

MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE  
INSPECTORATUL ȘCOLĂR JUDEȚEAN IAȘI  
**OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE**  
EDIȚIA a XLVIII-a  
IAȘI, 6 - 13 APRILIE 2014

**Proba practică**  
**Clasa a XI-a**

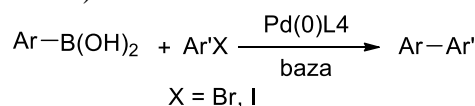
**Subiectul I**

**(100 de puncte)**

**Reacția de cuplare Ar-Ar de tip Suzuki: sinteza acidului *p*-fenilbenzoic**

Reacțiile de cuplare reprezintă una dintre cele mai importante revoluții din ultimele decenii în domeniul sintezei compușilor organici și ele oferă un acces rapid și comod la arhitecturi moleculare dintre cele mai sofisticate și pentru care, de cele mai multe ori, nu există soluții rezonabile de sinteză folosind reacțiile obișnuite. Eforturile depuse și rezultatele obținute în perfecționarea reacțiilor de cuplare au fost recompensate de comunitatea științifică prin acordarea premiului NOBEL pentru chimie în 2010 lui Richard Heck, Ei-ichi Negishi și Akira Suzuki "pentru rezultate deosebite în cuplările catalizate de paladiu în sinteza organică". Reacțiile de cuplare introduse de acești autori poartă numele celor care le-au descoperit.

Reacția de cuplare Suzuki (cunoscută și ca reacția Suzuki-Miyaura) are loc între un derivat boronic (acid boronic sau ester boronic de cele mai multe ori) și un derivat halogenat (de preferință cu brom sau iod; derivații clorurați sunt sensibil mai puțin reactivi) în prezența unui catalizator de paladiu (0) (Schema 1).

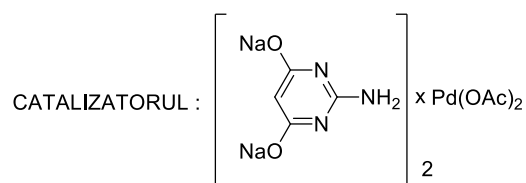
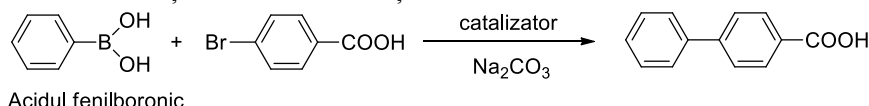


Schema 1

Catalizatorii de paladiu diferă între ei în funcție de liganzii folosiți, astfel încât ei pot fi adaptați anumitor substraturi, solvenți sau baze utilizate. Multe dintre reacții au loc în apă și la temperatura camerei astfel încât reacția de cuplare "Suzuki" este o reacție prietenoasă cu mediul. Totuși în majoritatea cazurilor este necesar ca reacția să se desfășoare în atmosferă inertă, prezența oxigenului ducând la alterarea catalizatorului [prin oxidarea Pd(0) la Pd(II)].

**A. Sinteza acidului *p*-fenilbenzoic**

Acidul *p*-fenilbenzoic se obține conform reacției din schema 2:



Schema 2

Catalizatorul se comportă ca și un compus de Pd(0), dar spre deosebire de alți catalizatori nu este sensibil la aer și astfel reacția nu mai necesită prezența atmosferei inerte. Această sinteză a fost

descrișă recent și propusă ca și lucrare de laborator de către J. M. Chalker în *Journal of Chemical Education* (revistă publicată de American Chemical Society) **2013**, 90, 1509-1513.

Sarcini de lucru:

I. Efectuați sinteza în laborator conform procedurii de mai jos:

Intr-un pahar Erlenmeyer de 100 mL în care se găsesc 0,20 grame de acid 4-bromobenzoic (I, 0,995 mmoli) se adaugă 0,150 grame acid fenilboronic (II, 1,230 mmoli). Separat, într-un pahar Berzelius de 50 mL se prepară o soluție formată din 0,350 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3,30 mmoli) în 10 mL apă deionizată care se adaugă încet și sub agitare peste amestecul de reactanți (acidul 4-bromobenzoic și acidul fenilboronic) din paharul Erlenmeyer. Amestecul de reacție nou format se agită puternic până când toți reactanții s-au dizolvat. În momentul în care toți reactanții s-au dizolvat (în paharul Erlenmeyer), se începe încălzirea acestei soluții prin intermediul unei băi de apă (temperatura băii de apă trebuie să fie 70°C). Cu ajutorul unui cilindru gradat se măsoară 2,5 mL din soluția (2,5 mM) catalizatorului de paladiu; care apoi se adaugă sub agitare, în picături cu ajutorul unei pipete Pasteur peste masa de reacție încălzită la 70 °C din vasul Erlenmeyer.

Se continuă încălzirea la 70°C încă 40 de minute. La jumătatea intervalului (după 20 de minute) se adaugă masei de reacție (în porțiuni mici) încă 3 ml de apă deionizată. Produsul de cuplare precipită sub forma unui solid de culoare albă. La sfârșit se oprește încălzirea și se lasă ca masa de reacție să revină la temperatura camerei, după care se răcește conținutul paharului Erlenmeyer pe o baie de gheață și foarte încet i se adaugă în picături (cu ajutorul unei pipete Pasteur) și sub agitare continuă, 10 mL soluție HCl 1M. Se continuă agitarea încă 5 minute, după care precipitatul format se filtrează la vid cu ajutorul unei pâlnii de filtrare, iar solidul se spală pe hârtia de filtru cu 2 mL de apă deionizată. Se usucă compusul și se analizează cu ajutorul cromatografiei în strat subțire folosind ca eluent acetona.\* Analizați plăcuța la lampa de UV și reproduceți pe foaia de concurs rezultatul obținut (desenul plăcuței)

Notați toate modificările care au loc pe parcursul acestei proceduri.

Pentru efectuarea corectă a sintezei se acordă 50 de puncte.

B. Răspundeți la următoarele întrebări (50 puncte) și unde este cazul scrieți ecuațiile reacțiilor chimice:

1. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se adaugă în exces pentru a asigura un pH bazic. Ce rol mai are Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> în această etapă a sintezei?
2. Ce ați observat la adăugarea soluției de HCl 1M? Cum explicați rezultatul?
3. Descrieți pe scurt o metodă chimică simplă prin care se poate purifica produsul de reacție.
4. Scrieți formula compusului care rezultă în urma reacției de cuplare Suzuki dintre acidul 2-nitro-6-metilbenzenboronic și 3-nitro-2-bromotoluen. Ce stereoizomeri prezintă produsul de cuplare?

\*Probele cromatografice trebuie să fie foarte diluate și se obțin prin dizolvarea unei cantități minime de compus în solventul de eluare.

**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

Asist. dr. Mihaela Matache - Universitatea din București

Prof. Nicoleta Predoiu, Colegiul Național "Gheorghe Șincai", Baia Mare

Prof. Rodica Băruță, Colegiul Național "Horea Cloșca și Crișan", Alba Iulia

Prof. Maria Toma Bădeanu, Colegiul Național "Constantin Carabela", Târgoviște

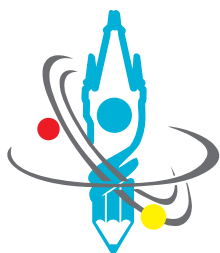
Prof. Lidia Liliana Mînză, Colegiul Național "Vasile Alecsandri", Galați

**Comisia Centrală a Olimpiadei**

**Naționale de Chimie**

**Vă urează**

**Succes!**



MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE  
INSPECTORATUL ȘCOLAR JUDEȚEAN IAȘI  
**OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE**

EDIȚIA a XLVIII-a  
IAȘI, 6 - 13 APRILIE 2014

**Barem de evaluare și de notare**  
**Proba practică**  
**Clasa a XI-a**

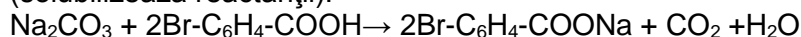
**Subiectul I**

**(100 de puncte)**

A. Efectuarea corectă a sintezei și a cromatografiei în strat subțire cu evidența cromatografică pentru formarea produsului 50 puncte

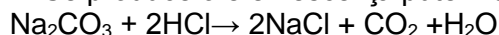
B.

1.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  reacționează cu acidul *p*-bromobenzoic. Se obțin săruri solubile în apă (solubilizează reactanții).



10 puncte

2. Se produce o efervescentă puternică din cauza reacției dintre HCl și excesul de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



10 puncte

3. Purificarea acidului fenilbenzoic se poate face prin solubilizarea lui într-o soluție bazică (NaOH,  $\text{NaHCO}_3$  sau  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), extracția impurităților organice cu un solvent organic și apoi reprecipitarea acidului fenilbenzoic din soluția apoasă cu ajutorul unei soluții de HCl (astfel se separă de impuritățile solubile în apă). - 10 puncte

4. Ecuația reacției 10 puncte

Structura corectă a produsului - 10 puncte

Compusul prezintă chiralitate axială și are enantiomeri - 10 puncte