



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE IAȘI, 23-27 aprilie 2025 Ediția a LVIII-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 2 plăcuțe cromatografice. Fiecare plăcuță suplimentară solicitată se depunțează cu 2 puncte.

Obținerea unui intermediar cheie în sinteza Grandifloracinei

Grandifloracina este un compus natural chiral. Cei doi enantiomeri ai săi au fost izolați din specii diferite de plante. Enantiomerul (–) grandifloracină a fost extras în 1997 din tulpina și frunzele plantei *Uvaria grandiflora* și nu prezintă activitate biologică raportată. Enantiomerul (+) grandifloracină, izolat în 2012 din planta *Uvaria dac*, prezintă activitate anticancerigenă asupra celulelor de cancer pancreatic — o afecțiune oncologică extrem de gravă, caracterizată prin rate foarte scăzute de supraviețuire la 5 ani.

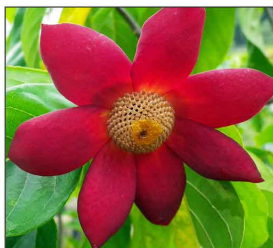
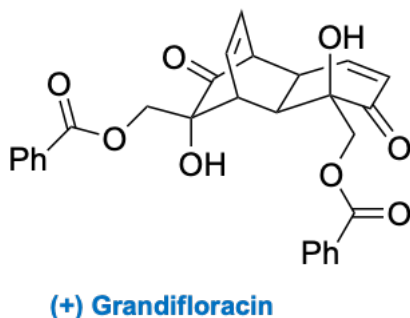
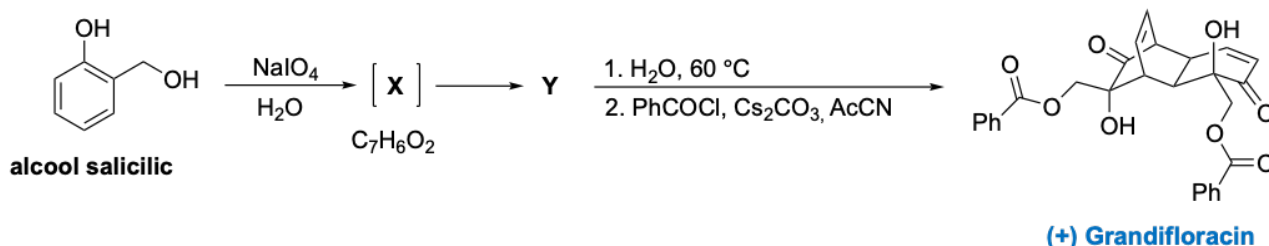


Figura 1. Structura compusului natural (+) *Grandifloracin* (stânga) și imagini cu *Uvaria grandiflora* (mijloc) și *Uvaria dac* (dreapta)

Schema de sinteză a (+/-) *Grandifloracinei*.



În cadrul acestui experiment o să obțineți compusul Y, intermediar cheie în sinteza (+/-) *Grandifloracin*.

Purtați mănuși și ochelari de protecție pe tot parcursul experimentului.

!!! Acidul clorhidric este coroziv și poate provoca arsuri grave. În cazul în care acidul clorhidric ajunge în contact cu pielea spălați cu multă apă și cu o soluție diluată de bicarbonat de sodiu. Manipulați cu grijă acele și seringile pentru a evita accidentele.

Cerințe:

- Realizați reacția de obținere a compusului Y urmând procedura descrisă mai jos;
- Analizați produsul de reacție prin cromatografie în strat subțire (CSS);
- Realizați reacțiile de identificare;
- Răspundeți la întrebări.

A. Sinteza organică

50 de puncte

Mod de lucru:

Într-un pahar Erlenmeyer de 100 mL, etichetat cu **R**, se găsește alcool salicilic (496 mg, 4 mmol). Peste alcoolul salicilic se adaugă apă (10 mL, măsurați cu ajutorul unui cilindru gradat disponibil pe masa de lucru) și se agită aproximativ 2-3 minute, până se obține o soluție tulbure. Într-un pahar Berzelius de 50

mL, etichetat cu **NaIO_4** , se găsește metaperiodat de sodiu (1144mg, 5.36 mmoli). Peste metaperiodatul de sodiu se adaugă apă (10 mL, măsurați cu ajutorul unui cilindru gradat disponibil pe masa de lucru), și se agită până la dizolvare. Soluția de metaperiodat de sodiu este adăugată, sub agitare, peste soluția de alcool salicilic. Se lasă să reacționeze timp de 15 minute la temperatura camerei agitând ocazional. Apoi, amestecul de reacție este răcit pe o baie de gheață timp de 45 de minute.

Notați observațiile experimentale.

!!! Pe parcursul celor 45 minute:

- 1. Cântăriți sticla de ceas etichetată cu *Produs* și notați masa pe foaia de concurs.**
- 2. Realizați reacțiile de identificare descrise la subiectul B.**

După răcire pe baia de gheață, precipitatul se izolează prin **filtrare la vid**.

Instalația de filtrare la vid este formată dintr-un pahar Erlenmeyer de vid și o pâlnie Büchner (disponibile la comun). Pentru a realiza filtrarea asamblați instalația de filtrare prin fixarea pâlniei Büchner, cu ajutorul manșonului de cauciuc, în gâtul paharului Erlenmeyer. Așezați hârtia de filtru (disponibilă la comun) 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.

Precipitatul reținut pe hârtia de filtru se **spală de două ori**, folosind câte **2–3 mL apă distilată** la fiecare spălare. Apa se măsoară cu **cilindrul gradat de 10 mL**, disponibil lângă instalația de filtrare la vid. Mențineți instalația sub vid încă aproximativ un minut. Deconectați furtunul de cauciuc. Opriți robinetul de apă.

După filtrare:

- Precipitatul** se transferă cu ajutorul unei **spatule** (disponibilă pe masa de lucru) pe **sticla de ceas etichetată Produs**.
- Filtratul** se colectează în **paharul Berzelius etichetat Filtrat**.

Cu aceeași spatulă, adăugați câteva granule din **produs** în **eprubeta etichetată cu litera B**.

Precipitatul se lasă la uscat în aer, timp de aproximativ **o oră**. După uscare, **sticla de ceas cu precipitatul se cântărește**, iar **masa se notează pe foaia de concurs**.

Se calculează masa de produs obținută, exprimată în grame.

!!! Precipitatul 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.

Filtratul este transferat într-o pâlnie de separare, unde se realizează două extracții succesive, fiecare cu câte **15 mL de acetat de etil**, măsurat cu un cilindru, disponibil la masa comună.

Pentru efectuarea extracției, se adaugă în pâlnie **faza apoasă colectată în urma filtrării** ($d = 1.0 \text{ g/cm}^3$) și **15 mL de acetat de etil** ($d = 0.9 \text{ g/cm}^3$).

Atenție! Robinetul pâlniei trebuie să fie **închis** în momentul adăugării lichidelor.

Pâlnia se închide cu dopul și se agită energic, având grijă să se **aerisească după fiecare agitare** prin deschiderea robinetului. După agitare, pâlnia se așază în inelul de susținere, se îndepărtează dopul și se așteaptă separarea celor două faze.

Faza apoasă se colectează în paharul Berzelius notat cu **Filtrat**, iar **faza organică** se colectează într-un pahar Erlenmeyer, etichetat **Faza organică**.

Atenție! La separare, faza inferioară se colectează prin deschiderea robinetului, iar faza superioară se recuperează prin turnare pe la gura pâlniei.

Faza apoasă se reintroduce în pâlnie și se repetă extracția cu alți **15 mL de acetat de etil**. Fazele organice obținute se reunesc și se **usucă pe sulfat de magneziu anhidru (MgSO_4)**, disponibil la comun.

Pentru uscare, se adaugă **o spatulă** de MgSO_4 anhidru, se agită, se așteaptă aproximativ **5 minute**, apoi amestecul se filtrează **la presiune atmosferică**. Instalația este disponibilă la masa de lucru.

Cu ajutorul unei seringi (disponibile pe masa de lucru) se adaugă aproximativ **1 mL din filtrat în eprubetă notată cu C**.

B. Realizarea reacțiilor de identificare

15 puncte

Toate soluțiile pentru acest experiment sunt disponibile la masa comună.

Mod de lucru:

Adăugați în eprubetele etichetate cu **IA, IB, IC** câte 1 mL soluție alcool salicilic.

Adăugați în eprubetele etichetate cu **IIA, IIB, IIC** câte 1 mL soluție compus **Y**.

Adăugați în eprubetele **IA** și **IIA** câte 3-4 picături soluție diluată de KMnO_4 .

Adăugați în eprubetele **IB** și **IIB** câte 4-5 picături soluție diluată de FeCl_3 .

Marcați cu ajutorul unui marker, disponibil la comun, nivelul lichidului pentru eprubetele **IC** și **IIC**.

Adăugați un volum aproximativ egal de reactiv Lucas (soluție de ZnCl_2 / HCl 12M în raport molar 1:1).

Pentru această reacție, observați eventualele modificări după aproximativ 10 minute.

- **Notați observațiile experimentale pentru fiecare eprubetă.**
- **Indicați în care dintre cazuri a avut loc o reacție și în care nu.**
- **Indicați ce grupă funcțională din structura compusului este responsabilă pentru reacția observată.**

Pentru a răspunde la acest punct completați tabelul de pe foaia de concurs.

C. Realizarea și interpretarea investigațiilor cromatografice

15 puncte

În stativul de pe masa de lucru aveți **4 eprubete mici (tub Eppendorf)** etichetate cu **A, B, C** și **Solvent (Acetonă)**:

- **Eprubeta A** – adăugați aproximativ 1 mL soluție diluată de alcool salicilic, disponibilă pe masa comună;
- **Eprubeta B** conține câteva granule de **produs Y** colectate după filtrarea la vid, peste care se adaugă aproximativ 1-2 mL **solvent**, disponibil pe masa comună;
- **Eprubeta C** conține 1 mL filtrat, colectat după etapa de uscare pe MgSO_4 și filtrare la presiune atmosferică.
- 1-2 mL solvent, pentru spălarea capilarelor în eprubeta etichetată **Solvent** în care se găsește și 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 va realiza o plăcuță cromatografică.

Aplicați 3 spoturi: alcool salicilic (soluția din eprubeta **A**), produs după filtrarea la vid (soluția din eprubeta **B**), produs după extracție și uscare (soluția din eprubeta **C**). Sistemul de eluție utilizat este AcOEt : Eter de Petrol = 1 : 1 (solvenții pentru prepararea sistemului de eluție sunt disponibili la masa comună). Folosiți seringi de 5 mL pentru măsurarea acetatului de etil și eterului de petrol. Preparați amestecul în paharul Berzelius etichetat **Eluent**. Volumul de eluent adăugat în paharul Berzelius de 100 mL în care se realizează eluția va fi de aproximativ 4 mL, fără a depăși linia de start pe care au fost aplicate spoturile.

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

! Plăcuța cromatografică se introduce într-o pungă cu fermoar și se capsează în zona indicată pe foaia de concurs. Absența plăcuței conduce la neacordarea punctajului corespunzător experimentului de cromatografie.

1. Scrieți formulele de structură ale compușilor **X** și **Y**.
2. Utilizând datele experimentale calculați randamentul reacției. Se dă masa molară (**Y**) = 244.
3. Reprezentați, pe foaia de concurs, prin desen, rezultatul obținut la cromatografie (o copie a plăcuței cu spoturile observate la vizualizare sub lampa UV).
4. Pe baza rezultatului obținut după vizualizarea și analiza plăcuțelor cromatografice, interpretați: conversia alcoolului salicilic, puritatea produsului colectat după filtrarea la vid și după extracție.
5. Calculați valorile R_f pentru alcoolul salicilic și produsul colectat după filtrarea la vid.

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

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte propuse de:

Prof. univ. dr. Hădăde Niculina Daniela, Universitatea *Babeș-Bolyai* Cluj – Napoca

Prof. Irsai Izabella, Liceul Teoretic *Bolyai Farkas*, Târgu Mureș

Prof. Voichițoiu Iacob, Liceul Teoretic *Alexandru Ioan Cuza*, București