

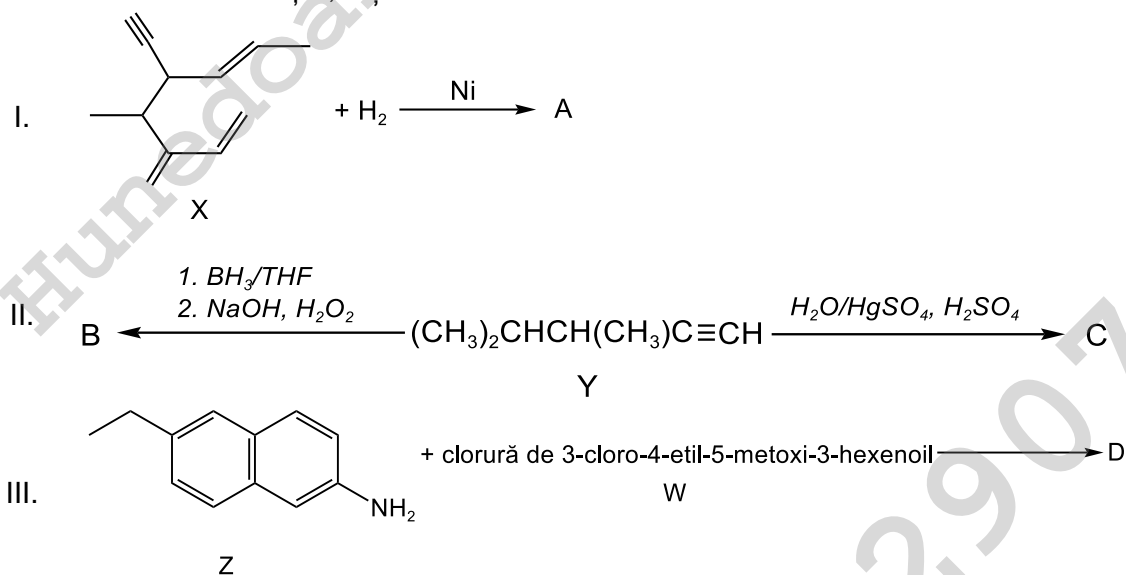
**OLIMPIADA DE CHIMIE**  
**etapa județeană/municipiului București**  
**4 februarie 2023**  
**Clasa a XI-a**

- Pentru rezolvarea cerințelor veți utiliza Tabelul periodic, care se găsește la sfârșitul variantei de subiecte. Veți folosi mase atomice rotunjite.
- Timpul de lucru efectiv este de trei ore.

**Subiectul I** **30 de puncte**

**Subiectul A.** .....15 puncte

Se consideră schemele de reacții I, II și III:



Referitor la schema de reacții I:

- Denumiți substanța (X), conform IUPAC.
- Notați numărul atomilor de carbon asimetric din molecula substanței (X).
- Notați numărul de stereoisomeri ai compusului (A).

Referitor la schema de reacții II:

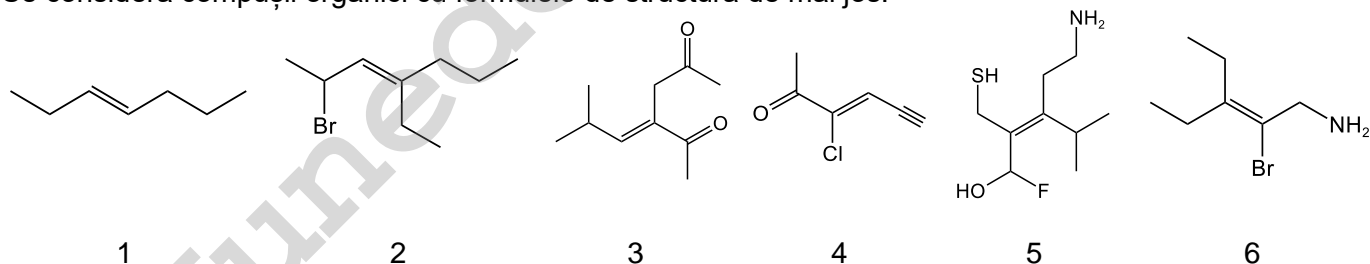
- Denumiți substanța (Y), conform IUPAC.
- Scrieți formulele structurale ale compușilor izomeri (B) și (C).

Referitor la schema de reacții III:

- Denumiți substanța (Z), conform IUPAC.
- Scrieți formulele structurale ale compușilor (D) și (W).
- Notați numărul de stereoisomeri ai compusului (D).

**Subiectul B.** .....4 puncte

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



- Denumiți substanța 6, conform IUPAC.
- Notați cifrele corespunzătoare compușilor care au configurația E.

**Subiectul C. ....6 puncte**

Scrieți formulele structurale ale următorilor compuși:

- (E)-6-bromo-3,4-dimetil-5-hepten-1-ină;
- acid-5-bromo-2-metilciclohexancarboxilic;
- (2S,3R)-3-metil-2-pentanol.

**Subiectul D. ....5 puncte**

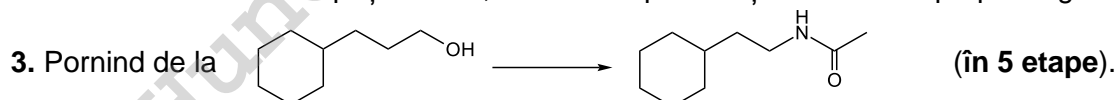
O substanță gazoasă are densitatea în condiții normale  $\rho^0 = 2,0535 \text{ g/dm}^3$ . Prin arderea a 23 g din această substanță se obțin 44 g de dioxid de carbon și 27 g apă. Determinați formula moleculară și scrieți formula de structură a acesteia. (IChO,1970).

**Subiectul al II-lea .....20 de puncte**

**Subiectul A. ....12 puncte**

Scrieți ecuațiile reacțiilor prin care se pot realiza următoarele transformări:

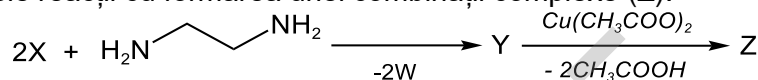
- Pornind de la benzen  $\rightarrow$  3-propilanilină (în 4 etape).
- Pornind de la 1-bromo-4-etilhexan  $\rightarrow$  8-etil-4-propil-4-decanol (în 5 etape; ca surse de carbon se vor folosi doar următorii compuși: etanol, cianură de potasiu și bromură de propil-magneziu).



**Subiectul B. ....8 puncte**

Despre compusul organic (X) cu masa molară egală cu 182 g/mol se dau informațiile:

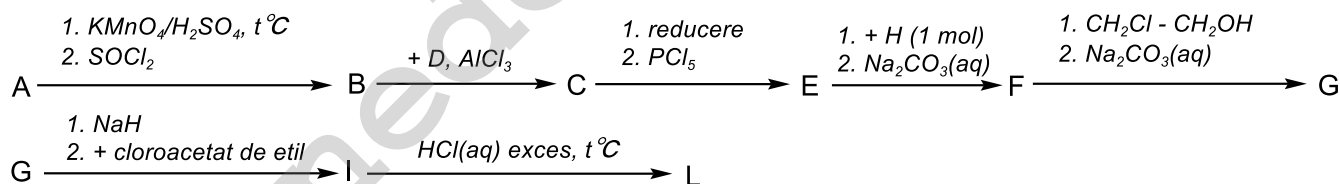
- conține în moleculă C, H, O;
- este un derivat 1,2,3-trisubstituit al benzenului cu grupele funcționale –A, –B și –C;
- dă reacție de culoare cu  $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ ;
- reacționează cu Na în raport molar 1 : 1;
- $\mu_{-A} = (\mu_{-B} + 14) \text{ g/mol}$ ;
- grupa –C are masa 59 g/mol, este substituent de ordinul II și ocupă poziția 2 pe nucleul benzenic;
- participă la următoarele reacții cu formarea unei combinații complexe (Z):



- Determinați grupele funcționale –A, –B, –C.
- Determinați formula moleculară a compusului organic (X).
- Scrieți formulele structurale ale substanțelor (X), (W), (Y) și (Z).

**Subiectul al III-lea .....20 de puncte**

Rinita alergică este cea mai întâlnită dintre alergiile respiratorii, fiind provocată de polenul plantelor. Substanța activă în medicamentele prescrise pentru această alergie poate fi compusul (X). În produsele farmaceutice, el se găsește de regulă sub forma sării (L), care se poate sintetiza după următoarea schemă de reacții:



Se dau următoarele informații:

- compusul (X) are masa molară 388,5 g/mol și conține 64,86% C, 6,44% H, 7,21% azot (procente de masă), restul fiind clor și oxigen;

- substanța (A) este un compus monoclorurat *p*-disubstituit al benzenului, iar diferența dintre *y*% (procentajul masic al clorului în compusul (B)) și *z*% (procentajul masic al clorului în compusul (A)) este egală cu 12,5;
- compusul (C) conține 16,397% Cl (procentaj masic);
- compusul ternar (H), cu NE = 1, are raportul masic C : H : N = 24 : 5 : 14 și toți atomii de carbon primar;
- compusul (F) are masa molară 286,5 g/mol.

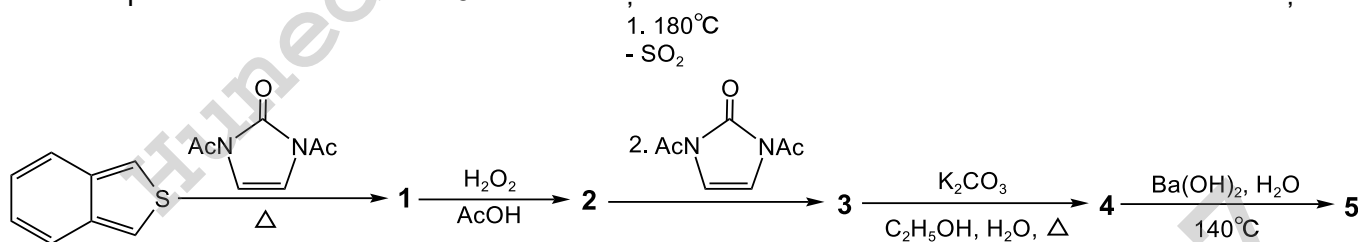
- Determinați formula moleculară a compusului (X).
- Determinați formula moleculară a compusului (A) și scrieți ecuațiile reacțiilor prin care compusul (A) se transformă în (B).
- Scrieți formulele structurale ale compușilor (C), (E), (H), (F), (G), (I), (L) și (X).
- Scrieți formula de structură a enantiomerului compusului (X) care are configurația *R*.

#### Subiectul al IV-lea

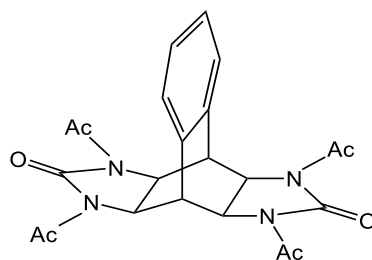
30 de puncte

#### Subiectul A. ....9 puncte

Prima etapă în sinteza tetraaminei **5** este o reacție Diels Alder conform următoarei scheme de reacții:



Știind că s-a notat cu **Ac** grupa acetil, iar compusul **3** are structura:

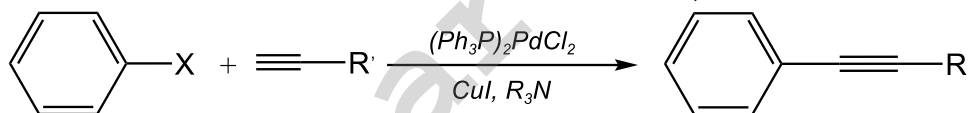


scrieți formulele structurale ale substanțelor **1, 2, 4 și 5**.

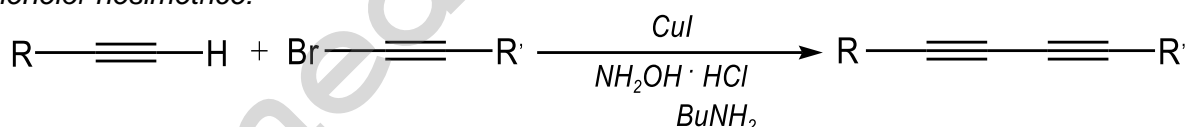
#### Subiectul B. ....21 puncte

##### Informații:

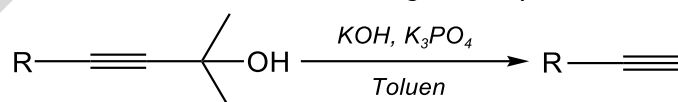
**1. Reacția Sonogashira** - cuplarea alchinelor cu triplă legătură terminală cu halogenuri de aril sau de vinil în prezența unui catalizator de paladiu, un cocatalizator de cupru (I) și o bază (amină):



**2. Reacția Cadiot-Chodkiewicz** - cuplarea catalizată de cupru (I) în prezență de NH<sub>2</sub>OH·HCl a unei alchine cu triplă legătură terminală și a unei halogenuri de alchinil, care oferă acces la prepararea bis-acetilenelor nesimetrice:

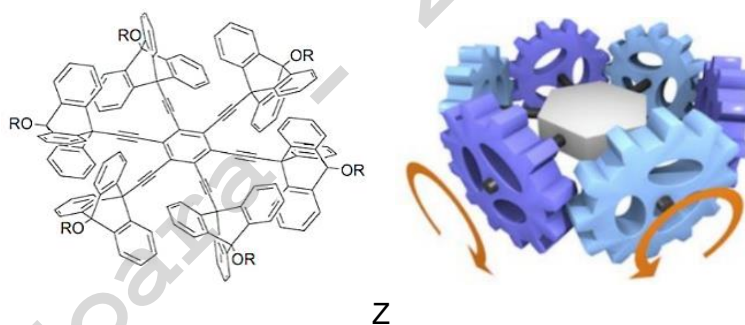


**3. Deprotejarea 4-aryl-2-metil-3-butin-2-ol la alchine cu legătură triplă terminală:**

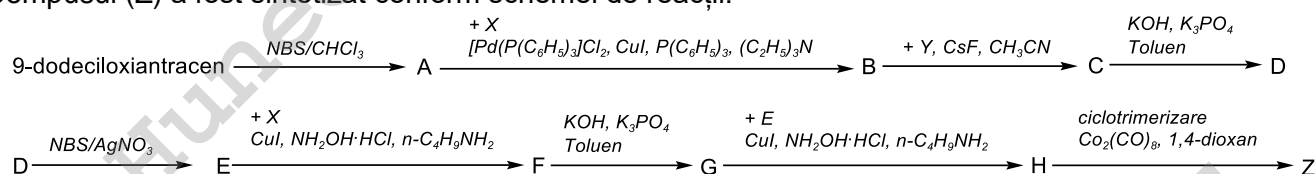


Informații preluate din: 1. Name reactions 3ed 2006 – Li; 2. <https://www.organic-chemistry.org>;  
3. <https://www.beilstein-journals.org/bjoc/content/html/1860-5397-7-55.html>

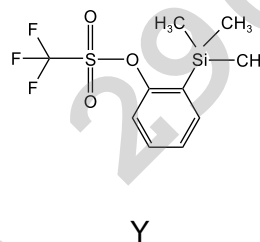
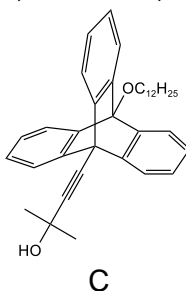
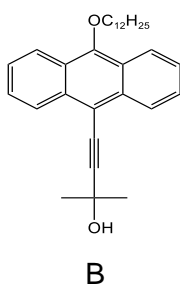
În ultimele decenii, progresul extraordinar în chimia sintetică și supramoleculară a deschis calea apariției de mașini moleculare artificiale, proiectate cu atenție pentru a stăpâni mișcările la nivel molecular. Un exemplu îl constituie realizarea unei molecule (Z), cu mai multe angrenaje, un macrociclu triunghiular cu șase roți dințate, ca cel din următoarea imagine (<https://hal.science/hal-03636831>):



Compusul (Z) a fost sintetizat conform schemei de reacții:



- unde (X) este 2-metil-3-butin-2-ol, iar compușii (B), (C) și (Y) au următoarele structuri:



- Scrieți formula de structură a compusului (X).
- Notați raportul numeric electroni  $\pi$  : electroni neparticipanți la legătură, din molecula compusului (Z).
- Scrieți ecuația reacției de obținere a compusului (A) din 9-dodeciloiantracen.
- Notați denumirea compusului (A).
- Scrieți formulele structurale ale compușilor (D), (E), (F), (G) și (H).

Volumul molar (condiții normale):  $V = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Subiecte elaborate, selectate și prelucrate de:  
prof. Gheorghe Costel, Colegiul Național "Vlaicu Vodă", Curtea de Argeș  
prof. Guceanu Constantin, Colegiul Național "Mihai Eminescu", Botoșani  
prof. Boteanu Carmen, Colegiul Național "Sfântul Sava", București  
prof. Trifan Iuliana, Colegiul Național "Vasile Alecsandri", Galați

ANEXA: TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	2
H 1.008	He 4.003	Li 6.941	Be 9.012	B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18			B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	He 4.003
11	12	13	14	15	16	17	18					13	14	15	16	17	18
Na 22.99	Mg 24.31	Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95					Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.88	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.39	Ga 69.72	Ge 72.61	As 74.92	Se 78.97	Br 79.90	Kr 83.80
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.95	Tc (98)	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs 132.9	Ba 137.3	La 138.9	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.8	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197.0	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po (209)	At (210)	Rn (222)
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr (223)	Ra (226)	Ac (227)	Rf (261)	Db (262)	Sg (263)	Bh (262)	Hs (265)	Mt (266)	Ds (281)	Rg (272)	Cn (285)	Nh (286)	Fl (289)	Mc (289)	Lv (293)	Ts (294)	Og (294)
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm (145)	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.3	Tb 158.9	Dy 162.5	Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173.0	Lu 175.0				
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
Th 232.0	Pa 231.0	U 238.0	Np (237)	Pu (244)	Am (243)	Cm (247)	Bk (247)	Cf (251)	Es (252)	Fm (257)	Md (258)	No (259)	Lr (262)				