

OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Etapa a II-a

10 aprilie

Clasa a XI-a

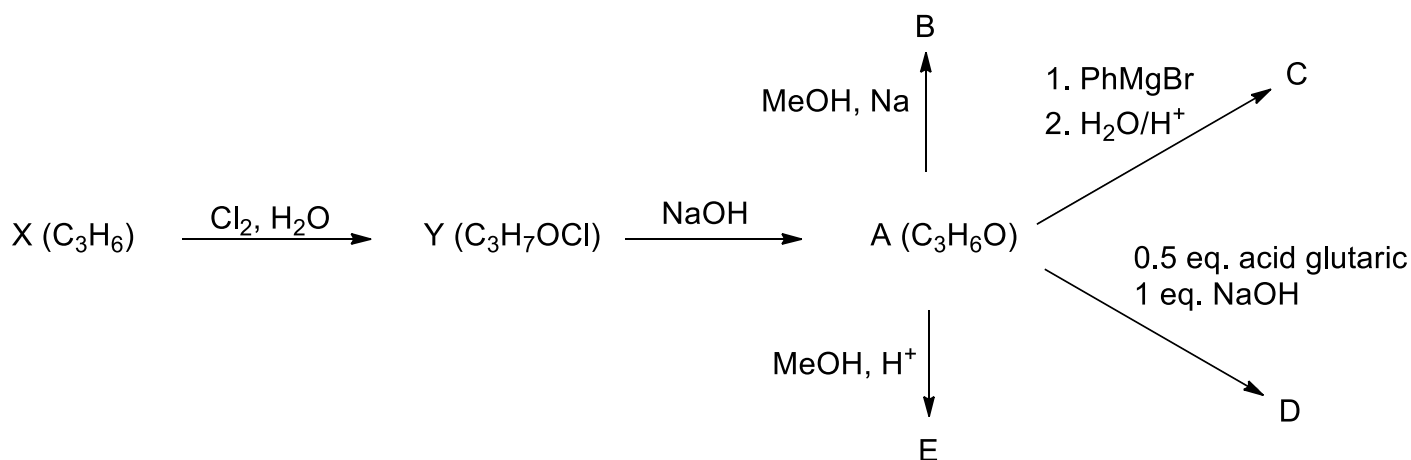
- Timpul de lucru efectiv este de 3 ore.

Subiectul I

(30 de puncte)

Subiectul A. 10 puncte

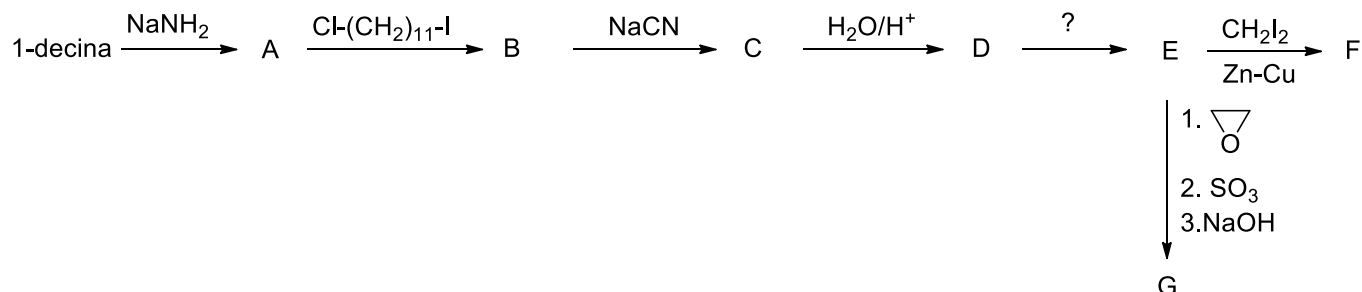
Un compus saturat **A** cu formula moleculară C_3H_6O , este produs la scară industrială fiind utilizat în sinteza spumelor poliuretane. O metodă de obținere și câteva proprietăți chimice ale acestuia sunt prezentate mai jos:



1. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice de obținere a compusului **A** din **X** și **Y**, conform schemei.
2. Precizați dacă substanță **A** este chirală și marcați posibilele stereocentre.
3. Scrieți formulele structurale ale compușilor **B**, **C**, **D** și **E** formați majoritar.

Subiectul B. 10 puncte

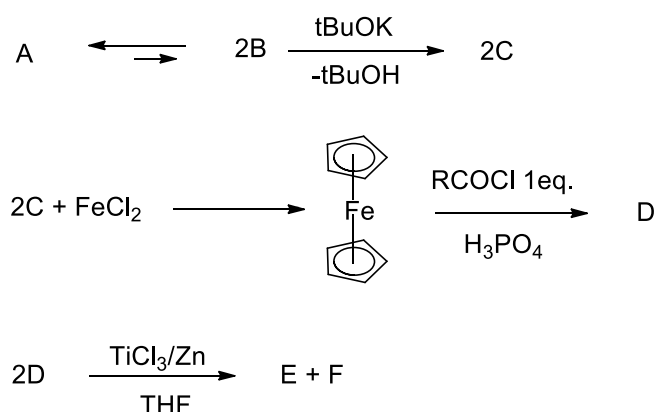
Acidul cis-13-docosenoic, compusul **E** din următoarea schemă de reacții, se găsește în semințele de rapiță și de muștar.



Scrieți formulele structurale ale compușilor **A-G** și precizați condițiile de reacție pentru transformarea lui **D** în **E**.

Subiectul C.10 puncte

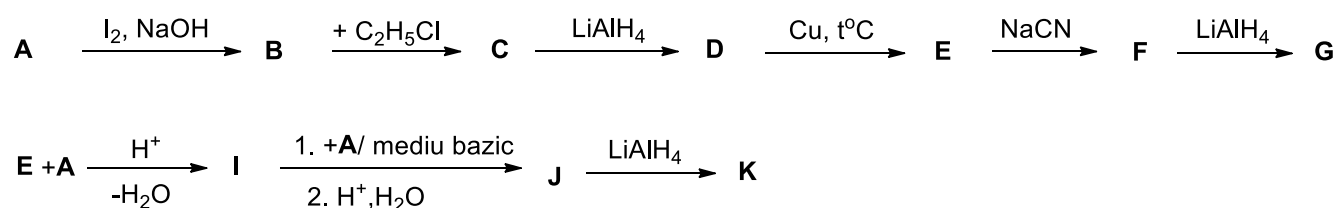
Se consideră schema de reacții care implică sinteza și reactivitatea ferocenului, un compus organometalic din categoria metallocenilor cu formula $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Compusul **D** are raportul de masă C : H : O = 36 : 3 : 4. Se dau: $A_{\text{H}} = 1$, $A_{\text{C}} = 12$, $A_{\text{O}} = 16$, $A_{\text{Fe}} = 56$.



1. Scrieți formulele structurale ale substanțelor **A**, **B**, **C**, **D** din schemă.
2. Scrieți formulele structurale ale stereoizomerilor **E** și **F** din schemă.
3. Scrieți ecuația reacției de oxidare a compusului **A** cu soluție de permanganat de potasiu și acid sulfuric.
4. Transformarea a două molecule de compus **B** în **A** are loc spontan la temperatura camerei. Precizați stereochimia (R,S) atomilor de carbon asimetrici din compusul **A**.
5. Explicați formarea compusului **C**, știind că terțbutanolul are $\text{pK}_a = 18$.
6. Explicați stabilitatea compusului organometalic $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$, unde η reprezintă numărul de atomi ai unui ligand implicați în conjugare de electroni, care sunt legați direct de atomul central al compusului organometalic și se numește hapticitate.

Subiectul al II-lea(30 de puncte)**Subiectul A.10 puncte**

Compusul aromatic **A** ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$), care se poate identifica prin reacția cu 2,4-dinitrofenilhidrazina, participă la următoarea schemă de reacții:

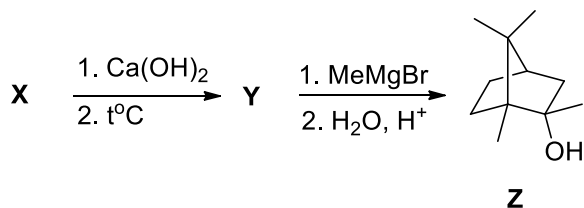


1. Scrieți formulele structurale ale compușilor **A-K**, știind că **J** este o moleculă simetrică.
2. Scrieți produsul reacției de condensare trimoleculară a compusului **A** în mediu acid, urmată de bromurare catalitică.

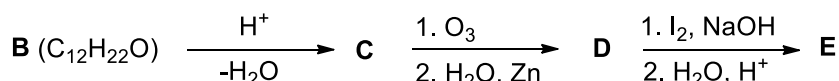
Subiectul B.20 puncte

Mirosul pe care-l simțim după ploaie, mai ales după perioade îndelungate de secetă are și un nume științific: petricor, care vine de la petros (piatră) și icor (lichidul zeilor). Acest miros este dat de unele substanțe anorganice, precum ozonul care se formează datorită decărcărilor electrice în timpul furtunii, cât și organice, provenite de la anumite bacterii, numite actinomicete. Aceste bacterii se găsesc în mod obișnuit în sol și vegetație și produc spori. Când plouă, sporii se ridică, iar noi îi inspirăm și așa simțim mirosul ploii. Compușii produși de către această bacterie, care se găsesc în spori și sunt responsabili de acest miros după ploaie, sunt **B** și metil-izoborneolul **Z**.

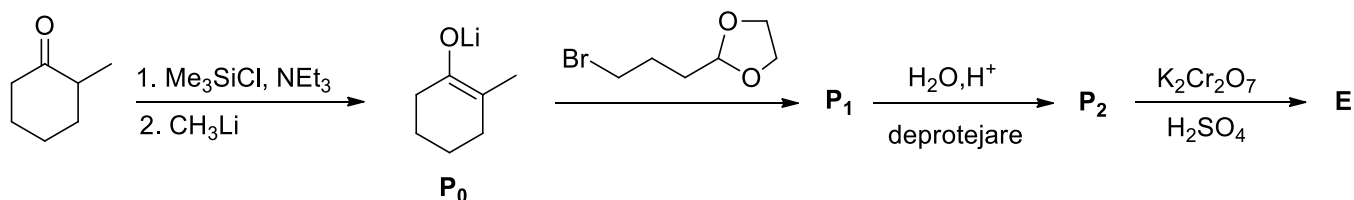
1. Metil-izoborneolul **Z**, poate fi sintetizat conform schemei de reacții de mai jos. Scrieți formulele structurale ale compuşilor **X** și **Y**.



2. Compusul **B**, având formula moleculară $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$, formează prin deshidratare substanța inodoră **C** Argosmin, care, printr-o ozonoliză reductivă urmată de reacția iodoformului, se transformă în compusul **E** conform șirului de reacții:



Compusul **E** mai poate fi sintetizat printr-o altă metodă pornind de la 2-metilciclohexanonă, după schema:

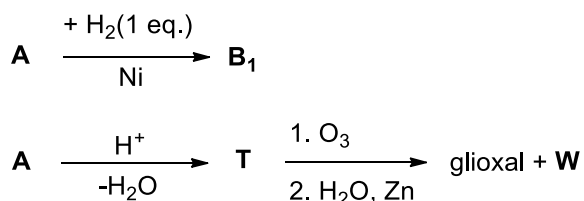


2.1. Identificați compuşii notați cu literele **P₁**, **P₂**, respectiv **C**, **D** și **E**, știind că substanța **P₁** poate reacționa cu 2,4-dinitrofenilhidrazina.

2.2. Scrieți formula structurală a compusului care se obține la tratarea 2-metilciclohexanonei cu LDA. (LDA = $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NLi}$)

2.3. Compusul **B** are 3 centre de chiralitate. Scrieți cele două structuri posibile (**B₁** și **B₂**) pentru compusul **B** care corespund cerințelor problemei.

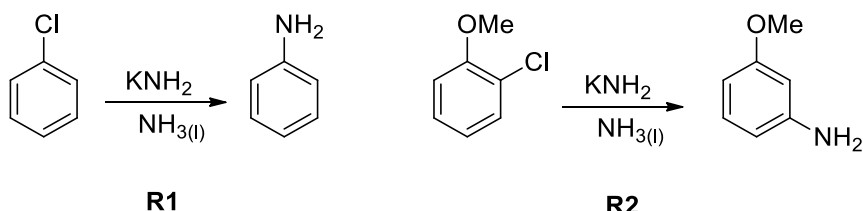
3. Cactușii cresc în condiții extrem de calde și uscate și conțin substanța (**A**), care are un miros de zece ori mai puternic decât compusul **B₁**. Substanța **A** poate participa la următoarele reacții:



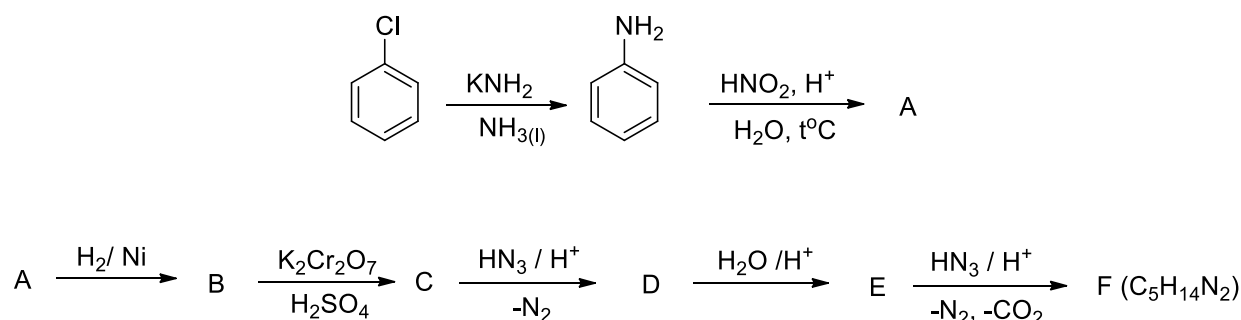
Compusul **W** formează un precipitat roșu-cărămiziu în reacție cu reactivul Fehling în raport molar 1 : 2, dar nu dă un precipitat galben în reacție cu I_2 în soluție alcalină. Scrieți formulele structurale ale lui **A**, **T**, **W** și identificați compusul **B₁**.

Subiectul A.20 puncte

Descoperirea unei reacții chimice care nu decurge conform așteptărilor, deși este aparent dezamăgitoare, poate fi motiv de entuziasm în laboratorul unui cercetător. Acest lucru se întâmplă în 1953, când un chimist american încerca să explice reacția de formare (R1) a anilinei din clorobenzen cu amidură de potasiu în amoniac lichid la -33°C , respectiv transformarea exclusivă 2-cloroanisolului în 3-metoxianilină (R2) în aceleași condiții de reacție.



Propunerea acestuia era formarea unui intermediar, neizolabil în condițiile de reacție, de tip „benzyne” (de la eng. „alkyne”, adică alchină). Nu îi este însă suficient cercetătorului să vină cu o idee, el trebuie să aducă și dovezi experimentale. Astfel, el a reușit să-și justifice propunerea printr-o schemă de reacții ingenioasă, plecând de la clorobenzen care conținea în poziția ipso exclusiv izotop de ^{14}C . Dioxidul de carbon rezultat la finalul ultimei reacții a fost barbotat într-o soluție de hidroxid de bariu, iar apoi radioactivitatea solidului rezultat a fost măsurată.



1. Propuneți un mecanism de reacție pentru reacția R1.
2. Scrieți formula structurală a produsului secundar care s-ar fi putut forma în reacția R2 și explicați cum influențează efectele electronice formarea preferențială a 3-metoxianisolului.
3. Scrieți formulele structurale ale compușilor A, B, C, D, E și F.
4. Propuneți un mecanism de reacție pentru transformarea lui C în D.
5. Scrieți o metodă alternativă de a realiza transformarea lui C în D în două etape.
6. Ce procent din carbonatul de bariu rezultat prin captarea dioxidului de carbon eliberat în urma transformării lui E în F prezintă radioactivitate? Explicați.

Subiectul B.20 puncte

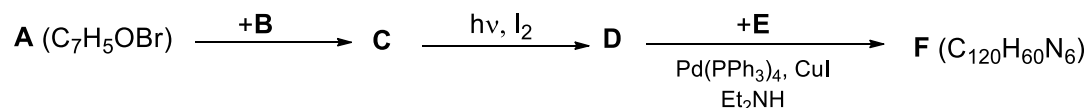
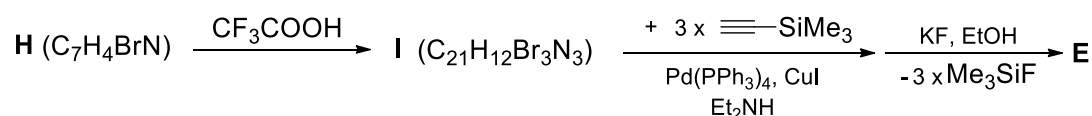
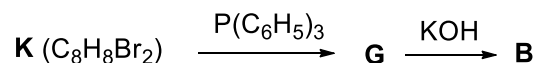
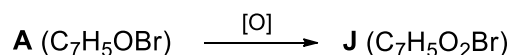
Se consideră reacțiile din schema de mai jos și următoarele informații:

Prin oxidare, compusul A formează acidul J ($\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}_2$). Acidul J are cea mai mare valoare a constantei de aciditate dintre izomerii de poziție posibili.

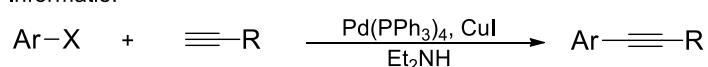
Compusul B se obține printr-o succesiune de reacții pornind de la derivatul dibromurat K ($\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$) (K are un centru simetrie) prin reacția acestuia cu PPh_3 (raport molar K : $\text{PPh}_3 = 1 : 2$), când rezultă G, și apoi tratarea compusului G cu KOH (sau altă bază).

Compusul E se sintetizează pornind de la derivatul aromatic meta-disubstituit H ($\text{C}_7\text{H}_4\text{NBr}$). Prin încălzirea lui H în prezență de acid trifluoroacetic se formează intermediarul I ($\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Br}_3$), apoi acesta reacționează cu $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ și, după deprotejarea grupelor etinil, formează derivatul dorit E.

Compusul A ($\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}$) reacționează cu substanța B (raport molar A : B = 2 : 1) și formează produsul C, care, printr-o reacție de aromatizare fotochimică ($h\nu$, I_2) se transformă în compusul chiral D. Reacția lui D cu trialchina E (raport molar D : E = 3 : 2) conduce la compusul F cu formula moleculară $\text{C}_{120}\text{H}_{60}\text{N}_6$.



Informatie:



1. Pe baza datelor furnizate identificați compușii notați cu litere (**A, B, C, D, E, F, G, I, J**) și scrieți formulele structurale ale acestora.
2. Precizați tipul de chiralitate al compușilor **D** și **F**.
3. Câți stereozomeri prezintă compusul **F**? Precizați care sunt aceștia folosind descriptorii potriviți (R, S, P, M, RR, SS, RS ...etc.)

Subiectele au fost propuse de:

prof. dr. Ion Grosu, Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca

prof. Alexandru Sava, Liceul Teoretic "A.I. Cuza" București

prof. Iuliana Costeniuc, Colegiul Național "Grigore Moisil" București

prof. Daniela Iftode, Colegiul Național "Costache Negruzzi" Iași

prof. Claudia Anghel, Colegiul Național "Tudor Vianu" București

prof. Costel Gheorghe, Colegiul Național "Vlaicu Vodă" Curtea de Argeș