

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CRAIOVA, 1-7 aprilie 2018 Ediția a LII-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

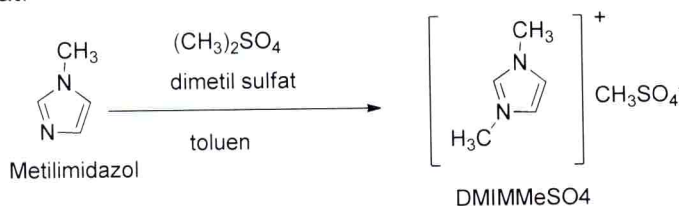
- În laboratoarele de chimie nu se poartă lentile de contact;
- În laboratoarele de chimie se va purta întotdeauna echipament de protecție;
- La primirea și la utilizarea substanțelor chimice pentru analizele chimice de laborator, trebuie citite cu atenție etichetele de pe flacoane (recipienti);
- Nu 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 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 preîntâmpina impurificarea acestora.
- Soluțiile de reactivi pentru analiză se manipulează astfel încât să nu fie impurificate.
- Lichidele inflamabile și volatile (diclorometan, toluen, pentan etc.) se manipulează cu atenție.

Condensarea benzaldehidei cu malonodinitril într-un lichid ionic

Introducere

Din cauza schimbărilor climatice severe din ultima perioadă, considerate o consecință a fenomenului cunoscut sub denumirea de „încălzire globală” și a asocierii acestora cu activitatea umană, există în prezent o preocupare majoră și constantă pentru reducerea poluării, a consumului de resurse și pentru protecția mediului înconjurător. Toate acestea au condus la dezvoltarea unei noi ramuri a chimiei cunoscută sub denumirea de Chimie Verde (Green Chemistry). Chimia Verde se preocupă de realizarea reacțiilor și proceselor chimice cu un impact minim asupra mediului (e.g. reacții în apă sau în solvenți nepoluanti, reducerea temperaturii și a timpilor de reacție, creșterea randamentelor acestora, eliminarea catalizatorilor poluanți, etc.). Printre soluțiile propuse pentru realizarea acestor obiective se numără și înlocuirea solvenților obișnuiți cu lichidele ionice. Lichidele ionice sunt formate din cationi și anioni organici voluminoși, care datorită volumului mare pe care-l au împiedică cristalizarea (în condiții obișnuite). Aceștia sunt stabili în prezența apei, a solvenților și compușilor organici. Nu sunt miscibili în limite largi nici cu apa și nici cu solvenții organici. Reacțiile ionice (electrofile sau nucleofile) sunt mult favorizate în lichide ionice astfel încât, în acest mediu, procesele au loc la temperaturi obișnuite (chiar dacă în solvenți organici reacțiile necesită temperaturi ridicate), au loc foarte rapid și cu randamente foarte bune. Lichidul ionic poate fi recirculat ușor, el se purifică prin extracția impurităților organice cu un solvent organic și apoi a celor anorganice cu apă.

Un lichid ionic accesibil printr-o sinteză ușoară este metilsulfatul de dimetilimidazoliu (DMIMMeSO₄), care se prepară conform reacției de mai jos, folosind ca materii prime metilimidazol și dimetilsulfat.



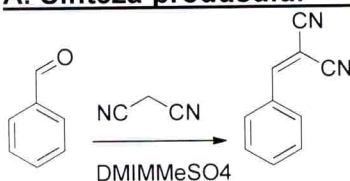
Acest lichid ionic este un solvent foarte bun pentru reacții de condensare ale compușilor carbonilici.

Cerințe:

Realizați sinteza benzilidenmalonodinitrilului prin procedura descrisă mai jos și răspundeți la întrebări

A. Sinteza produsului

60 puncte



Mod de lucru:

Într-un pahar de 50 mL etichetat cu „Masă de reacție” se cântăresc 260 mg malonodinitril. Se adaugă 5 mL lichid ionic (măsurat cu cilindrul gradat etichetat corespunzător) și 0,2 mL benzaldehidă (se măsoară cu seringă pusă la dispoziție pe masa comună). Masa de reacție se agită cu o baghetă de sticlă timp de 15 minute la temperatura camerei. Masa de reacție se transvazează apoi în eprubeta etichetată „Separare” și apoi se extrage produsul cu acetat de etil după cum urmează: se adaugă 3 mL acetat de etil, se agită energic eprubeta, se așteaptă 1-2 minute separarea fazelor și se colectează cu pipeta faza organică; se repetă această operațiune cu alți 3 mL de solvent, iar extrasul se reunește cu prima fracție extrasă, depozitată în flaconul notat „Produs”. Într-o cutie Petri puneți la evaporat aproximativ o pipetă cu produs, așteptați să se evapore solventul și notați ce se obține după evaporarea acestuia.

! Cutia Petri cu produsul obținut după evaporare și flaconul pe care scrie „Produs” trebuie să rămână la vedere pe masa de lucru și existența produsului trebuie certificată de profesorul asistent.

B. Realizarea și interpretarea investigațiilor cromatografice 20 puncte

Se prepară eșantioane pentru investigații cromatografice în eprubetele notate cu 1-4, după cum urmează:

- În eprubeta 1 se introduce un volum de 0,5 mL de benzaldehidă pusă la dispoziție pe masa comună în flaconul etichetat „Benzaldehida pentru cromatografie” și se diluează cu 0,5 mL acetat de etil.
- În eprubeta 2 se introduce un volum de 1 mL probă martor, pusă la dispoziție în flaconul etichetat „Proba martor” (ce conține benzilidenmalonodinitril și se regăsește pe masa comună).
- În eprubeta 3 se introduce un volum de 1 mL din „Produs”.
- În eprubeta 4 se introduce un volum de 2-3 mL acetat de etil care se folosește la spălarea capilarului după aplicarea fiecărei probe pe plăcuță, prin imersarea acestuia în solvent și uscarea cu servetele de pe masa de lucru (se repetă operația de spălare de 3-4 ori).

Se efectuează 3 probe (plăcuțe) cromatografice, iar pentru eluare se folosește un amestec de heptan : acetat de etil = 4:1.

- În două experimente identice, pe două plăcuțe se va folosi un eșantion format din extractul organic („Produs”) și un al doilea eșantion format din soluția de benzaldehidă. După eluare, una dintre plăcuțele (pe care o notați cu 1) acestui experiment va fi vizualizată la lampa de UV și se va nota cu creionul poziția spoturilor, iar cea de a doua plăcuță (pe care o notați cu 2) se va vizualiza cu o soluție acidă de 2,4-dinitrofenilhidrazină. Reproduceți rezultatele obținute (plăcuțele după eluare și vizualizare) în lucrare prin realizarea schițelor plăcuțelor, explicați ce ați urmărit în experiment, calculați valorile R_f și comentați rezultatele obținute.
- Pentru al treilea experiment, cu plăcuța notată cu 3, utilizați eșantionul format din extractul organic produs al reacției și un eșantion cu proba martor. Reproduceți rezultatele obținute în lucrare prin schița plăcuței, explicați ce ați urmărit în experiment, calculați valorile R_f și comentați rezultatele obținute.

! Plăcuțele cromatografice notate cu 1 și 3 se introduc în plicurile de plastic pe care le aveți la dispoziție și se capsează pe foaia de examen. Plăcuța notată cu 2, trebuie să rămână la vedere pe masa de lucru.

C. Răspundeți la următoarele întrebări 20 puncte

- 1). Indicați și justificați care dintre reactanți s-a folosit în exces. Densitatea benzaldehidei se aproximează la 1 g / mL.
- 2) Indicați și justificați care dintre compușii de mai jos nu reacționează cu aldehida benzoică (analog reacției de condensare efectuate cu malonodinitril):
A) *m*-benzodinitril; B) acetonitril; C) butirionitril; D) 2,2-dimetil-propionitril; E) cianura de β -naftil.
- 3) Se condensează acetatul de etil cu benzaldehidă, *p*-nitrobenzaldehydă și *p*-metilbenzaldehydă în mediu bazic. După saponificare și acidulare se obțin acizii carboxilici corespunzători în configurație *trans*. Pentru unul dintre cele trei cazuri scrieți succesiunea de reacții. Care dintre cei trei acizi obținuți este cel mai tare și care dintre aceștia este cel mai slab acid. Pentru acidul cel mai tare comparați tăria acizilor izomeri *cis* și *trans*. Pentru fiecare caz justificați răspunsul.

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

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte elaborate de:

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

Lect. dr. Mihaela Matache, Universitatea din București

Prof. Elena Mitrescu, Liceul "I.C. Vissarion", Titu

Prof. Iuliana Trifan, Liceul cu Program Sportiv, Galați

Prof. Doina-Elena Gosav, Liceul Teoretic "Mihail Kogălniceanu", Vaslui

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