

Etapa județeană/sectoarelor municipiului București a olimpiadelor naționale școlare - 2019

**Probă scrisă
Chimie
Clasa a XI-a**

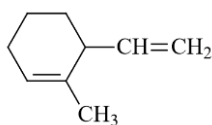
- Timpul de lucru efectiv este de 3 ore.
- Pentru rezolvarea cerințelor puteți folosi informațiile prezentate la subiectele respective și veți utiliza mase atomice rotunjite din tabelul periodic, care se găsește la sfârșitul variantei de subiecte.

SUBIECTUL I

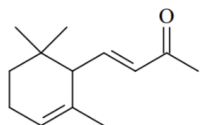
(25 de puncte)

Subiectul A. **12 puncte**

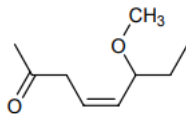
Se consideră compușii organici cu formulele de structură de mai jos:



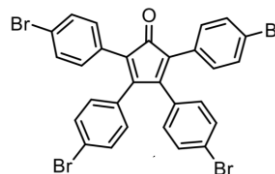
A.



B.

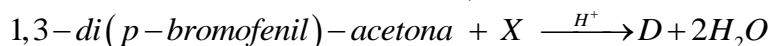


C.



D.

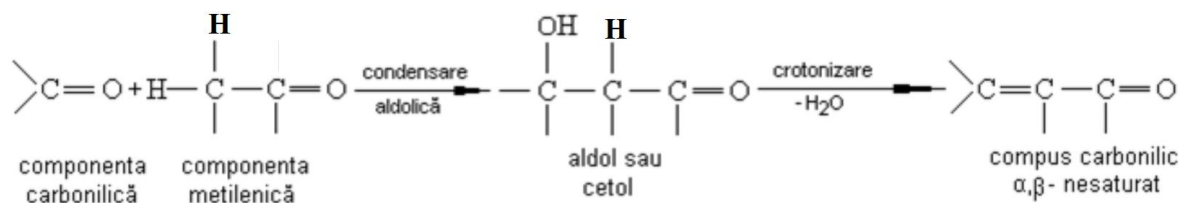
1. Notați literele corespunzătoare compușilor care conțin câte 1 atom de carbon chiral în moleculă.
2. Notați literele corespunzătoare compușilor care pot decolora soluția de brom.
3. Pentru compusul **A**:
 - a. Scrieți denumirea hidrocarburii **A** conform IUPAC.
 - b. Scrieți formulele structurale ale compușilor monoclorurați, care se pot obține prin clorurarea hidrocarburii, la 500°C.
4. Referitor la compusul **B**:
 - a. Notați numărul centrelor de configurație prezente în moleculă.
 - b. Calculați raportul molar **B** : KMnO_4 : H_2SO_4 în reacția de oxidare cu KMnO_4 în soluție de H_2SO_4 a compusului.
5. Scrieți denumirea compusului **C** conform IUPAC.
6. Referitor la substanța **D**:
 - a. Notați raportul C_{tertiar} : $C_{\text{cuaternar}}$.
 - b. Știind că se poate prepara conform reacției:



scrieți formula de structură a compusul **X** și notați denumirea acestuia.

Informație

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



Subiectul B. **4 puncte**

Din punct de vedere chimic, aminoacizii sunt substanțe organice cu funcțiuni mixte. Aminoacizii naturali prezenți în structura protidelor aparțin seriei sterice L, dar au fost identificați aminoacizi aparținând și seriei D în peptidele din antibiotice, în celulele bacteriene și în proteinele din țesuturi tumorale. În cazul aminoacizilor s-a constatat că dacă aceștia fac parte din seria sterică L, acidularea soluției lor provoacă o deplasare spre dreapta a rotației specifice, $[\alpha]_D^{20}$.

Unghiul de rotație a unei soluții obținute prin dizolvarea a 3 g aminoacid $C_8H_{17}NO_2$ în 147 ml apă este de -0.974° , lungimea cuvei fiind de 0,1 m. Dacă soluția se acidulează cu 100 ml soluție HCl 10 % unghiul de rotație devine $-0,742^\circ$. Demonstrați cărei serii sterice îi aparține acest aminoacid. Se consideră densitatea soluțiilor constantă ($\rho = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Subiectul C.....4 puncte

Poliimidele reprezintă o clasă importantă de materiale de înaltă performanță, cu multiple aplicații în industria aerospațială și microelectronică. Aceste poliimide au fost sintetizate în condiții de policondensare la temperatură scăzută, având la bază eterul bis(3-amino-5-fenoxi-fenil) al hidrochinonei, notat cu litera (Y) care se poate prepara conform schemei de reacții:



unde **DMSO este** dimetil sulfoxid, solvent aprotic.

- Scrieți formulele structurale ale substanțelor A, B și Y.
- Scrieți ecuația reacției (1) folosind formulele de structură.
- Explicați de ce 1,4-diclorobenzenul are molecula nepolară, iar hidrochinona are momentul de dipol diferit de zero.

Subiectul D.....5 puncte

Notați etapele care trebuie parcurse pentru a separa în componente pure amestecul format din fenol, alcool benzilic și acid benzoic, folosind procedee de extracție și metode bazate pe proprietățile fizico-chimice ale acestora.

SUBIECTUL al II-lea (20 de puncte)

Subiectul A.....10 puncte

Compusul A, $C_{10}H_{18}O_2$, decolorează soluția de brom (**reacția 1**), este insolubil în apă, dar se dizolvă încet în soluție de NaOH la fierbere (**reacția 2**). Din soluția rezultată, se separă prin distilare compusul B. Prin acidularea soluției bazice rămase în urma distilării se formează compusul C, care decolorează soluția de brom. Prin oxidarea compusului C cu soluție acidă de $KMnO_4$ rezultă doi compuși D și E (**reacția 3**). Compusul D poate reacționa cu soluție alcalină de I_2 (reacția iodoformului). Compusul E la ușoară încălzire se decarboxilează formând compusul $C_3H_6O_2$ (**reacția 4**). Raportul maselor molare $\mu_D : \mu_E = 0,6102$.

- Scrieți formula structurală a compusului A și denumirea acestuia.
- Scrieți ecuațiile reacțiilor 1-4 folosind formulele de structură ale substanțelor.

Informații

Testul iodoformului (I_2 în soluție de NaOH) îl dau compușii cu structuri de tipul:



cu formare de acizi carboxilici și iodoform, CHI_3 , compus galben, insolubil în apă și miros caracteristic și persistent.

Subiectul B.....10 puncte

1. Compusul organic (X) cu denumirea 3(E),5(Z)-3-bromo-5-cloro-4-ciclohexil-3,5-octadien-7-inal reacționează cu H_2 în exces în prezența de Ni obținându-se substanța (Y).

- Scrieți formula de structură a compusului (X).
- Notați numărul stereoizomerilor pe care îi prezintă substanța (Y).

2. Obținerea unor derivați halogenați se poate face prin reacții de aditie la hidrocarburi nesaturate, ca în exemplele de mai jos:

- 1-etenilciclohexena + Br_2 (raport molar 1 : 1)
- 1-hexen-5-ina + Br_2 (raport molar 1 : 1)

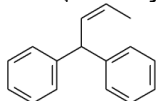
- a. Scrieți formulele structurale ale produșilor care pot fi obținuți în fiecare reacție și precizați produsul majoritar în fiecare caz.
b. Stabiliți câți stereozomeri ai fiecărui produs ar putea fi obținuți.

SUBIECTUL al III-lea

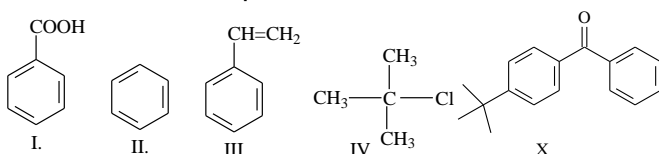
(25 de puncte)

Subiectul A. 8 puncte

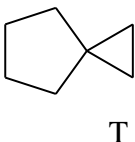
1. Utilizând difenilmetan și propină (ca surse de carbon) și compuși anorganici corespunzători, scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care se poate prepara, în 4 etape, următorul compus:



2. Utilizând doar unii dintre compușii organici I, II, III și IV (ca surse de carbon) și compuși anorganici corespunzători, scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care se poate prepara substanța X, în cel mult 4 etape:

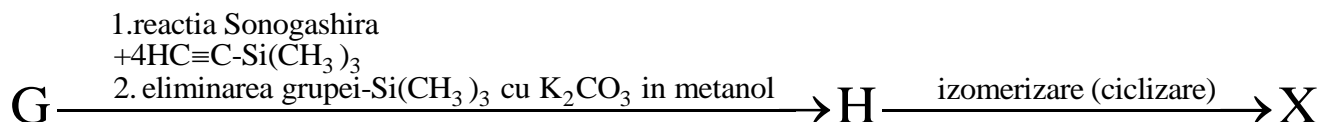
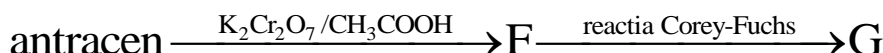
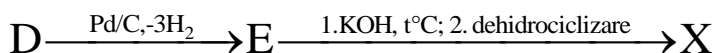
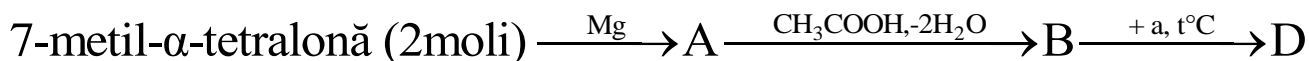


3. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care, pornind de la 1,4-dibromobutan, se poate obține substanța T, în cel mult 6 etape.



Subiectul B. 17 puncte

Hidrocarbura X cu formula moleculară $C_{24}H_{12}$ și structură simetrică se poate sintetiza folosind una dintre schemele de reacții:



1. α -tetralona se poate sintetiza după cum urmează:

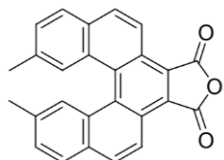
- reacția 1 (acilarea benzenului cu anhidridă succinică);
- reacția 2 (reducerea Clemmensen);
- reacția 3 (reacția cu formarea clorurii acide);
- reacția 4 (reacție de acilare intramoleculară).

a. Scrieți ecuațiile reacțiilor 1-4 folosind formulele de structură ale substanțelor, indicând și condițiile de reacție.

b. Scrieți formula de structură a 7-metil- α -tetralonei.

2. Scrieți ecuația reacției în care substanța F se transformă în substanța G (Reacția Corey-Fuchs).

3. Știind că formula de structură a substanței E este:



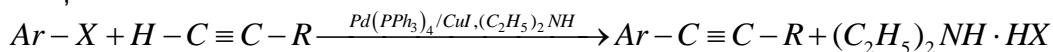
Scrieți formulele de structură ale substanțelor notate cu literele A, B, D, H și X.

4. Scrieți denumirea substanței notate cu litera (a).

Informații

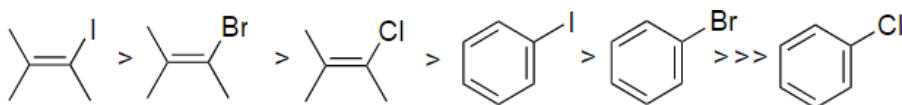
1. Reacția Sonogashira

Reacția Sonogashira presupune cuplarea alchinelor cu legătură marginală cu derivați halogenați vinilici sau arilici în mediu bazic, dietilamină, $(C_2H_5)_2NH$ și în prezență de $Pd(PPh_3)_4/CuI, (C_2H_5)_2NH$, conform reacției:

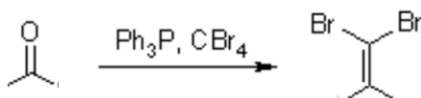


unde - PPh_3 este trifenilfosfina.

- X: I, Br, Cl

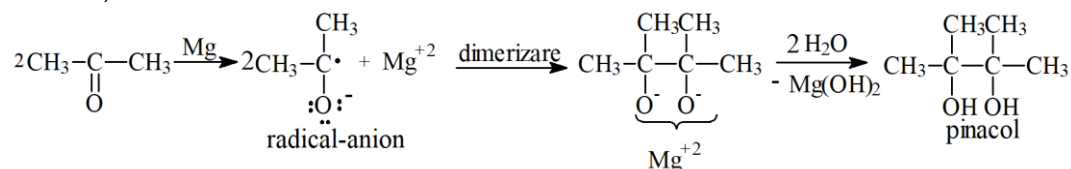


2. Reacția Corey-Fuchs (pentru aldehide și aril-cetone)



unde Ph_3P este trifenilfosfina.

3. **Condensarea pinacolică** reprezintă o metodă specială de preparare a diolilor vicinali din cetone sau aldehide aromatice sub acțiunea reducătoare a unor metale (Al, Mg, Zn, Na) în mediu anhidru, la cald:



SUBIECTUL al IV-lea

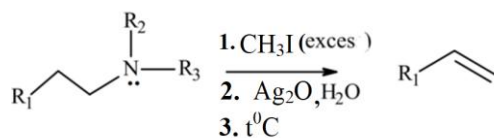
(30 de puncte)

Subiectul A.....6 puncte

Coniina se găsește în cucută și este un alcaloid toxic care poate cauza moartea, paralizând sistemul respirator. În 399 î.Hr., marele filozof antic Socrate a fost condamnat la moarte prin otrăvire cu extract de cucută, pentru că nu a recunoscut zeii cetății.

Coniina are formula moleculară $C_8H_{17}N$.

O metodă de determinare a structurii unor alcaloizi este degradarea bazelor cuaternare de amoniu. Aceasta este reprezentată schematic mai jos:

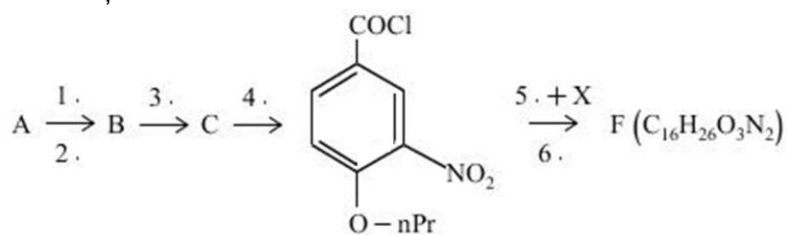


Prin acest procedeu s-a obținut din coniină enantiomerul (4S)-N,N-dimetil-7-octen-4-amină (**compusul X**) care la rândul său este supus aceluiași transformări din schemă, obținându-se compuși izomeri A și B.

1. Scrieți formula de structură a enantiomerului X obținut.
2. Scrieți formula de structură a a coniinei.
3. Scrieți formulele structurale ale izomerilor A și B.

Subiectul B.....8 puncte

Sinteza proparacainei (anestezic stomatologic), notată cu F, se realizează după următoarea secvență de reacții:



Se cunosc următoarele:

- A este un compus *p*-disubstituit, dă reacție cu FeCl₃ și se poate obține din *p*-nitrotoluen printr-o succesiune de 4 reacții;

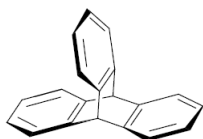
- compusul X se obține din dietilamină în reacție cu oxidul de etenă.

1. Scrieți ecuațiile celor 4 reacții pentru obținerea compusului A din *p*-nitrotoluen.
2. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice notate cu 1, 2, 3, 4 și 5 în schema de reacții.
3. Scrieți formula moleculară a substanței F.

Subiectul C.....16 puncte

În anul 1999, dr. T. Ross Kelly de la Colegiul Boston împreună cu colegii săi publică în revista Nature realizarea unui prototip pentru un motor molecular rotativ motorizat sintetic, non-biologic, non-peptidic. Sistemul lor, alcătuit dintr-un rotor tripticenic și helicine (compuși aromatici policiclici orto-condensați), este capabil să efectueze o operație unidirecțională într-o mișcare de 120°.

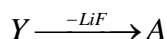
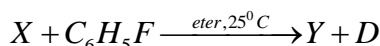
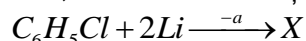
1. Tripticenul, un solid alb, solubil în solvenți organici, are următoarea structură:



a. Notați formula moleculară a tripticenului și calculați NE.

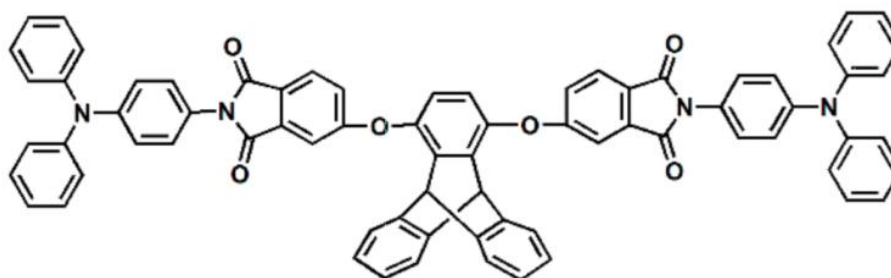
b. Scrieți formulele structurale ale compușilor monosubstituiți ai tripticenului, folosind "R" ca substituent.

c. Tripticenul poate fi preparat într-o singură etapă, cu randamente moderate (28%), într-o reacție Diels-Alder, folosind substanțele (A) și (B). Reactantul (A) se poate obține conform reacțiilor:



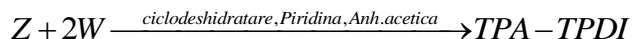
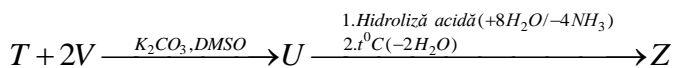
Scrieți formulele de structură ale compușilor notați cu literele X, Y, A, B și D.

2. S-a constatat că poliimidele aromatice care încorporează unități de tripticen își păstrează stabilitatea termică, dar își îmbunătățesc solubilitatea. Un monomer performant cu inele imidice este trifenilamina-tripticen diimidă (TPA-TPDI):



TPA-TPDI se poate obține conform **schemei de reacții (I)**, folosind compusul B implicat și în sinteza tripticenului (1.c).

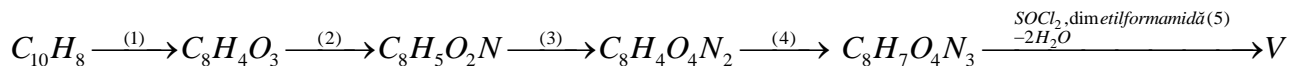




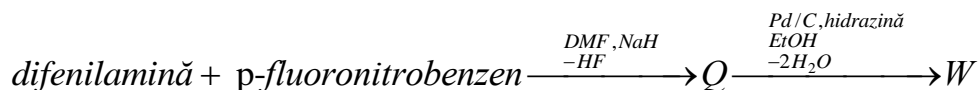
Se cunosc următoarele:

-substanța T dă reacție cu $FeCl_3$;

-substanța V se obține din următoarea **schemă de reacții (II)**:



- substanța W se poate prepara conform **schemei de reacții (III)**:

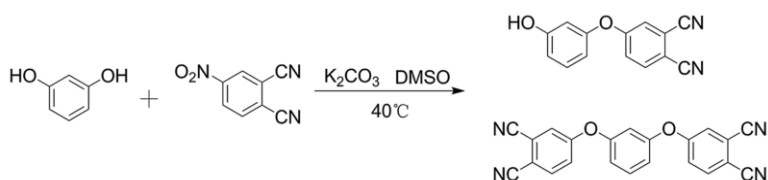


a. Scrieți ecuațiile reacțiilor (1), (2), (3), (4) și (5) din schema de **reacții(II)** folosind formulele de structură ale substanțelor corespunzătoare.

b. Scrieți formulele structurale ale substanțelor notate cu literele S, T, U, Z, Q și W.

Informație

Prepararea de alcoxi-, fenoxi- sau benziloxi-ftalonitrili:



unde **DMSO este** dimetil sulfoxid, solvent aprotic.

Subiecte elaborate de:

1. prof. Gheorghe Costel-Colegiul Național „Vlaicu Vodă”, Curtea de Argeș
2. prof. Bodea Carmen-Colegiul Național „Silvania”, Zalău
3. prof. Teoteoi Elena Valeria - Colegiul Național „Tudor Vladimirescu”, Târgu Jiu

ANEXA: TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

18	8A	2	He	4.003	17	7A	9	10	18						
1	1A	1	H	1.008	13	3A	5	13	Al	Si	P	33	34	35	36
		2	He	4.003											
		3	Li	6.941											
		4	Be	9.012											
		11	Na	22.99											
		12	Mg	24.31											
		19	K	39.10											
		20	Ca	40.08											
		37	Rb	85.47											
		55	Cs	132.9											
		87	Fr	(223)											
		1	H	1.008											
		3	Li	6.941											
		11	Na	22.99											
		12	Mg	24.31											
		19	K	39.10											
		20	Ca	40.08											
		37	Rb	85.47											
		55	Cs	132.9											
		87	Fr	(223)											
		1	H	1.008											
		3	Li	6.941											
		11	Na	22.99											
		12	Mg	24.31											
		19	K	39.10											
		20	Ca	40.08											
		37	Rb	85.47											
		55	Cs	132.9											
		87	Fr	(223)											
		1	H	1.008											
		3	Li	6.941											
		11	Na	22.99											
		12	Mg	24.31											
		19	K	39.10											
		20	Ca	40.08											
		37	Rb	85.47											
		55	Cs	132.9											
		87	Fr	(223)											

68	Er	167.3	69	Tm	168.9	70	Yb	173.0	71	Lu	175.0
67	Ho	164.9	66	Dy	162.5	65	Tb	158.9	64	Gd	157.3
66	Dy	162.5	65	Tb	158.9	64	Gd	157.3	63	Eu	152.0
65	Tb	158.9	64	Gd	157.3	63	Eu	152.0	62	Sm	150.4
64	Gd	157.3	63	Eu	152.0	62	Sm	150.4	61	Pm	(145)
63	Eu	152.0	62	Sm	150.4	61	Pm	(145)	60	Nd	144.2
62	Sm	150.4	61	Pm	(145)	60	Nd	144.2	59	Pr	140.9
61	Pm	(145)	60	Nd	144.2	59	Pr	140.9	90	Th	232.0
60	Nd	144.2	59	Pr	140.9	90	Th	232.0	91	Pa	231.0
59	Pr	140.9	90	Th	232.0	91	Pa	231.0	92	U	238.0
90	Th	232.0	91	Pa	231.0	92	U	238.0	93	Np	(237)
91	Pa	231.0	92	U	238.0	93	Np	(237)	94	Pu	(244)
92	U	238.0	93	Np	(237)	94	Pu	(244)	95	Am	(243)
93	Np	(237)	94	Pu	(244)	95	Am	(243)	96	Cm	(247)
94	Pu	(244)	95	Am	(243)	96	Cm	(247)	97	Bk	(247)
95	Am	(243)	96	Cm	(247)	97	Bk	(247)	98	Cf	(251)
96	Cm	(247)	97	Bk	(247)	98	Cf	(251)	99	Es	(252)
97	Bk	(247)	98	Cf	(251)	99	Es	(252)	100	Fm	(257)
98	Cf	(251)	99	Es	(252)	100	Fm	(257)	101	Md	(258)
99	Es	(252)	100	Fm	(257)	101	Md	(258)	102	No	(259)
100	Fm	(257)	101	Md	(258)	102	No	(259)	103	Lr	(262)
101	Md	(258)	102	No	(259)	103	Lr	(262)			
102	No	(259)	103	Lr	(262)						
103	Lr	(262)									