

Clasa a XI-a

OLIMPIADA DE CHIMIE – etapa județeană
4 martie 2017

Subiectul I 20 puncte

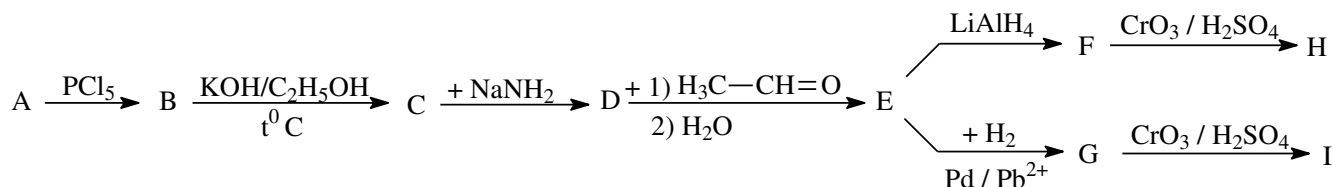
A. 8 puncte

O monocetonă are densitatea vaporilor de 3,049 g/L, la 127⁰ C și 1 atm. Se cer:

- să se determine formula moleculară a cetonei și să se calculeze nesaturarea echivalentă;
- să se scrie formulele structurale ale cetonei izomere corespunzătoare formulei moleculare găsite.

B. 12 puncte

Cetona A, cu formula moleculară C₆H₁₂O, care conține un atom de carbon cuaternar, este supusă următoarelor transformări:



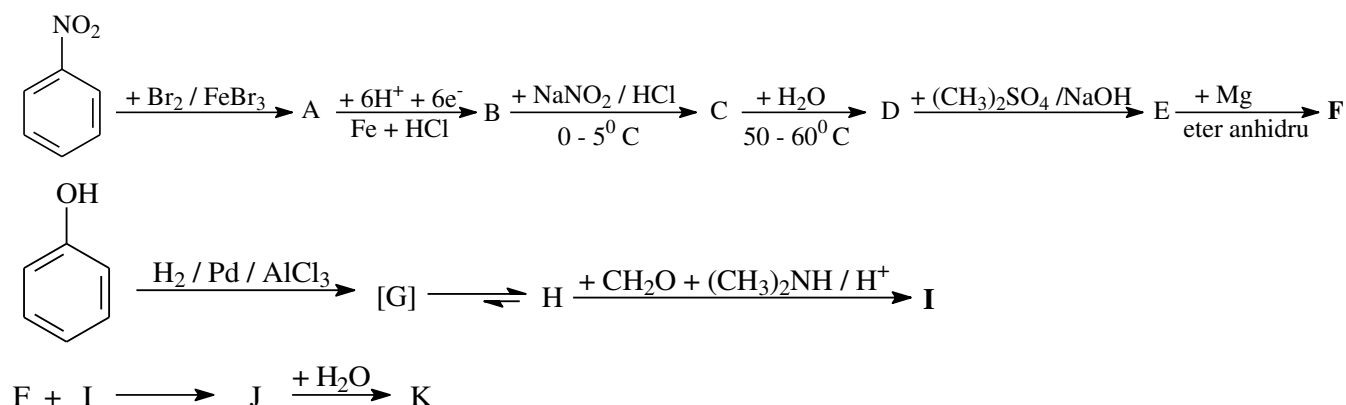
Se cer:

- să se scrie formulele structurale și să se denumească compușii organici notați cu literele A, ..., I;
- să se comenteze regiospecificitatea transformării compusului E în G.

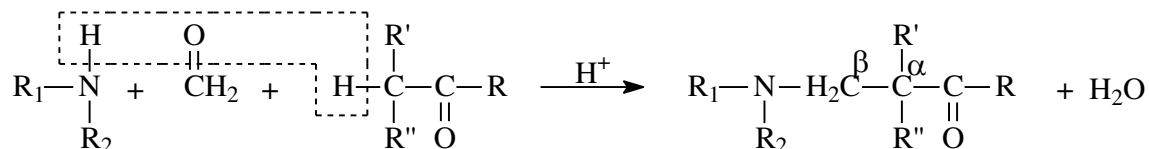
Subiectul II 25 puncte

Tramadolul (compusul organic notat cu litera K), o formă sintetică simplificată a morfinei, este un analgezic indicat pentru tratamentul durerilor de intensitate moderată sau severă, acute și cronice. Deși se fabrică de aproape 50 de ani, abia de curând a fost descoperit tramadolul natural, în concentrație ridicată, în piersicul african.

Tramadolul se sintetizează conform schemei:



Informație: Reacția Mannich este o reacție de condensare caracteristică mai ales cetonei enolizabile. Prin tratare cu o aldehydă neenolizabilă și cu o amină secundară, în cataliză acidă, cetonele enolizabile formează un compus β-aminocarbonilic (bază Mannich).



a) să se scrie formulele structurale ale compușilor notați cu literele A, ..., K;
b) să se scrie ecuațiile reacțiilor de obținere a compusului F, conform schemei date,
c) să se scrie formulele structurale ale stereoizomerilor posibili ai tramadolului.

Insecticidele sunt substanțe care ne protejează de insecte. Esterii acidului crizantemic, numiți piretrine, sunt insecticide naturale de contact eficiente contra insectelor în toate stadiile de dezvoltare, dar sunt inofensive pentru oameni și pentru mamifere.

$$A + 2B \xrightarrow[35-40^\circ \text{C, 4-8 atm}]{\text{KOH, C}_6\text{H}_6} C \xrightarrow[\text{Pd/C}]{+ 2\text{H}_2} D \xrightarrow[-2\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+ / \text{t}^\circ \text{C}} E \xrightarrow[-\text{N}_2]{+\text{N}_2\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5 / h\nu} F \xrightarrow[-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{+\text{KOH}} G \xrightarrow[-\text{KCl}]{+\text{HCl}} H$$

- densitatea hidrocarburii gazoase **A** față de azot este 0,9286;
- **B** este o monocetonă care conține 27,59% O;
- **F** este esterul etilic al acidului crizantemic (amestec de stereoizomeri);
- **H** este acidul crizantemic (amestec de stereoizomeri);
- la analiza elementală cantitativă a acidului crizantemic s-a determinat că acesta conține 71,42% C și 9,52% H (procente de masă). La titrarea a 0,75 mmoli de acid crizantemic se consumă 15 mL de soluție de NaOH, de concentrație 0.05 M.

- să se identifice substanțele notate cu A și B;
- să se determine formula moleculară a acidului crizantemic;
- să se scrie formulele structurale ale substanțelor notate cu literele C, D, E, F, G, H și să se denumească substanțele C, D și E.
- să se reprezinte stereoizomerii acidului crizantemic și să se indice relația stereochimică dintre acestea.

$$\text{isobutylene} + \text{N}_2\text{CH-R} \xrightarrow[-\text{N}_2]{h\nu} \text{tert-butyl derivative}$$

(-)-Felandralul este o terpenă din uleiul de eucalipt. Acesta reduce reactivul Tollens rezultând acid (-)-felandralic. În prezență de Ni fin divizat, 1 mol de acid (-)-felandralic consumă 1 mol de hidrogen și trece în acid dihidrofelandralic. La analiza elementală a felandralului s-a constatat că acesta conține C, H și O în raport masic de 15 : 2 : 2. Masa molară a felandralului este mai mică decât 200 g/mol. Substanța organică **C** dă reacție de culoare cu ionii Fe^{3+} .

a) să se determine formula moleculară a felandralului;

- b) să se calculeze nesaturarea echivalentă și să se precizeze care sunt elementele structurale din molecula felandralului;
- c) să se scrie formulele structurale ale compușilor organici notați cu literele A, ..., K;
- d) să se scrie formulele structurale ale stereoizomerilor felandralului.

Prin hidrogenarea catalitică a acidului (-)-felandralic rezultă compusul T (acid dihidrofelandralic).

- e) să se scrie formulele structurale ale stereoizomerilor posibili ai compusului T și să se precizeze relația stereochimică dintre aceștia.

Se dau :

- mase atomice: H – 1; C – 12; N – 14; O – 16.
- volumul molar = 22,4 L/mol
- constanta universală a gazelor: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$

NOTĂ: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte elaborate de Vasile Sorohan, profesor la Colegiul Național "Costache Negruzzi", Iași