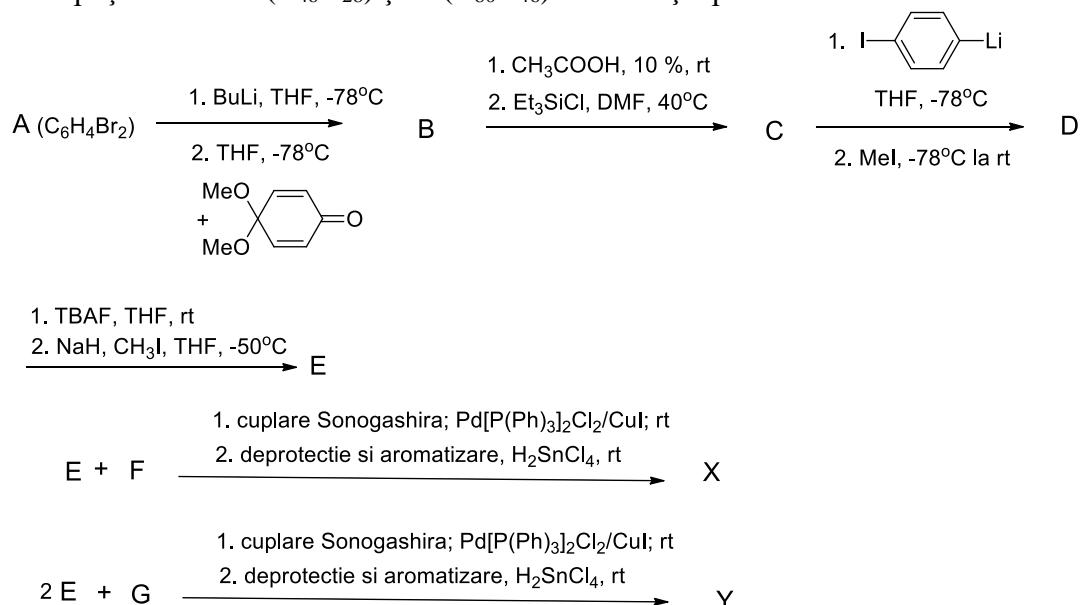


**OLIMPIADA DE CHIMIE 2021**  
**Proba de baraj**  
**17 aprilie**  
**Chimie organică I**

**Subiectul 1**

**(20 puncte)**

Se consideră compușii chirali X (C<sub>46</sub>H<sub>28</sub>) și Y (C<sub>80</sub>H<sub>46</sub>). Ei se obțin prin următoarea schemă de reacții:



Compusul A este centrosimetric, E și F reacționează în raport de 1 / 1, iar E și G se combină în raport de 2 / 1.

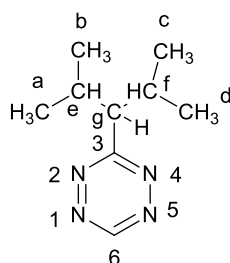
Compușii F și G se obțin din derivați halogenați (H, respectiv I) cu formula generală C<sub>12</sub>H<sub>10-n</sub>Br<sub>n</sub> prin reacții de cuplare de tip Sonogashira cu HC≡C-SiMe<sub>3</sub>, urmate de deprotejarea grupărilor etinil. Compusul H este chiral și are o barieră de racemizare mică. Dacă jumătate dintre atomii de Br din compusul I se înlocuiesc formal cu atomi de iod se poate obține un compus chiral J în care bariera de racemizare este ridicată.

Se cere:

I. Scrieți formulele structurale ale compusilor A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, X, Y. (13 puncte)

II. Care sunt stereoizomerii compușilor X și Y și descriptorii stereochemici potriviți pentru a preciza chiralitatea acestora. (2 puncte)

III. Se consideră formarea de către compusul X cu 3-diizopropilmetil-1,2,4,5-tetrazina [3-(2',4'-dimetilpentan-3'-il)-1,2,4,5-tetrazina] a unui complex de incluziune (gazdă-oaspete) cu stabilitate mare inclusiv în soluție. Care sunt diferențele așteptate (altele decât modificarea poziției semnalelor) între semnalele obținute pentru grupările notate cu a, b, c, d, e, f, g în spectrele <sup>1</sup>H RMN ale 3-diizopropilmetil-1,2,4,5-tetrazinei libere și a celei complexate de compusul X. (Dacă un semnal în <sup>1</sup>H RMN are mai mult de 5 picuri poate fi numit multiplu). (5 puncte)



3-diizopropilmetil-1,2,4,5-tetrazina

Pentru acest ultim punct formulați răspunsurile de maniera:

Spectrul <sup>1</sup>H RMN al 3-diizopropilmetil-1,2,4,5-tetrazinei libere pentru protonii grupărilor notate cu a-g conține n semnale atribuite astfel: .....

*Subiectul a fost propus de: Prof. dr. Ion Grosu, Membru Corespondent al Academiei Române*