакције.

Треба да прочитате цео опис поступка и да испланирате рад пре почетка експеримената.

Поступак

Брзине реакција зависе од температуре. Запишите температуру просторије у којој радите (питајте асистента):

°C

Упутства за рад са дигиталном штоперицом

- (1) Притисните тастер [MODE] док се не појави **COUNT UP** на дисплеју.
- (2) Да бисте почели да мерите време, притисните тастер [START/STOP].
- (3) Да бисте зауставили мерење, притисните тастер [START/STOP] поново.
- (4) Да бисте ресетовали штоперицу, притисните тастер [CLEAR].

Општи поступак

Одмерите у реакциони суд оне запремине хлороводоничне киселине, дестиловане воде и раствора калијум-тријодида (означеног као "I₂") које сматрате да су погодне за извођење кинетичких експеримената. Почетне концентрације реагенаса у реакционим смешама треба да буду у оквиру доле наведених интервала (не морате да користите концентрације из целог интервала. Концентрације које сте одабрали за експеримент не треба да буду много изван ових интервала):

[H⁺]: између 0,2 и 1,0 mol dm⁻³

[I₃⁻]: између 0,0005 и 0,002 mol dm⁻³

[ацетон]: између 0,5 и 1,5 mol dm⁻³

На почетку сваког одређивања брзине, додајте одабрану запремину ацетона у раствор који садржи друге реагенсе, брзо затворите суд, покрените штоперицу, снажно промућкајте садржај суда, па га одложите на белу позадину. Бележите запремине реагенаса које сте користили у табелу под (а). Приликом извођења експеримената не треба да хватате нити да држите вијалу са реакционим садржајем испод нивоа течности у њој. Ток реакције се може пратити на основу нестајања жуто-браон обојења које потиче од тријодидног јона. Забележите време које је било потребно за ишчезавање боје. Када је реакција окончана, одложите реакциони суд и држите га затвореног да се не бисте изложили парама јодацетона, који је сузавац.

Име и презиме:

Шифра: SRB

Поновите експеримент онолико пута колико вам дозвољава предвиђено време и са што више различитих концентрација реактаната. Забележите вредности концентрација реактаната у табеле дате ниже под (с). *Помоћ: варирајте само једну концентрацију по експерименту.*

Када сте окончали испитивање брзине реакције ацетона, треба да испитате брзину реакције ацетона- d_6 . **Тек када сте спремни да започнете експеримент са ацетоном- d_6 , позовите дизањем руке лабораторијског супервизора који ће отворити ампулу за вас.** Имајте на уму да располажете са само 3,0 mL ацетона- d_6 , због скупоће изотопски обележеног материјала. Стога ће свако поновно тражење нове количине ацетона- d_6 бити кажњено губитком једног поена. Реакције једињења која садрже деутеријум су обично спорије у поређењу са онима која садрже протијум. Саветујемо вам да онда испланирате експерименте са $(CD_3)_2CO$ тако да користите неке од претходно употребљених концентрација за експеримент са ацетоном при којима су реакције биле брзе.

Пошто сте завршили рад:

- a) испразните боцу са водом и ставите је назад у кутију обележену са "Kit #1" заједно са неупотребљеном опремом;
- b) ставите коришћене пипете и затворене вијале у судове означене за то у дигестору;
- c) користите суд означен са **Broken Glass Disposal** за одлагање свих делова отворене ампуле.

Треба да очистите своје радно место након давања команде STOP.

Име и презиме:

Шифра: SRB

а. Забележите запремине и време за експерименте са ацетоном, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, у табелу дату ниже. Не морате да попуните целу табелу.

Експ. #	Запремина раствора HCl , mL	Запремина H_2O , mL	Запремина раствора I_3^- , mL	Запремина $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, mL	Време потребно за нестанак I_3^- , s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

б. Забележите запремине и време за експерименте са ацетоном- d_6 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, у табелу дату ниже. Не морате да попуните целу табелу.

Експ. #	Запремина раствора HCl , mL	Запремина H_2O , mL	Запремина раствора I_3^- , mL	Запремина $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, mL	Време потребно за нестанак I_3^- , s
1d					
2d					
3d					
4d					

Име и презиме:

Шифра: SRB.

с. Користите следеће табеле да бисте израчунали концентрације и просечне брзине реакција које сте испитивали. Претпоставите да су запремине свих реакционих смеша једнаке збиру запремина почетних раствора. **Не треба да користите све своје експерименте приликом рачунања k (делови под е и f), али треба да јасно означите који (које) од експеримената сте користили у својим прорачунима на тај начин што ћете штиклирати одговарајуће кућице у последњој колони табеле.**

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

Експ. #	Почетна $[\text{H}^+]$, mol dm^{-3}	Почетна $[\text{I}_3^-]$, mol dm^{-3}	Почетна $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$, mol dm^{-3}	Просечна брзина нестанка I_3^- , $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	Експ. који ћете користити за рачунање k_{H} ?	
					Да	Не
1					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

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

Експ. #	Почетна $[\text{H}^+]$, mol dm^{-3}	Почетна $[\text{I}_3^-]$, mol dm^{-3}	Почетна $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$, mol dm^{-3}	Просечна брзина нестанка I_3^- , $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	Експ. који ћете користити за рачунање k_{D} ?	
					Да	Не
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"/>

Име и презиме:

Шифра: SRB

d. Одредите целобројне вредности редова реакције за ацетон, тријодид и водонични јон.

$$\text{брзина} = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m [I_3^-]^n [H^+]^p$$

$m =$

$n =$

$p =$

e. Израчунајте константу брзине k_H за реакцију ацетона, $(CH_3)_2CO$, и наведите јединице.

$k_H =$

f. Израчунајте константу брзине k_D за реакцију ацетона- d_6 , $(CD_3)_2CO$, и израчунајте вредност односа k_H/k_D (изотопски ефекат реакције).

$k_D =$



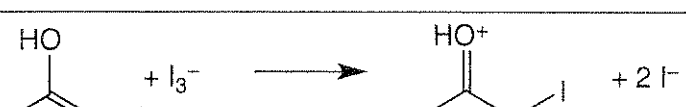
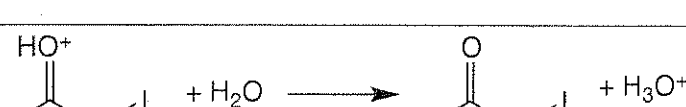
$k_H/k_D =$

Име и презиме:

Шифра: SRB

g. На основу кинетичких података и изотопског ефекта треба да дођете до извесних закључака о реакционом механизму. Доле су приказани кораци логичног механизма јодовања ацетона. Један корак одређује брзину реакције (*rate-determining step*, R.D.S.).

У кућице прве колоне десно од приказа сваког корака реакције ставите знак (✓) ако је **могуће** да је он на основу вашег *експериментално одређеног израза за брзину реакције* (део под d) корак који одређује брзину реакције или X ако то није случај. У кућицу у другој колони десно од приказа сваког корака реакције ставите знак (✓) ако је **могуће** да је он на основу вашег *експериментално одређеног изотопског ефекта* (део под f) корак који одређује брзину реакције или X ако то није случај.

	Да ли ово може бити R.D.S. на основу израза за брзину?	Да ли ово може бити R.D.S. на основу изотопског ефекта?
		
		
		
		

Упутства (проблем 2)

- Овај практични проблем има 14 страна укључујући и места за одговоре.
- Имате 15 минута да прочитате овај текст пре него што почнете експеримент.
- Имате 2 сата и 45 минута да завршите **проблем 2**. Током планирања експеримента, водите рачуна да један корак захтева 30 минута.
- Почните тек онда кад се да знак **START**. Морате прекинути истог момента са радом када се да команда **STOP**. У случају да то не учините у року од 5 минута, практични задатак ће бити поништен. После команде **STOP останите крај свог радног места**. Супервизор ће проверити ваше радно место. Следеће треба да се налази на **столу**:

Проблем/папири са одговорима

Једна TLC плочица коју сте ставили у патент-кесицу на којој се налази ваша шифра

Вијала са ознаком "Product"

- Очекује се да водите рачуна о **правилима безбедности** датим прописима IChO. Док сте у лабораторији морате носити **заштитне наочари** или сопствене наочари (питајте супервизора да ли су одговарајуће). Користите **пропипету** која вам је на располагању. Можете користити **рукавице** приликом руковања хемикалијама.
- Добићете само **ЈЕДНО УПОЗОРЕЊЕ** од супервизора у лабораторији уколико прекршите правила безбедности. Други пут ћете бити удаљени из лабораторије са нула поена са целокупног практичног дела такмичења.
- Немојте се устручавати да питате асистента уколико имате недоумице у вези са сигурношћу у лабораторији или уколико морате да напустите просторију.
- Смете да радите само у простору који вам је додељен.
- Користите хемијску оловку коју су вам доделили, а не обичну оловку за писање одговора.
- Користите калкулатор (дигитрон) који сте добили.
- Све резултате морате написати на места предвиђена за то у формуларима. Било шта написано ван предвиђених места неће бити оцењивано. Користите полеђину папира ако вам је потребно место за вежбу.
- Користите суд обележен са "**Broken Glass Disposal**" за бацање коришћених вијала.
- Користите суд обележен са "**Liquid Waste**" за бацање отпадних раствора.

Име и презиме:

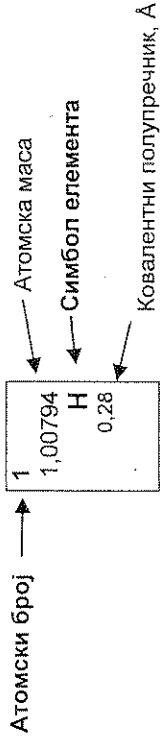
Шифра: SRB

- Ако вам је потребно, нова количина хемикалија и нови комад лабораторијског посуђа **ће вам бити додељени** без казних поена само једном. Сваки следећи пут ће вам бити одузет **по један поен** од укупно 40 поена на практичном делу.
- Званична енглеска верзија овог практичног проблема се може добити на захтев само у случају потребе за додатним разјашњењем.

Име и презиме:

Шифра: SRB

1	1,00794 H 0,28	2	4	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
2	3	6,941 Li	4	9,01218 Be	11	22,9898 Na	12	24,3050 Mg	19	39,0983 K	20	40,078 Ca	38	85,4678 Rb	55	132,905 Cs	87	(223,02) Fr	2	4,00260 He 1,40
3	11	22,9898 Na	12	24,3050 Mg	19	39,0983 K	20	40,078 Ca	38	85,4678 Rb	55	132,905 Cs	87	(223,02) Fr	10	20,1797 Ne 1,50	17	18,9984 F 0,64	10	20,1797 Ne 1,50
4	19	39,0983 K	20	40,078 Ca	38	85,4678 Rb	55	132,905 Cs	87	(223,02) Fr	10	20,1797 Ne 1,50	17	18,9984 F 0,64	10	20,1797 Ne 1,50	17	18,9984 F 0,64	10	20,1797 Ne 1,50
5	37	85,4678 Rb	55	132,905 Cs	87	(223,02) Fr	10	20,1797 Ne 1,50	17	18,9984 F 0,64	10	20,1797 Ne 1,50	17	18,9984 F 0,64	10	20,1797 Ne 1,50	17	18,9984 F 0,64	10	20,1797 Ne 1,50
6	55	132,905 Cs	87	(223,02) Fr	10	20,1797 Ne 1,50	17	18,9984 F 0,64	10	20,1797 Ne 1,50	17	18,9984 F 0,64	10	20,1797 Ne 1,50	17	18,9984 F 0,64	10	20,1797 Ne 1,50	17	18,9984 F 0,64
7	87	(223,02) Fr	10	20,1797 Ne 1,50	17	18,9984 F 0,64	10	20,1797 Ne 1,50	17	18,9984 F 0,64	10	20,1797 Ne 1,50	17	18,9984 F 0,64	10	20,1797 Ne 1,50	17	18,9984 F 0,64	10	20,1797 Ne 1,50



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 1,73	101	(258,10) Md 1,72	102	(259,1) No 1,94	103	(260,1) Lr

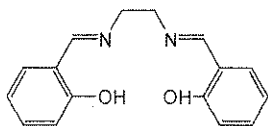
Хемикалије и опрема (проблем 2)

Хемикалије и материјали (ознака на самом паковању (суду) је написана масним словима)

	Ознака опасности ⁺	Ознака безбедности ⁺
(salen)H ₂ , ^a ~1,0 g ^б у вијали	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
Mn(OOCCH ₃) ₂ · 4H ₂ O, ~1,9 g ^б у вијали	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Раствор литијум-хлорида, LiCl, 1 М раствор у етанолу, 12 mL	R11 R36/38	S9 S16 S26
Етанол, 70 mL	R11	S7 S16
Ацетон, (CH ₃) ₂ CO, 100 mL	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(salen*)MnCl _x , ^в ~32 mL раствора концентрације ~3,5 mg/mL ^б		
KI ₃ , ~0,010 М водени раствор, ^б 50 mL у боци са етикетом "I ₂ "		
Аскорбинска киселина, ~0,030 М водени раствор, ^б 20 mL		
1% скроб, водени раствор, 2 mL		
TLC плочица – једна плочица са танким слојем силика-гела димензија 5 cm × 10 cm у пластичној патент-кесици		

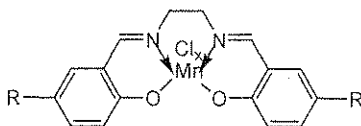
⁺ Видети страну 16 за значење ознака опасности и безбедности.

^a (salen)H₂:



^б Тачна вредност је назначена на етикети.

^в (salen*)MnCl_x (обе R групе су једнаке и могу бити H или COOH или SO₃H):



Име и презиме:

Шифра: SRB

Опрема која се заједнички користи: вага

Опрема која се индивидуално користи:

- два статива са клеммама у дигестору са вашом шифром
- једна магнетна мешалица са грејањем
- један лењир од 300 mm
- једна обична оловка

Kit #2:

- два ерленмајера од 250 mL (један за синтезу, а други за кристализацију)
- једна мензура од 50 mL
- један јајаст магнет за мешање дуг 20 mm
- један Хиршов левак
- кругови од филтер-папира за Хиршов левак и за чашу за TLC
- једна гуч-боца од 125 mL за цеђење под вакуумом
- гума за гуч-боцу
- једно пластично ледено купатило од 0,5 L
- један стаклени штапић
- две пипете за пренос раствора од 1 mL (трансфер пипете, видети цртеж десно)
- једна пластична шпатула
- једна празна вијала од 4 mL са етикетом “Product” за производ реакције

Kit #3:

- три празне вијале мале запремине (за растворе које користите за TLC)
- десет капилара (100 mm) за наношење мрља на TLC плочице
- једно сахатно стакло (за поклапање чаше за TLC)
- једна чаша од 250 mL за TLC

Kit #4:

- једна постављена бирета од 25 mL, спремна за употребу
- један мали пластични левак
- четири ерленмајера од 125 mL
- једна гумена пропипета
- једна волуметријска пипета од 10 mL
- једна волуметријска пипета од 5 mL



Ознаке опасности и безбедности (проблем 2)

R11 Лако запаљиво

R36/37/38 Иритира очи, респираторни систем и кожу

R62 Могући ризик поремећаја плодности

R63 Могући ризик да нашкоди нерођеном детету

R66 Вишеструко излагање може изазвати сувоћу или пуцање коже

R67 Паре могу да проузрокују поспаност и ошамућеност

S7 Чувати у добро затвореном суду

S9 Држати суд на добро вентилираном месту

S16 Држати далеко од могућег узрока паљења

S26 У случају контакта са очима, испрати сместа са пуно воде и потражити лекарску помоћ

S28А Након контакта са кожом, одмах испрати са много воде.

S37 Носити одговарајуће рукавице.

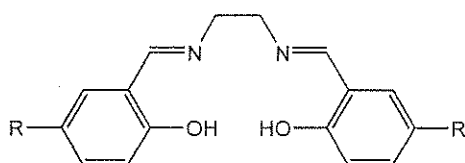
S37/39 Носити одговарајуће рукавице и заштитити очи и лице.

S45 У случају незгоде или ако се лоше осећате, сместа потражите лекарску помоћ.

Проблем 2**22% укупних поена****Синтеза мангановог комплекса салена и одређивање формуле датог комплекса**

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

Комплекси прелазних метала 3d-блока са бис(салицилиден)етилендиамином (сален, *salen*) као лигандом су се показали као ефикасни катализатори разних редокс реакција у органској синтези.



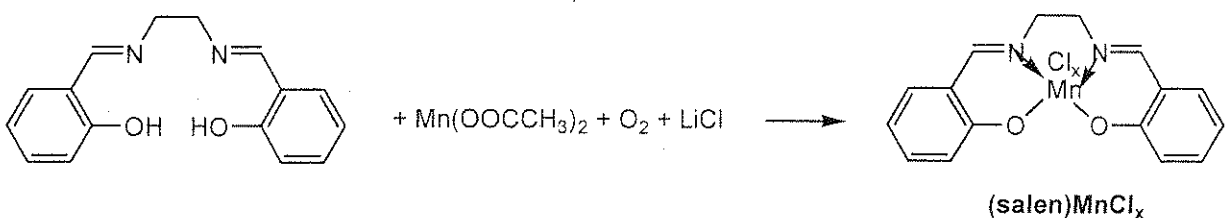
(salen)H₂, R = H

(salen*)H₂, R = H, COOH или SO₃H

Позната је способност салена као лиганда да може да стабилизује виша оксидациона стања елемената 3d-блока. Конкретно, једињења мангана у којима он има оксидационе бројеве од +2 до +5 могу настати у зависности од реакционих услова при којима се синтетиче комплекс мангана са саленом. У овом задатку од вас се очекује да синтетичете комплекс мангана са саленом реакцијом (salen)H₂ са Mn(II)-ацетатом у етанолу на ваздуху у присуству литијум-хлорида. Под овим условима, настаје комплекс формуле (salen)MnCl_x, где је x = 0, 1, 2 или 3.

Треба да: i) одредите масу синтетисаног комплекса, ii) испитате чистоћу синтетисаног комплекса помоћу танкослојне хроматографије (TLC) и iii) одредите оксидациони број метала у комплексу (salen*)MnCl_x чији је раствор приложен, користећи јодиметријску редокс титрацију. У комплексу (salen*)MnCl_x, манган има исти оксидациони број као и у вашем производу, али R-супституент на бензеновим прстеновима може бити H, COOH или SO₃H.

Треба да прочитате целокупни опис овог проблема и да испланирате рад унапред. Неке операције морате изводити истовремено да бисте завршили на време.

Поступак:**A. Синтеза комплекса (salen)MnCl_x**

- 1) Оставите 2-3 кристала лиганда (salen)H₂ са стране, у малу вијалу, јер ће вам они требати касније за TLC.
- 2) Пренесите добијени претходно измерени узорак масе ~1,0 g лиганда (salen)H₂ у ерленмајер од 250 mL у који сте већ ставили магнет за мешање. Прелијте реагенс са 35 mL апсолутног етанола.
- 3) Ставите ерленмајер на плочу мешалице и загревајте садржај уз стално мешање док се чврста супстанца не раствори (обично, супстанца се у потпуности раствори у близини тачке кључања етанола). Затим смањите степен загревања тако да одржавате раствор близу температуре кључања, али испод ње. Загревајте на такав начин да грлић ерленмајера остане довољно хладан да га можете држати. Ако је ерленмајер исувише врућ, тако да га не можете држати голим рукама, користите пресавијени папирни убрис.
- 4) Склоните ерленмајер са вруће плоче и одмах додајте у њега претходно одмерени Mn(OAc)₂·4H₂O масе ~1,9 g. Раствор ће постати тамнобраон боје. Одмах вратите ерленмајер на врућу плочу мешалице и наставите са грејањем и мешањем као у кораку 3 наредних 15 минута.
- 5) Склоните ерленмајер са вруће плоче и одмах додајте 1 M раствор LiCl у етанолу (12 mL, вишак). Одмах вратите ерленмајер на врућу плочу мешалице и наставите са грејањем и мешањем као у претходна два корака 10 минута.
- 6) После истека овог времена склоните ерленмајер са вруће плоче и, пошто се кратко прохлади на ваздуху, ставите га у ледено купатило ради кристализације током 30 минута. Сваких 5 минута гребати стакленим штапићем унутрашње зидове ерленмајера испод нивоа течности да бисте убрзали кристализацију комплекса (salen)MnCl_x. Први кристали се могу појавити одмах по хлађењу или после периода од само 10-15 минута хлађења.
- 7) Користите извод за вакуум (цев из зида дигестора; одговарајући вентил је означен као "Vacuum") да бисте процедили издвојени кристални производ користећи Хиршов левак и гуч-боцу. Помоћу трансфер пипете исперите талог на филтер-папиру помоћу неколико капи ацетона док је још на Хиршовом левку који је на гуч-боци прикљученој на вакуум и оставите да се суши уз укључен вакуум 10-15 минута.
- 8) Пренесите чврсти производ у претходно одмерену вијалу која је означена етикетом "Product", а затим измерите масу и забележите вредност масе производа, *m_p*, у кућицу

Име и презиме:

Шифра: SRB

доле. Запишите и масе следећих реагенаса који су коришћени у синтези: $(salen)H_2$, m_S ,
и $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, m_{Mn} .

9) Ставите вијалу са етикетом у којој је производ у патент-кесицу.

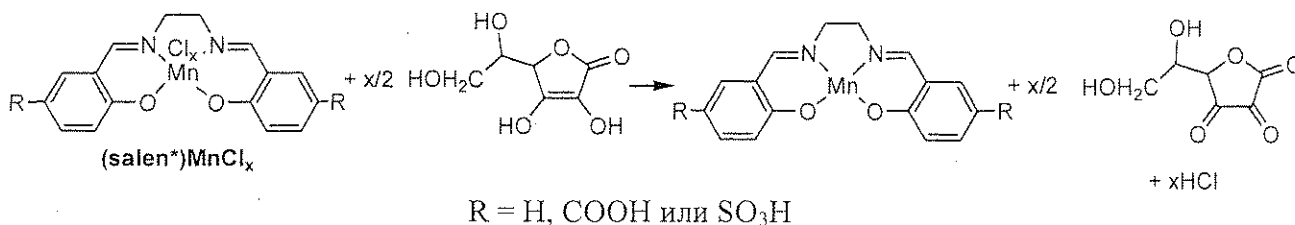
Маса празне вијале са етикетом "Product": _____ g

Маса вијале са осушеним производом: _____ g

Маса производа, m_p : _____ g

Маса лиганда $(salen)H_2$ са етикете на вијали (препишите са етикете), m_S :
_____ g

Маса $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ са етикете на вијали (препишите са етикете), m_{Mn} :
_____ g

В. Волуметријска анализа датог узорка раствора комплекса $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$ 

Коришћење пропипете

- 1) Натакните пропипету на пипету.
- 2) Избаците ваздух из пропипете чврстим стезањем гуменог балона.
- 3) Стисните задебљање са стрелицом навише, док је пипета уроњена у раствор да бисте усисали раствор у пипету.
- 4) Притиском на задебљање са стрелицом наниже омогућавате да течност истиче из пипете.

Напомена: Не морате испирати ни пипете ни бирету пре употребе.

- 1) Одмерите 10,00 mL датог раствора комплекса $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$ у ерленмајер од 125 mL помоћу волуметријске пипете.
- 2) Додајте другом пипетом 5,00 mL раствора аскорбинске киселине у овај раствор и добро промешајте. Оставите да стоји 3-4 минута.
- 3) Да бисте избегли оксидацију аскорбинске киселине са O_2 титрујте раствор одмах по истеку овог времена са раствором KI_3 уз додатих 5 капи 1% раствора скроба као индикатора. Плава или плавозелена боја која означава крај титрације треба да буде постојана бар 30 секунди.
- 4) Ако вам време дозвољава, поновите титрацију још једном или двапут да бисте добили што тачнију вредност.

Унесите резултате своје титрације (титрација) у табелу доле:

#	Почетно читавање запремине раствора KI_3 , mL	Крајње читавање запремине раствора KI_3 , mL	Запремина утрошеног раствора KI_3 , mL
1			
2			
3			

Име и презиме:

Шифра: SRB

i. Запишите утрошену запремину (појединачну одабрану или средњу вредност) раствора KI_3 у mL коју ћете користити за израчунавање моларне масе комплекса $(salen^*)MnCl_x$:

Запремина раствора KI_3 коју ћете користити за израчунавање: _____ mL

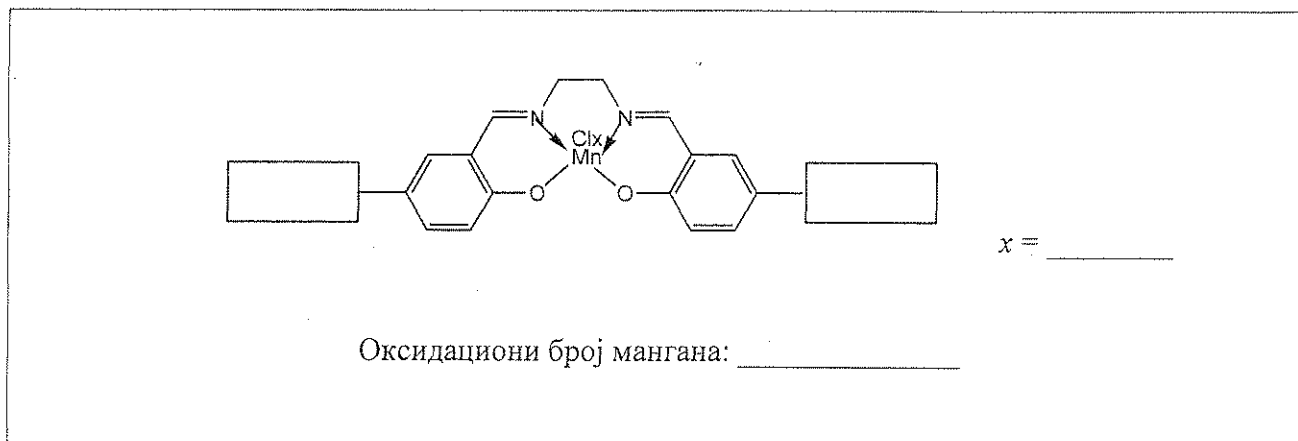
Концентрација комплекса $(salen^*)MnCl_x$ (са етикете на бочици): _____ mg/mL

Концентрација аскорбинске киселине (са етикете на бочици): _____ M

Име и презиме:

Шифра: SRB

ii. На основу података које сте добили приликом титрације и података у табели доле одредите вредност x , оксидациони број мангана и природу супституента на саленском лиганду ($R = H, COOH$ или SO_3H , простор у кућицама).



R	x	(Теоријска вредност мларне масе)/ x , g/mol
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

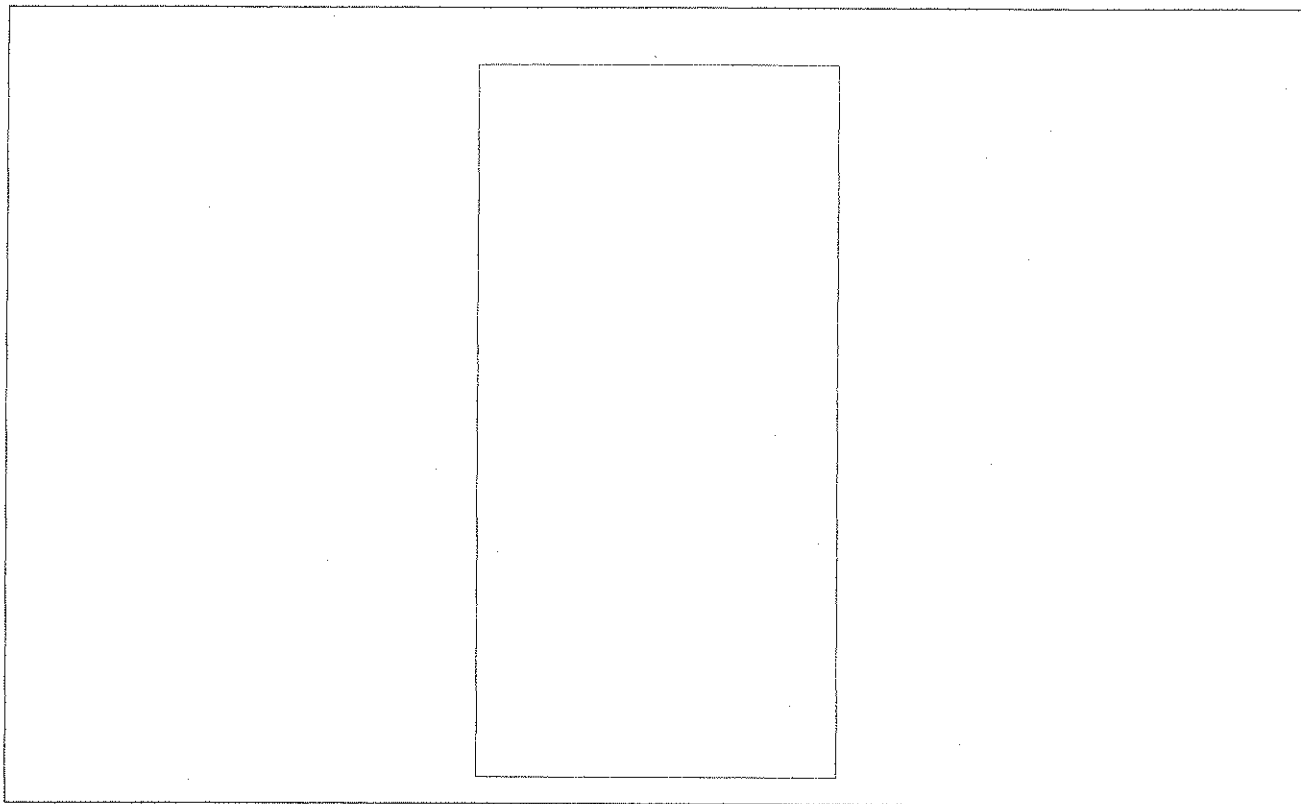
С. Карактеризација комплекса $(salen)MnCl_x$ помоћу TLC

- 1) Растворите неколико кристала комплекса $(salen)MnCl_x$ који сте ви синтетисали у неколико капи апсолутног етанола у малој вијали да бисте добили погодан раствор за TLC. Етанол преносити трансфер пипетом.
- 2) На сличан начин растворите неколико кристала лиганда $(salen)H_2$ у неколико капи апсолутног етанола у другој малој вијали.
- 3) Ако је потребно, користите маказе (затражите од асистента) да бисте скратили TLC плочицу тако да може да стане у поклопљену чашу у којој ћете изводити хроматографију.
- 4) Пресавијте или исеците велики круг филтер-папира, па га ставите у чашу тако да допире скоро до врха чаше. Овим се постиже брже засићење атмосфере у чаши парама етанола. Сипајте етанол у чашу квасећи филтер-папир. Ниво развијача у чаши треба да буде висине 3-4 mm. Прекријте чашу сахатним стаклом.
- 5) Означите стартну линију и места где ћете наносити растворе на плочици.
- 6) Користећи капиларе нанесите оба раствора на једну плочицу.
- 7) Развијте плочицу у чаши прекривеној сахатним стаклом (за ово је потребно 10-15 min).
- 8) Оловком означите фронт растварача линијом као и обојене мрље на развијеној плочици.
- 9) Осушите плочицу на ваздуху и ставите је назад у патент-кесицу.
- 10) Израчунајте R_f за $(salen)H_2$ и $(salen)MnCl_x$.

Име и презиме:

Шифра: SRB

i. Скицирајте плочицу у простору ниже.



ii. Одредите и забележите R_f вредности за $(\text{salen})\text{H}_2$ и $(\text{salen})\text{MnCl}_x$.

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

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

По завршетку рада:

- Баците сав течни отпад у суд означен са "**Liquid Waste**".
- Баците искоришћене вијале у суд означен са "**Broken Glass Disposal**".
- Вратите коришћено посуђе у одговарајуће кутије означене са "Kit #2", "Kit #3" и "Kit #4".