



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE DEVA, 2-7 aprilie 2023 Ediția a LVI-a

Proba practică Clasa a XI-a

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 integritatea 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 curate, pentru a preîntâmpina 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.

Citiți întreaga fișă de lucru înainte de a începe să lucrați.

Solicitarea de noi cantități de materii prime se poate face doar în primele 90 minute și se depunțează cu 5 puncte.

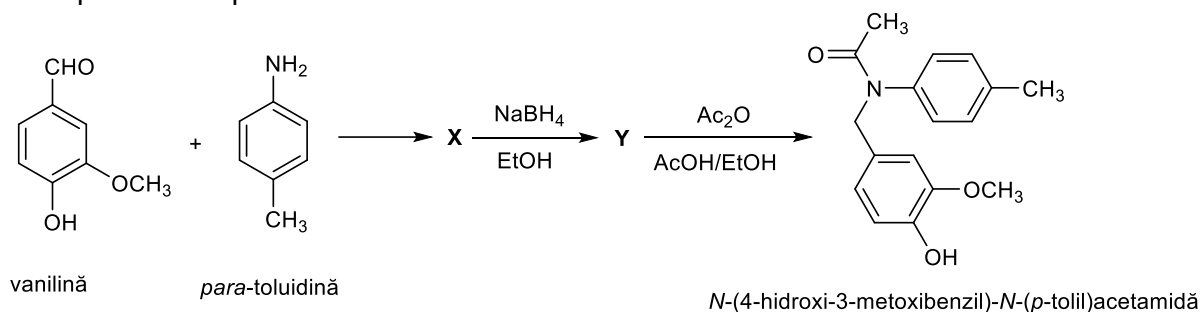
Spargerea unei piese de sticlărie se penalizează cu 3 puncte.

Pentru realizarea experimentului de cromatografie aveți la dispoziție 5 plăcuțe cromatografice. Fiecare plăcuță suplimentară solicitată se depunțează cu 2 puncte.

Obținerea *N*-(4-hidroxi-3-metoxibenzil)-*N*-(*p*-tolil)acetamidei

Motivul pentru care multe medicamente conțin în structură grupări amino este bazicitatea acestora. În funcție de valoarea pH-ului aminele se pot găsi sub formă neutră sau protonată (cationică). Sub formă cationică, grupările amino cresc solubilitatea medicamentului în apă, în timp ce, în formă neutră facilitează absorbția medicamentului prin membranele celulare, lipofile. O modalitate de a crește șansele de a identifica compuși cu azot care prezintă activitate biologică implică testarea de structuri cât mai diverse (de exemplu amine secundare sau terțiare cu grupări diferite legate de atomul de azot). Aminarea reductivă a alchidelor și cetonelor permite obținerea unor astfel de structuri. În acest scop, aminele primare (sau secundare) sunt tratate cu aldehide/cetone cu formarea de imine care apoi, în prezența unui agent de reducere, sunt transformate în aminele secundare (terțiare) corespunzătoare.

În cadrul acestui experiment o să obțineți amina **Y**, prin reacția de aminare reductivă a vanilinei cu *para*-toluidină, realizată în prezență de borohidruură de sodiu, și transformarea acesteia în amida corespunzătoare prin tratare cu anhidridă acetică/acid acetic conform schemei 1.



Schema 1

Cerinte:

Realizați reacția de aminare reductivă a vanilinei cu *para*-toluidină, în prezență de NaBH₄ și acilarea aminei secundare rezultate urmând procedura descrisă mai jos, analizați produșii de reacție obținuți prin cromatografie în strat subțire (CSS) și răspundeți la întrebări.

A. Sinteza organică

40 puncte

Mod de lucru:

În paharul Erlenmeyer de 50 mL (etichetat cu **1**) se află 152 mg (1 mmol) de vanilină. Peste aceasta se adaugă 102 mg (1 mmol) *para*-toluidină (disponibilă pe masa de lucru în tubul Eppendorf etichetat cu **2**). Solidele se amestecă timp de aproximativ 5 minute cu ajutorul unei baghete. Se notează **Observația 1** și **Observația 2**. Cu ajutorul unei seringi de 5 mL (disponibilă pe masa de lucru) se adaugă 3 mL etanol absolut (disponibil la masa comună) și 20 mg (0.5 mmoli) borohidruură de sodiu (disponibilă pe masa de lucru în tubul Eppendorf etichetat cu **3**) și se agită cu ajutorul baghetei până la consumarea totală a borohidruurii de sodiu (aproximativ 10 minute). Se notează **Observația 3** și **Observația 4**. Cu ajutorul unei pipete Pasteur se iau din masa de reacție 2-3 picături soluție și se plasează în eprubeta etichetată cu **C**. Apoi, în paharul Erlenmeyer se adaugă 0,2 mL acid acetic (disponibil la masa comună), cu ajutorul unei seringi de 1 mL (disponibilă pe masa de lucru). Se notează **Observația 5**. După aproximativ 1-2 minute se adaugă 0,15 mL anhidridă acetică (disponibilă pe masa comună) cu ajutorul unei seringi de 1 mL (disponibilă pe masa de lucru). Amestecul de reacție se încălzește timp de 8-10 minute pe baia de nisip, preîncălzită la 65-80 °C (disponibilă la punctul de lucru comun). Pentru realizarea etapei de încălzire paharul Erlenmeyer o să fie ținut în baia de nisip cu ajutorul unui clește se hârtie (disponibil pe masa de lucru). Se agită ocazional. Se notează **Observația 6**. Într-un pahar Berzelius de 50 mL (disponibil pe masa de lucru) se adaugă apă distilată (din piseta disponibilă pe masa de lucru) până la gradația 10 a paharului Berzelius și două-trei cuburi de gheață (disponibilă la masa comună). Conținutul paharului Erlenmeyer este turnat sub agitare energetică peste amestecul de apă cu gheață. Se agită până la

topirea completă a gheții și precipitatul format se izolează prin filtrare la vid. Se notează **Observația 7**.

Instalația de filtrare este formată dintr-un pahar Erlenmeyer de vid și o pâlnie Büchner (disponibile la comun). Pentru a realiza filtrarea asamblăți instalația de filtrare prin fixarea pâlniei Büchner, cu ajutorul manșonului de cauciuc, în gâtul paharului Erlenmeyer. Așezați hârtia de filtru (disponibilă pe masa de lucru) astfel încât toate găurile pâlniei Büchner să fie acoperite. Fixați instalația cu ajutorul unei cleme și mufe. Porniți robinetul de apă. Conectați paharul Erlenmeyer la vid prin atașarea furtunului de cauciuc conectat la trompa de apă. Umectați hârtia de filtru cu câteva picături de apă. Realizați filtrarea. Spălați precipitatul pe hârtia de filtru de două ori cu câte 2-3 mL de apă distilată. Mențineți instalația sub vid încă aproximativ un minut. Deconectați furtunul de cauciuc. Opriți robinetul de apă.

După filtrare precipitatul se transferă, împreună cu hârtia de filtru, cu ajutorul unei spatule (disponibilă pe masa de lucru) pe sticla de ceas etichetată „**produs**”.

! Produsul se va introduce cu o spatulă, la finalul probei, într-una din pungile cu fermoar și se capsează pe foaia de concurs în locul special destinat. Absența produsului conduce la neacordarea punctajului corespunzător sintezei.

B. Realizarea și interpretarea investigațiilor cromatografice

20 puncte

În stativul de pe masa personală aveți 5 eprubete mici etichetate cu **A, B, C, D** și **Solvent** în care trebuie să adăugați 4 soluții pentru analiza cromatografică:

- **soluție A** (aproximativ 1 mL, măsurat cu o seringă de 2 mL, disponibilă pe masa comună, conține una dintre materiile prime vanilină sau *para*-toluidină) se plasează în **eprubeta A**;
- **soluția B** (aproximativ 1 mL, măsurat cu o seringă de 2 mL, disponibilă pe masa comună, conține una dintre materiile prime vanilină sau *para*-toluidină) se plasează în **eprubeta B**;
- **Eprubeta C** conține cele 2-3 picături de **soluție Y** colectate în timpul sintezei, peste care se adaugă aproximativ 1-2 mL **Solvent**, măsurat cu o seringă de 5 mL.
- o soluție diluată de produs de reacție (câteva granule de produs și 1-2 mL solvent, disponibil pe masa comună, măsurat cu o seringă de 5 mL), se introduce în **eprubeta D**;
- 1-2 mL solvent, măsurat cu o seringă de 5 mL, pentru spălarea capilarelor în eprubetă etichetată **Solvent** în care se găsește o capilară.

Pentru analiza calitativă a reacției se realizează un experiment de cromatografie în strat subțire (vezi materialul suplimentar pentru modul de lucru detaliat). Se vor realiza 3 plăcuțe cromatografice de silicagel identice. Pe fiecare dintre plăcuțe aplicați 4 spoturi: soluția **A** (din eprubeta **A**), soluția **B** (din eprubeta **B**), compusul **Y** (din eprubeta **C**) și produsul (din eprubeta **D**). Sistemul de eluție utilizat pentru toate cele 3 plăcuțe este AcOEt : Pentan = 1 : 1 (disponibil pe masă comună), în volum de aproximativ 4 mL, măsurat cu cilindrul gradat de 10 mL de pe masa personală. Eluarea plăcuțelor se face succesiv.

Vizualizarea plăcuțelor se face după cum urmează:

Toate plăcuțele se vizualizează sub lampa UV, unde se marchează cu creionul spoturile observate.

După marcarea spoturilor:

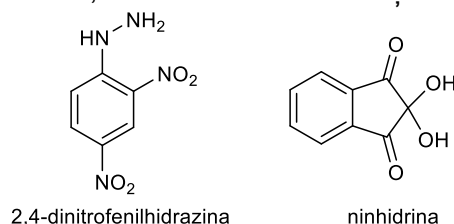
- **Prima plăcuță** se păstrează ca atare;
- **A doua plăcuță** se iversează, cu ajutorul unei pensete, într-o soluție care conține 2,4-dinitrofenilhidrazină astfel încât toată suprafața plăcuței să fie acoperită cu lichid. Se scoate plăcuța din soluție și excesul de lichid se îndepărtează prin atingerea unui colț al plăcuței de o bucată de hârtie absorbantă și apoi se încălzește timp de aproximativ 30s pe o plită încălzită la aproximativ 80 °C. Notați **Observația 8**.
- **A treia plăcuță** se iversează, cu ajutorul unei pensete, într-o soluție etanolică de ninhidrină astfel încât toată suprafața plăcuței să fie acoperită cu lichid. Se scoate plăcuța din soluție și excesul de lichid se îndepărtează prin atingerea unui colț al plăcuței de o bucată de hârtie absorbantă și apoi se încălzește timp de aproximativ 30s pe o plită încălzită la aproximativ 80 °C. Notați **Observația 9**. **Atenție!!!** Soluția de ninhidrină colorează pielea.

! Cele 3 plăcute cromatografice se introduc fiecare în câte o pungă cu fermoar și se capsează în zona indicată pe foaia de concurs. Absența plăcuțelor conduce la neacordarea punctajului corespunzător experimentului de cromatografie.

C. Răspundeți la următoarele cerințe și întrebări

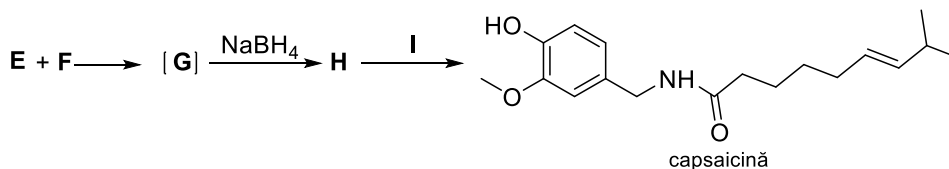
40 puncte

1. Scrieți formulele de structură ale compușilor **X** și **Y** din schema 1
2. Calculați masa teoretică de produs de reacție exprimată în grame.
3. Notați observațiile experimentale.
4. Reprezentați, pe foaia de concurs, prin desen, rezultatul obținut la cromatografie (o copie a plăcuței cu spoturile observate la vizualizare sub lampa UV).
5. Se dau formulele de structură ale 2,4-dinitrofenilhidrazinei și ninhidrinei.



Pe baza rezultatului obținut după vizualizarea și analiza plăcuțelor cromatografice scrieți pe foaia de concurs:

- 5.1. ce conține **soluția A** și ce conține **soluția B** utilizate în experimentul cromatografic;
- 5.2. Comentați puritatea produsului **Y** (Schema 1) și al produsului final al reacției.
6. Calculați valorile R_f pentru **vanilină**, **para-toluidină**, compusul **Y** și **produsul final** de reacție.
7. Capsaicina (Schema 2) se găsește în ardeiul iute, fiind substanța care îi dă gustul picant. De asemenea, capsaicina este substanța activă a unor creme utilizate în tratarea artritei și a durerilor de spate. Propuneți o metodă de sinteză a capsaicinei care să respecte cerințele din schema 2 știind că compusul notat cu **I** este o clorură acidă.



Schema 2

Se dau masele atomice: C-12, H-1, N-14, O-16.

Comisia Centrală

a Olimpiadei Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte elaborate de:

Conf. Dr. Niculina Daniela Hădade– Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca,
 Prof. Mitrescu Elena, Colegiul Național Pedagogic „Constantin Cantacuzino”, Târgoviște;
 Prof. Irsai Izabella, Liceul Teoretic „Bolyai Farkas” Târgu Mureș;
 Prof. Pogan Ionela, Liceul Tehnologic „Transilvania”, Deva;
 Prof. Cristea Ines, Liceul Teoretic „Ioniță Asan”, Caracal.