

Clasa a X-a

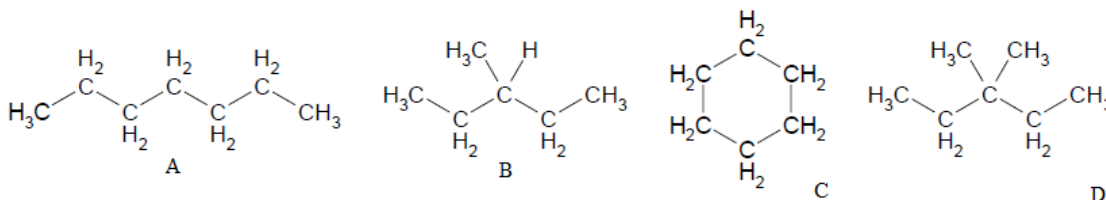
OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană
4 martie 2017

Subiectul I.....20 puncte

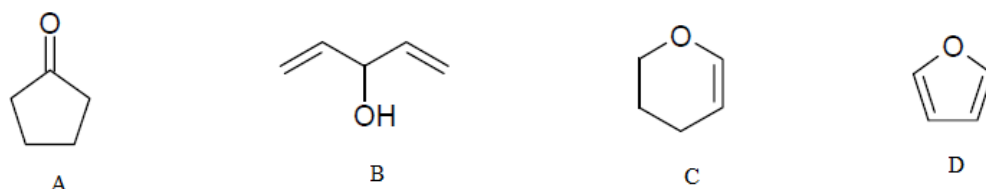
A.8 puncte

Se dau următoarele 3 serii de substanțe:

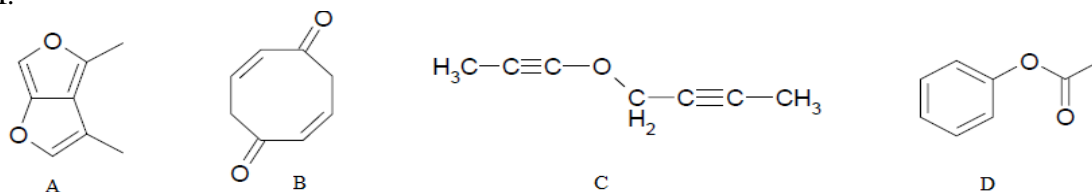
I.



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.

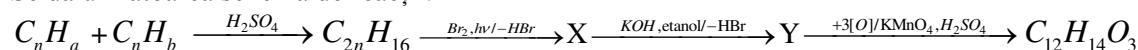
B.12 puncte

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 hidrocarburi 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 hidrocarburi 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 hidrocarburi și indicați o metodă de preparare pornind de la cea mai simplă alchenă și o ciclodienă conjugată.

Subiectul II.....25 puncte

A.....10 puncte

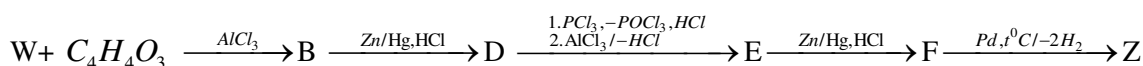
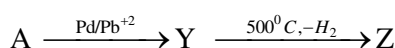
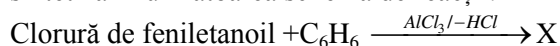
Se dă următoarea schemă de reacții:



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.

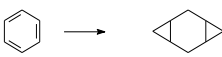
2. Scrieți compușii care se pot obține la mononitrarea compusului Z.

Subiectul III.....25 puncte

A.8 puncte

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

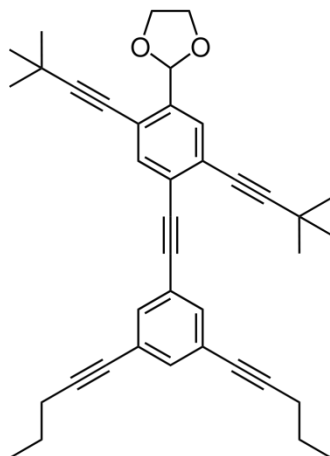
1. Etilbenzen → feniletanal (în cel mult 6 etape)

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.

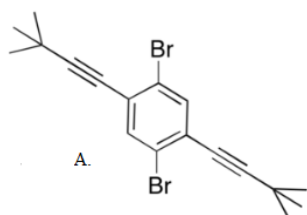
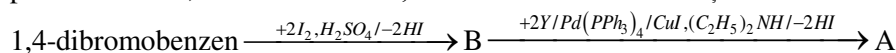
2. Determinați raportul $C_{\text{primar}} : C_{\text{secundar}} : C_{\text{terțiar}} : C_{\text{cuaternar}}$: grupe metil din molecula compusului.

Str. General Berthelot nr. 28-30, Sector 1, 010168, București

Tel: +40 21 405 62 00, Fax: +40 21 405 63 00

www.edu.ro

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:

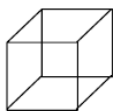


- Identificați substanțele B și Y și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice din schema indicată.
- Pornind de la pinacolona (metil-terțbutilcetonă), propuneți o cale de sinteză a substanței Y, în 2 etape.

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.

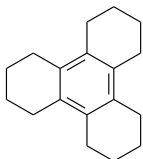
1. Determinați:

- 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 :

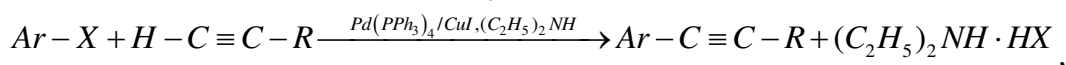
- 1. ANEXA 1: BREVIAR DE CHIMIE ORGANICĂ**
- 2. ANEXA 2: TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR**
- 3. Volumul molar = 22,4 L/mol**
- 4. Constanta generală a gazului ideal, $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$**
- 5. $\mu_{\text{aer}} = 28,9 \text{ g/mol}$**

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

ANEXA 1: BREVIAR DE CHIMIE ORGANICĂ

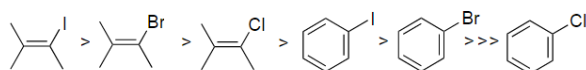
1. Reacția Sonogashira

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

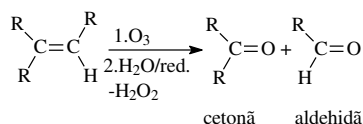


2. Ozonoliza alchenelor

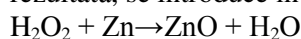
Ozonoliza constă, practic, într-o succesiune de două reacții:

-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.



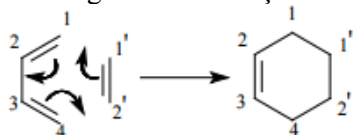
De obicei, în cazul formării aldehydelor, pentru a evita posibila lor oxidare mai departe de către apa oxigenată rezultată, se introduce în amestecul de reacție, în final, un reductor (Zn , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ etc.)



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). Produșii de reacție, cu structură ciclohexenică, poartă numele de aducți.

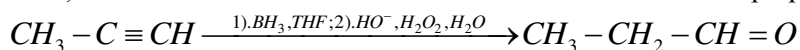
Schema generală a reacției unei sinteze dien este următoarea:



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.

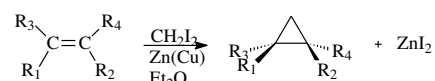
4. Hidroborarea alchinelor

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



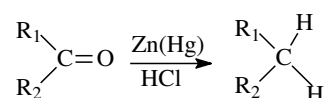
5. Reacția Simmons-Smith

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:

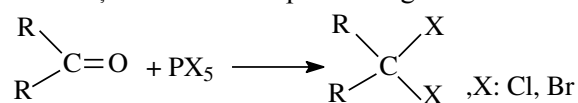


6. Reducerea Clemmensen

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

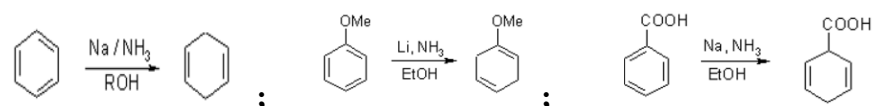


7. Reacția cetonelor cu pentahalogenuri ale fosforului, în mediu anhidru:



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		18															
1A		8A															
1		2															
H	He															17	18
1.008	4.003															7A	8A
2A																	
3	4																
Li	Be																
6.941	9.012																
3																	
11	12																
Na	Mg																
22.99	24.31																
4																	
K	Ca																
39.10	40.08																
5																	
19	20																
K	Ca																
39.10	40.08																
6																	
37	38																
Rb	Sr																
85.47	87.62																
7																	
55	56																
Cs	Ba																
132.9	137.3																
8																	
87	88																
Fr	Ra																
(223)	(226)																
9																	
57	58																
La	Ce																
138.9	140.1																
10																	
72	73																
Hf	Ta																
178.5	180.9																
11																	
74	75																
W	Re																
183.8	186.2																
12																	
41	42																
Nb	Mo																
92.91	95.95																
13																	
39	40																
Y	Zr																
88.91	91.22																
14																	
21	22																
Sc	Ti																
44.96	47.88																
15																	
23	24																
V	Cr																
50.94	52.00																
16																	
25	26																
Mn	Fe																
54.94	55.85																
17																	
27	28																
Co	Ni																
58.93	58.69																
18																	
29	30																
Cu	Zn																
63.55	65.39																
19																	
31	32																
Ga	Ge																
69.72	72.61																
20																	
43	44																
Rh	Pd																
101.1	106.4																
21																	
45	46																
Rh	Pd																
102.9	106.4																
22																	
47	48																
Ag	Cd																
107.9	112.4																
23																	
49	50																
In	Sn																
114.8	118.7																
24																	
51	52																
Sb	Te																
121.8	127.6																
25																	
81	82																
Tl	Pb																
204.4	207.2																
26																	
83	84																
Bi	Po																
209.0	(209)																
27																	
113	114																
Nh	Fl																
(286)	(289)																
28																	
112	113																
Cn	Nh																
(285)	(286)																
29																	
111	112																
Rg	Cn																
(272)	(285)																
30																	
77	78																
Ir	Pt																
192.2	195.1																
31																	
79	80																
Au	Hg																
197.0	200.6																
32																	
83	84																
Bi	Po																
209.0	(209)																
33																	
115	116																
Mc	Lv																
(289)	(293)																
34																	
117	118																
Ts	Og																
(294)	(294)																