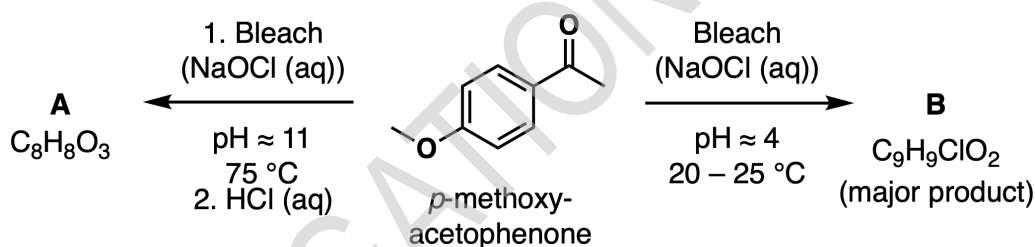


Отбеливатель – реагент-хамелеон

16 баллов													
Вопрос	Выход А	ТСХ А	Штрафы А	Выход В	ТСХ В	Штрафы В	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Всего
Очки	25	3	-6	25	3	-25	4	2	2	2	2	2	70
Результат													

Методика эксперимента



Bleach - отбеливатель (гипохлорит натрия);

p-methoxyacetophenone - пара-метоксиацетофенон;

major product - основной продукт

Получение продукта А

- Включите** нагрев на магнитной мешалке и **установите** регулятор в положение между 100 °С и 150 °С, чтобы получить необходимую температуру водяной бани 70 – 80 °С. Во время перемешивания **контролируйте** температуру водяной бани с помощью термометра, закрепленного в лапке штатива.
- Пока водяная баня нагревается, **возьмите** небольшой образец (на кончике маленького шпателя) пара-метоксиацетофенона из пузырька помеченного “SM-A”, **перенесите** его в пузырек “TLC-SM” и **отставьте** его **в сторону** для выполнения тонкослойной хроматографии (ТСХ) (анализ будет проводиться вами после получения продукта В).
- В круглодонную колбу объемом **50 мл поместите** якорь магнитной мешалки (овальный), пара-метоксиацетофенон (**500 мг**, все содержимое пузырька “SM-A”, для переноса исполь-

зуйте бумажку для взвешивания), раствор NaOH (**6.7 мл**, все содержимое пузырька “NaOH (aq)”), и отбеливатель (**7.5 мл**, все содержимое пузырька “Bleach-A”).

- Закрепите** колбу в лапке штатива и **погрузите** колбу в водяную баню, регулируя положение лапки. **Убедитесь**, что реакционная смесь хорошо перемешивается (скорость перемешивания примерно **750 rpm**)
- Вставьте** в горло колбы дефлегматор (Рисунок 1). В верхнее отверстие дефлегматора **вставьте** угловой отвод, который с помощью шланга соединен с промывной склянкой (заполнена раствором NaOH в EtOH/H₂O). **Закрепите** шлифовое соединение с помощью желтой пластиковой клипсы.
- Оставьте** реакционную смесь **перемешиваться** при 70 – 80 °C на **60 минут**.

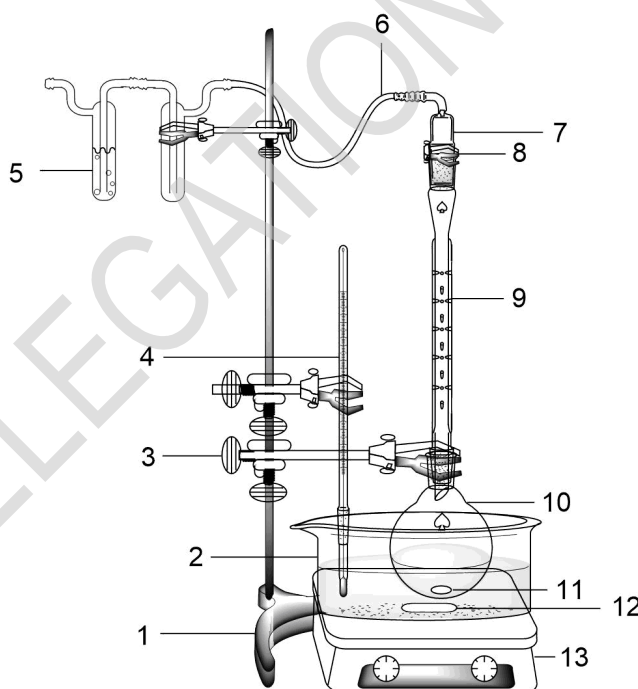


Рисунок 1: 1 = лабораторный штатив, 2 = водяная баня, 3 = фиксатор лапки и лапка, 4 = термометр, 5 = промывная склянка, 6 = шланг, 7 = угловой отвод со шлифом, 8 = пластиковая клипса, 9 = дефлегматор, 10 = круглодонная колба, 11 и 12 = якоря магнитной мешалки, 13 = магнитная мешалка с нагревом.

- Выключите** нагрев, **поднимите** колбу выше водяной бани, регулируя положение лапки. **Поднимите карточку** с гаечным ключом, чтобы лаборант убрал водяную баню. **Оставьте** реакционную смесь остывать при перемешивании, пока вы выполняете следующие шаги.

- Отсоедините** промывную склянку от дефлегматора, вынув угловой отвод. **Выньте** дефлегматор из колбы (он будет повторно использован при получении продукта **B**)
- Попросите** баню с колотым льдом и водой у лаборанта и **охладите** в ней реакционную колбу при перемешивании (примерно **5 минут**).
- Не вынимая колбу из охлаждающей бани, медленно, с помощью пипетки Пастера **добавьте** раствор NaHSO_3 (водный, 40%) (примерно **5 мл** из пузырька " NaHSO_3 (aq)"; **1 мл** соответствует $\frac{1}{2}$ пипетки Пастера, смотри Рисунок 2). **Продолжайте** перемешивание. У вас образуется белый осадок (продукт **A**).

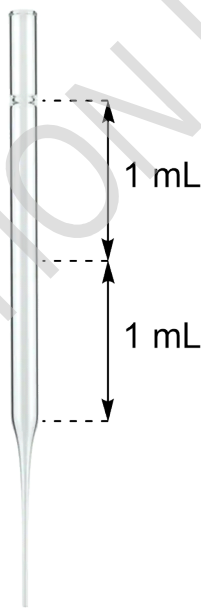


Рисунок 2: пипетка Пастера и примерные объемы (масштаб 1:2)

- Доведите** pH до значения 1–2, с помощью пипетки Пастера добавляя 2 M раствор HCl (примерно **6 – 8 мл** из банки обозначенной "**2 M HCl (aq)**"). **Проверяйте** значение pH реакционной смеси, используя индикаторные полоски (эталонные цвета приведены на Рисунке 3). Чтобы воспользоваться полоской, **отберите** небольшую аликвоту реакционной смеси чистой пипеткой Пастера и **поместите** каплю на индикаторную полоску. **Не макайте** полоски в реакционную смесь! **Продолжайте** добавлять HCl, пока не достигните pH \approx 1–2.

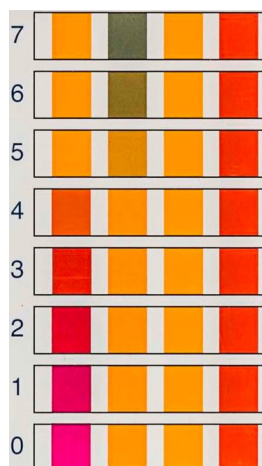


Рисунок 3: цветовая шкала для определения pH путем визуального сравнения с реакционными зонами на индикаторной полоске. Все четыре зоны на индикаторной полоске должны соответствовать цветовой шкале при данном значении pH. Значения pH указаны слева. Вы можете попросить лаборанта показать цветовую шкалу, напечатанную на заводской упаковке.

- Попросите** у лаборанта доставалку для магнитных якорей, **выключите** перемешивание и **достаньте** якорь из колбы. **Промойте** якорь сначала водой (смыть в бутылку → "Aqueous Waste"), затем ацетоном (смыть в бутылку → "Organic Waste") и вытрите его насухо бумажным полотенцем. Он будет повторно использован позднее.
- Соберите** установку для вакуумного фильтрования: **закрепите** колбу с отводом в штативе и **убедитесь**, что коническая резиновая манжета плотно прилегает к резиновому защитному кольцу (Рисунок 4).

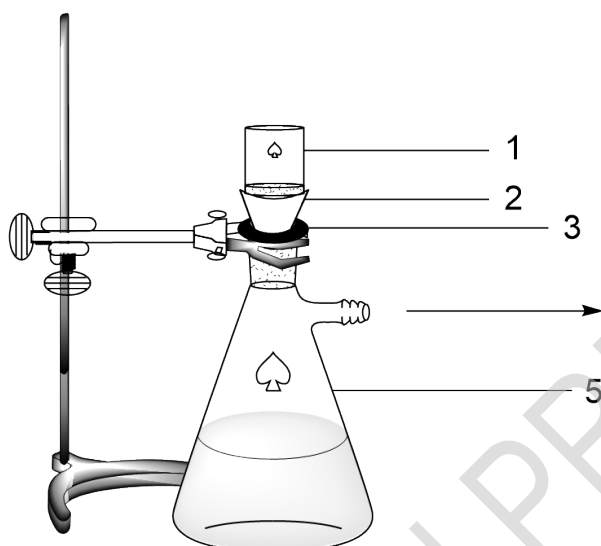


Рисунок 4: 1 = стеклянный фильтровальный тигель, 2 = коническая резиновая манжета, 3 = резиновое защитное кольцо, 4 = выход к вакууму, 5 = колба для фильтрования

14. **Поместите** стеклянный фильтровальный тигель в коническую резиновую манжету. **Убедитесь** в том, что он плотно к ней прилегает.
15. **Включите** вакуум и **вылейте** суспензию твердого вещества, которое необходимо отфильтровать, в стеклянный фильтровальный тигель. Если жидкости много, добавлять ее следует порциями.
16. Тщательно промойте осадок водой (2 x **10 мл**; используйте мерный цилиндр).
17. **Оставьте** осадок сушиться на фильтре (не более **10 минут**), затем **выключите** вакуум и **отсоедините** его источник.
18. **Отберите** небольшой образец (на кончике маленького шпателя) продукта **A** в пузырек “**TLC-A**” для тонкослойной хроматографии (ТСХ) (анализ будет проведен вами позднее).
19. **Перенесите** продукт из фильтровального тигля в пузырек “**Product A + [код участника]**” с помощью шпателя.
20. **Завинтите крышку** пузырька “**Product A + [код участника]**”. В конце тура его заберет лаборант.
21. **Вылейте** фильтрат из колбы с отводом в бутылку “**Aqueous Waste**”.

Получение продукта В

1. **Возьмите** новую круглодонную колбу объемом **50 мл**, поместите в нее овальный якорь магнитной мешалки и **закрепите** колбу в лапке штатива.
2. **Поместите** в колбу пара-метоксиацетофенон (**500 мг**, все содержимое пузырька "**SM-B**", для переноса воспользуйтесь бумажкой для взвешивания), и безводную уксусную кислоту (**4 мл**, все содержимое пузырька "**AcOH**").
3. При перемешивании, в течение **1 – 2 минут по каплям прибавьте** отбеливатель (**4.0 мл**, все содержимое пузырька "**Bleach-B**") с помощью пипетки Пастера.
4. **Вставьте** в горло колбы дефлегматор.
5. Интенсивно **перемешивайте** реакционную смесь (скорость перемешивания **750 rpm**) при комнатной температуре в течение **45 минут**.
6. **Выньте** дефлегматор и по каплям в течение **1 минуты добавьте** водный раствор гидросульфита натрия (40 %) (примерно **3 мл**, оставшееся содержимое пузырька "**NaHSO₃ (aq)**") в реакционную смесь, используя пипетку Пастера. Обратите внимание на то, что реакционная смесь нагревается во время добавления.
7. **Попросите** у лаборанта доставалку для магнитных якорей, **выключите** перемешивание и **достаньте** якорь из колбы.
8. **Закрепите** делительную воронку объемом **50 мл** в лапке штатива. **Добавьте** в нее **10 мл** воды (используйте мерный цилиндр).
9. **Перелейте** реакционную смесь из круглодонной колбы в делительную воронку, используя стеклянную коническую воронку.
10. **Добавьте** толуол (примерно **10 мл** из банки с надписью "**Toluene**"; используйте мерный цилиндр), затем **выньте** коническую воронку.
11. **Заткните** делительную воронку пробкой и **встряхивайте** некоторое время. Периодически **прерывайте встряхивание** и **спускайте** избыточное **давление**, направляя при этом носик воронки в сторону от себя и окружающих.
12. Завершите встряхивание, спустите давление еще раз, закройте кран и закрепите воронку в лапке штатива. Выньте пробку и дайте слоям分离.
13. **Слейте** нижний (водный) слой в использованную круглодонную колбу. Верхний (органический) слой, содержащий продукт **В**, **слейте** в коническую колбу на **50 мл**.

14. **Проэкстрагируйте** водную фазу толуолом еще два раза, повторив шаги 9 – 13. **Собирайте** органические экстракты в ту же коническую колбу.
15. **Промойте** стеклянную коническую воронку ацетоном (смыть в бутылку → “Organic Waste”) и **дайте** ей высохнуть.
16. **Добавьте** сульфат натрия (все содержимое пузырька “Na₂SO₄”) в коническую колбу с объединенными органическими экстрактами. **Добавьте** цилиндрический якорь магнитной мешалки и **перемешивайте** на мешалке в течение **3 минут**, после чего **выключите** перемешивание.
17. **Закрепите** стеклянную коническую воронку в лапке штатива так, чтобы ее конец был погружен в мерную колбу с надписью “Product B + [код участника]”. **Поместите** бумажный складчатый фильтр в воронку и **смочите** его небольшим количеством толуола, используя пипетку Пастера.
18. **Профильруйте** содержимое конической колбы в мерную колбу с надписью “Product B + [код участника]” (раствор не дойдет до метки). **Промойте** коническую колбу толуолом (примерно **5 мл**), используя ту же пипетку Пастера, и **вылейте** растворитель на фильтр.
19. С помощью пипетки Пастера **перенесите** 4 капли вашего раствора продукта **B** в пузырек “TLC-B”.
20. Закройте мерную колбу пробкой. В конце тура колбу заберет лаборант.
21. **Вылейте** водную фазу, собранную в круглодонной колбе в бутылку “Aqueous Waste”.

Анализ методом тонкослойной хроматографии (ТСХ)

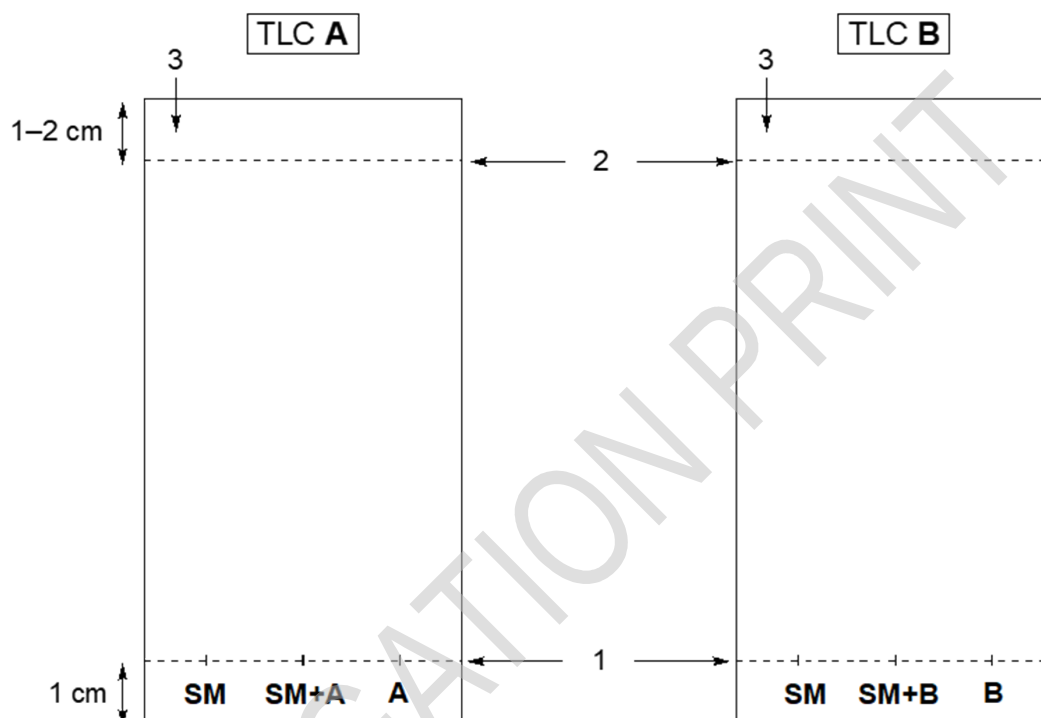


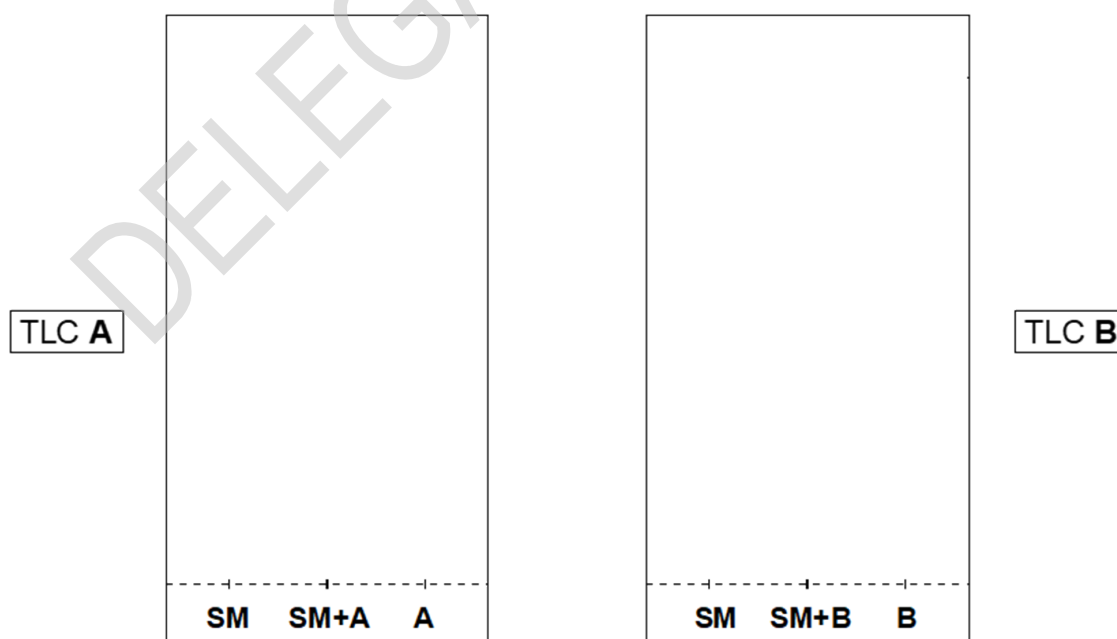
Рисунок 5: SM = исходное вещество = пара-метоксиацетофенон, A = продукт A, SM+A = совместное пятно исходного вещества и продукта A, B = продукт B, SM+B = совместное пятно исходного вещества и продукта B.

1 = линия старта, 2 = линия фронта растворителя, 3 = место для записи вашего кода участника.

1. Подготовьте хроматографическую камеру: заполните ее на высоту около 0,5 см элюентом (смесь гексан/EtOAc 80/20, закрытая банка с надписью "Eluent") и закройте крышкой. Если понадобится, вы можете получить дополнительную порцию элюента у лаборанта без штрафа.
2. **Приготовьте** ваши образцы: используя пипетку Пастера, **добавьте** примерно по 0,5 мл элюента в каждый из пузырьков "TLC-SM", "TLC-A", и "TLC-B" чтобы растворить/разбавить соответствующие образцы. **Закройте крышкой** пузырек "TLC-A" и **потрясите** его (примерно 0,5 минут) для более быстрого растворения.
3. **Подготовьте** пластинку ТСХ (неподвижная фаза: SiO₂ на алюминиевой подложке) для анализа продукта A (Рисунок 5, слева): с помощью карандаша и линейки, аккуратно **нарисуйте** линию старта примерно на **1 см** выше нижнего края пластинки и **отметьте** места для пятен трех образцов. **Обозначьте** их "SM" = исходное вещество = пара-метоксиацетофенон, "A" = продукт A, и "SM+A" = совместное пятно SM и продукта A (оба компонента помещают на одну и ту же точку на пластинке ТСХ). В верхней левой части пластинки **запишите** ваш код

участника.

- Аналогичным образом приготовьте пластинку ТСХ для анализа продукта В (Рисунок 5, справа).
- С помощью стеклянных капилляров **нанесите пятна** на линии старта пластинок ТСХ в соответствии со сделанными отметками (Рисунок 5). **Используйте** для каждого образца свой капилляр. **Дождитесь** испарения растворителей и высыхания пятен.
- Проведите** хроматографию (одновременно или последовательно): используя пинцет, **поместите** пластинку(пластинки) в хроматографическую камеру и **закройте** ее крышкой. **Дождитесь**, пока элюент **поднимется** до уровня на **1–2 см** ниже верхнего края каждой пластинки. **Откройте** крышку и, используя пинцет, **достаньте** пластинку (пластинки) из камеры. **Отметьте** карандашом линию фронта растворителя и **дайте** пластинкам высохнуть на воздухе.
- Проявите** сухие ТСХ-пластинки под УФ-лампой, расположенной на общем столе. Карандашом аккуратно **обведите все** видимые пятна.
- Заполните** заготовки в листе ответов, зарисовав пятна, обнаруженные в УФ-свете.



- Осторожно **поместите** ваши сухие ТСХ-пластинки в пакет с застежкой с вашим кодом участника. **Не допускайте** того, чтобы пластинки царапались друг о друга.

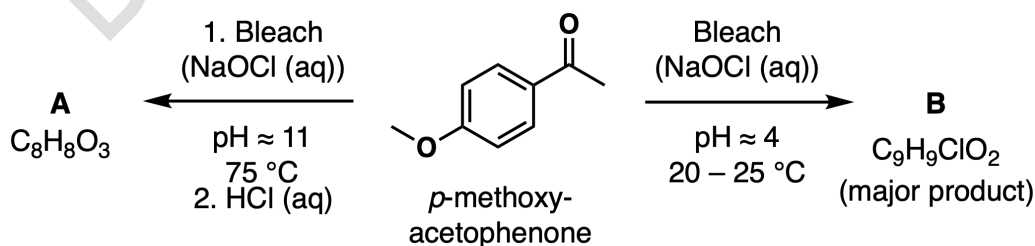
10. **Подготовьте** следующие образцы к сдаче лаборанту:

- **Стеклянный пузырек и мерная колба с вашими продуктами.** Они обозначены вашими кодами участника и обозначениями соответствующих продуктов (“**Product A + код участника**”) и “**Product B + [код участника]**”).
- **Пакет с застежкой** с вашим кодом участника, **содержащий две ТСХ-пластинки** (ТСХ анализ продуктов **A** и **B**).

Анализ - зарезервировано для организаторов (не заполняется участником)

Yield.A	25pt
TLC.A	3pt
Ded.A	-6pt
Yield.B	25pt
TLC.B	3pt
Ded.B	-25pt

Вопросы



Bleach - отбеливатель (гипохлорит натрия);

p -methoxyacetophenone - пара-метоксиацетофенон;

major product - основной продукт

Ответьте на каждый из следующих вопросов, отметив галочкой соответствующий квадратик (в каждом вопросе только 1 правильный ответ; если вы выберете больше одного варианта, получите ноль очков).

1.1 Ответы на вопросы а – d основаны на приведенном выше **рисунке** ваших ТСХ-пластинок (неподвижная фаза: SiO₂ на алюминиевой подложке; элюент: гексан/EtOAc 80:20). Если рисунок не сделан, баллы не выставляются. 4pt

a. Какой из продуктов более полярен, **A** или **B**? **Выберите** правильный ответ.

b. Какое из соединений более полярно, продукт **A** или исходное вещество (**SM**)? **Выберите** правильный ответ.

c. Содержит ли ваш продукт **A** остатки исходного вещества? **Выберите** правильный ответ.

d. Содержит ли ваш продукт **B** остатки исходного вещества? **Выберите** правильный ответ.

1.2 **Выберите** структуру продукта **A** (молекулярная формула C₈H₈O₃). Возможные ответы приведены в **листе ответов**. 2pt

1.3 Как видно из молекулярной формулы продукта **A** (C₈H₈O₃), фрагмент C₁ (= содержащий один атом углерода) отрывается от исходной молекулы (C₉H₁₀O₂). После завершения реакции C₁-фрагмент образует хлоросодержащее соединение. **Укажите** его структуру. Возможные ответы приведены в **листе ответов**. 2pt

1.4 Образование продукта **A** это окислительно-восстановительная реакция. 2pt
a. Какой из элементов **повышает** степень окисления в данной реакции? **Выберите** правильный ответ в листе ответов.

b. Какой из элементов **понижает** степень окисления в данной реакции? **Выберите** правильный ответ в листе ответов.

1.5 **Укажите** структуру продукта **B** (молекулярная формула C₉H₉ClO₂). Возможные варианты приведены в **листе ответов**. 2pt

1.6 В какой-то момент в синтезе продукта **B** в реакционную смесь добавляют NaHSO₃ (р-р). При этом гидросульфит (HSO₃⁻) вступает в химическую реакцию. **Укажите** образующуюся серосодержащую частицу. **Обратите внимание**, что данный вопрос не проверяет степень протонирования S-содержащей частицы (кисотно-основные равновесия здесь не учитываются). Возможные ответы приведены в **листе ответов**. 2pt