

OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/municipiului București
23 martie 2024
Clasa a XI-a

- *Timpul de lucru efectiv este de trei ore.*
- *Pentru rezolvarea cerințelor puteți folosi informațiile prezentate la subiectele respective.*

Subiectul I

35 de puncte

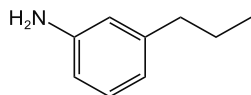
Subiectul A.27 puncte

Se consideră următoarele două **serii, I și II**, ce cuprind denumiri, respectiv formule de structură, ale unor compuși organici:

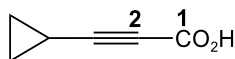
I.

- (A) 1-cloro-4,4-dibromo-3-metil-1-butenă;
(B) 1-(m-nitrofenil)-2-butanonă;
(C) N,N-dietyl-3-buten-2-amină;
(D) (2R,3S)-3-bromo-2-cloro-1-pentanol;
(E) trans-1,4-di-terț-butilciclohexan.

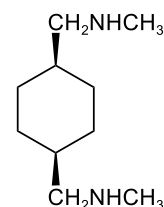
II.



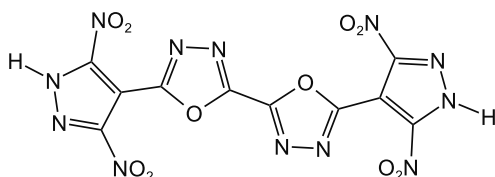
(F)



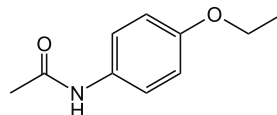
(G)



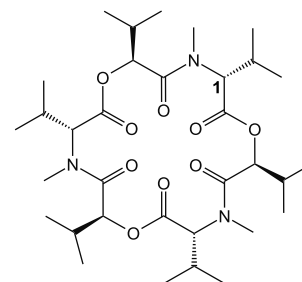
(H)



(J)



(K)



(L)

1. Referitor la compușii organici din seria I:

- a. Scrieți formulele de structură ale substanțelor notate cu literele (A), (B), (C), (D) și (E).
- b. Notați numărul de stereozomeri ai substanței (A).
- c. Scrieți ecuația reacției de hidroliză bazică a substanței (A).
- d. Scrieți ecuația reacției chimice a compusului (B) cu DNPH (2,4-dinitrofenilhidrazină) și notați valoarea N.E. a produsului de reacție.
- e. Scrieți ecuația reacției de alchilare a compusului (C) cu clorură de etil.

2. Referitor la compușii organici din seria II:

- a. Scrieți denumirile substanțelor (G) și (K).
- b. Notați numărul de electroni neparticipanți la legături chimice din molecula substanței (L).
- c. Notați numărul legăturilor covalent coordinative din molecula substanței (J).
- d. Notați N.O. (numărul de oxidare) pentru atomii notați cu 1 și 2 din molecula substanței (G).
- e. Scrieți ecuația reacției de hidroliză bazică a compusului (K).
- f. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care se poate sintetiza substanța (H), în maximum 4 etape, din compusul următor:

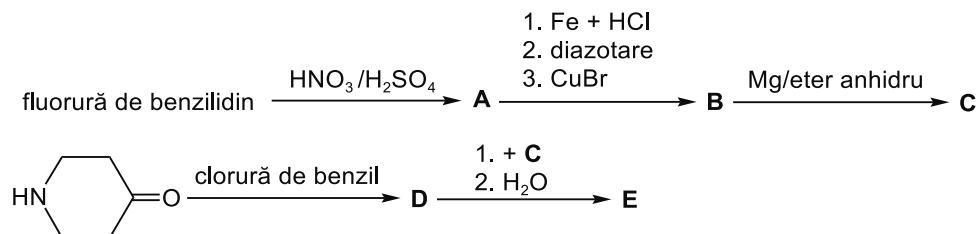


- g. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care se poate sintetiza substanța (F), în maximum 4 etape, din benzen.

- h. Notați raportul atomic C : H : N : O din molecula compusului (L).
i. Notați numărul atomilor de carbon asimetric din molecula compusului (L).
j. Notați configurația sterică (R sau S) a atomului de carbon asimetric notat cu cifra 1 din molecula compusului (L).
k. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care se poate sintetiza substanța (K) din p-nitrofenoxid de sodiu, etanol și compuși anorganici, în maximum 6 etape.

Subiectul B.8 puncte

Se consideră schema de reacții:



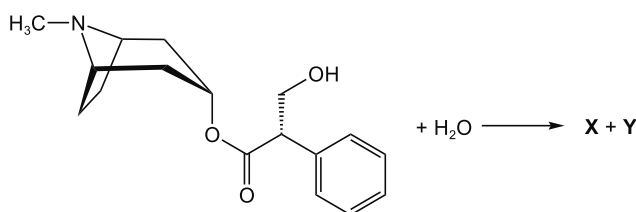
1. Scrieți formulele de structură ale substanțelor (A), (B), (C), (D) și (E), știind că în molecula substanței (E) raportul atomic N:F = 1 : 3.
2. Scrieți ecuațiile reacțiilor prin care substanța (B) se obține din compusul (A).

Subiectul al II-lea

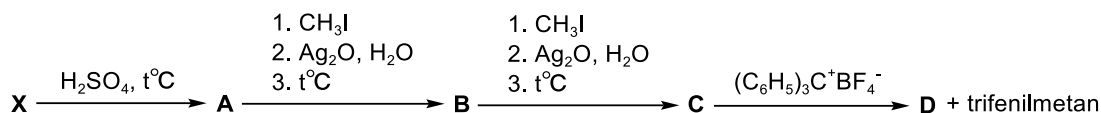
25 de puncte

Subiectul A.7 puncte

Unul din produșii de hidroliză ai atropinei notat cu (X)



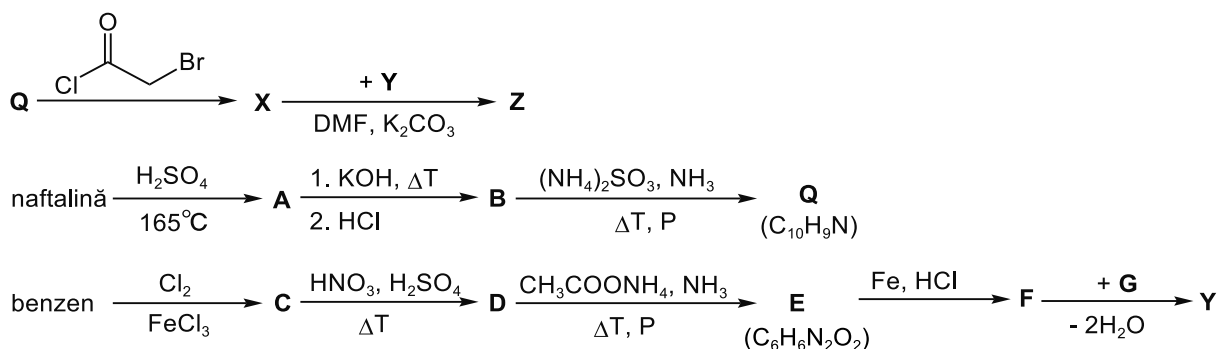
participă la următoarea schemă de reacții:

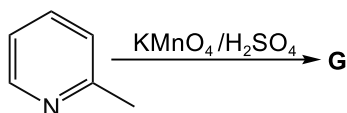


1. Notați numărul atomilor de carbon asimetric din molecula atropinei.
2. Scrieți formulele de structură ale compuşilor (A), (B), (C) și (D).
3. Notați starea de hibridizare a atomilor de carbon din substanța (D).
4. Verdele malachit este un colorant, derivat al trifenilmetanului, cunoscut și sub denumirea de verde de anilină, care poate fi preparat prin reacția benzaldehidei cu N,N-dimetilanilină în prezența H₂SO₄ sau ZnCl₂. Scrieți ecuația reacției de obținere a acestui colorant.

Subiectul B.11 puncte

Compusul organic (Z), cu formula moleculară C₂₄H₁₈N₄O, puternic inhibitor al unei enzime din organismul unui parazit gastrointestinal, poate fi sintetizat din substraturi bazice aromatice, conform următoarei scheme de reacții:





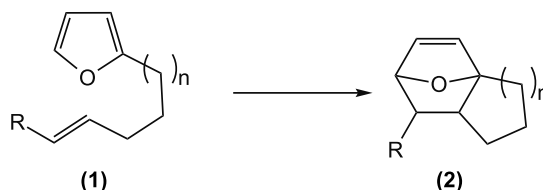
În etapa **C** → **D** se formează în principal doi izomeri (**D'**) (produs majoritar) și (**D**), care pot fi separați relativ ușor. Scrieți formulele de structură ale compușilor (**A**), (**B**), (**C**), (**D**), (**D'**), (**E**), (**F**), (**G**), (**Q**), (**X**), (**Y**) și (**Z**).

Subiectul C.7 puncte

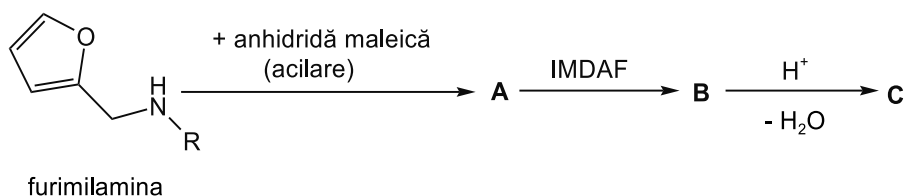
Informații:

Cicloadiția Diels-Alder și metateza sunt două reacții folosite în sinteza chimică.

1. Cicloadițiile Diels-Alder, în special cicloadițiile intramoleculare Diels-Alder, sunt utile în sinteza produselor naturale. Reacția de cicloadiție intramoleculară Diels-Alder cu furan (IMDAF) ocupă un loc special în sinteza chimică, adesea cu regioselectivitate și stereoselectivitate excelente. În această reacție, un compus (**1**) care conține ciclul furanic și acționează ca dienă (componenta 4π), suferă o reacție de cicloadiție intramoleculară cu un filodien legat (componenta 2π), formând un cicloaduct triciclic (**2**):



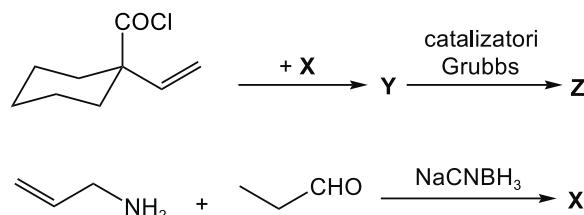
Se dă următoarea schemă de reacții:



- Scrieți ecuația reacției de obținere a compusului (**A**) din furimilamină.
- Știind că substanța (**C**) conține în moleculă un nucleu benzenic, scrieți formulele de structură ale substanțelor (**B**) și (**C**).

2. Datorită catalizatorilor Grubbs introduși în metateză, aceasta este o metodă sintetică extrem de eficientă. Metoda metatezei este folosită pentru a obține catene ciclice mari și pentru a crea catene lungi.

- Cianoborohidridura de sodiu, NaBH_3CN , este un agent reducător foarte selectiv pentru aminarea reductivă. Scrieți formula de structură a acestui reducător.
- Scrieți formulele de structură ale compușilor (**X**), (**Y**) și (**Z**) din următoarea schemă de reacții:

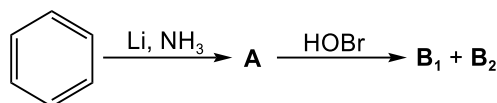


Subiectul al III-lea

20 de puncte

Subiectul A.10 puncte

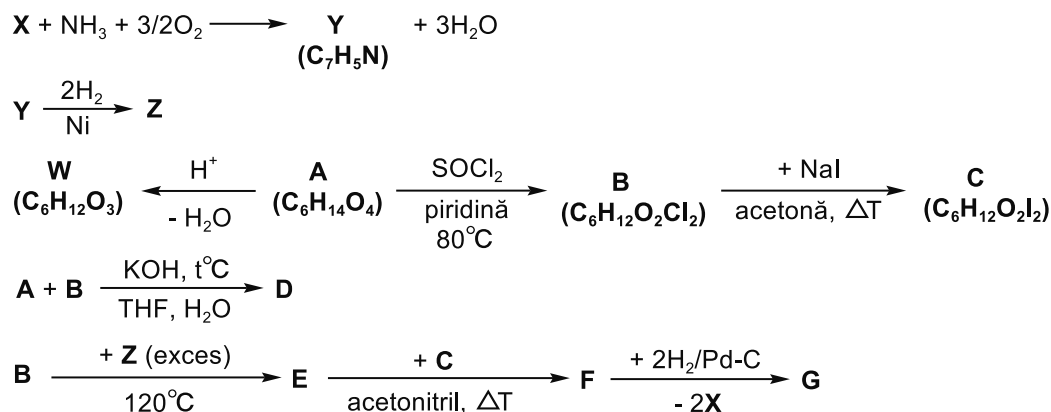
Se dă următoarea schemă de reacții:



- Scrieți formulele de structură ale substanțelor (**A**), (**B₁**) și (**B₂**), știind că (**B₁**) și (**B₂**) sunt izomeri de constituție.
- Scrieți formulele de structură ale celor șase izomeri sterici ai compușilor (**B₁**) și (**B₂**) care se pot forma în reacția de mai sus.
- Notați numărul de perechi de enantiomeri și de forme mezo.

Subiectul B.10 puncte

Premiul Nobel din 1987 a fost acordat pentru dezvoltarea unor compuși asemănători cu substanțele **(D)** (*Organic Syntheses, Coll. Vol. 6, p.301 (1988); Vol. 57, p.30 (1977)*) sau **(G)** din următoarea schemă de reacții:



Se dau următoarele informații:

- substanța **(W)** conține doar atomi de carbon primar și formează un singur derivat monohalogenat la halogenarea fotochimică;
- hidrocarbura **(X)** se elimină la transformarea **F** → **G**;
- compușii **(D)** și **(W)** au aceeași formulă brută.

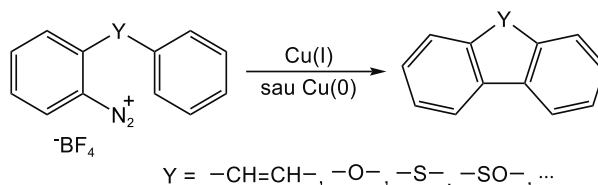
1. Scrieți formulele de structură ale substanțelor **(X)**, **(Y)**, **(Z)**, **(W)**, **(A)**, **(B)** și **(C)**.
2. Scrieți formulele de structură ale substanțelor **(D)**, **(E)**, **(F)** și **(G)**.

Subiectul al IV-lea

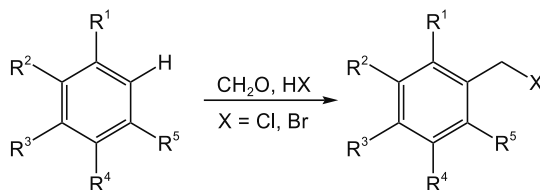
20 de puncte

Informații:

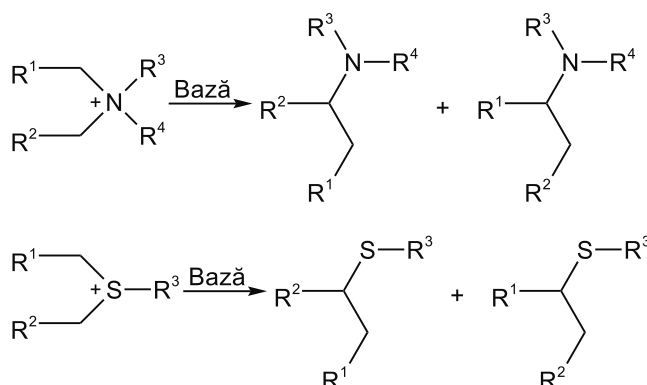
1. Reacția Pschorr permite prepararea de compuși diaril triciclici prin substituția intramoleculară a unei arene cu un radical aril:



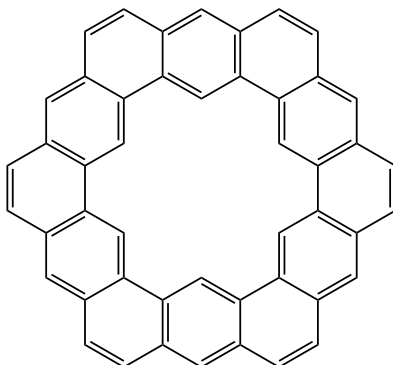
2. Clorometilarea Blanc (numită și reacția Blanc) este reacția chimică a inelelor aromatice cu formaldehida și acid clorhidric pentru a forma clorometilarene.



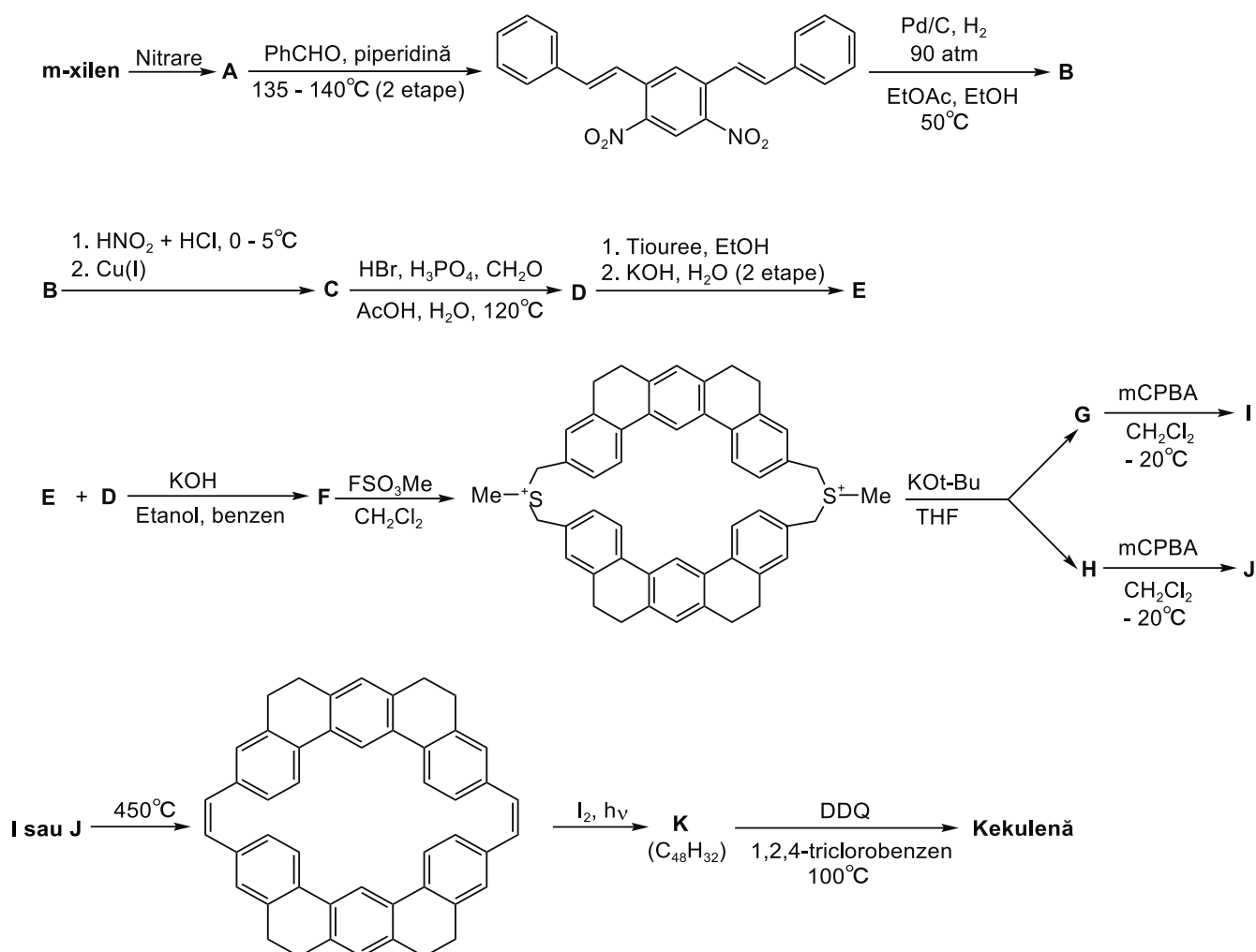
3. Transpoziția Stevens este o reacție organică care transformă sărurile cuaternare de amoniu și sărurile de sulfoniu în amine sau sulfuri corespunzătoare în prezența unei baze puternice. Reactanții pot fi obținuți prin alchilarea aminelor și sulfurilor corespunzătoare.



Cicloarenele constituie o clasă captivantă de hidrocarburi aromatice policiclice cu structuri și proprietăți unice, dar sinteza lor reprezintă o sarcină dificilă în chimia organică. Kekulena, hidrocarbură aromatică policiclică, este estimată a fi aromatică și stabilă. Multe încercări de a evalua teoretic aromaticitatea kekulenei au fost comparate până de curând cu singurul studiu experimental al lui Staab și Diederich de la Universitatea din Heidelberg. (*Staab, Heinz A.; Diederich, François (October 1983). "Cycloarenes, a New Class of Aromatic Compounds, I. Synthesis of Kekulene". Chemische Berichte 116 (10): 3487–3503. doi:10.1002/cber.19831161021*). Formula de structură a kekulenei este următoarea:

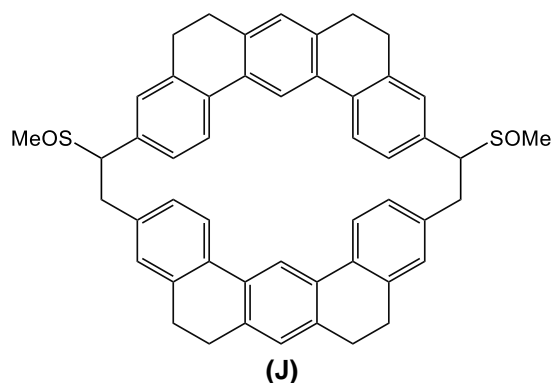


Sinteza prezentată de Staab și Diederich, începe cu nitrarea meta-xilenului și condensarea cu benzaldehidă, conform următoarei scheme de reacții:



Se dau:

- formula de structură a substanței **(J)**:



- mCPBA, acid meta-cloroperoxibenzoic, oxidant în sinteza organică;
- DDQ, 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzochinona, folosit pentru dehidrogenare;
- FSO₃Me, fluorosulfonatul de metil, cunoscut și ca metil magic, este un agent puternic de metilare în sinteza organică.

1. Notați formula moleculară a kekulenei.
2. Scrieți ecuația reacției de obținere a compusului **(A)**, știind că s-a folosit soluție concentrată de acid azotic.
3. Scrieți formulele de structură ale substanțelor **(B)**, **(C)**, **(D)**, **(E)**, **(F)**, **(G)**, **(H)**, **(I)** și **(K)**.

Subiecte propuse de:

prof. Costel Gheorghe, de la Colegiul Național „Vlaicu Vodă” din Curtea de Argeș

prof. Alexandru Sava, de la Liceul Tehnologic „Ferdinand I” din Curtea de Argeș

prof. Andra Ionescu, de la Colegiul Național „Costache Negri” din Galați

prof. Iuliana Trifan, de la Colegiul Național „Vasile Alecsandri” din Galați