



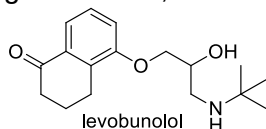
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CONSTANȚA, 21-25 MARTIE 2019 Ediția a LIII-a

Proba teoretică Clasa a XI-a

Subiectul I (20 de puncte)

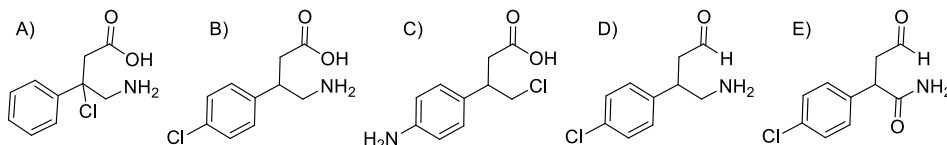
La fiecare din următorii 10 itemi, este corect un singur răspuns. Marchează cu X pe foaia de concurs răspunsul corect. **Nu se admit modificări și ștersături pe foaia de concurs.**

1. Grupele funcționale din structura levobunolului, medicament folosit în tratamentul glaucomului, sunt:

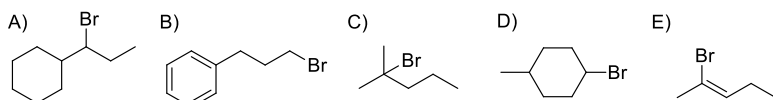


A) amină, cetonă, eter, fenol; B) amidă, cetonă, eter, alcool; C) amină, cetonă, ester, alcool; D) amină, cetonă, eter, alcool; E) amină, aldehydă, eter, alcool.

2. Baclofenul este un medicament antispastic cu acțiune la nivelul măduvei spinării, denumit sistematic I.U.P.A.C. acidul 4-amino-3-(4-clorofenil)-butanoic. Formula de structură este:



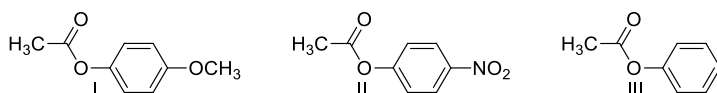
3. Compusul care poate fi preparat cu randament ridicat prin bromurarea regioselectivă a hidrocarburii corespunzătoare este:



4. *p*-(*N*-Benzoilamino)-benzoatul de *p*-aminofenil, după *N*-acetilare, nitrare și hidroliză conduce majoritar la:

A) acidul *m*-nitrobenzoic; B) acidul 4-amino-3-nitrobenzoic; C) 4-amino-2-nitrofenol; D) acidul 4-amino-2-nitrobenzoic; E) *p*-aminofenol.

5. Se dau următorii esteri:



Ordinea de reactivitate în reacția de hidroliză este:

A) I>II>III; B) I>III>II; C) II>III>I; D) II>I>III; E) III>II>I.

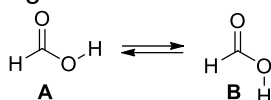
6. Acidul citric (acid 2-hidroxi-1,2,3-propantricarboxilic) reacționează cu metanolul și formează un amestec care conține numărul maxim **a** de esteri. Din acest amestec, prin cromatografie pe coloană de silicagel se separă **b** componente, iar prin cromatografie pe coloana de celuloză se separă **c** componente. Valorile **a**, **b** și **c** sunt:

A) a=7, b=7, c=5; B) a=6, b=4, c=6; C) a=6, b=6, c=4; D) a=5, b=4, c=5; E) a=7, b=5, c=7.

7. Acidul benzoic tratat succesiv cu CH₂N₂, CH₃MgI (în exces) și H₃O⁺ formează:

A) acetofenona; B) 2-fenil-2-propanol; C) 3-metilbenzoat de metil; D) 2-feniletanol; E) H₃C-C₆H₄-COOMgI.

8. Numărul diolilor stabili, izomeri de constituție, cu formula moleculară $C_6H_{14}O_2$, care prin oxidare cu o soluție de piridină* CrO_3 (reactiv Jones) formează un compus organic, ce reacționează cu reactiv Tollens în raport molar 1:2 și cu Na în raport molar 1:1, este:
A) 4; B) 5; C) 6; D) 7; E) 8.
9. Nu este corectă afirmația:
A) *N,N*-dimetil-*o*-toluidina este o bază mai tare decât *N,N*-dimetilanilina.
B) (2*S*),(3*S*)-diclorobutan și (2*R*),(3*R*)-diclorobutan nu sunt structuri superpozabile prin mișcări de translație și rotație.
C) Numărul maxim de atomi de carbon asimetrici pe care îi poate avea un compus cu formula moleculară $C_5H_9NCl_4$ este egal cu 4.
D) Numărul compușilor aromatici cu formula $C_{4n}H_{4n}Cl_n$ și N.E.=4 ce pot forma prin hidroliză compuși care reacționează cu reactivul Tollens este 5.
E) Raportul $[n-C_4H_9NH_2]/[n-C_4H_9NH_3^+]$ în soluție apoasă cu pH=5 (pK_a pentru $n-C_4H_9NH_3^+ = 11$) este 10^{-6} .
10. Calculele teoretice arată că structura **B** a acidului formic este cu 16,9 kJ/mol mai bogată energetic decât structura **A**.



Știind că pentru acidul formic cu structura **A** pK_a este 3,77, atunci pK_a -ul corespunzător structurii **B** este :

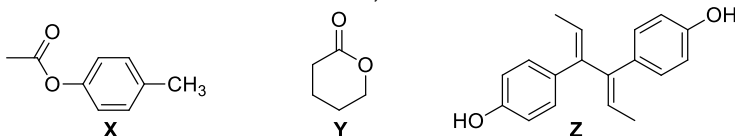
- A) < 3,77; B) > 3,77; C) = 3,77; D) -3,77; E) 1.

Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

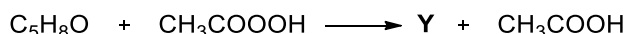
A.15 puncte

Se dau următoarele substanțe:



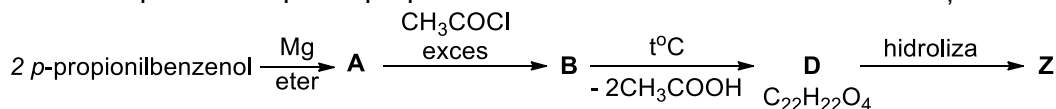
Cerințe:

1. Notați literele corespunzătoare compușilor hidrolizabili.
2. Scrieți formula de structură a produsului rezultat din transformarea lui **X** în prezența clorurii de aluminiu.
3. Scrieți formula structurală a compusului din care se poate obține substanța **Y**, conform reacției:



4. Referitor la substanța **Z**:

- a. Denumiți compusul **Z** ținând seama de stereochimia acestuia.
- b. Compusul **Z** se poate prepara conform următoarei scheme de reacții:

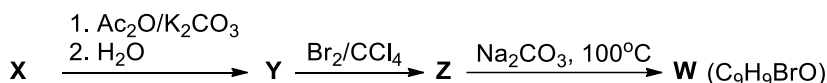


b1. Scrieți formulele structurale ale compușilor notați cu literele **B** și **D**.

b2. Scrieți numărul de stereoizomeri ai compușilor notați cu literele **B** și **D**.

B. 10 puncte

Acidul (2*E*)-3-(4-metoxifenil)-2-propenoic, notat cu litera **Y** în următoarea schemă de reacții, este folosit în cosmetică și medicină ca agent antibacterian:

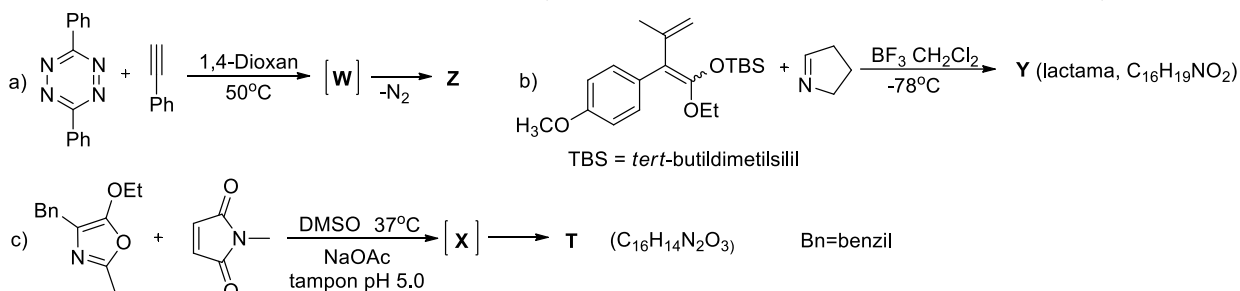


1. Scrieți formulele structurale ale compușilor notați cu literele **X**, **Y**, **Z** și **W**.
2. Precizați mecanismul reacției de transformare a lui **Y** în **Z** și scrieți formulele structurale ale stereoizomerilor rezultați.

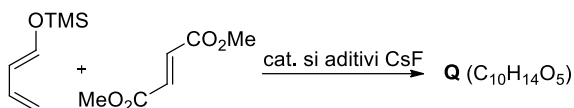
Subiectul al III-lea**(25 de puncte)**

Reacția Diels-Alder este cunoscută pentru formarea ciclurilor hexaatomice, utilizând 1,3-diene și dienofili. Variante ale acestei reacții implică folosirea hetero-1,3-dienelor și a heterodienofililor. Unul dintre cei mai întâlniți heteroatomi este azotul. Prin reacțiile de tip aza-Diels-Alder se formează heterocicluri cu azot, foarte des întâlnite în producții naturali

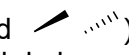
1. Scrieți formulele de structură ale produșilor de reacție notați cu literele **W**, **Z**, **Y**, **X** și **T**:



2. Una dintre metodele de sinteză pentru medicamentul antiviral Oseltamivir folosește reacția Diels-Alder pentru a sintetiza intermediarul cheie **Q**, care este optic activ și se obține cu un exces enantiomeric de peste 95%,



a) Scrieți formula de structură a compusului **Q**

b) Indicați configurațiile atomilor de carbon (folosind ) din structura lui **Q**, știind că centrele chirale formate au configurații *RRS* (începând de la poziția alilică).

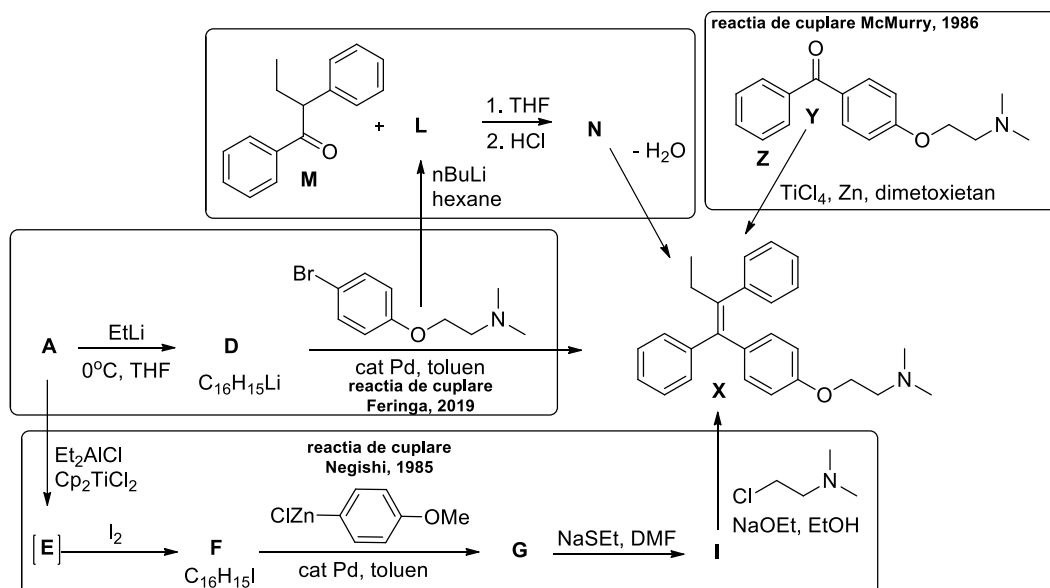
Subiectul al IV-lea**(30 de puncte)**

Îmbunătățirea continuă a metodelor de sinteză a compușilor biologic activi reprezintă un interes permanent al chimiștilor organicieni. Tamoxifenul (**X**) este medicament antitumoral eficient care, de-a lungul anilor, s-a obținut prin diferite metode conform schemelor de mai jos.

Una dintre primele metode a constat în reacția de cuplare McMurry (1986) dintre cetona **Y** și **Z**. Compusul **Z** are formula moleculară $C_9H_{10}O$ și se poate obține prin reacția benzenului cu clorură de propanoil, în cataliză de $AlCl_3$.

O altă metodă implică reacția cetonei **M** cu derivatul **L**, folosind tetrahidrofuran ca solvent, pentru a genera intermediarul **N**.

Metodele recente folosesc reacții de cuplare încrucișate catalizate de paladiu(0), precum reacția Negishi (1985) sau reacția Feringa (2019). Ambele metode pornesc de la compusul **A**, care are formula moleculară $C_{14}H_{10}$.



Se cere:

- Indicați configurația legăturii duble a tamoxifenului **X**.
- Scrieți formulele de structură ale compușilor **Z**, **L** și **N**.
- Scrieți formulele de structură ale compușilor **A**, **D**, **F**, **G**, și **I**.
- Descrieți mecanismul reacției de formare a lui **Z**.

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte elaborate de:

Prof. dr. Ion Grosu, Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca

Lect. dr. Mihaela Matache, Universitatea din București

Prof. Carmen Bodea, Colegiul Național "Silvania", Zalău

Prof. Valeria Elena Teoteoi, Colegiul Național "Tudor Vladimirescu", Tg. Jiu

Prof. Kolumban Szidonia Laura, Liceul teoretic "Mikes Kelemen", Sf. Gheorghe

Prof. Costel Gheorghe, Colegiul Național "Vlaicu Vodă", Curtea de Argeș

Trimiteri bibliografice:

Bickelhaupt și colab. *ChemistryOpen* **2018**, 7, 995 – 1004.

Feringa și colab. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 2315-2320.

Coe și Scriven, *J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1*, **1986**, 475–477.

Miller, și Al-hassan, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2121–2123.

Robertson și Katzenellenbogen, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 2387–2393.

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!