



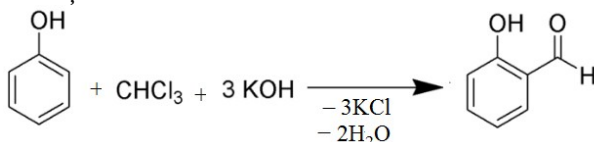
CONCURSUL DE CHIMIE „ICHEMIST”

6 mai 2017

Clasa a XI-a

Problema I. Aromă de vanilie (30p)

Sinteza Reimer-Tiemann este reacția de ortoformilare a fenolilor. În cel mai simplu caz ea produce salicilaldehida.


 Printr-o reacție similară se produce vanilina, componenta primară a extractului de **vanilie**. Ca materie primă servește *guaiacolul*, o substanță utilizată în medicină ca mucolitic și antiseptic, ce se obține prin distilarea uscată a gudroanelor de fag. Face parte din clasa fenolilor.

1. Determinați formula moleculară a *guaiacolului* dacă se știe că partea de masă a oxigenului în acest compus este 25,806%, iar a carbonului de 67,742%, restul fiind hidrogen. (4p)

 Rezolvare: $\omega(\text{H}) = 100\% - 25,806\% - 67,742\% = 6,452\%$

$$\frac{67,742}{12,011} : \frac{6,452}{1,008} : \frac{25,806}{15,999}$$

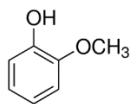
C:H:O = 5,64:6,452:1,61 = 3,5:4:1 = 7:8:2

 Răspuns: formula *guaiacolului* este: $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$

2. Reprezentați formula de structură a *guaiacolului*, știind că acesta este un ortoderivat al benzenului, iar în reacția cu 6,21 g de sodiu metalic se consumă 33,48 g *guaiacol*. (4p)

Rezolvare: Deoarece este un ortoderivat al benzenului ce reacționează cu Na metalic, apare necesitatea de a determina numărul de grupe hidroxilice din compus.

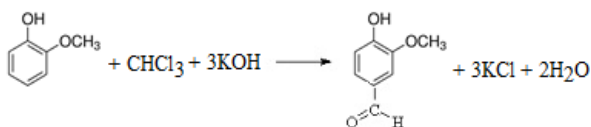
 Reacția poate decurge în 2 moduri: $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 + \text{Na} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{Na} + \frac{1}{2}\text{H}_2$ sau $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{Na} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{Na}_2 + \text{H}_2$
 $v(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2) = 33,48\text{g} / 124,139\text{g/mol} = 0,27\text{ mol}$; $v(\text{Na}) = 6,21\text{g} / 22,99\text{g/mol} = 0,27\text{ mol}$.

 Conform raportului molar obținut $v(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2) : v(\text{Na}) = 1:1$, rezultă că *guaiacolul* are doar o grupă hidroxilică, așadar cealaltă grupă cu oxigen fiind eterică.

 Răspuns: formula de structură a *guaiacolului* este:

3. Indicați denumirea *guaiacolului*. (1p)

2-metoxifenol

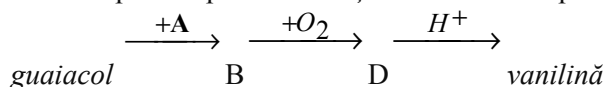
4. Scrieți ecuația reacției de sinteză a vanilinei. (5p)



5. Indicați denumirea sistematică a vanilinei. (2p)

4-hidroxi-3-metoxibenzaldehidă

În prezent, cel mai important proces de obținere a vanilinei pe cale sintetică parcurge următoarele etape:



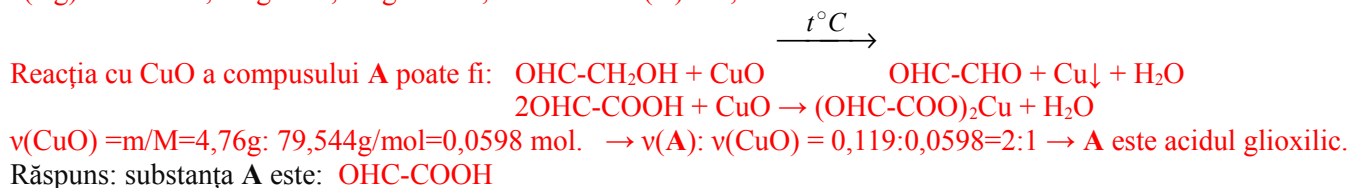
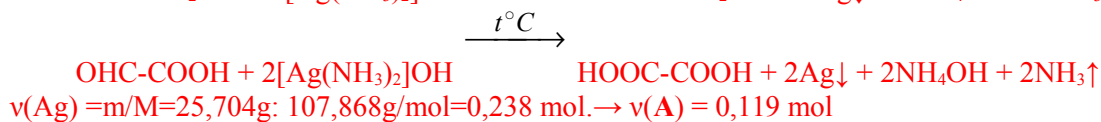
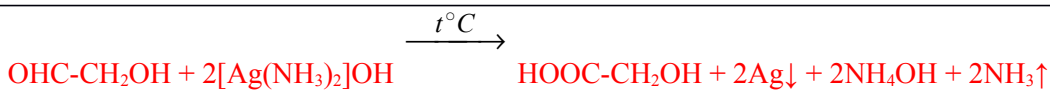
Compusul A se poate obține oxidarea etilenglicolului cu acid azotic. Identificați formula de structură a compusului A, dacă se știe că o probă de compus A cu masa de 8,806 g interacționează cu 4,76 g oxid de cupru (II), iar la tratarea unei probe identice cu reactivul Tollens se depun 25,704 g de precipitat.

6. Identificați formula de structură a compusului A. (5p)

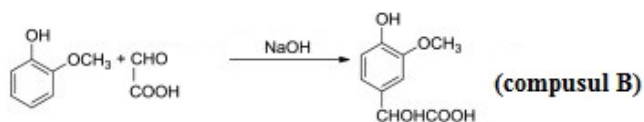
Rezolvare: Deoarece compusul A poate reacționa cu reactivul Tollens și cu CuO se presupune că acesta poate fi:

 OHC-CH₂OH (hidroxietanal), OHC-COOH (acidul glioxilic)

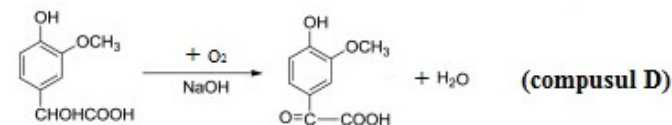
Reacția cu reactivul Tollens are loc în același raport molar (1:2) în ambele situații:



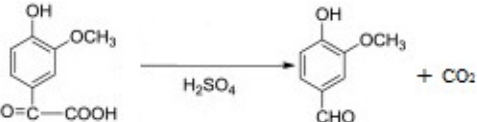
7. Scrieți ecuațiile reacțiilor de sinteză a vanilinei pornind de la guaiacol. (6p)



1.



2.



3.

8. Indicați denumirile sistematice ale compușilor B și D. (2p)

Denumirea substanței B – **acid hidroxil(4-hidroxi-3-metoxifenil)acetic**

Denumirea substanței D – **acid 4-hidroxi-3-metoxifenilglicolic**

9. Reacția guaiacolului cu substanța A este o reacție ce decurge după un mecanism de tip: (Încercuiți litera corespunzătoare unui răspuns corect.) (1p)

- a. SN_1 b. AN c. AE d. E_2 SE

Problema II. Urme de sânge (51p)

Criminaliștii folosesc în testele de depistare a hemoglobinei umane unele produse ca *luminolul* sau, o substanță mai familiară elevilor, *fenolftaleina* - unul din indicatorii acido-bazici utilizat frecvent în lucrările de laborator.

Compușii organici X și Y sunt alți doi coloranți folosiți pentru detectarea urmelor de sânge, datorită proprietăților fluorescente pe care le posedă.

Compusul X se obține printr-o reacție de condensare: $\text{B} + 2\text{E} \rightarrow \text{X} + \text{H}_2\text{O}$.

Substanța B este un lichid incolor cu un miros caracteristic de **migdale**, ce conține 15,09% oxigen, 5,66% hidrogen și restul carbon. Nu decolorează apa de brom și reduce reactivul Tollens. (Cianura de sodiu miroase și ea a migdale amare, doar că este o substanță anorganică, solidă.)

1. Identificați formula moleculară, formula de structură și denumirea substanței B. (5p)

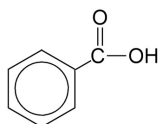
Rezolvare: $\omega(\text{C}) = 100\% - 15,09\% - 5,66\% = 79,25\%$

$$\frac{79,25}{12,011} : \frac{5,66}{1,008} : \frac{15,09}{15,999}$$

C:H:O = 6,598:5,66:0,943 = 7:6:1 $\rightarrow \text{C}_7\text{H}_6\text{O}$

Deoarece substanța reduce r. Tollens și nu decolorează apa de brom \rightarrow este o aldehydă aromatică $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$.

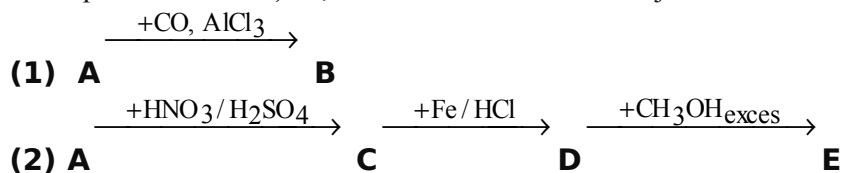
Răspuns:



F.M. $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ Formula de structură:

Denumirea: **benzaldehydă**

Substanța E, se găsește în uleiul de argan și se produce sintetic printr-un șir de transformări pornind de la același compus A, din care se produce substanța B, conform schemelor de mai jos.



2. Identificați substanța A, știind că este un compus binar cu raportul atomic 1:1, ce nu decolorează apa de brom, vaporii săi având densitatea în raport cu aerul de 2,69. (2p)

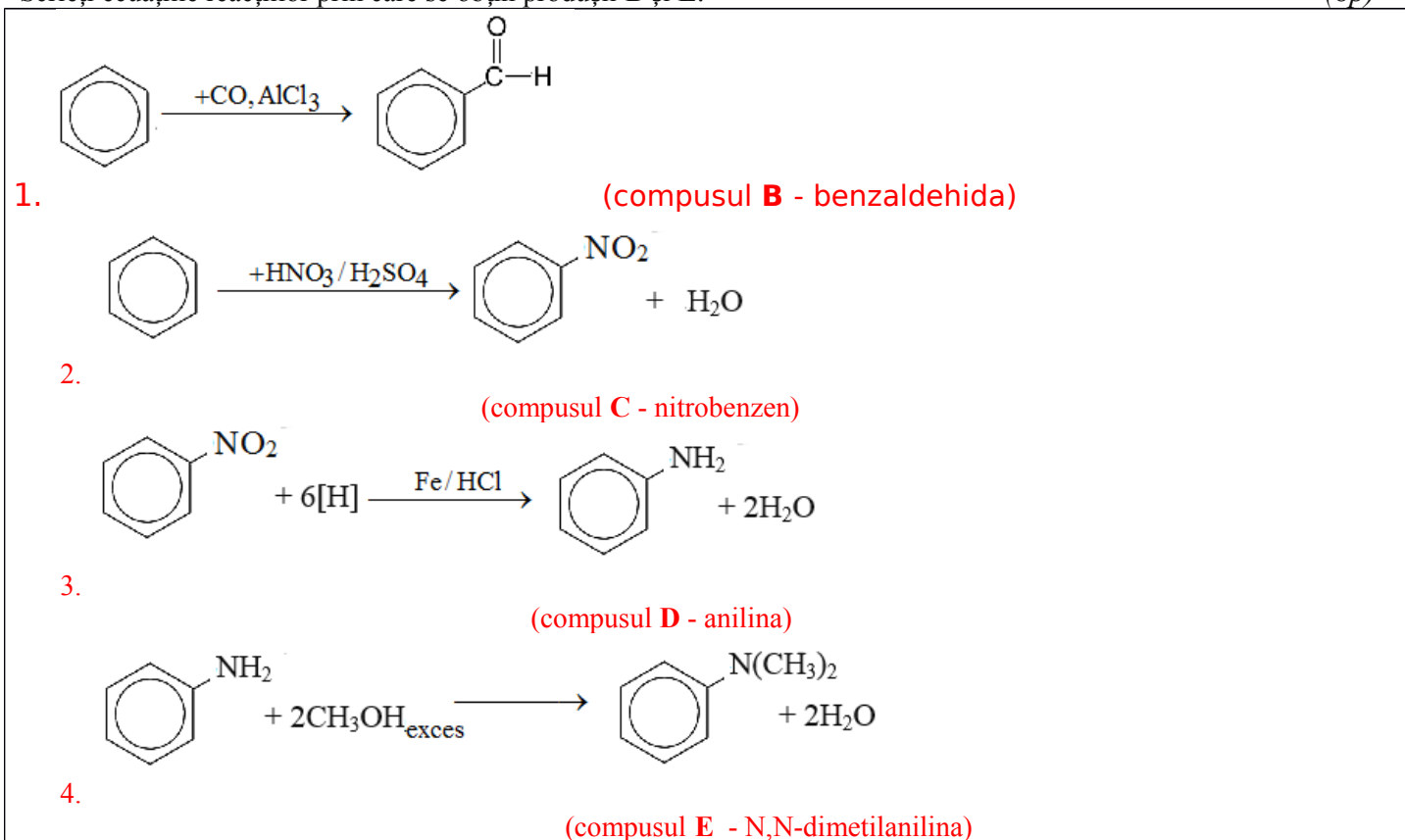
Rezolvare: Din reacția 1 deducem că A este o hidrocarbură. $D_{\text{aer}}(\text{A}) = M_r(\text{A})/29 \rightarrow M_r(\text{A}) = D_{\text{aer}} \cdot 29 = 2,69 \cdot 29 = 78$
 $M_r(\text{C}_x\text{H}_x) = 78 \rightarrow 12x + x = 78 \rightarrow x = 6 \rightarrow$ hidrocarbura este C_6H_6 (benzenul)

Răspuns: substanța A este C_6H_6 .

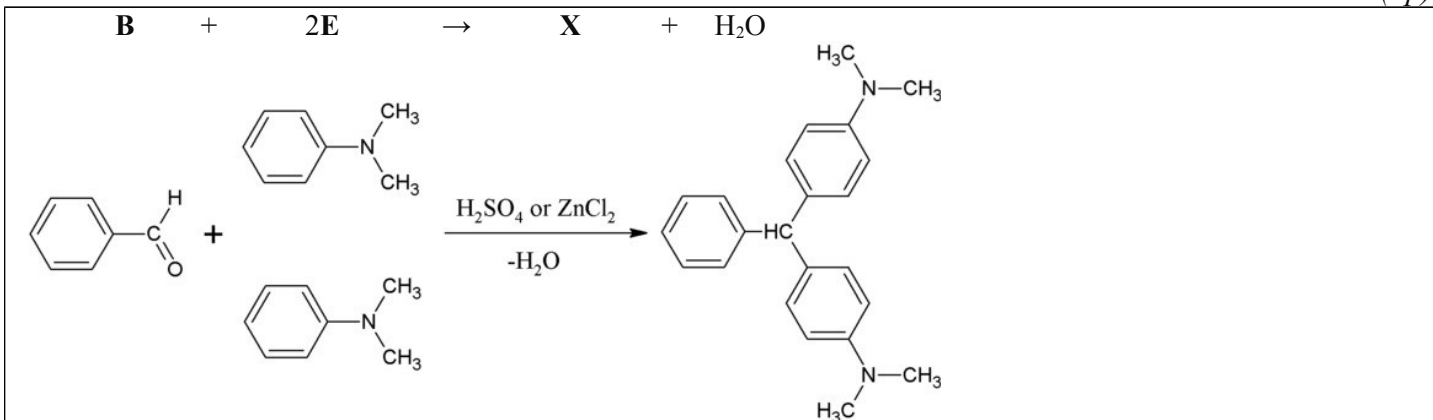
3. Despre substanța A se poate afirma că: (Încercuiți litera/literele corespunzătoare unui răspuns corect.) (2p)

- a. conține doar atomi de carbon hibridizați sp;
 b. are nesaturarea echivalentă egală cu 3;
 c. toate legăturile au aceeași lungime;
 d. în spectrul RMN-H prezintă un singur semnal.

4. Scrieți ecuațiile reacțiilor prin care se obțin produșii B și E. (8p)



5. Identificați formula de structură a compusului X și scrieți ecuația reacției de sinteză, conform schemei propuse mai sus. (3p)

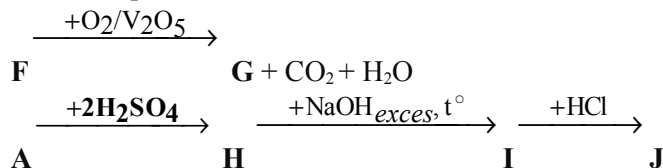


Denumirea sistematică a compusului X este: (1p)

4-{4-(dimetilaminofenil)-fenil-metil}-N,N-dimetilanilină

7. Despre compusul X se poate afirma că: (Încercuțiți litera/literele corespunzătoare unui răspuns corect.) (1p)
- a. manifestă un caracter slab acid;
- b. conține 5 atomi de carbon cuaternari;
- c. are un atom de carbon asimetric.

Pentru producerea compusului Y se realizează substanțele G și J, obținute prin reacțiile:



Hidrocarbura F, folosită multă vreme ca produs de combatere a moliiilor, are un conținut de 15 ori mai mare de carbon decât hidrogen și doar atomi de carbon hibridizați sp^2 . G conține 2,7% hidrogen, iar conținutul de carbon este de două ori mai mare decât cel de oxigen (în % de masă). Se poate obține prin oxidarea energetică a unui omolog al compusului A ortosubstituit.

8. Indicați denumirea și formulele de structură ale substanțelor F și G. (6p)

Rezolvare: Hidrocarbura F are formula C_xH_y . $\omega(C):\omega(H)=15 \rightarrow 12x:y=15 \rightarrow x:y=15:12=1,25 \rightarrow C:H=5:4$

Formula moleculară a compusului F este $(C_5H_4)_n \rightarrow$ pentru a respecta condiția că toți atomii de C sunt $sp^2 \rightarrow n=2$

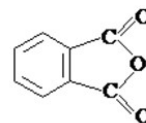
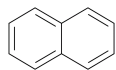
F este $C_{10}H_8$ – naftalina.

Deoarece G se obține la oxidarea lui F, aceasta va avea formula $C_xH_yO_z$. $\omega(C)=2 \omega(O) \rightarrow 3\omega(O)=100\%-2,7\%=97,3\%$

$\omega(O) = 32,433\%$, $\omega(C)=64,87\%$

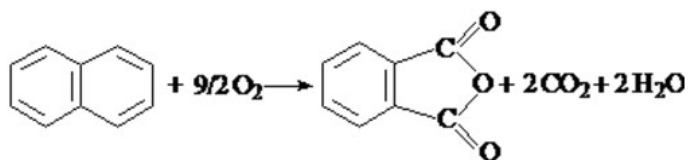
$$\frac{64,87}{12,011} : \frac{2,7}{1,008} : \frac{32,43}{15,999}$$

C:H:O = $=5,4:2,7:2,02=2,67:1,33:1=8:4:3 \rightarrow C_8H_4O_3$ - anhidrida ftalică.

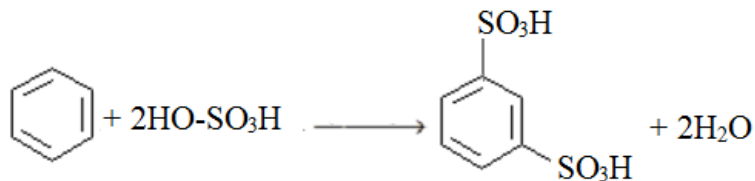


Răspuns: substanța F este **naftalina**, substanța G este **anhidrida ftalică**:

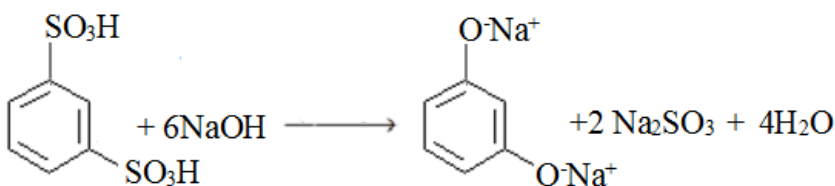
9. Scrieți ecuațiile reacțiilor folosite pentru obținerea produșilor G și J. (8p)



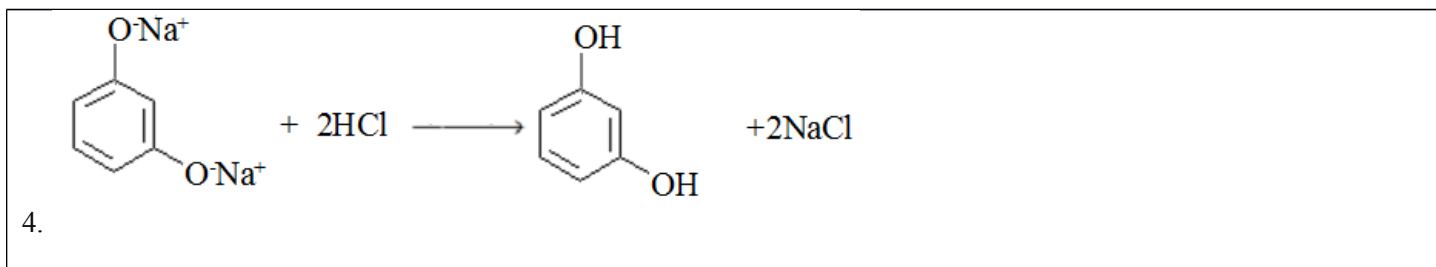
1.



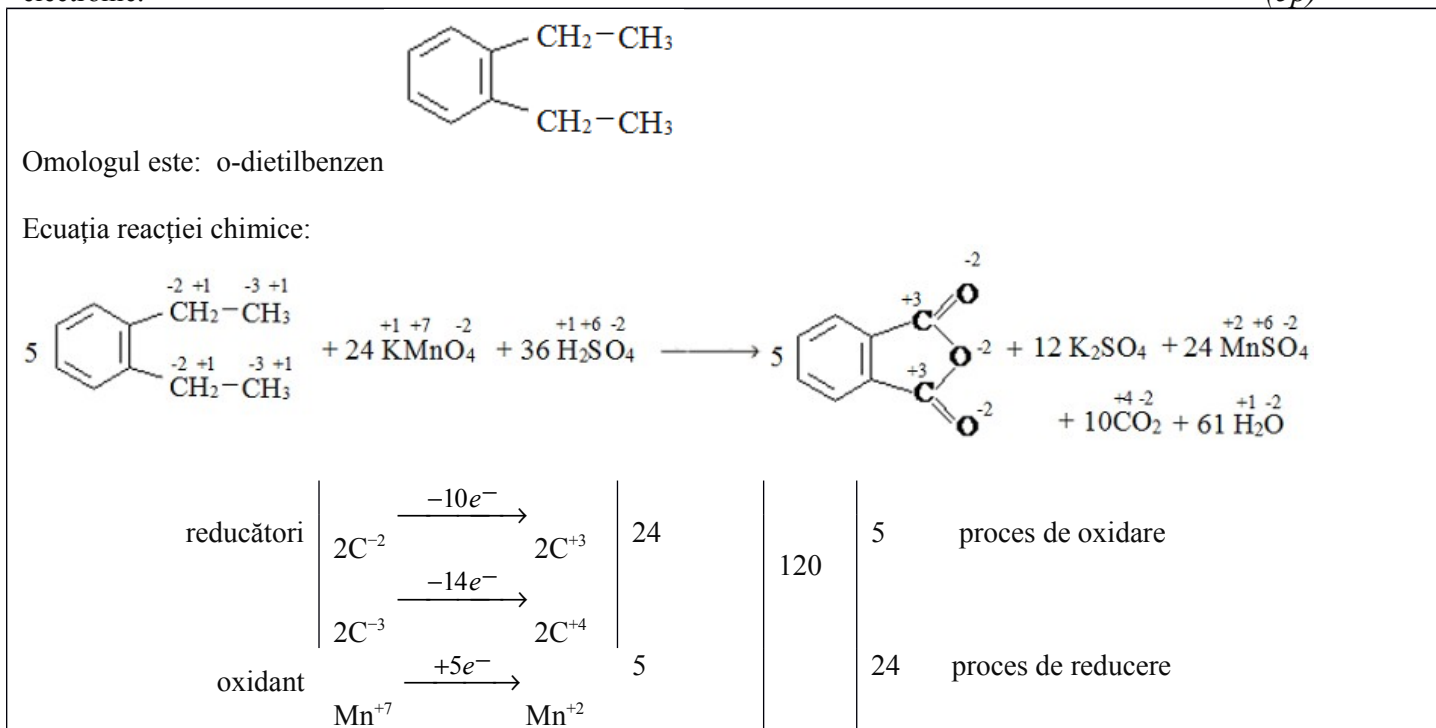
2.



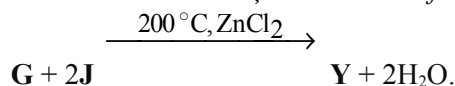
3.



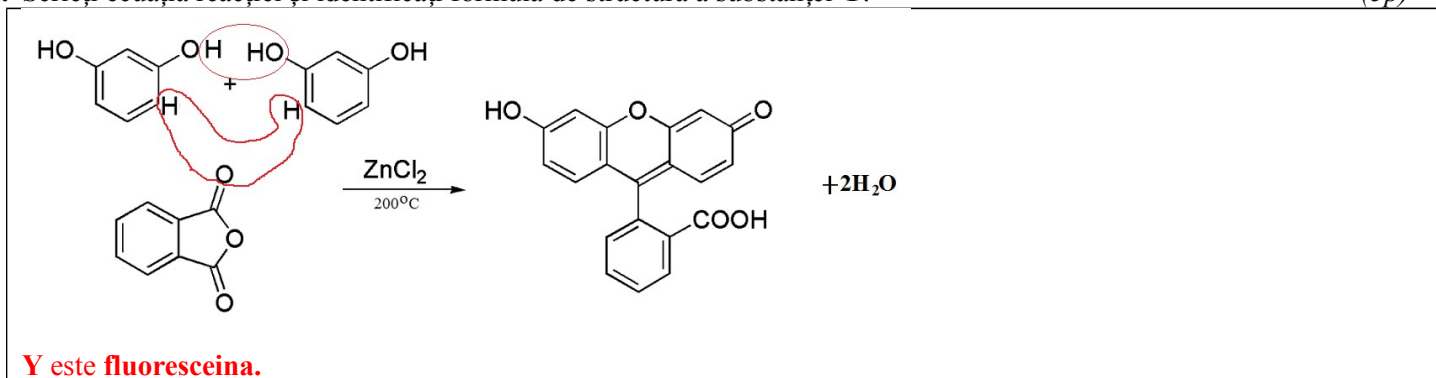
10. Propuneți structura omologului substanței A care la oxidare formează aceiași compusi ca și substanța F și scrieți ecuația reacției de oxidare cu soluție acidulată de permanganat de potasiu. Stabiliți coeficienții reacției prin metoda bilanțului electronic. (5p)



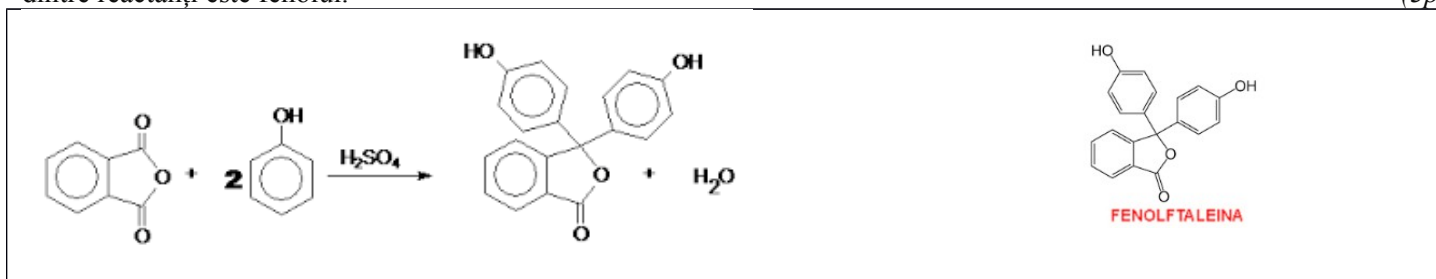
Sinteza colorantului Y este o reacție *Friedel-Crafts* ce are loc după schema:



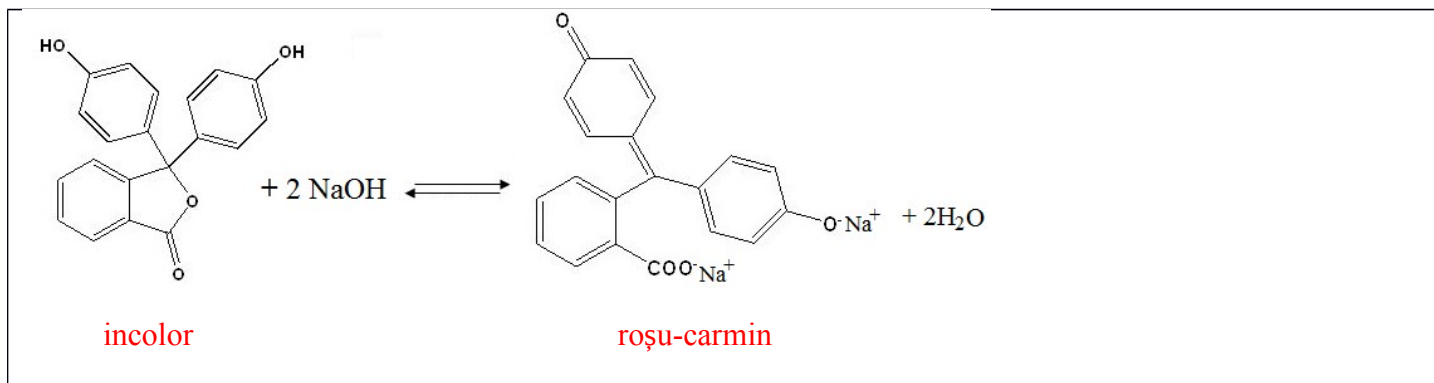
11. Scrieți ecuația reacției și identificați formula de structură a substanței Y. (5p)



12. Propuneți o metodă de sinteză a fenolftaleinei, utilizând o reacție similară sintezei compusului Y, dacă se știe că unul dintre reactanți este fenolul. (3p)



13. Scrieți ecuația reacției ce are loc la adăugarea fenolftaleinei în soluția de bază alcalină. (2p)



În titrările acido-bazice ce folosesc fenolftaleina se precizează că indicatorul trebuie adăugată în cantitate mică: 3-4 picături.

14. Încercuiți litera corespunzătoare unei afirmații corecte.

(1p)

- a. O cantitate mare de indicator adăugat micșorează procesul de disocierea acestuia în soluție.
- b. Adăugarea unei cantități mai mari produce doar o colorare mai intensă a soluției de bază.
- c. O cantitate mare de indicator introduce o eroare mare în analiză, acesta reacționând cu o parte din bază.

Total – 81 p