

OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/municipiului București
22 februarie 2020
Clasa a XI-a

- Timpul de lucru efectiv este de 3 ore.
- Pentru rezolvarea cerințelor veți utiliza informațiile prezentate la subiectele respective.

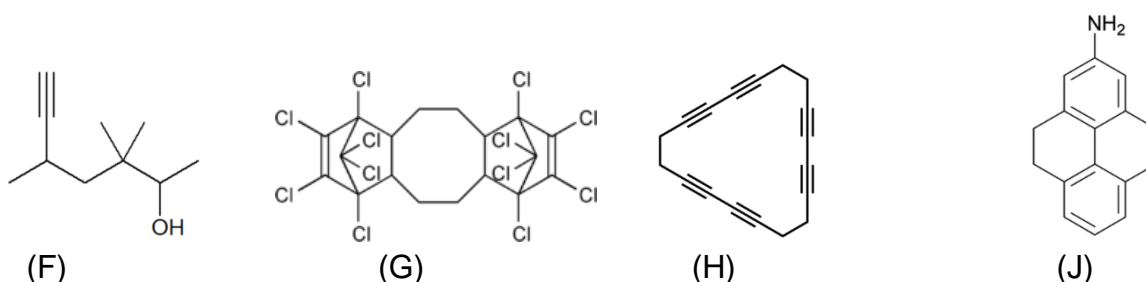
Subiectul I

25 de puncte

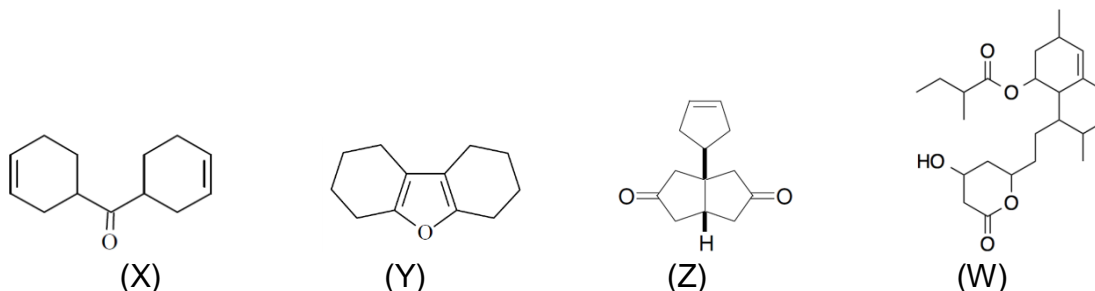
Se consideră următoarele 3 serii de substanțe (denumirea sau formula de structură a acestora):

- 1.(A) 3-etil-4,4-dimetilheptan; (B) 4-cloro-6-hidroxi-3-hexanonă; (C) trans 3-hepten-1-ină;
(D) 4,4-dipropil-2,5-ciclohexadienonă;(E) (2S,3S,4R)-2,3,4-trihidroxi-5-oxohexanal.

2.



3.



a. Scrieți formulele structurale ale compușilor din seria 1 de substanțe.

b. Referitor la substanțele din seria a 2-a:

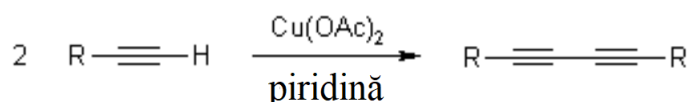
b. 1. Denumiți substanța (F), conform IUPAC.

b. 2. Notați valoarea NE a compusului (G).

b. 3. Notați numărul atomilor de carbon terțiar din molecula substanței notată cu litera (G).

b. 4. Compusul (G) se poate obține printr-o cicloadiție de tipul [4+2]. Scrieți ecuația reacției de cicloadiție pentru sinteza substanței (G) și denumiți componentele de reacție folosite.

b. 5. Compusul (H) se poate prepara folosind reacția Eglinton. Aceasta este o cuplare oxidativă a alchinelor cu triplă legătură marginală și permite sinteza bis-acetilenelor simetrice sau ciclice, prin reacția alchinei cu triplă legătură marginală cu cantitatea stoechiometrică de sare de cupru (II) în piridină:

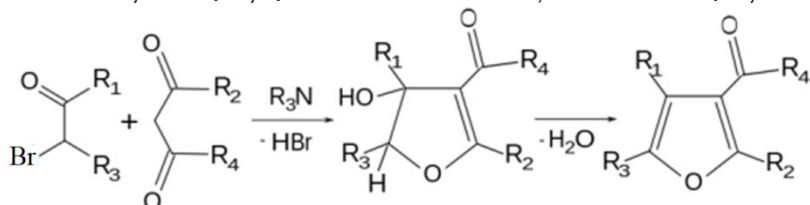


Scrieți ecuația reacției de obținere a compusului (H) folosind metoda de cuplare oxidativă a alchinelor cu triplă legătură marginală, alegând reactantul corespunzător.

b. 6. Scrieți ecuațiile reacțiilor prin care amina aromatică (J) se transformă într-un acid tetracarboxilic, compus organic cu funcțiune simplă. Precizați dacă acidul obținut prezintă activitate optică.

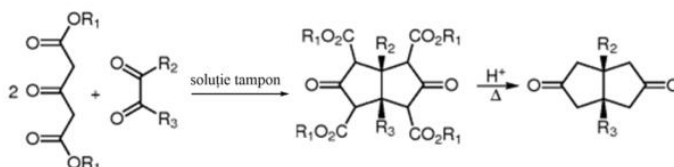
c. Referitor la substanțele din seria a 3-a:

- c.1. Notați numărul atomilor de carbon asimetric din molecula substanței (W).
c.2. Scrieți ecuația reacției de transformare a compusului (X) într-un alcool nesaturat.
c.3. Precizați dacă substanța notată cu litera (Y) are caracter aromatic.
c.4. Substanța (Y) poate fi obținută printr-o reacție Feist-Benary. Aceasta este o reacție între α - halogenocetone și compuși β -dicarbonilici cu obținere de compuși ai furanului:



Scrieți formulele de structură ale celor două componente ale reacției Feist-Benary prin care se poate prepara compusul (Y).

c.5. Compusul (Z) se poate obține printr-o reacție Weiss-Cook conform ecuației reacției generale:



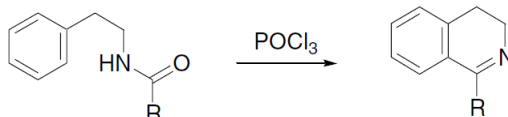
Scrieți formulele structurale ale celor doi reactanți necesari obținerii substanței (Z) printr-o reacție Weiss-Cook.

Subiectul al II-lea

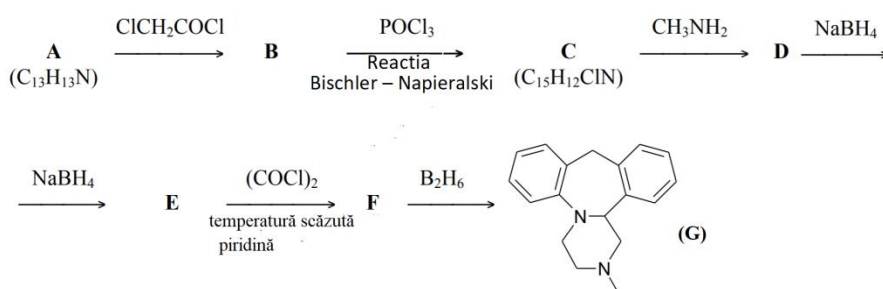
25 de puncte

Subiectul A.....12 puncte

Reacția Bischler–Napieralski este o substituție aromatică intramoleculară care permite ciclizarea β -aril-etil-amidelor.



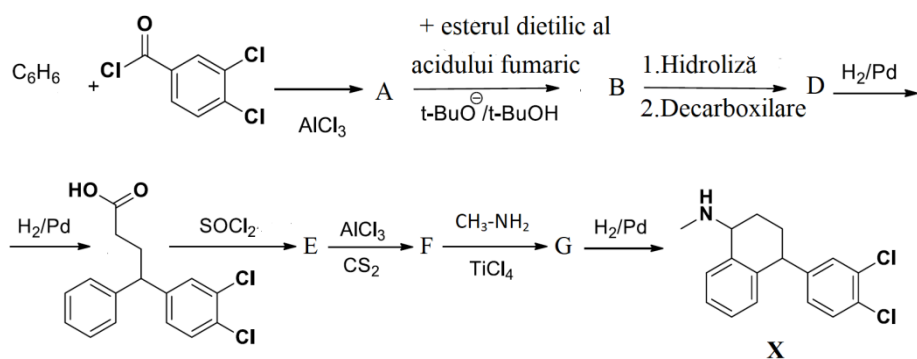
Substanța (G) se poate sintetiza conform schemei de reacții:



- Identificați substanțele notate cu literele (A), (B), (C), (D), (E) și (F) și scrieți formulele de structură ale acestora.
- Substanța (A) din schema de reacții se poate obține plecând de la o-nitrotoluen și benzen folosind reacții de clorurare, alchilare și reducere. Scrieți ecuațiile reacțiilor de obținere a substanței (A).

Subiectul B.....13 puncte

Compusul notat cu litera (X) în următoarea schemă de reacții face parte din grupa medicamentelor antidepresive numite și inhibitori selectivi ai recaptării serotoninei.



1. Notați numărul atomilor de carbon asimetric din molecula compusului (X).
2. Identificați substanțele notate cu literele (A), (B), (D), (E), (F) și (G) și scrieți formulele de structură ale acestora.

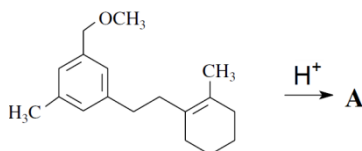
Subiectul al III-lea

20 de puncte

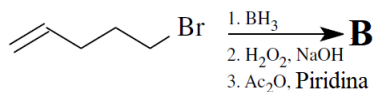
Subiectul A. **11 puncte**

1. Scrieți formulele structurale ale compușilor majoritari din fiecare șir de reacții:

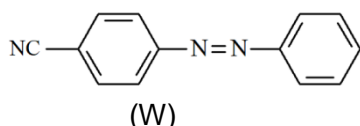
a.



b.



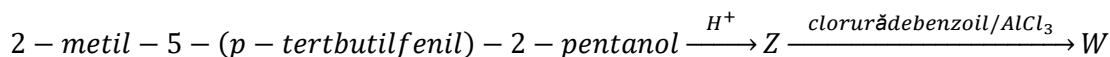
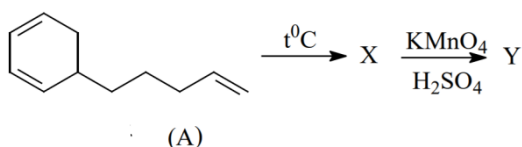
2. a. Utilizând anilina și compuși anorganici corespunzători, scrieți succesiunea de reacții prin care se poate prepara, în 4 etape, compusul (W):



- b. Scrieți formulele structurale ale stereoizomerilor compusului (W).

Subiectul B. **9 puncte**

Se consideră următoarele scheme de transformări:



1. Notați denumirea substanței (A).
2. Știind că substanța (X) are N.E. = 4, identificați substanțele notate cu literele (X) și (Y) și scrieți formulele de structură ale acestora.
3. Scrieți formula de structură a compusului $2\text{-metil}-5\text{-}(p\text{-tertbutilfenil})\text{-}2\text{-pentanol}$.
4. Identificați substanțele notate cu literele (Z) și (W) și scrieți formulele de structură ale acestora.

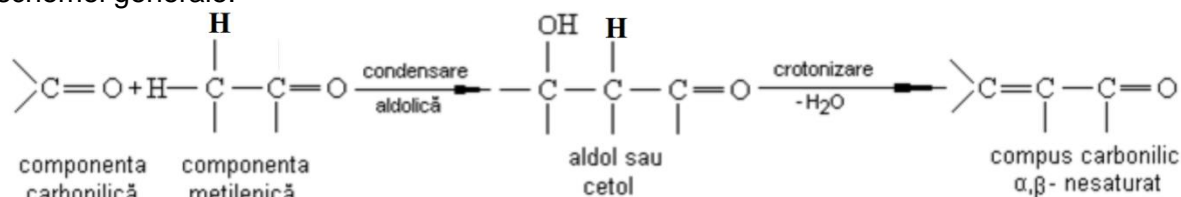
Subiectul al IV-lea

30 de puncte

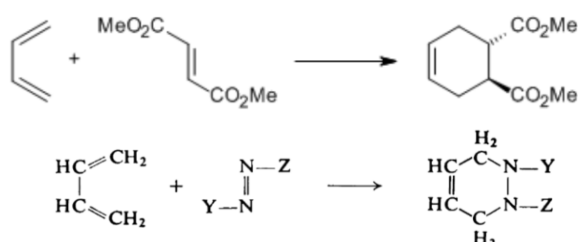
Subiectul A18 puncte

Informații:

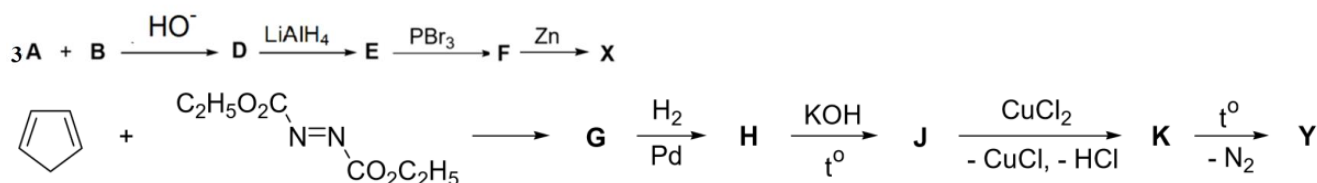
1. **Condensarea aldolică și crotonică a compușilor carbonilici** (în mediu acid sau bazic), conform schemei generale:



2. Reacția Diels-Alder este cunoscută pentru formarea ciclurilor hexaatomice, utilizând 1,3-diene și dienofili. Variante ale acestei reacții implică folosirea 1,3-dienelor și a heterodienofililor. Unul dintre cei mai întâlniți heteroatomi este azotul.

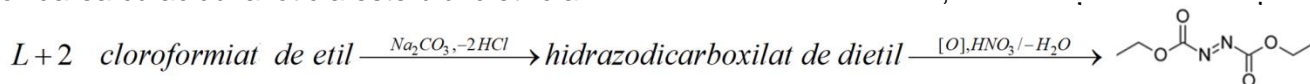


Hidrocarbura cu formula moleculară C_5H_8 prezintă 5 izomeri de constituție care nu decolorează apa de brom. 2 dintre cei 5 izomeri, notați cu literele (X) și (Y), se pot obține în următoarele șiruri de reacții:



Compușii A și B, $\mu_A < \mu_B$, se obțin prin ozonoliza hidrocarbunii care conține 85,71% C, procente masice.

1. Scrieți formulele structurale ale celor 5 izomeri de constituție.
2. Identificați compușii notați cu literele (A), (B), (D), (E), (F), (G), (H), (J), (K), (X) și (Y) și scrieți formulele de structură ale acestora.
3. Esterul dietilic al acidului azodicarboxilic a fost obținut sub formă de ulei galben-portocaliu prin oxidarea cu acidul azotic a esterului dietilic al acidului hidrazodicarboxilic, conform șirului de reacții:



Scrieți ecuațiile celor două reacții din șirul de mai sus, identificând substanța (L).

Subiectul B12 puncte

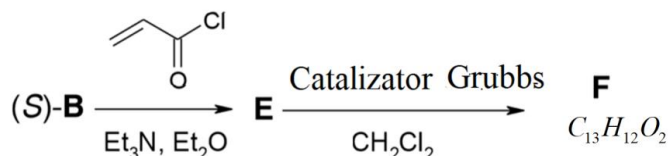
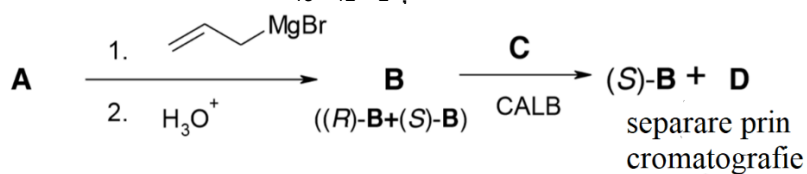
Cercetători în farmacologie moleculară și aplicată ai Universității din Sevilla au arătat că goniotalamina are acțiuni antitumorală și antiinflamatorie și ar putea fi o nouă țintă terapeutică în tratamentul pacienților cu cancer.

Sinteza stereozomerului (S)-goniotalamina are loc în mai multe etape:

- în primă etapă compusul A, care are conținutul masic de carbon de 81,81%, poate fi obținut prin reacția aldehidei benzoice cu acetaldehidă în mediu bazic;
- în următoarea etapă de sinteză, compusul A reacționează cu bromură de alilmagneziu urmată de hidroliză și conduce la produsul B, sub forma unui amestec racemic (R)-B + (S)-B;
- pentru a izola enantiomerul (S)-B, amestecul racemic este supus transesterificării cu esterul C (un ester al acidului acetic, cu masa molară 86 g/mol) în prezența catalizatorului - enzima CALB (lipaza B din Candida antarctica).

Această enzimă are enantioselectivitate în raport cu alcoolii secundari optic activi și catalizează numai transesterificarea alcoolilor de configurație (R). Transesterificarea produce un amestec de compus D și de stereoisomer (S)-B, care este separat prin cromatografie.

- compusul (S)-B separat formează compusul E în reacție cu clorură de propenoi;
- prin încălzirea compusului E cu un catalizator Grubbs, se formează compusul F (S-goniotalamina) cu formula moleculară $C_{13}H_{12}O_2$ și etenă.



1. Scrieți formula structurală a compusului A (inclusiv stereochemia), știind că este izomerul mai stabil care se formează în reacție.
2. Scrieți formula structurală a compusului B (care nu include stereochemia).
3. Scrieți formula structurală și denumirea substanței C.
4. Scrieți formulele structurale ale stereoisomerilor D, E și F.

- mase atomice: H-1, C-12, O-16.

Subiecte selectate și prelucrate de:

1. *prof. Gheorghe Costel - Colegiul Național „Vlaicu Vodă”, Curtea de Argeș*
2. *prof. Daniela Tudor - Colegiul Național „Mihai Viteazul”, București*
3. *prof. Constantin Guceanu - Colegiul Național „Mihai Eminescu”, Botoșani*