



Clasa a XII-a

Timp de lucru – 120 minute

**Problema nr. 1 „Urgență de grad zero” (48p)**



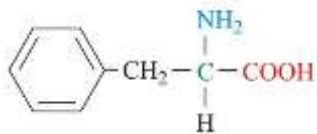
Șocul anafilactic este reacția cea mai gravă care poate apărea la persoanele alergice la înțepăturile de albine, ele fiind considerate de medici urgențe de grad zero. În astfel de cazuri se administrează intravenos *adrenalina* sau epinefrină, cum mai este cunoscută, care relaxează musculatura căilor aeriene și ușurează astfel respirația.

*Adrenalina* este hormonul secretat de glandele suprarenale în cazuri de stres, fiind responsabilă de pregătirea organismului pentru situații de genul "luptă sau fugi". Ea intensifică circulația sanguină și metabolismul glucidic. Biosinteza adrenalinei are ca punct de plecare fenilalanina (**A**) care, prin oxidare enzimatică în prezență de fenilalaninhidroxilază se transformă în tirozină (**B**). Denumirea chimică a acestui aminoacid este p-hidroxifenilalanină. Sub acțiunea enzimei numită tirozinhidroxilază, tirozina se transformă în compusul **C** numit DOPA. DOPA este un compus cu două grupe hidroxilice în poziția orto, care prin decarboxilare se transformă în dopamină, unul din principalii neurotransmițător ai sistemului nervos (compusul **D**).

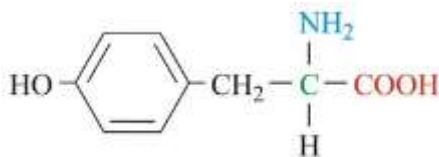
1. Reprezentați formulele de structură ale celor patru compuși menționați (**A**, **B**, **C** și **D**).

(4p)

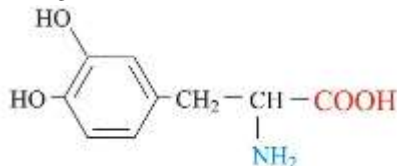
**A** - fenilalanină



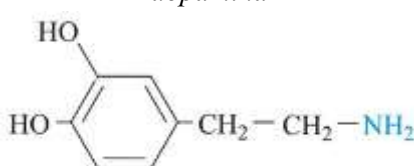
**B** - tirozină



**C** - DOPA



**D** - dopamină



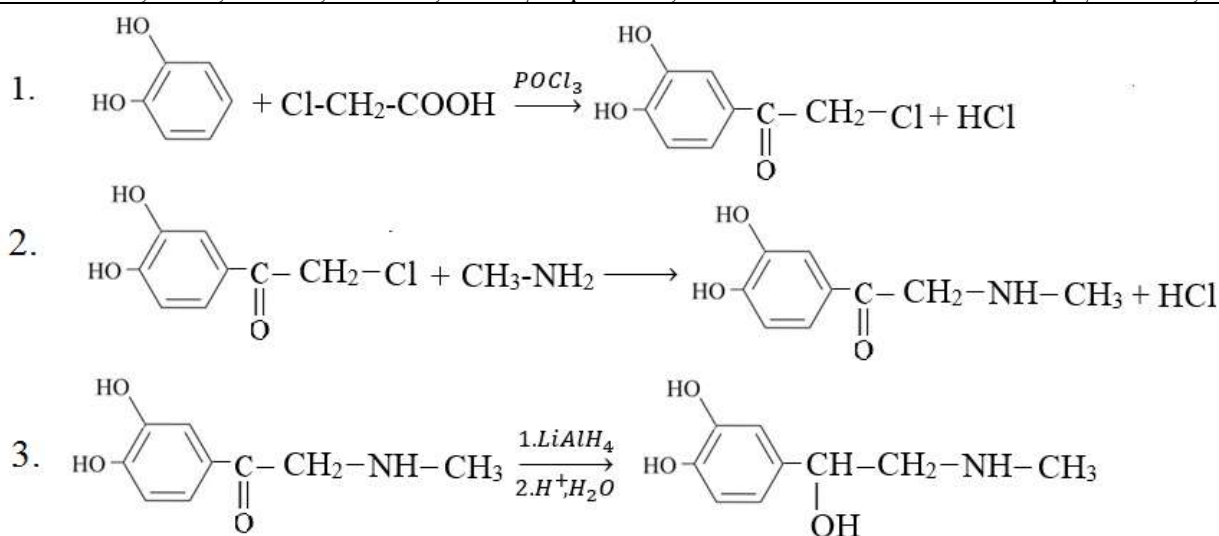
2. Despre substanțele menționate mai sus se poate afirma: (Încercuți litera/literele corespunzătoare unui răspuns corect.) (2p)

- a) compușii **A** și **B** prezintă activitate optică;
- b) toate patru substanțe (**A**, **B**, **C** și **D**) manifesta proprietăți amfotere;
- c) pentru neutralizarea totală a 1 mol de substanța **C** se consumă un mol de hidroxid de sodiu.

Sinteza adrenalinei pornește de la pirocatechină (**1**) care este supusă acilării cu clorura de cloracetil (**2**), în prezență de  $\text{POCl}_3$ . Se obține 3,4-dihidroxicloracetofenona (**3**) care printr-un mecanism de substituție nucleofilă reacționează cu metilamina, rezultând compusul cetonc, numit *adrenalonă* (**4**). Prin reducerea adrenalinei cu  $\text{LiAlH}_4$  se obține *adrenalina* (**5**).

3. Scrieți ecuațiile reacțiilor menționate și reprezentați formulele de structură ale compușilor notați **1-5**.

(14 p)



4. Formula moleculară a adrenalinei este:  $C_9H_{13}NO_3$  (1p)  
 5. În molecula de adrenalină numărul atomilor de carbon de tip respectiv este: (1p)  
 a) Secundari - 2 b) terțiari - 5 c) cuaternari- 1  
 6. Determinați părțile de masă ale elementelor oxigen și azot în adrenalină. (1p)

$$M_r(C_9H_{13}NO_3) = 183. \quad \omega(O) = \frac{3 \cdot 16}{183} \cdot 100\% = 26,23\%; \quad \omega(N) = \frac{14}{183} \cdot 100\% = 7,65\%$$

7. Despre adrenalină se poate afirma: (*Încercuiește litera/literele corespunzătoare unui răspuns corect.*) (5p)  
 a. Raportul numărului atomilor de carbon hibridizați  $sp^3:sp^2$  este 1:2.  
 b. La interacțiunea adrenalinei cu HCl rezulta un compus ionic.  
 c. În molecula de adrenalină sunt 7 cupluri de electroni neparticipanți.  
 d. Tratarea adrenalinei cu nitrit de sodiu în prezență de HCl permite obținerea unei nitrozamine.  
 e. 7,32 g adrenalină este neutralizată cu 160 cm<sup>3</sup> soluție NaOH de 0,5N.

Prima menționare a existenței adrenalinei în secreția glandelor suprarenale este făcută în 1856, de fiziologul francez Alfred Vulpian. Acesta a observat schimbarea culorii la adăugarea în adrenalină a clorurii de fier (III).

8. Indică ce schimbare de culoare are loc și explică care este cauza ei. (2p)

$FeCl_3$  – reactiv de identificare a grupei fenolice.

Adrenalina-fenol 1,2-dihidroxilic  $\Rightarrow$  culoare verde smarald care devine roșie peste un timp.

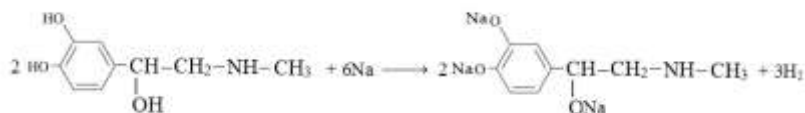
La temperatura de 18°C, coeficientul de solubilitate pentru adrenalină este egal cu 0,18 g într-un litru de apă.

9. Determinați molaritatea soluției saturate de adrenalină. (1p)

$$v(\text{adrenalină}) = 0,18\text{g}; \quad 183 \text{ g/mol} = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}; \quad V_{\text{sol}} = 1 \text{ L}$$

$$C_M(\text{adrenalină}) = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}; \quad 1\text{L} = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

10. Calculați volumul de gaz degajat (măsurat la 57°C și 94560 Pa) la tratarea a 12,087 g adrenalină cu 4,554 g sodiu metallic. (5p)



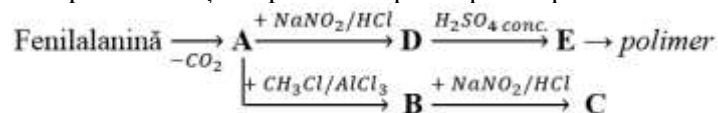
$$v(\text{adrenalină}) = 12,087\text{g}; \quad 183 \text{ g/mol} = 0,066 \text{ mol}; \quad v(\text{Na}) = 4,554\text{g}; \quad 23 \text{ g/mol} = 0,198 \text{ mol}$$

$$\text{Raportul } v(\text{adrenalină}): v(\text{Na}) \text{ este stoechiometric} = 0,066:0,198 = 1:3.$$

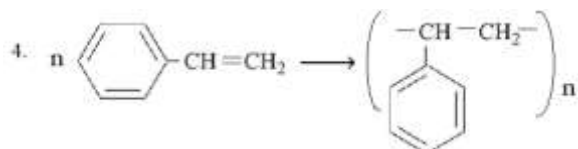
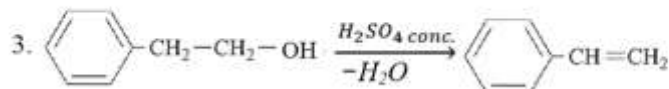
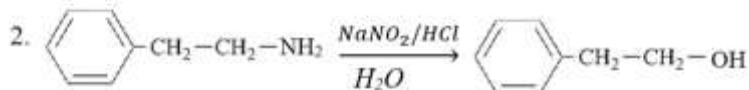
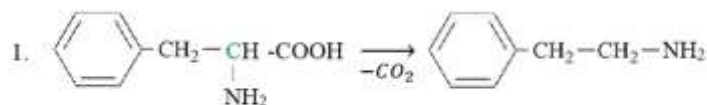
$$v(\text{H}_2) = v(\text{Na}):2 = 0,099 \text{ mol}; \quad V_{c.n.}(\text{H}_2) = 0,099 \text{ mol} \cdot 22,4\text{L/mol} = 2,2176 \text{ L}$$

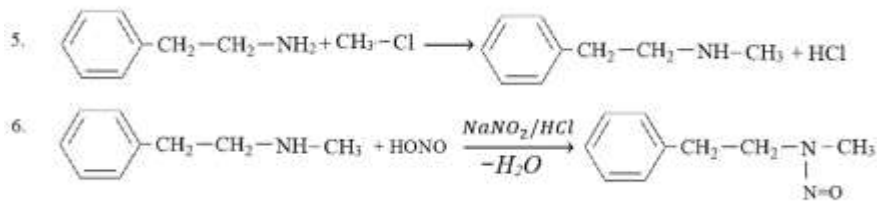
$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0} \Rightarrow V = \frac{P_0V_0T}{PT_0} = \frac{101325\text{Pa} \cdot 2,2176\text{L} \cdot (273+57)\text{K}}{94560\text{Pa} \cdot 273\text{K}} = 2,6983 \text{ L}$$

Fenilalanina poate servi și drept materie primă pentru producerea unuia din primii polimeri termoplastici.

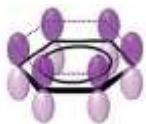


11. Identificați substanțele din schema de mai sus și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice. (12p)





## Problema nr. 2 „Aromaticitate” (50p)



Aromaticitatea este un concept care a apărut pentru prima dată într-un articol publicat în 1855, de chimistul german A.W.Hoffman, clasicul reprezentant al compușilor organici aromatici fiind benzenul.

În 1926 A. Stock și E. Pohland obțin "benzenul anorganic", o substanță anorganică izoelectronică și izostructurală cu benzenul, numită *borazin* sau *borazol*. Densitatea vaporilor acestui compus (în c.n.) este egală cu 3,613 g/L, iar compoziția (în procente de masă) este 40,74% bor, 51,85% azot și restul - hidrogen.

1. Determinați formula moleculară a *borazinei*.

(3 p)

Rezolvare:  $B_xN_yH_z$ ;  $x:y:z = \frac{40,74}{11} : \frac{51,85}{14} : \frac{7,41}{1} = 3,7:3,7:7,4 = 1:1:2 \Rightarrow BNH_2$ ;  $M_r(BNH_2) = 27$

$M(\text{borazină}) = \rho \cdot V_m = 3,613 \text{ g/L} \cdot 22,4 \text{ L/mol} = 81 \text{ g/mol}$

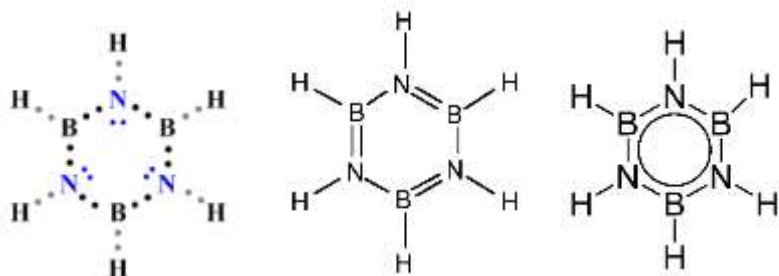
$M_r(\text{borazină}) : M_r(BNH_2) = 81 : 27 = 3 \Rightarrow B_3N_3H_6$

Răspuns: formula moleculară a *borazinei* este:  $B_3N_3H_6$

2. Reprezentați formula electronică și cea de structură pentru *borazină* și explicați cauza aromaticității. Explicați de ce compusul este izoelectronic și izostructural cu benzenul.

(4 p)

Rezolvare:



Compusul este izoelectronic și izostructural cu benzenul având același număr de legături  $\sigma$  și  $\pi$ , unghiuri de legături și respective aceeași formă geometrică.

Pentru prima dată *borazina* a fost obținută prin reacția diboranului cu amoniacul.

3. Scrieți ecuația reacției de obținere a *borazinei*.

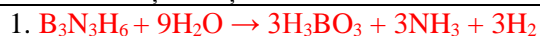
(2p)



Borazina este un lichid incolor cu miros plăcut, cu proprietăți fizice asemănătoare benzenului, însă proprietățile lor chimice diferă considerabil. Spre deosebire de benzen, borazina interacționează cu apa, formând acid boric și 2 gaze, ambele mai ușoare decât aerul. Ca și benzenul, adăunează HCl și arde la temperaturi de 2000°C.

4. Scrieți ecuațiile chimice care ilustrează cele trei proprietăți chimice menționate.

(6p)



2.



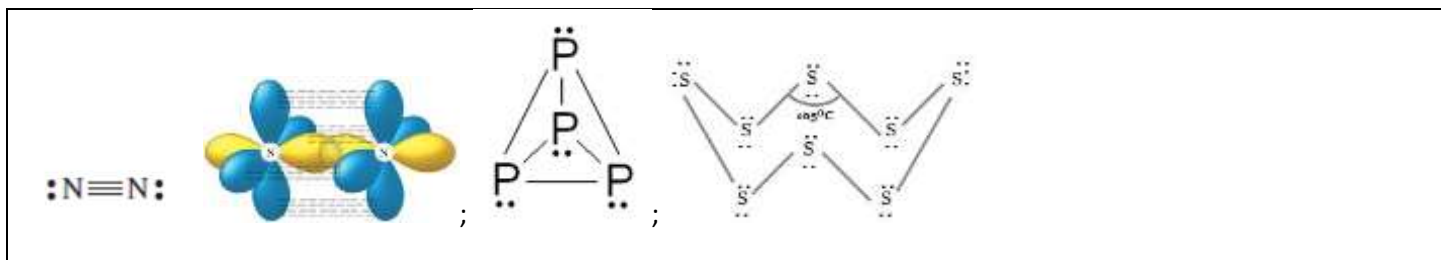
Un alt compus aromatic anorganic este compusul ternar **Q**. Elementele componente **Y** și **Z** aparțin unei perioade mici, iar elementul **X** se găsește în aceeași grupă cu elementul **Y**. Elementele **X**, **Y** și **Z** formează substanțele simple **A**, **B**, **C** cu structuri moleculare, iar raportul atomilor în moleculele acestor substanțe este 1:2:4.

5. Identificați elementele **X**, **Y**, **Z** și reprezentați formulele de structură și cele spațiale ale substanțelor simple **A**, **B**, **C**.

(6p)

Rezolvare:  $X \Rightarrow A_n$ ,  $Y \Rightarrow B_m$ ,  $Z \Rightarrow C_q$  iar  $n:m:q = 1:2:4$ .

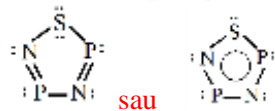
Dacă  $n=2 \Rightarrow m=4$  și  $q=8 \Rightarrow A=N_2$ ,  $B=P_4$ ,  $C=S_8$



6. Modelați formula de structură a compusului Q.

(3p)

Rezolvare: Compusul Q va avea formula  $N_xP_yS_z$ . Pentru a prezenta aromaticitate substanța trebuie să conțină un sextet de electroni  $\pi$ . Compusul Q este 2,4-diphospha-3,5-diaza-thiole (cyclo-SNPNP) și are formula de structură:



În chimia coloranților, un rol important îl au compușii aromatici cu azot, de exemplu azobenzenul. Acesta conține 75,95% carbon, 17,72% azot și restul hidrogen.

7. Determinați formula moleculară a acestei substanțe. Reprezentați formula de structură și indicați denumirea ei sistematică.

(3p)

Rezolvare: Azobenzenul are formula  $C_xH_yN_z$ .

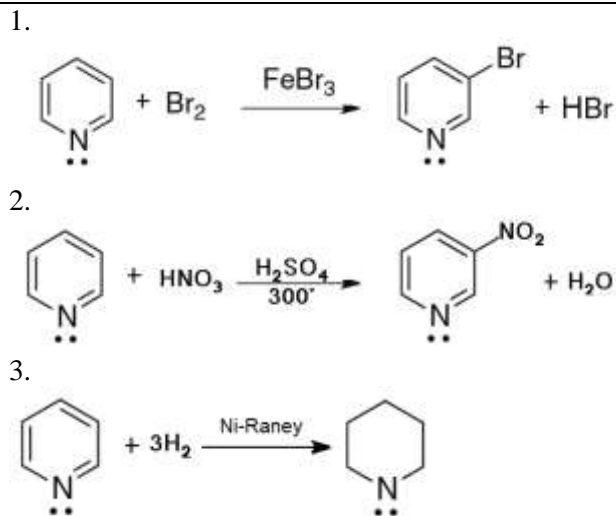
$$x:y:z = \frac{75,95}{12} : \frac{100 - (75,95 + 17,72)}{1} : \frac{17,72}{14} = 6,33:6,33:1,266 = 5:5:1 \Rightarrow C_5H_5N.$$



piridina

8. Scrieți ecuațiile reacțiilor dintre azobenzen și brom (1), acidul azotic (2) și hidrogen (3). Numiți produșii obținuți.

(9p)



Denumirea produșilor este: (1) 3-bromopiridină; (2) 3-nitropiridină; (3) piperidină.

9. Despre produșii acestor reacții se poate afirma: (Încercuiți litera/literele corespunzătoare unui răspuns corect.) (2p)

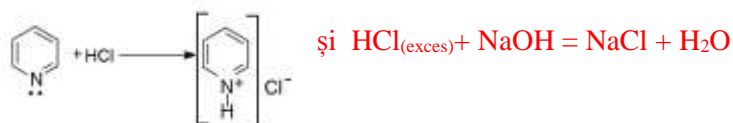
- a. Toți trei prezintă proprietăți bazice.  
 b. Toți trei participă la reacții de substituție electrofilă.  
 c. Toți trei prezintă aromaticitate.

O probă de azobenzen tehnic cu masa 3,7783 g a fost tratată cu 32 mL soluție HCl ( $T=0,0855\text{g/mL}$ ). Excesul de acid a fost titrat cu 60,78 mL sol NaOH de 0,51 M.

10. Calculați puritatea probei de azobenzen.

(5p)

Rezolvare:



$$m(HCl)_{\text{total}} = T \cdot V_{\text{sol}} = 0,0855 \text{ g/mL} \cdot 32 \text{ mL} = 2,7360 \text{ g}; \nu(HCl)_{\text{total}} = 2,7360 \text{ g} : 36,5 \text{ g/mol} = 0,075 \text{ mol}$$

$$\nu(NaOH) = C_M \cdot V_{\text{sol}} = 0,51 \text{ mol/L} \cdot 0,06078 \text{ L} = 0,031 \text{ mol} = \nu(HCl)_{\text{exces}}$$

$$v(\text{HCl})_{r.\text{piridină}} = 0,075 \text{ mol} - 0,031 \text{ mol} = 0,044 \text{ mol} = v(\text{piridină})$$

$$m(\text{piridină}) = 0,044 \text{ mol} \cdot 79 \text{ g/mol} = 3,476 \text{ g}$$

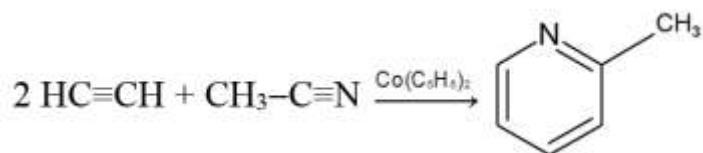
$$\omega(\text{piridină}) = 3,476 \text{ g} : 3,7783 \text{ g} = 0,9199$$

$$\text{Răspuns: } \omega(\text{azobenzen}) = 91,99\%$$

La interacțiunea a 2 mol de acetilenă cu 1 mol de acetonitril se obține omologul imediat superior al azobenzenului.

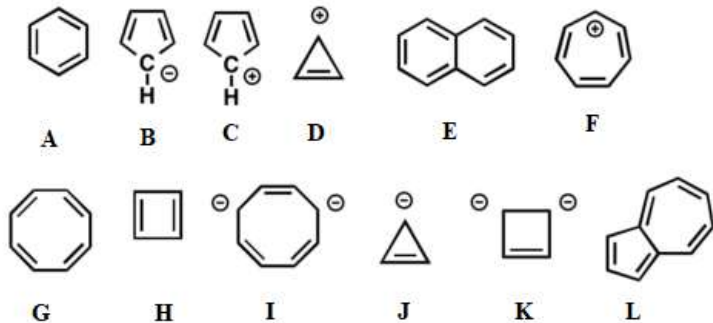
11. Scrieți ecuația reacției respective și numiți produsul obținut. (3p)

Ecuația reacției:



2-metilpiridină

12. Identificați substanțele care prezintă aromaticitate. (4p)



Răspuns: Prezintă aromaticitate

substanțele notate cu literele:

A, B, D, E, F, I, K, L

deoarece respectă condiția de aromaticitate, conform principiului lui Huckel: sunt ciclice, prezintă conjugare și au  $4n+2$  electroni  $\pi$  ( $n = \text{nr. de cicluri}$ ).

Total -100 p