



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
BAIA MARE, 14-18 aprilie 2022
Ediția a LV-a

Proba practică
Clasa a XI -a

Subiect

(100 de puncte)

Echipamentul de protecție necesar în laboratorul de chimie

- Halat de laborator confecționat din bumbac.
- Pantofii de laborator trebuie să fie închiși și cu rizuri pe talpă pentru a se evita alunecarea.
- Mănușile din latex sau cauciuc, cu talc sau cu pudră, trebuie purtate în permanență.

Reguli de protecție și tehnica securității muncii

- În laboratoarele de chimie nu se poartă lentile de contact;
- În laboratoarele de chimie se va purta întotdeauna echipament de protecție;
- La primirea și la utilizarea substanțelor chimice pentru analizele chimice de laborator, trebuie citite cu atenție etichetele de pe flacoane (recipienti);
- Nu se gustă niciun fel de substanță de laborator;
- Pentru a mirosi o substanță, vaporii trebuie îndreptați spre utilizator prin mișcarea circulară a mâinii deasupra vasului deschis care o conține, cu mare precauție, neaplecând capul asupra vasului și fără a inspira adânc în plămâni;
- Este interzis ca utilizatorul să se aplece asupra vasului în care se transvazează sau se încălzește un lichid oarecare, ori să țină vasul înclinat spre sine sau spre alte persoane, pentru a evita stropirea cu picăturile lichidului;
- Întotdeauna se adaugă acizii în apă și niciodată apă în acizi;
- Recipientii cu reactivi se închid imediat după folosire;
- Reziduurile rezultate din activitățile desfășurate în laborator nu se aruncă în chiuvetă, ci se depozitează în recipientele speciale, destinate colectării reziduurilor chimice, etichetate corespunzător;
- Înaintea începerii experimentelor de laborator se verifică calitatea sticlăriei puse la dispoziție; elevii anunță imediat supraveghetorul în cazul în care observă piese de sticlărie care prezintă zgârieturi, crăpături sau alte defecte;
- Spălarea vaselor se face imediat după utilizare, cu lichide potrivite în care reziduurile sunt solubile, pentru a evita reacțiile violente;
- Manipularea reactivilor solizi se face cu spatule sau lingurițe curate, pentru a preveni impurificarea acestora.
- Soluțiile de reactivi pentru analiză se manipulează astfel încât să nu fie impurificate.
- Lichidele inflamabile și volatile (acetat de etil, etanol, diclorometan, toluen, pentan etc.) se manipulează cu atenție.

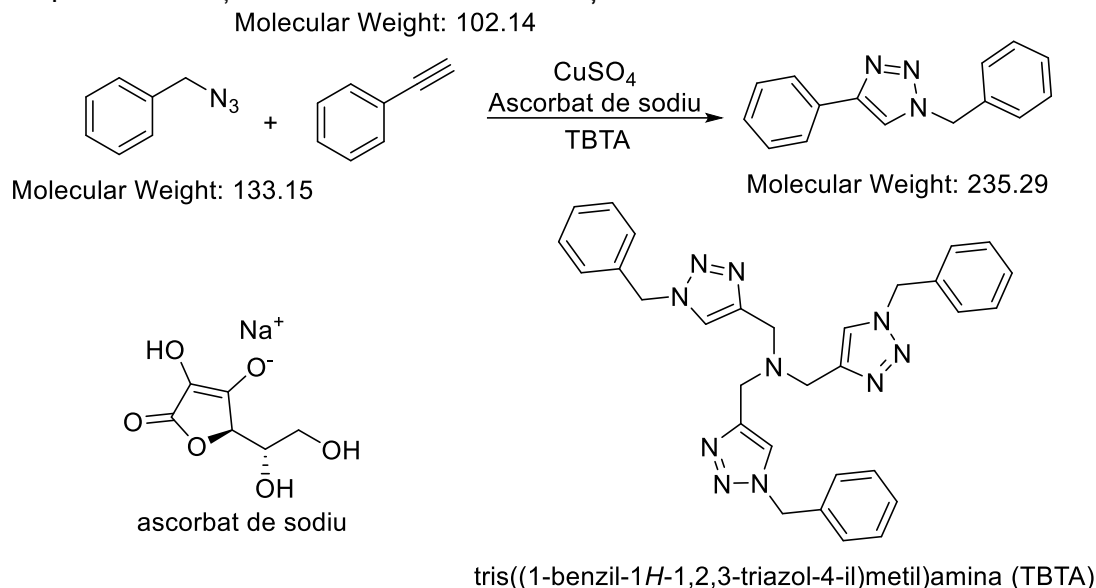
Substanțe, sticlărie, ustensile și echipamente de laborator necesare pentru realizarea experimentului

Experimentul A	Sticlărie, ustensile și echipamente	Buc	Substanțe
	Stativ eprubete Eprubetă etichetată cu 1 Seringă 2 mL Seringă 5 mL Pahar Erlenmayer Pâlnie conică de filtrare Hârtie de filtru Spatulă Pisetă cu apă distilată Punga cu fermoar	1 1 2 2 1 1 2 1 1 1	Tris[(1-benzyl-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amine (TBTA)
		<u>Disponibile la comun</u>	Fenilacetilenă (soluție în DMSO) Benzil azidă (soluție în DMSO) Ascorbat de sodiu soluție apoasă 125 mM
Experimentul B	Eprubete etichetate Pahar Berzelius 100 mL Sticlă de ceas Capilare Punga cu fermoar Pensetă Creion Riglă Șervețele	4 2 2 1 2 1 1 1 2	Proba A Proba B Proba C Solvent
	Plăcuțe cromatografice de silicagel Pisețe cu solvenți Cilindri gradati etichetați pentru solvenți 5/10/25 mL Lampă UV	<u>Disponibile la comun</u>	Pentan Diclorometan Acetat de etil

Reacția click între fenilacetilenă și benzilazidă

Reacția de cicloadiție 1,3-dipolară între alchine și azide, catalizată de cupru (I) are loc cu formarea regioselectivă de triazoli substituiți în pozițiile 1 și 4. Datorită randamentelor mari și a condițiilor blânde în care are loc reacția, aceasta este cunoscută în literatură sub numele de reacție *click*.

Schema 1 prezintă reacția *click* dintre fenilacetilenă și benzilazidă.



Cerințe:

Realizați reacția dintre fenilacetilenă și benzilazidă urmând procedura descrisă mai jos, analizați produsul obținut prin cromatografie în strat subțire (CSS) și răspundeți la întrebări.

A.. Sinteza organică

55 puncte

Mod de lucru:

Eprubeta etichetată cu **1** conține 3 mg de TBTA.

Adăugă **succesiv** peste acest solid, următoarele, agitând eprubeta după fiecare adăugare:

- 1) 1 mL soluție benzilazidă în DMSO cu concentrația 100 mg/mL utilizând o seringă de 2 mL.
- 2) 1 mL soluție fenilacetilenă în DMSO cu concentrația 77 mg/mL (utilizând o seringă de 2 mL.
- 3) 2 mL soluție de CuSO₄ 18 mM (disponibilă la comun) utilizând o seringă de 5 mL.
- 4) 3 mL de soluție de ascorbat de sodiu 125 mM, utilizând o seringă de 5 mL.

Agită ocazional amestecul de reacție obținut timp de 30 de minute. **Notează observațiile!**

Asamblează o instalație de filtrare formată dintr-un pahar Erlenmayer, o pâlnie conică de filtrare și hârtie de filtru. Umectați cu apă hârtia de filtru.

Filtrează la presiune atmosferică amestecul de reacție, ridicând ocazional pâlnia 1-2 cm pentru a permite curgerea filtratului, și spală pe filtru cu apă distilată de trei ori cu câte 5 mL.

Transferă cu ajutorul unei spatule precipitatul de pe hârtia de filtru pe o altă hârtie de filtru și lasă-l la uscat cel puțin o oră.

! Produsul se introduce la finalul probei în una din pungile cu fermoar și se capsează pe foaia de concurs în locul special destinat. Absența produsului conduce la neacordarea punctajului.

B. Realizarea și interpretarea unui experiment de analiză cromatografică 20 puncte

Realizează următoarele probe pentru analiza cromatografică utilizând cele 4 eprubete etichetate cu **A, B, C** și **Solvent**:

- 1) Transferă în eprubeta **A** fenilacetilenă pentru CSS utilizând pipeta Pasteur a flaconului conținând soluția stoc disponibilă la comun (o pipetă≈aproximativ 1 mL).
- 2) Transferă în eprubeta **B** benzilazida pentru CSS utilizând pipeta Pasteur a flaconului conținând soluția stoc disponibilă la comun (o pipetă≈aproximativ 1 mL).
- 3) Realizează în eprubeta **C** o soluție diluată de produs de reacție obținut în **Experimentul A**: un vârf de spatulă de produs dizolvat în 1-2 mL diclorometan.
- 4) Transferă în eprubeta etichetată **Solvent** aproximativ 1 mL AcOEt (1/4 din volumul eprubetei). În eprubetă se găsește un capilar cu care se realizează depunerea probelor și **care trebuie spălat bine cu solvent între depuneri**, prin imersarea capilarului în solvent și eliminarea solventului pe un șervețel disponibil pe masa de lucru.

Pentru analiza calitativă a reacției se realizează două experimente **de cromatografie în strat subțire** (vezi materialul suplimentar), conținând probele **A, B și C**.

- 1) **Plăcuța cromatografică nr. 1** – se utilizează ca sistem de eluție un amestec de diclorometan:pentan=1 : 6 (raport volumetric).
- 2) **Plăcuța cromatografică nr. 2** – se utilizează ca sistem de eluție un amestec de acetat de etil:pentan=2 : 5 (raport volumetric).

Atenție ! Un timp crescut între depunerea probelor pe plăcuță și eluare conduce la deteriorarea plăcuței.

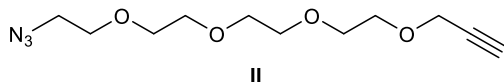
Experimentele cromatografice se vor realiza în paharele Berzelius de 100 mL prevăzute cu sticle de ceas, disponibile pe masa de lucru.

Vizualizarea plăcuțelor se face sub lampa UV, unde se marchează cu creionul spoturile observate.

! Plăcuțele cromatografice se introduc în punga cu fermoar și se capsează în zonele indicate pe foaia de concurs. Absența plăcuțelor conduce la neacordarea punctajului.

C. Cerințe 25 puncte

- a) Calculează cantitățile $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ și ascorbat de sodiu exprimate în mg și mmoli utilizate în reacție.
- b) Calculează masa teoretică de triazol obținută în reacție.
- c) Indică rolul ascorbatului de sodiu în reacție
- d) Desenează în lucrare rezultatele obținute la cromatografie (câte o reprezentare a fiecărei plăcuței cu spoturile observate) indicând sistemul de eluție folosit. Calculează R_f pentru fenilacetilenă, benzilazidă și produsul de reacție în fiecare sistem de eluție. Comentează evoluția reacției și puritatea produsului sintetizat pe baza plăcuțelor cromatografice. Explică de ce a fost necesară realizarea a două plăcuțe cromatografice.
- e) Scrie structura alchine și azidei utilizate pentru obținerea TBTA printr-o reacție click.
- f) Scrie structura produsului obținut prin tratarea compusului II cu sulfat de cupru, ascorbat de sodiu și TBTA.



**Comisia Centrală
a Olimpiadei Naționale de Chimie
Vă urează**

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Succes!

Subiecte elaborate de:

Prof. dr. Ion Grosu, Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca

Lect. dr. Mihaela Matache – Universitatea din București

Elena Mitrescu – Colegiul Național Pedagogic Constantin Cantacuzino, Târgoviște

Ionela Pogan – Liceul Tehnologic Transilvania, Deva