



# OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

## BUZĂU, 28 aprilie-02 mai 2024

### Ediția a LVII-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.**

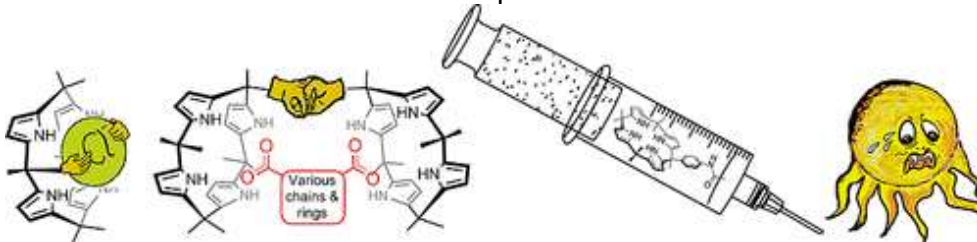
**Solicitarea de noi cantități de materii prime se poate face doar în primele 90 minute și se depunțează cu 5 puncte.**

**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.**

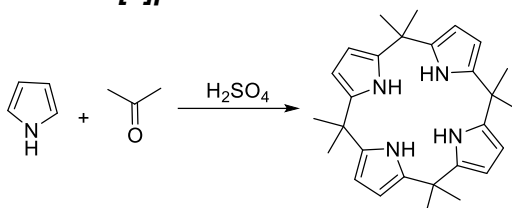
**Octametilcalix[4]pirolul: obținere purificare și proprietăți de complexare**

De la descoperirea faptului că calix[4]pirolul poate complexa anioni și alte specii care pot forma legături de hidrogen cu grupările NH ale pirolului, acest sistem macrociclic a fost intens studiat datorită aplicațiilor potențiale în diverse domenii, incluzând: recunoașterea moleculară, detecția, cataliza, auto-asamblarea și fabricarea de materiale inteligente. Deoarece anionii joacă un rol-cheie în lumea biologică, receptorii pentru anioni, inclusiv calixpirolii, au fost studiați ca medicamente potențiale datorită capacității lor de a transporta anioni prin membrane. Pentru macrocicluri care transportă ioni clorură au fost raportate atât efecte antibacteriene, cât și citotoxice împotriva unor celule canceroase. De asemenea, derivați ai calixpirolului prezintă efecte genotoxice și, prin urmare, o acțiune citotoxică care nu este corelată cu transportul anionilor.



Imagine reprodusă din *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 4261.

**Reacția de obținere a octametilcalix[4]pirolului este:**



**!!! Acidul sulfuric este coroziv și poate provoca arsuri grave. În cazul în care acidul sulfuric ajunge în contact cu pielea spălați cu multă apă și cu o soluție diluată de bicarbonat de sodiu. Pirolul, acetona și metanolul pot irita pielea și ochii. Purtați mănuși și ochelari de protecție pe tot parcursul experimentului.**

**Manipulați cu grijă acele și seringile pentru a evita accidentele.**

**Cerinte:**

**Realizați reacția de obținere a octametilcalix[4]pirolului și purificarea acestuia urmând procedura descrisă mai jos, analizați produsul de reacție prin cromatografie în strat subțire (CSS), realizați experimentele de complexare de anioni și răspundeți la întrebări.**

**A. Sinteza organică****35 puncte****Mod de lucru:**

În paharul Berzelius de 150 mL (etichetat cu 1) adăugați cu ajutorul unui cilindru gradat de 10 mL, disponibil pe masa de lucru, metanol (5 mL), disponibil la masa comună. Utilizând seringi de 1 mL adăugați pirol (5 mmoli, 0.35 mL) și acetona (5 mmoli, 0.37 mL) disponibile pe masa comună. Adăugați, 2-3 picături de acid sulfuric concentrat cu ajutorul unei pipete Pasteur, agitând ușor. Amestecul se lasă să reacționeze timp de 30 minute la temperatura camerei agitând ocazional. Apoi, vasul de reacție este răcit timp de 5 minute pe o baie de gheață.

**!!! Pe parcursul celor 30 de minute în care are loc reacția:**

**1. cântăriți cutia Petri/sticla de ceas etichetată cu *Produs brut* și notați masa pe foia de concurs.**

**2. realizați experimentele de complexare descrise la subiectul D.**

Precipitatul se izolează prin filtrare la presiune atmosferică. Spălați precipitatul pe hârtia de filtru de două ori cu câte 2-3 mL de metanol rece, măsurat cu cilindrul gradat de 10 mL și adăugat cu ajutorul unei pipete Pasteur, disponibile pe masa de lucru. După filtrare precipitatul se transferă, împreună cu hârtia de filtru, pe prosopul de hârtie, disponibil pe masa de lucru. Se usucă timp de aproximativ

5 minute și apoi se transferă cu ajutorul unei spatule (disponibilă pe masa de lucru) în cutia Petri etichetată/sticla de ceas „**produs brut**.” Se cântărește cutia Petri împreună cu produsul brut și se notează masa pe foaia de examen.

**Se calculează masa de produs brut obținut, exprimată în grame.**

**Notați observațiile experimentale.**

Cu ajutorul unei spatule (disponibilă pe masa de lucru) adăugați câteva granule de produs brut în eprubeta etichetată **B**.

### **B. Purificarea octametilcalix[4]pirolului prin recrystalizare**

**25 puncte**

În paharul Berzelius de 150 mL (etichetat cu **1**) în care a fost realizată reacția se introduce produsul de reacție izolat prin filtrare și se adaugă cu ajutorul unui cilindru gradat de 10 mL (disponibil la masa comună) acetonă (**4 mL acetonă pentru fiecare 100 mg produs brut obținut**). Se încălzește pe o baie de apă preîncălzită la 50-60 °C sub agitare ușoară, timp de 1-2 minute. Dacă precipitatul nu s-a dizolvat în totalitate se adaugă încă aproximativ 3 mL de acetonă și se încălzește 1-2 minute pe baia de apă. Procesul se repetă până la obținerea unei soluții limpezi, la cald, fără a depăși 25 mL acetonă. **Notați pe foaia de concurs volumul de acetonă adăugat.** După dizolvarea precipitatului, adăugați sub agitare, cu ajutorul unei seringi de 2,5 mL (disponibilă la comun) apă, (**0.75 mL apă pentru fiecare 10 mL de acetonă adăugați**). Dacă precipitatul format se dizolvă la agitare adăugați apă în porțiuni de aproximativ 0.5 mL până precipitatul nu se mai dizolvă. Încălziți timp de aproximativ 1-2 minute pe baia de apă. Dacă precipitatul se dizolvă la cald adăugați apă, în porțiuni de aproximativ 0.5 mL, până când precipitatul nu se mai dizolvă la agitare și încălzire. **Notați volumul total de apă adăugată.** Amestecul se menține timp de 1 minut la temperatura camerei și 20 de minute pe baia de gheață.

Precipitatul se izolează prin filtrare la presiune atmosferică. Spălați precipitatul pe hârtia de filtru cu aproximativ 1-2 mL de metanol rece.

După filtrare precipitatul se transferă, împreună cu hârtia de filtru, pe prosolul de hârtie disponibil pe masa de lucru. Se usucă timp pe aproximativ 5 minute.

Cântăriți cutia Petri etichetată „**produs purificat**” goală și notați masa (exprimată în grame) pe foaia de concurs.

Transferați produsul purificat, cu ajutorul unei spatule (disponibilă pe masa de lucru) pe cutia Petri etichetată „**produs purificat**”.

Cu ajutorul unei spatule (disponibilă pe masa de lucru) adăugați câteva granule de produs purificat în eprubeta etichetată **C**

Produsul purificat se usucă aproximativ 10 minute. Se cântărește cutia Petri etichetată „**produs purificat**” împreună cu precipitatul. **Notați masa pe foaia de concurs.**

**Calculați masa (exprimată în grame) de produs purificat obținută.**

**!!! Produsul purificat 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 și purificării.**

### **C. Realizarea reacțiilor de complexare**

**5 puncte**

#### **Mod de lucru**

Adăugați în eprubetele etichetate cu **I** și **II** câte, cu ajutorul unei seringi de 1 mL, câte 0.5 mL soluție de 4-nitrofenolat de tetra-*n*-butilamoniu ( $3.6 \times 10^{-5}$  M) disponibilă pe masa comună. Cu ajutorul unei seringi de 2.5 mL, adăugați câte 1 mL soluție octametilcalix[4]pirol ( $1.6 \times 10^{-2}$  M) în fiecare eprubetă. Observați eventualele modificări prin plasarea eprubetelor în fața unei foi albe de hârtie. În eprubeta **I** se adaugă 1 mL soluție de florură de tetra-*n*-butil amoniu ( $1.6 \times 10^{-2}$  M), cu ajutorul unei seringi de 1 mL, disponibilă pe masa comună. Eprubeta **II** este păstrată ca referință. Notați observațiile experimentale.

### **D. Realizarea și interpretarea investigațiilor cromatografice**

**15 puncte**

În stativul de pe masa personală aveți 4 eprubete mici etichetate cu **A**, **B**, **C**, și **Solvent (Diclorometan)** în care trebuie să adăugați 3 soluții pentru analiza cromatografică:

- **Eprubeta A** – adăugați aproximativ 1 mL soluție diluată de pirol, măsurat cu o seringă de 2.5 mL, disponibilă pe masa comună;
- **Eprubeta B** conține câteva granule de produs de **produs brut** colectate după prima filtrare, peste care se adaugă aproximativ 1-2 mL **solvent**, măsurat cu o seringă de 10 mL, disponibilă pe masa comună;
- **Eprubeta C** conține câteva granule de produs de **produs pur** colectate după a-doua filtrare, peste care se adaugă aproximativ 1-2 mL **solvent**, măsurat cu o seringă de 10 mL, disponibilă pe masa comună;
- 1-2 mL solvent, măsurat cu o seringă de 10 mL, pentru spălarea capilarelor în eprubetă etichetată **Solvent** în care se găsește și o capilară.

Pentru analiza calitativă a reacției și produsului purificat se realizează un experiment de cromatografie în strat subțire (vezi materialul suplimentar pentru modul de lucru detaliat). Se va realiza o plăcuță cromatografică. **Nu reprezentați niciun semn pe linia de start (linia pe care aplicați spoturile)**

Aplicați 3 spoturi: pirol (soluția din eprubeta **A**), produs brut (soluția din eprubeta **B**), produsul purificat (soluția din eprubeta **C**). Sistemul de eluție utilizat este AcOEt : Pentan = 1 : 10 (solvenții pentru prepararea sistemului de eluție sunt disponibili la masa comună). Folosiți seringi de 1 mL pentru măsurarea acetatului de etil și de 10 mL pentru măsurarea pentanului. 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 -5 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.**

#### **E. Răspundeți la următoarele cerințe și întrebări**

**20 puncte**

1. Utilizând datele experimentale calculați randamentul reacției. Se dă: densitatea pirolului este  $0.9698 \text{ g/cm}^3$  și densitatea acetonei este  $0.7899 \text{ g/cm}^3$ .
2. Explicați modificările observate în timpul reacțiilor de complexare.
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 pirolului, puritatea produsului brut și a produsului purificat.
5. Calculați valorile  $R_f$  pentru pirol și produsul purificat.

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

**Notă: Timp de lucru 3 ore.**

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

Subiecte elaborate de:

Prof. Dr. Niculina Daniela Hădade– Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca;

Prof. Irsai Izabella, Liceul Teoretic „Bolyai Farkas” Târgu Mureș;

Prof. Băluțoiu Elena, Colegiul Național „Carol I” Craiova;

Prof. Pogan Ionela, Colegiul Tehnic „Transilvania”, Deva;

Prof. Iftode Daniela, Colegiul Național “Costache Negruzzi” Iași