

Clasa a X-a

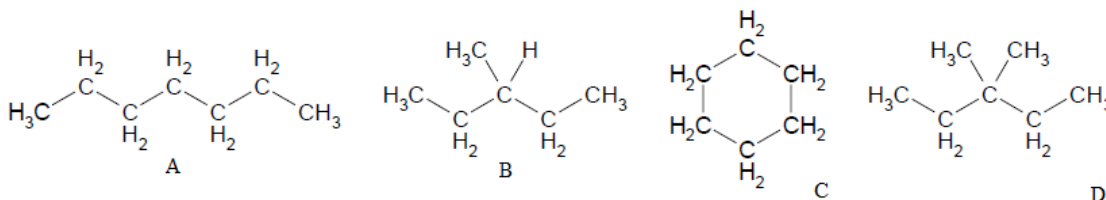
OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană
4 martie 2017

Subiectul I.....20 puncte

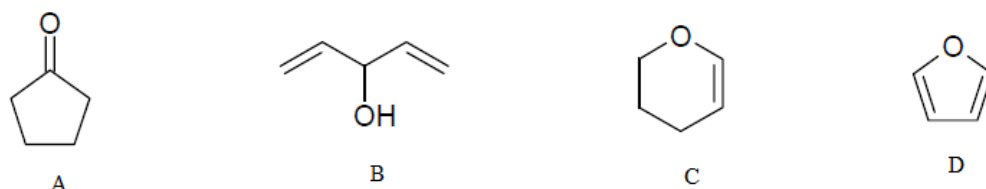
A.8 puncte

Se dau următoarele 3 serii de substanțe:

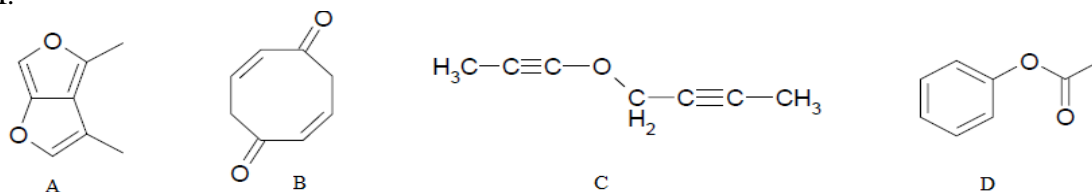
I.



II.



III.



1. Denumiți, conform IUPAC, substanța din seria I, care prezintă 3 radicali monovalenți.
2. Notați substanțele izomere din seria a II-a.
3. Din seria a III-a, notați substanța care poate fi componentă dienică într-o sinteză Diels-Alder. Scrieți formula de structură a aductului obținut din sinteza Diels-Alder, folosind componenta dienică aleasă și anhidrida maleică.

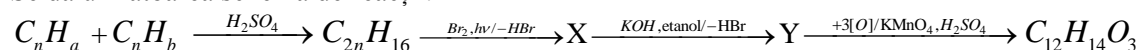
B.12 puncte

1. O hidrocarbură cu număr minim de atomi de carbon, având nesaturarea echivalentă, $NE=0$, prezintă 2 atomi de carbon cu număr de oxidare, $N.O.=0$. Denumiți, conform IUPAC, hidrocarbura și precizați numărul compușilor diclorurați, izomeri de constituție, pe care-i poate forma.
2. La oxidarea energetică a unui mol de hidrocarbură X se formează câte un mol de acid acetic și acid dicetobutiric. Determinați formula de structură a hidrocarbunii și calculați volumul de soluție de $KMnO_4/H_2SO_4$ de concentrație 2M necesar pentru a oxida 0,2 moli X. Denumiți, conform IUPAC, hidrocarbura identificată.
3. Cea mai simplă arenă cu formula brută **CH** prezintă izomerie geometrică. Determinați formula de structură a hidrocarbunii și notați numărul atomilor de carbon cu simetrie trigonală. Denumiți, conform IUPAC, hidrocarbura.
4. Calculați suma maselor moleculare a primelor două alchene care au formula moleculară $C_x(CH_3)_y$. Determinați produsul organic comun care se obține la oxidarea energetică a acestor 2 alchene. Denumiți, conform IUPAC, alchenele identificate.
5. Uleiul de santal, un esențial prețios ce degajă un parfum oriental senzual, cu note condimentate și lemnoase, conține o hidrocarbură cu formula C_9H_{14} . Prin ozonoliza acestei hidrocarburi se obține 1,3-diacetilciclopentan. Determinați formula de structură a hidrocarbunii și indicați o metodă de preparare pornind de la cea mai simplă alchenă și o ciclodienă conjugată.

Subiectul II.....25 puncte

A.....10 puncte

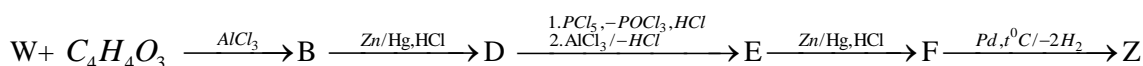
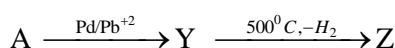
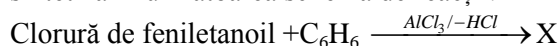
Se dă următoarea schemă de reacții:



Identificați substanțele și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

B.15 puncte

Substanța Z, prezentă în fumul de țigară, în fumul termocentralelor pe cărbune și, de asemenea, în porțiunile înnegrite ale cărnii fripte la grătar, odată ajunsă în sânge, formează un compus (diol-epoxid) despre care se știe că deteriorează ADN-ul, determinând apariția unor mutații care pot produce cancer. Substanța Z se poate sintetiza în următoarea schemă de reacții:



1. Identificați substanțele notate cu literele A, B, D, E, F, X, W, Y, Z și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

Denumiți substanța Z.



2. Scrieți compușii care se pot obține la mononitrarea compusului Z.

Subiectul III.....25 puncte

A.8 puncte

Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care se pot realiza următoarele transformări:

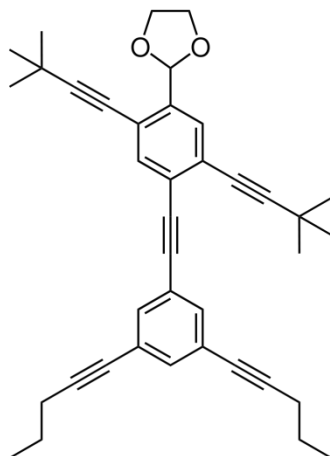
1. Etilbenzen → feniletanal (în cel mult 6 etape)

2.  →  (în 2 etape)

B.17 puncte

James Tour și colegii lui de la Universitatea Rice, Texas, au publicat în 2003, în Journal of Organic Chemistry, un articol despre o serie de nanomolecule numite "NanoPutians". Numele de "nanoputian" vine de la liliputani, personaje din romanul lui Jonathan Swift, Călătoriile lui Gulliver, "omuleți înalți cât palma". Nanoputianii au fost creați ca o parte a programului educațional de chimie de la Universitatea Rice, dedicată familiarizării tinerilor studenți cu noțiuni de chimie organică, dar și de nanotehnologie.

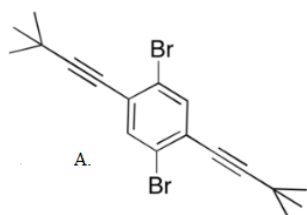
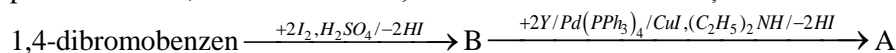
Compusul prezentat mai jos, NanoKid, a fost sintetizat pentru prima dată în 2003. Această structură a permis construirea altor molecule, membri ai familiei "NanoPutians", fiecare cu profesia sa: NanoAthlete, NanoPilgrim, NanoGreenBeret, NanoJester, NanoMonarch, NanoTexan, NanoScholar, NanoBaker și NanoChef.



1. Determinați formula moleculară a compusului NanoKid.

2. Determinați raportul $C_{\text{primar}} : C_{\text{secundar}} : C_{\text{terțiar}} : C_{\text{cuaternar}}$: grupe metil din molecula compusului.

3. Pentru a sintetiza primul nanoputian s-au parcurs mai multe etape. Prima a fost prepararea compusului A, pornind de la 1,4-dibromobenzen, conform schemei de reacții:

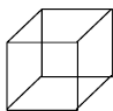


- Identificați substanțele B și Y și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice din schema indicată.
- Pornind de la pinacolona (metil-terțbutilcetonă), propuneți o cale de sinteză a substanței Y, în 2 etape.

Subiectul IV.....30 puncte

A.18 puncte

Prima sinteză a cubanului îi aparține lui Philip Eaton (Universitatea din Chicago) și a fost realizată în anul 1964.



1. Notați formula moleculară a cubanului și scrieți formulele de structură a trei izomeri **stabili** X, Y, Z pe baza următoarelor informații:

- izomerul X prin oxidare cu $KMnO_4$ în mediu acid formează compusul organic $C_7H_6O_2$;
- izomerul Y se poate obține prin reacția W. Reppe, tetramerizarea acetilenei;
- izomerul aciclic Z este simetric, nu are caracter acid și prezintă izomeri de configurație.

a. Denumiți izomerii X, Y, Z identificați.

b. Pornind de la acetilenă și clorometan, propuneți o cale de sinteză a compusului Z, în patru etape.

2. Notați numărul de cubani substituiți cu clor, care au o densitate a vaporilor mai mică de 6 g /L la $200^\circ C$ și 0,986 atm. Desenați structurile chimice ale acestor compuși.

3. Compusul A este un derivat al cubanului, iar densitatea relativă a vaporilor în raport cu aerul nu depășește valoarea 5. Prin arderea a 150 g compus A în oxigen se formează 544 g amestec format numai din 2 substanțe anorganice, reacția fiind totală. Determinați formula moleculară a compusului și desenați structurile chimice ale tuturor izomerilor, derivați ai cubanului.

B.12 puncte

O hidrocarbură A, avînd caracter slab acid, conține 97,3% C și formează o sare B, un compus binar, care conține 16,28 % metal monovalent. Prin hidratarea hidrocarburi A în raport molar $A:H_2O = 1:6$, procentul de carbon scade de 1,486 ori.

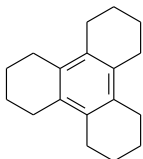
1. Determinați:

- formula brută a hidrocarburi A;
- metalul monovalent;
- formula moleculară a hidrocarburi A.

2. Determinați formula de structură a hidrocarburi A.

3. Scrieți ecuația reacției de hidratare a hidrocarburi A.

4. Pornind de la hidrocarbura A, propuneți o cale de sinteză, în trei etape, a compusului X.



Compusul X

NOTĂ: Timp de lucru 3 ore.

Se dau :

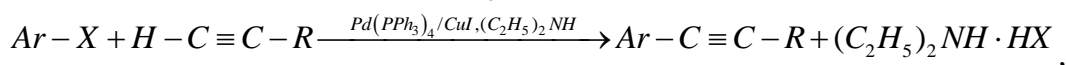
1. ANEXA 1: BREVIAR DE CHIMIE ORGANICĂ
2. ANEXA 2: TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR
3. Volumul molar = 22,4 L/mol
4. Constanta generală a gazului ideal, $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
5. $\mu_{\text{aer}} = 28,9 \text{ g/mol}$

Subiecte selectate și prelucrate de Gheorghe Costel, profesor la Colegiul Național Vlaicu Vodă, Curtea de Argeș

ANEXA 1: BREVIAR DE CHIMIE ORGANICĂ

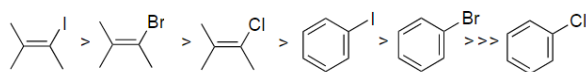
1. Reacția Sonogashira

Reacția Sonogashira presupune cuplarea alchinelor cu legătură marginală cu derivați halogenați vinilici sau arilici în mediu bazic, dietilamină, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ și în prezență de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4/\text{CuI}$, conform reacției:



Unde - PPh_3 este trifenilfosfina.

- X: I, Br, Cl

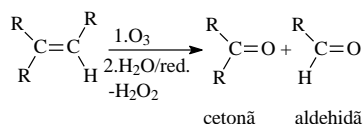


2. Ozonoliza alchenelor

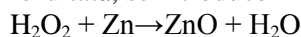
Ozonoliza constă, practic, într-o succesiune de două reacții:

-Acțiunea moleculei de ozon asupra legăturii $\text{C}=\text{C}$, cu formare de ozonidă, instabilă, explozivă.

-Hidroliza ozonidei, cu formarea de compuși carbonilici (aldehide sau cetone) corespunzători.



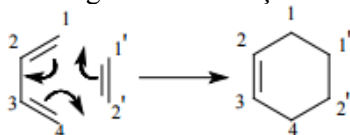
De obicei, în cazul formării aldehydelor, pentru a evita posibila lor oxidare mai departe de către apa oxigenată rezultată, se introduce în amestecul de reacție, în final, un reductor (Zn , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ etc.)



3. Sinteze dien(Diels-Alder)

Sintezele dien(reacții de cicloadiție [4+2]) sunt reacțiile dintre un sistem dienic conjugat, care reprezintă componenta dienică, și un sistem alchenic (de obicei substituit cu grupe atrăgătoare de electroni), numit filodienă (sau dienofilă). Producția de reacție, cu structură ciclohexenică, poartă numele de aducți.

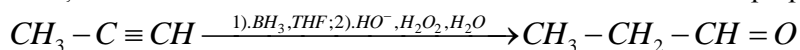
Schema generală a reacției unei sinteze dien este următoarea:



În termenul de cicloadiție [4+2], 4 se referă la cei patru electroni π cu care diena participă la reacție, iar 2 la electronii π ai filodienei.

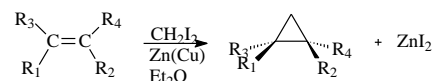
4. Hidroborarea alchinelor

Reacția de hidroborarea a alchinelor este o metodă selectivă de preparare a aldehydelor:



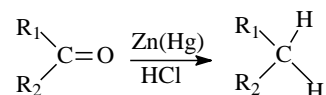
5. Reacția Simmons-Smith

Reacția Simmons-Smith este o reacție de ciclopropanare, în care carbenă, specie neutră foarte reactivă, reacționează cu o olefină sau alchină pentru a forma o catenă ciclică de 3 atomi de carbon. Sursa de carbenă este de obicei diiodometan, într-un solvent inert (dietil eter sau diclorometan), în prezența unui aliaj de zinc și cupru:

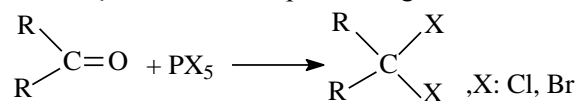


6. Reducerea Clemmensen

Reducerea Clemmensen este o reacție chimică de reducere a cetonelor (sau aldehide) la alcani, folosind amalgam de zinc și acid clorhidric.

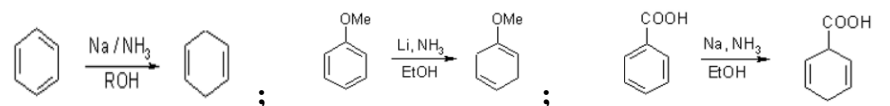


7. Reacția cetonelor cu pentahalogenuri ale fosforului, în mediu anhidru:



8. Reducerea Birch

Reducerea are loc în prezența metalelor alcaline (Na, Li ca donori de electroni), NH₃(lichid) și alcooli (R-OH) ca donori de protoni.



Bibliografie

- Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren, Organic Chemistry, p. 627,1067,1333, Second Edition
- <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/intro1.htm>

ANEXA 2: TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

1	1																18
	1A																8A
2	2																He
	2A																4.003
3	3																10
	3A																Ne
4	4																20.18
	4A																18
5	5																36
	5A																Ar
6	6																35
	6A																Br
7	7																35
	7A																Kr
8	8																83.80
	8A																86
9	9																86
	9A																Rn
10	10																222
	10A																210
11	11																118
	11A																Og
12	12																294
	12A																294
13	13																118
	13A																118
14	14																118
	14A																118
15	15																118
	15A																118
16	16																118
	16A																118
17	17																118
	17A																118
18	18																118
	18A																118
19	19																118
	19A																118
20	20																118
	20A																118
21	21																118
	21A																118
22	22																118
	22A																118
23	23																118
	23A																118
24	24																118
	24A																118
25	25																118
	25A																118
26	26																118
	26A																118
27	27																118
	27A																118
28	28																118
	28A																118
29	29																118
	29A																118
30	30																118
	30A																118
31	31																118
	31A																118
32	32																118
	32A																118
33	33																118
	33A																118
34	34																118
	34A																118
35	35																118
	35A																118
36	36																118
	36A																118
37	37																118
	37A																118
38	38																118
	38A																118
39	39																118
	39A																118
40	40																118
	40A																118
41	41																118
	41A																118
42	42																118
	42A																118
43	43																118
	43A																118
44	44																118
	44A																118
45	45																118
	45A																118
46	46																118
	46A																118
47	47																118
	47A																118
48	48																118
	48A																118
49	49																118
	49A																118
50	50																118
	50A																118
51	51																118
	51A																118
52	52																118
	52A																118
53	53																118
	53A																118
54	54																118
	54A																118
55	55																118
	55A																118
56	56																118
	56A																118
57	57																118
	57A																118
58	58																118
	58A																118
59	59																118
	59A																118
60	60																118
	60A																118
61	61																118
	61A																118
62	62																118
	62A																118
63	63																118
	63A																118
64	64																118
	64A																118
65	65																118
	65A																118
66	66																118
	66A																118
67	67																118
	67A																118
68	68																118
	68A																118
69	69																118
	69A																118
70	70																118
	70A																118
71	71																118
	71A																118
72	72																118
	72A																118
73	73																118
	73A																118
74	74																118
	74A																118
75	75																118
	75A																118
76	76																118
	76A																118
77	77																118
	77A																118
78	78																118
	78A																118
79	79																118
	79A																118
80	80																118
	80A																118
81	81																118
	81A																118
82	82																118
	82A																118
83	83																118
	83A																118
84	84																118
	84A																118
85	85																118
	85A																118
86	86																118
	86A																118
87	87																118
	87A																118
88	88																118
	88A																118
89	89																118
	89A																118
90	90																118
	90A																118
91	91																118
	91A																118
92	92																118
	92A																118
93	93																118
	93A																118
94	94																118
	94A																118
95	95																118
	95A																118
96	96																118
	96A																118
97	97																118
	97A																118
98	98																118
	98A																118
99	99																118
	99A																118
100	100																118
	100A																118
101	101																118
	101A																118
102	102																118
	102A																118
103	103																118
	103A																118
104	104																118
	104A																118
105	105																118
	105A																118
106	106																118
	106A																118
107	107																118
	107A																118
108	108																118
	108A																118
109	109																118
	109A																118
110	110																118
	110A																118
111	111																118
	111A																118
112	112																118
	112A																118
113	113																118
	113A																118
114	114																118
	114A																118
115	115																118
	115A																118
116	116																118
	116A																118
117	117																118
	117A																118
118	118																118
	118A																118
119	119																118
	119A																118
120	120																118
	120A																118
121	121																118
	121A																118
122	122																118
	122A																118
123	123																118
	123A																118
124	124																118
	124A																118
125	125																118
	125A																118
126	126																118
	126A																118
127	127																118
	127A																118
128	128																118
	128A																118
129	129																118
	129A																118
130	130																118
	130A																118
131	131																118
	131A																118
132	132																118
	132A																118
133	133																118
	133A																118
134	134																118
	134A																118
135	135																118
	135A																118
136	136																118
	136A																118
137	137																118
	137A																118
138	138																118
	138A																118
139	139																118
	139A																118
140	140																118
	140A																118
141	141																118
	141A																118
142	142																118
	142A																118
143	143																118
	143A																118
144	144																118
	144A																118
145	145																118
	145A																118
146	146																118
	146A																118
147	147																118
	147A																118
148	148																118
	148A																118
149	149																118
	149A																118
150	150																118
	150A																118
151	151																118
	151A																118
152	152																118
	152A																118
153	153																118
	153A																118
154	154																118
	154A																118
155	155																118
	155A																118
156	156																118
	156A																118
157	157																118
	157A																118
158	158																118
	158A																118
159	159																118
	159A																118
160	160																118
	160A																118
161	161																118
	161A																118
162	162																118
	162A																118
163	163																118
	163A																118
164	164																118
	164A																118
165	165																118
	165A																118
166	166																118
	166A																118
167	167																118
	167A																118
168	168																118
	168A																118
169	169																118
	169A																118
170	170																118
	170A																118
171	171																118
	171A																118
172	172																118
	172A																118
173	173																118
	173A																118
174	174																118
	174A																118
175	175																118
	175A																118
176	176																118
	176A																118
177	177																118
	177A																118
178	178																118
	178A																118
179	179																118
	179A																118
180	180																118
	180A																118
181	181																118
	181A																118
182	182																118
	182A																118
183	183																118
	183A																118
184	184																118
	184A																118
185	185																118
	185A																118
186	186																118
	186A																118
187	187																118
	187A																118
188	188																118
	188A																118
189	189																118
	189A																118
190	190																118
	190A																118
191	191																118
	191A																118
192	192																118
	192A																118
193	193																118
	193A																118
194	194																118
	194A																118
195	195																118
	195A																118
196	196																118
	196A																118
197	197																118
	197A																118
198	198																118
	198A																118
199	199																118
	199A																118
200	200																118
	200A																118
201	201																118
	201A																118
202	202																118
	202A																118
203	203																118
	203A																118
204	204																118
	204A																118
205	205																118
	205A																118
206	206																118
	206A																118
207	207																118
	207A																118
208	208																118
	208A																118
209	209																118
	209A																118
210	210																118
	210A																118
211	211																118
	211A																118
212	212																118
	212A																118