



MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
PIATRA-NEAMȚ
31.03. – 06.04. 2013

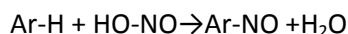
Proba practică
Clasa a XI -a

Subiectul I

(100 de puncte)

Sinteza p-nitrozo-N,N-dimetilanilinei

Acidul azotos (HNO_2 ; obținut *in situ* din reacția NaNO_2 și HCl) în mediu acid poate genera cationul NO^+ care este un agent electofil eficient. Substituția electofilă realizată cu ajutorul acidului azotos se numește reacție de nitrozare și are drept rezultat introducerea grupării $-\text{N}=\text{O}$ (Schema 1)

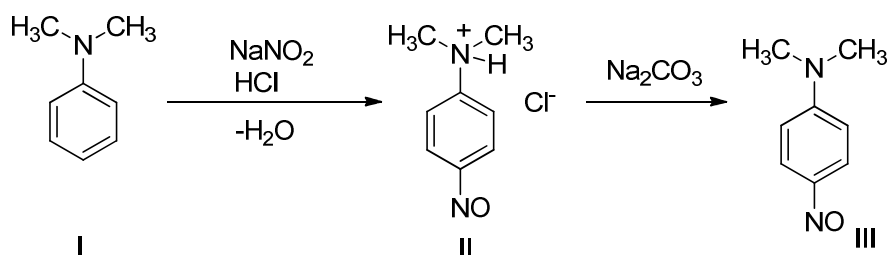


Schema 1

Nitrozo derivații nu sunt stabili, dar în anumite condiții, așa cum sunt cele din cazul nitrozării N,N-dimetilanilinei, nitrozo derivații pot fi izolați și caracterizați.

A. Efectuați operațiile indicate în procedura de mai jos și obțineți clorhidratul p-nitrozo-N,N-dimetilanilinei și nitrozo-amina liberă. (70 puncte)

Ecuatiile reacțiilor chimice (Schema 2) sunt:



Schema 2

Intr-un vas Erlenmayer se dizolvă 0,5 mL N,N-dimetilanilină (măsurati folosind o seringă) în 3 mL soluție acid clorhidric (1:1) (măsurati folosind pipeta gradată). Soluția obținută se răcește pe o baie de gheață, apoi soluției i se adaugă 2,5 g gheață. În continuare, sub agitare, se adaugă în picături cu ajutorul unei pipete Pasteur o soluție obținută în prealabil prin dizolvarea a 0,32 g azotit de sodiu în 1,3 ml apa. Amestecul de reacție se lasă să stea la rece (în baia de gheață, temperatura să nu depășească 7-8 °C) 40 minute, iar apoi precipitatul obținut (clorhidratul de p-nitrozo-N,N-dimetilanilina) se filtrează, se spală pe hârtia de filtru cu 5 mL de etanol și se usucă.

Pentru a obține baza liberă, soluției apoase a clorhidratului de *p*-nitrozo-N,N-dimetilanilină (obținută prin dizolvarea precipitatului în cantitatea minimă de apă, aproximativ 10 mL) i se adaugă o soluție apoasă de carbonat de sodiu 5 % până la pH bazic (12-13; se folosesc aproximativ 15mL). Se extrage amina liberă din noua soluție cu eter etilic (20 mL) cu ajutorul unei pâlnii de separare. Câteva picături din soluția eterică se lasă să se evapore într-un vas Petri, când se obține *p*-nitrozo-N,N-dimetilanilina.

Pe baza observațiilor experimentale completați tabelul:

Compusul	Stare de agregare	Culoare	Solubilitate in apa	Solubilitate in eter etilic
II				
III				

Notă: gestionați corect materialele pe care le aveți la dispoziție

B) Răspundeți la întrebări și efectuați următoarele sarcini (30 de puncte):

1. Explicați diferențele de solubilitate ale compuşilor II și III
2. Aminele s-ar putea purifica chimic prin tratarea cu acizi, extracția impurităților și apoi reformarea aminei prin adăugarea unui compus cu caracter bazic. Cum se poate purifica chimic un acid carboxilic cum ar fi de exemplu acidul α -naftoic? Formulați o procedură.
3. Explicați diferența de culoare între clorhidratul nitrozoaminei (II) și nitrozoamina liberă (III).
4. Scrieți ecuația reacției în aceleași condiții ($t < 5^\circ\text{C}$) dintre anilina, NaNO_2 și HCl . Scrieți structura compusului care se obține dacă produsul obținut anterior reacționează în continuare cu fenolul. Care sunt izomerii sterici ai produsului acestei reacții.
5. Comparați bazicitățile N,N-dimetilanilinei I, *p*-nitrozo-N,N-dimetilanilinei III și a ciclohexilaminei

Mase atomice: H-1; C-12, O-16, N-14

Timp de lucru: 3 ore

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!

Subiecte elaborate de

Prof. dr. Ion Grosu, Universitatea Babes-Bolyai

Prof. Maria Dobre, Colegiul National "Mihai Eminescu", Oradea

Prof. Paula Gavrilescu, Colegiul National "Emil Racoviță", Iași

Prof. Maria Pleș, Colegiul National "Al. I. Cuza", Focșani

Prof. Irina Popescu, Colegiul National "I. L. Caragiale", Ploiești