

# OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

Etapa a II-a

10 aprilie

Clasa a X-a

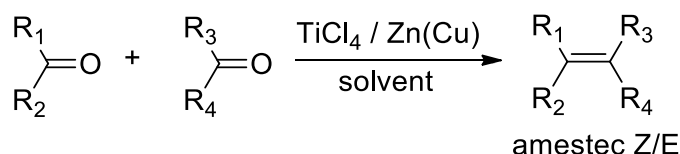
- Timpul de lucru efectiv este de 3 ore.

## Informații utile

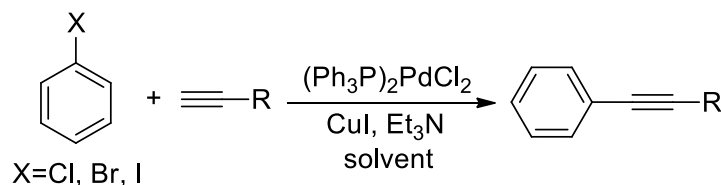
Legăturile covalente carbon-carbon formează scheletul moleculelor organice. Astfel, reacțiile care au loc cu formarea de noi legături carbon-carbon prezintă o importanță practică deosebită în obținerea de noi compuși și în dezvoltarea chimiei organice.

Câteva reacții care au loc cu formarea de noi legături covalente carbon-carbon sunt prezentate mai jos:

1. **Reacția McMurry** permite formarea de noi legături covalente duble carbon-carbon, plecând de la compuși carbonilici (aldehide sau cetone), conform ecuației reacției de mai jos și conduce la amestecuri de izomeri Z și E.

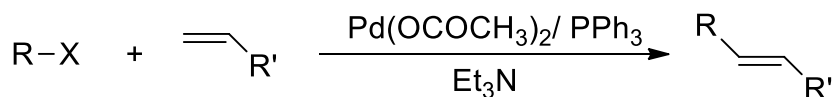


2. **Reacția de cuplare Sonogashira** - are loc între derivați halogenați aromatici și alchine cu triplă legătură marginală, în prezență de co-catalizatori de cupru și paladiu, în mediu bazic și permite formarea de noi legături covalente simple  $C_{sp^2}-C_{sp}$ .



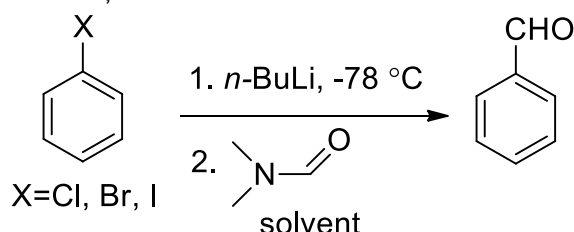
Ordinea de reactivitate a halogenilor în reacția Sonogashira este: I > Br > Cl.

3. **Reacția de cuplare Mizoroki-Heck** - are loc între derivați halogenați aromatici sau vinilici și alchene, în prezență de catalizatori de paladiu, în mediu bazic și permite formarea de noi legături simple  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ . Alchenele cu dublă legătură marginală sunt mai reactive decât alchenele cu legătură dublă internă.



R=aryl, alchenil R'=alchil, aril  
X=I, Br, Cl

4. **Formilarea hidrocarburilor aromatice.** Tratarea derivaților halogenați aromatici cu *n*-butillitiu (*n*-BuLi) și *N,N*-dimetilformamidă permite obținerea de aldehide aromatice conform ecuației reacției de mai jos:



### Abrevieri:

DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecenă; Et: etil; Ph: fenil; Me: metil;

Mase atomice: H-1; C-12; O-16; Na-23, Br-80;

**A. 15 puncte**

Acizii grași omega polinesaturați au efect antiinflamator, au rol în protecția cardiovasculară, reduc nivelul trigliceridelor și a colesterolului „rău” LDL. Omega indică poziția primei legături covalente duble carbon-carbon, numărând de la capătul opus grupei carboxil. De exemplu, acidul oleic este un acid omega-9.

Acizii (A) și (B) sunt acizi grași esențiali pentru mamifere, deoarece nu pot fi sintetizați de organism și trebuie preluați din hrană.

Știind că:

- prin hidrogenarea unui amestec echimolar de acizi grași polinesaturați (A) și (B), în prezența Ni, se formează 170,4 mg de acid gras saturat (C) care poate fi neutralizat de 1,2 mL de soluție NaOH 0,5 M;
- prin oxidarea cu soluție acidă de  $\text{KMnO}_4$  a unui amestec care conține câte un mol din acizii (A) și (B) se obține un amestec de compuși (D), (E), (F) și (G) în raport molar 2 : 3 : 1 : 1;
- (F) și (G) sunt acizi monocarboxilici, iar (D) și (E) sunt acizi dicarboxilici;
- (F) are raportul masic C : O = 9 : 4, (G) conține 48,648 %C, (E) are în moleculă de trei ori mai puțini atomi de carbon decât (D);
- nesaturarea acidului (B) este mai mare decât a acidului (A).

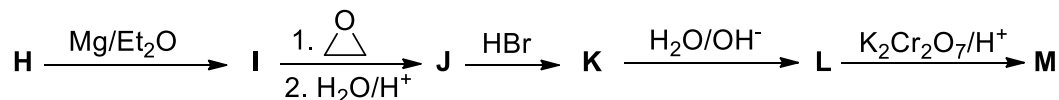
Identificați compușii notați cu litere de la (A) la (G) și scrieți formulele de structură ale acestora.

**B. 15 puncte**

În contextul actual privind poluarea, chimia «verde» își propune utilizarea substanțelor din surse naturale pentru obținerea de biocombustibili și alți compuși de interes practic prin procese ecologice.

**Acidul levulinic** este precursor al unor biocombustibili și poate fi produs din deșeurile de amidon sau celuloză. Obținerea acestuia prin sinteză chimică este o alternativă atractivă. De aceea, **acidul levulinic**,  $\gamma$ -cetoacidul cu cinci atomi de carbon în moleculă și catena liniară, este considerat un produs chimic verde.

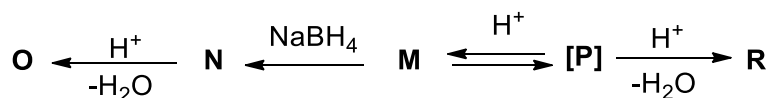
a. În **schema 1** de transformări, acidul levulinic este notat cu litera (M):



**Schema 1**

Identificați compușii notați cu litere de la (H) la (M) în **schema 1** și scrieți formulele de structură ale acestora.

b. Acidul levulinic (M) poate fi utilizat ca materie primă pentru obținerea unui număr mare de compuși. Câteva dintre transformările posibile la care participă acidul levulinic sunt prezentate în **schema 2**:



**Schema 2**

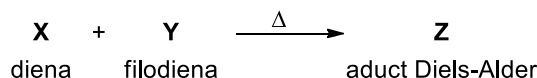
Știind că (O) nu adăunează brom, iar compusul [P] este izomerul majoritar *identificați compușii notați cu literele (N), (O), (P), (R) în schema 2 și scrieți formulele de structură ale acestora.*

A.

20 de puncte

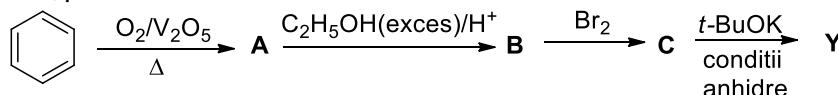
Sintezele dien, numite și sinteze Diels-Alder, sunt reacții de cicloadiție [4+2] și au fost realizate de chimiștii germani Otto Diels și Kurt Alder. Importanța practică a acestei reacții a fost recunoscută prin acordarea premiului Nobel în anul 1950.

O sinteză dien are loc între o dienă și o filodienă. Ecuația reacției care are loc, este:



Pentru a se realiza o sinteză dien, se obțin:

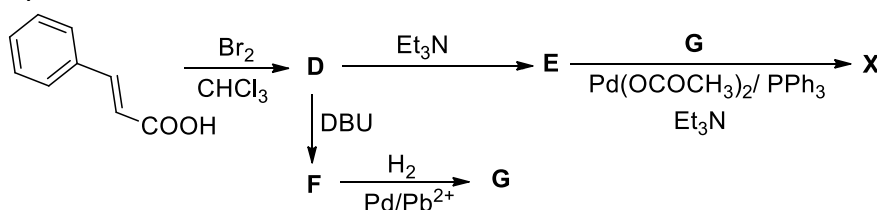
a. - filodiena (Y) din benzen, prin succesiunea de transformări din **schema 3**:



Schema 3

Identificați compușii notați cu literele (A), (B), (C), (Y) din **schema 3**, scrieți formulele de structură și notați denumirea acestora.

b. - diena (X) se obține prin succesiunea de transformări din **schema 4**, unde DBU este o bază mai tare decât trietilamina.



Schema 4

Știind că diena (X) are masa molară 206 g/mol, conține 93,20% carbon și prezintă trei izomeri Z-E și că în sinteza dien este utilizat izomerul cel mai stabil al acestora:

b1. Determinați formula moleculară a dienei (X), scrieți formula de structură și denumirea acesteia ;

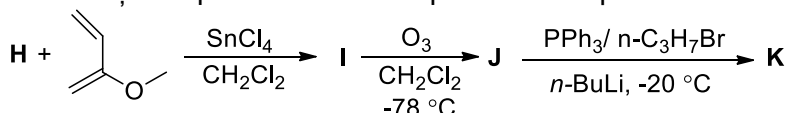
b2. Identificați compușii notați cu literele (D), (E), (F), (G) în **schema 4** și scrieți formulele de structură ale acestora ;

b3. Scrieți formula de structură a aductului Diels-Alder (Z) format în sinteza dien ;

B.

15 de puncte

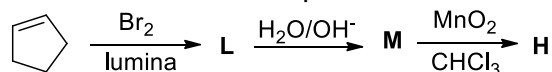
Sinteza dien este utilizată ca etapă cheie și în obținerea jasmonatului de metil K, un compus natural cu proprietăți antibacteriene. Succesiunea de reacții care permite sinteza compusului K este prezentată în **schema 5**.



Schema 5

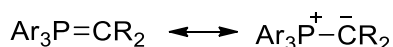
Știind că:

• H se obține din ciclopentenă conform succesiunii de transformări prezentate în **schema 6**:



Schema 6

- transformarea (M) → (H) este o reacție de oxidare;
- reacția Wittig între fosforilide și compuși carbonilici este o metodă eficientă de obținere a alchenelor;
- aldehidele sunt mai reactive decât cetonele;
- fosforilidele pot fi obținute, în prezența unei baze puternice, din derivați halogenați alifatici și triarilfosfine (Ar<sub>3</sub>P) și au formula generală:



a. Identificați compușii notați cu literele (H), (I), (J), (K), (L), (M) în **schemele 5 și 6** și scrieți formulele de structură ale acestora.

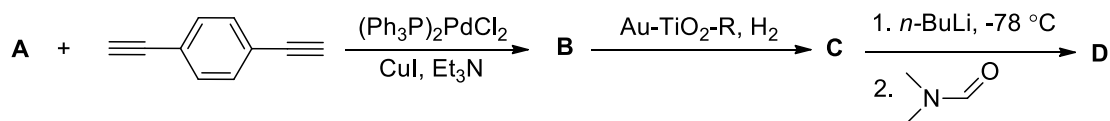
b. Scrieți ecuația reacției dintre compusul (H) cu fosforilida obținută din bromura de benzil.

A.

25 de puncte

Descoperirea fullerenei și nanotuburilor de carbon a determinat un interes deosebit pentru obținerea de noi sisteme conjugate cu suprafață curbată, ca de exemplu compusul (**H**) din **schema 9**. Acest tip de compuși prezintă interes în ceea ce privește proprietățile optice și electronice și aplicațiile în știința materialelor.

a. Se consideră schema de transformări:



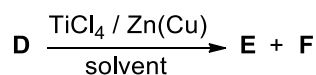
Schema 7

Știind că:

- (**A**) este un compus aromatic cu formula  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrI}$ , izomerul care prezintă cel mai scăzut moment de dipol;
- $\text{Au/TiO}_2\text{-R}$  este un catalizator care permite hidrogenarea chemioselectivă a legăturii triple în prezența bromului și conduce la același izomer ca și în cazul hidrogenării cu catalizator Lindlar ( $\text{Pd/Pb}^{2+}$ ):

Scrieți formulele de structură ale compușilor notați cu litere de la (**A**) la (**D**) din **schema 7**.


b. Compusul (**D**) este transformat, în prezență de  $\text{TiCl}_4/\text{Zn}(\text{Cu})$  într-un amestec de hidrocarburi (**E**) și (**F**):

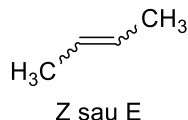


Schema 8

Știind că:

- masa molară a compusului (**F**) este de două ori mai mare decât masa molară a compusului (**E**);
- toate legăturile duble carbon-carbon din structura compusului (**E**) au configurație *Z*;
- compusul (**F**) se obține sub forma unui amestec de izomeri;

b1. Scrieți formulele de structură ale compușilor (**E**) și (**F**). Pentru a indica legăturile duble care pot avea atât configurație *Z* cât și *E* utilizați tipul de legătură , ca în exemplul de mai jos pentru 2-butenă:



b2. Notați numărul de izomeri ai compusului (**F**) care pot fi obținuți în urma reacției.

b3. Numerotați legăturile duble din structura compusului (**F**) cu 1, 2, ..., *n* și indicați configurația legăturilor duble în cazul fiecărui izomer.

c. La tratarea unui amestec de trei izomeri ai compusului (**F**), în raport molar de 5 : 2 : 1, cu  $\text{Br}_2/\text{CHCl}_3$  urmată de tratarea produsului de reacție cu o bază puternică, se obține compusul (**H**) conform **schemei 9** de reacții:



Schema 9

c1. Scrieți formulele de structură ale compușilor (**G**) și (**H**).

c2. Calculați nesaturarea echivalentă și numărul de legături  $\pi$  pentru compusul (**H**).

c3. Determinați volumul de  $\text{Br}_2$  ( $\rho = 3,119 \text{ g/mL}$ ), 100 % exces, necesar obținerii a 3,79 g de compus (**H**), știind că randamentul transformării  $F \rightarrow G$  este 92%, iar pentru transformarea  $G \rightarrow H$  este 86%.

c4. Calculați masa de izomer majoritar utilizat în reacție, știind că pentru transformarea izomerului minoritar se folosesc 0,62 mL de  $\text{Br}_2$ , 100 % exces.

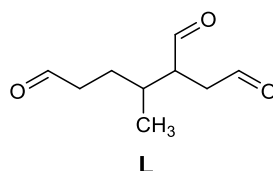
c5. Scrieți formula de structură a compusului ciclic obținut în reacția lui (**D**) cu aldehida tereftalică în prezență de  $\text{TiCl}_4/\text{Zn}(\text{Cu})$ .

B.

10 puncte

Uleiul de ghimbir conține zingiberen care îi conferă aroma specifică. Studii recente au arătat că zingiberenul are proprietăți antivirale. Determinarea formulei de structură a zingiberenului poate fi realizată pe baza informațiilor de mai jos:

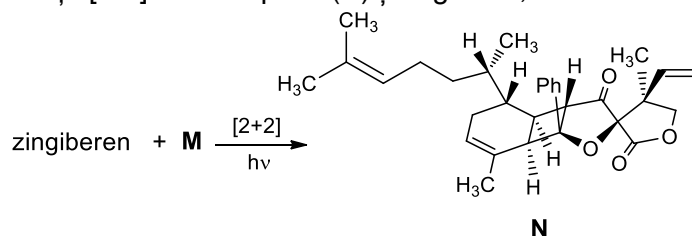
- zingiberenul face parte din clasa terpenelor (compuși naturali cu schelet poliizoprenic) și are formula moleculară  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ ;
- 4,08 g de zingiberen reacționează cu 0,12 L de soluție de  $\text{Br}_2$  de concentrație 0,5 M;
- prin ozonoliză/ $\text{Zn}$ , formează acetonă, cetopropanal și compusul (**L**), cu formula de structură:



a. Determinați numărul de legături  $\pi$  din structura zingiberenului.

b. Scrieți formula de structură a zingiberenului.

Biyouyanagin B, notat cu (**N**) în **schema 10**, este un compus natural utilizat în tratarea depresiei. Acesta poate fi obținut în laborator printr-o reacție de cicloadiție [2+2] între compusul (**M**) și zingiberen, conform **schemei 10**.



**Schema 10**

c. Scrieți formula de structură a compusului (**M**).

*Subiectele au fost propuse de:*

Conf. dr. Nicolina HĂDADE, Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca

Lector dr. Mihaela MATACHE, Universitatea din București, București

Maria Cristina CONSTANTIN, Centrul Național de Politici și Evaluare în Educație, București

Ileana GRUNBAUM, Colegiul Național „Nicolae Iorga”, Vălenii de Munte

Anița LUNCAN, Colegiul Național „Emanoil Gojdu”, Oradea

Mariana POP, Liceul Teoretic „Emil Racoviță”, Baia Mare

Angela SÎRBU, Colegiul Național „Unirea”, Focșani

Daniela TUDOR, Colegiul Național „Mihai Viteazul”, București