

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE DEVA, 2-7 aprilie 2023 Ediția a LVI-a

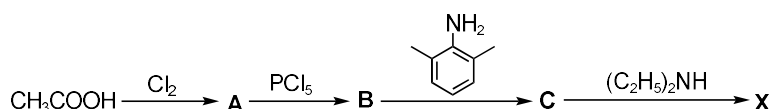
Proba teoretică Clasa a XI-a

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.**

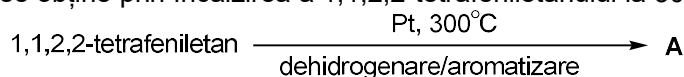
1. Compusul **X** care se poate sintetiza conform următorului șir de reacții:



are următoarea formula moleculară:

- a. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}_2$; b. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$; c. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OCl}$; d. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{Cl}$; e. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$.

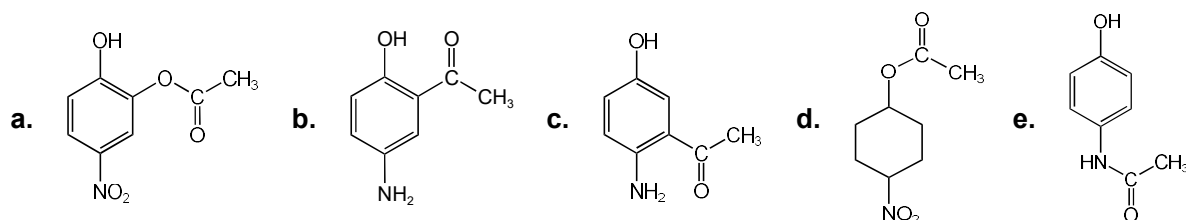
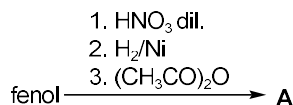
2. Compusul **A** care se obține prin încălzirea a 1,1,2,2-tetrafeniletanului la 300°C conform reacției:



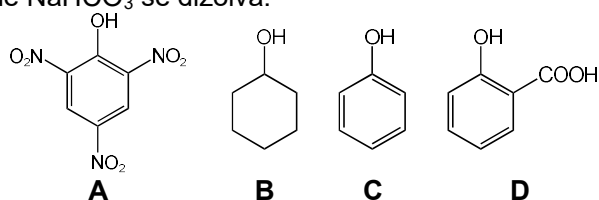
are NE:

- a. 16; b. 17 c. 18; d. 19; e. 22.

3. Formula de structură a compusului **A** din următoarea secvență de reacții:

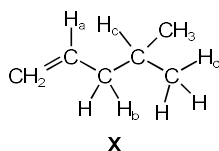


4. Într-o soluție apoasă de NaHCO_3 se dizolvă:



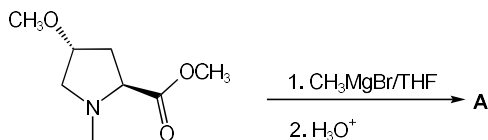
- a. numai compusul **A**;
b. numai compusul **C**;
c. numai compusul **D**;
d. compușii **A** și **D**;
e. compușii **B** și **C**.

5. Legătură C-H din molecula hidrocarburii **X** cu cea mai mică energie de disociere este:

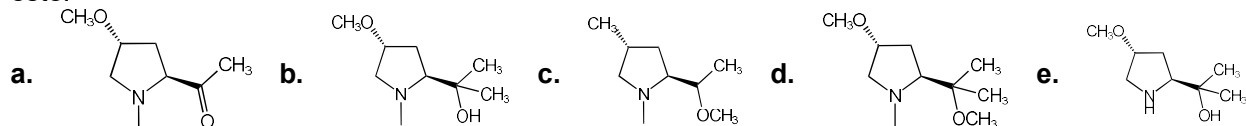


- a. C-H_a; b. C-H_b; c. C-H_c; d. C-H_d; e. nu se poate preciza.

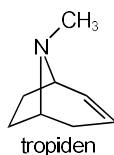
6. Formula de structură a compusului **A** care se obține din următoarea secvență de reacții:



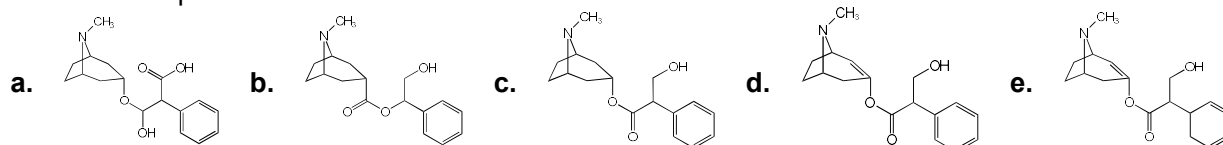
este:



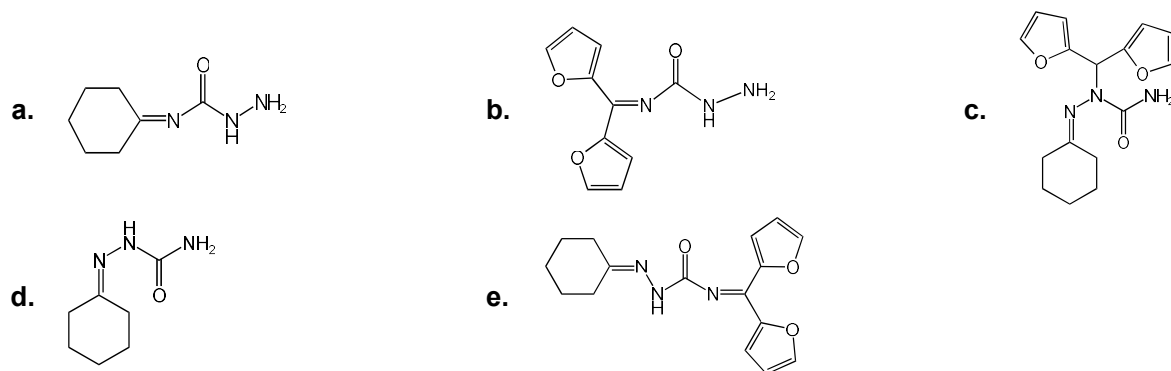
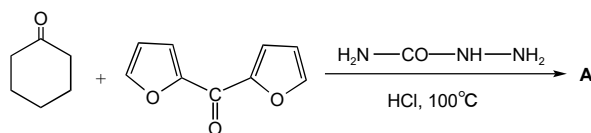
7. În urma hidrolizei bazice, atropina, C₁₇H₂₃NO₃, produce acid tropic, C₆H₅CH(CH₂OH)COOH și tropină, C₈H₁₅NO. Tropina este un alcool optic inactiv care dă, prin deshidratare cu H₂SO₄, tropiden cu următoarea structură:



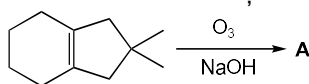
Structura atropinei este:



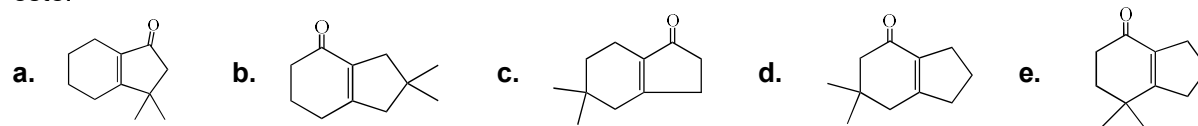
8. Formula de structură a compusului **A** rezultat din reacția chimică de mai jos este:



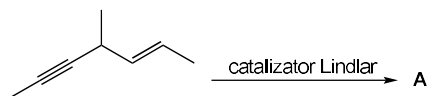
9. Formula de structură a compusului **A** rezultat din reacția chimică de mai jos



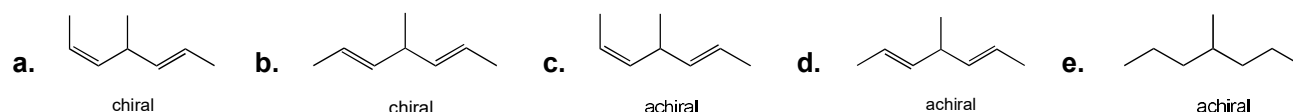
este:



10. Formula de structură a compusului **A** rezultat din reacția chimică de mai jos



este:



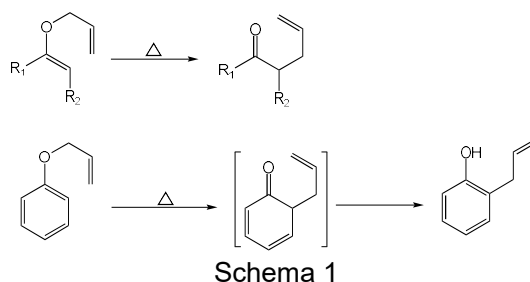
Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

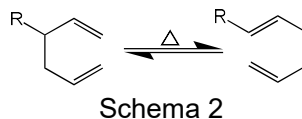
Subiectul A

Informații:

1. **Transpoziția Claisen alifatică** este o rearanjare [3,3]-sigmatropică în care un alil-vinil-eter este transformat termic într-un compus carbonilic nesaturat. Transpoziția aromatică Claisen este însoțită de rearomatizare. (Schema 1)



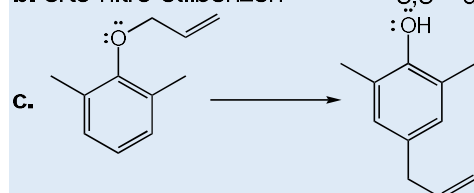
2. **Transpoziția Cope** este izomerizarea termică a unei 1,5-diene care duce la o 1,5-dienă regioizomerică. Produsul principal este regioizomerul mai stabil termodinamic. (Schema 2).



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

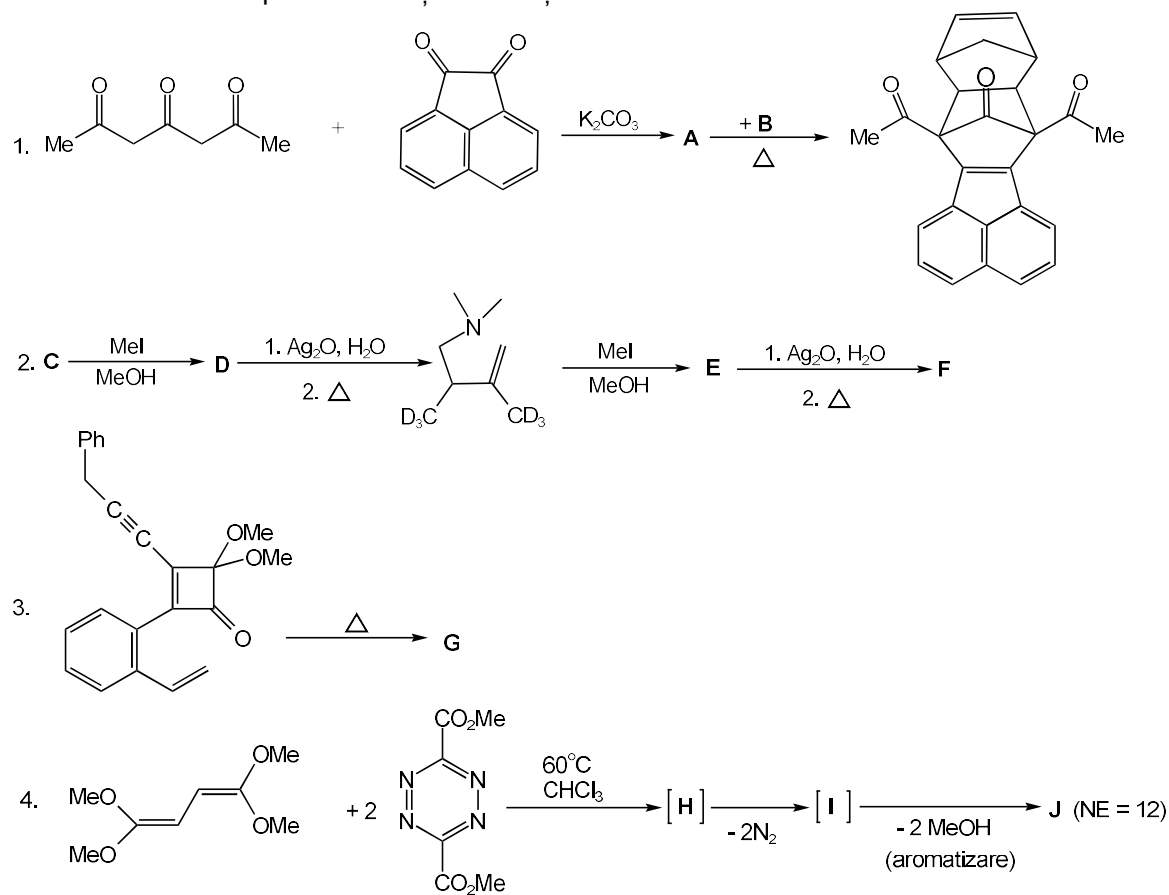
a. acetilacetatul de etil $\longrightarrow$ 2,7-octandionă, maximum patru etape;

b. orto-nitro-etilbenzen $\longrightarrow$ 3,3'-dietildifenil, maximum patru etape;



Subiectul B

Se dau următoarele patru secvențe de reacții:



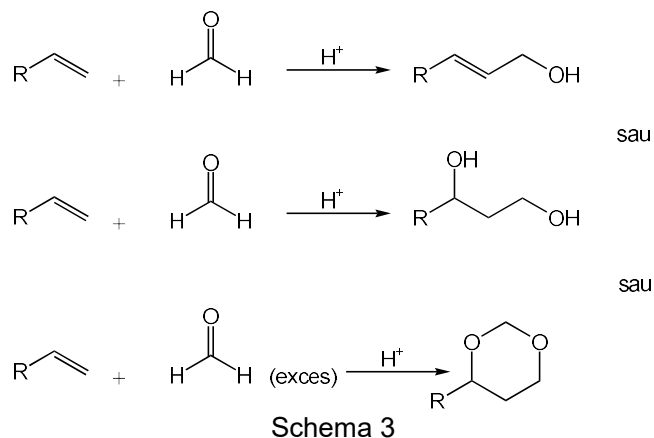
Scrieți:

- formulele structurale ale compușilor **A** și **B** din secvența de reacții 1;
- formulele structurale ale compușilor **C** și **F** din secvența de reacții 2;
- formula de structură a compusului **G** din schema de reacții 3;
- formula de structură a compusului **J** din schema de reacții 4.

Subiectul C

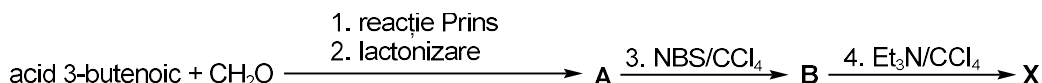
Informații:

Reacția Prins între alchene și formaldehidă este prezentată în Schema 3.



Piranul, compus heterociclic hexa-atomic, în care singurul heteroatom este oxigenul, are formula moleculară C_5H_6O și conține în moleculă 2 legături duble. Prin înlocuirea unei grupe CH_2 din piran cu grupa carbonil rezultă α și γ -pironă.

α -pironă (**X**) se poate prepara conform succesiunii de reacții:



a. Scrieți formula structurală a compusului **X**.

b. Scrieți ecuația reacției 3 din schema dată.

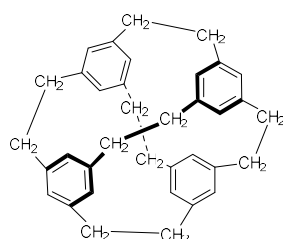
c. În reacția α -pironiei (**X**) cu esterul aciclic al acidului cu 3 atomi de carbon în moleculă **D** ($C_4H_4O_2$) se formează aductul Diels-Alder **E**, care prin decarboxilare se transformă în compusul **F**. Scrieți formulele structurale ale compușilor **E** și **F**.

Subiectul al III-lea

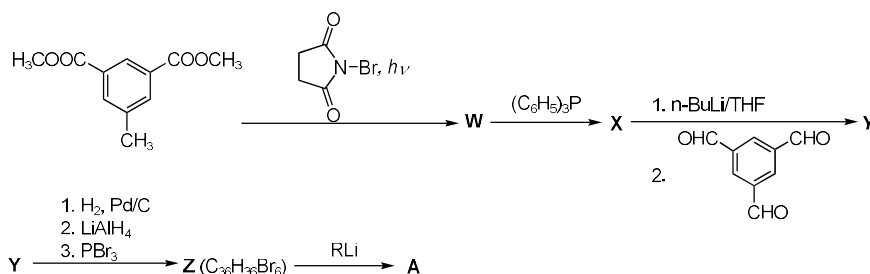
(30 de puncte)

Subiectul A

Compusul **A** cu următoarea structură:



poate fi sintetizat conform următoarei scheme de reacții:



a. Notați formula moleculară a compusului **A**.

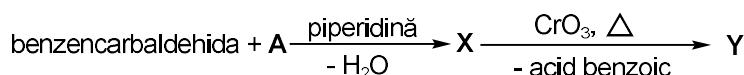
b. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare etapelor de obținere a compusului **X**, conform schemei date.

c. Scrieți formulele structurale ale compușilor **Y** și **Z**.

Subiectul B

Compusul **Y** ($C_4H_2N_2O_4$) este unul dintre cei mai vechi compuși organici sintetizați, descoperit de Justus von Liebig și Friedrich Wöhler și folosit pentru prepararea colorantului murexid.

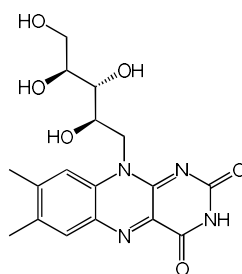
Compusul **Y** se poate obține prin oxidarea cu CrO_3 a produsului de condensare a benzencarbaldehidei cu substanța **A** în mediu bazic (piperidină), conform următoarelor reacții:



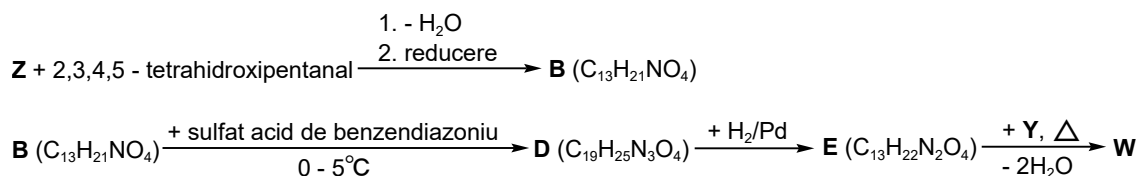
a. Notați valoarea NE a compusului **A**.

b. Scrieți formulele structurale ale substanțelor **X** și **Y**.

Medicul Paul György și fizicianul Richard Kuhn au izolat un pigment galben **W** care are următoarea structură:



Prin hidroliza compusului **W** cu soluție de NaOH 1M, la 100°C se obține compusul **Q** și uree în raport molar 1 : 1. Una dintre sintezele chimice ale substanței **W** este prezentată în următoarea schemă de reacții:

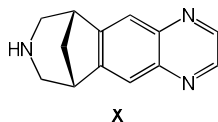


c. Notați denumirea compusului **Z**.

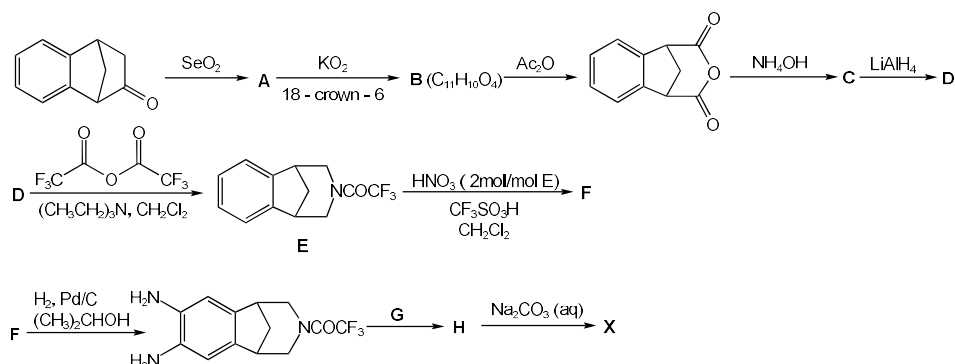
d. Scrieți formulele structurale ale substanțelor **Q** și **D**.

Subiectul C

Compusul organic **X** este un agonist parțial al receptorilor de nicotină pentru renunțarea la fumat.



Una din metodele de sinteză a acestui compus este prezentată în următoarea schema de reacții:



a. Scrieți formulele structurale ale substanțelor **A**, **B**, **C**, **D**, **G** și **H**.

b. La nitrarea compusului **E** se obțin 2 izomeri **F** și **F'**, în raport molar 9:1. Scrieți ecuațiile reacțiilor de obținere a celor 2 izomeri.

Subiectul al IV-lea

(25 de puncte)

Chimia „click”

Chimia „click” a fost definită de profesorul Barry K. Sharpless (Laureat al Premiului Nobel în Chimie de două ori, în 2001 și în 2022) ca fiind reprezentată de „reacții modulare și selective aplicabile atât la scară mică, cât și la scară mare”. O reacție „click” trebuie să îndeplinească anumite

condiții precum: să fie generală, să poată fi realizată în condiții blânde, să decurgă cu randamente mari, să poată fi realizată fără solvent sau în solvenți prietenoși cu mediul precum apa, să genereze produși secundari inofensivi care pot fi îndepărtați ușor, să conducă la un singur produs/izomer, să decurgă rapid etc.

Sharpless și colaboratorii au enumerat reacții care pot îndeplini aceste criterii, printre care deschiderea nucleofilă a heterociclorilor tensionate, precum epoxizii și aziridinele, reacțiile compușilor carbonilici de formare a iminelor, oximelor sau hidrazonelor, reacțiile de epoxidare și dihidroxilare ale alchenelor și alchinelor sau reacțiile de cicloadiție precum reacțiile Diels-Alder și cicloadițiile 1,3-dipolare. Dintre acestea, reacția de cicloadiție 1,3-dipolară între azide și alchine a devenit aproape sinonimă cu conceptul de chimie „click”. Reacția este cunoscută drept reacția Huisgen, cu formarea de compuși heterociclici triazolici, furnizând în cazul în care se folosesc alchine marginale, amestecuri de regioizomeri 1,4 și 1,5 în cantități, de regulă, echimolare (Figura 1).

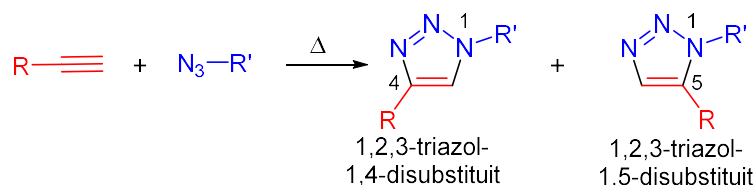
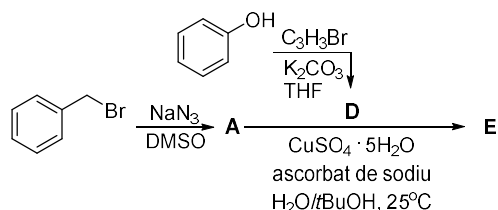


Figura 1. Cicloadiția Huisgen 1,3-dipolară azidă-alchină

- Scrieți două structuri de rezonanță pentru o azidă organică $R'-N_3$.
- Indicați modul de formare a celor doi izomeri din Figura 1.

La începutul anilor 2000, Morten Meldal și Barry K. Sharpless au descoperit independent că adăugarea în reacția dintre o azidă și o alchină marginală a unor săruri de Cu(I) sau amestecuri de săruri de Cu(II) și un reducător, precum acidul ascorbic (pentru a genera *in situ* Cu(I)), accelerează semnificativ reacția furnizând, cu randamente de peste 90%, exclusiv regioizomerul 1,4, reacția fiind cunoscută în acest moment drept *Cicloadiția azidă-alchină catalizată de cupru* (*Copper-Catalysed Azide-Alkyne Cycloaddition* = CuAAC), fiind aplicată atât în reacții în soluție, cât și în fază solidă.

- Scrieți structurile compușilor notați cu literele **A**, **D** și **E** din schema de reacții de mai jos.



Toleranța mare față de alte grupe funcționale, generalitatea reacției indiferent de substituții celor doi parteneri azidă și alchină, rapiditatea cu care are loc și condițiile blânde, procedurile convenabile de purificare a produșilor de reacție au condus la utilizarea acestei reacții de către Carolyn Bertozzi și colaboratorii în vizualizarea proceselor biologice și definirea unui nou concept: *reacții bioortogonale* („reacții ale unor grupe funcționale care reacționează selectiv între ele, în prezența unui număr mare de alte grupe funcționale, astfel încât pot fi folosite într-un mediu biologic funcționalizat”). Pentru a evita utilizarea cuprului, se folosesc alchine tensionate (Figura 2) și aplicația poartă numele de Cicloadiția azidă-alchină generată de tensiune (*Strain-Promoted Azide Alkyne Cycloaddition* = SPAAC).

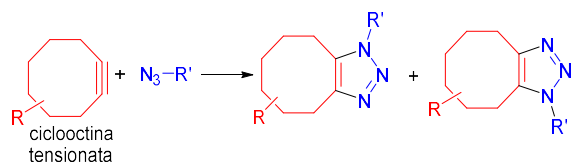


Figura 2. Cicloadiția azidă-alchină generată de tensiune (Strain-Promoted Azide Alkyne Cycloaddition = SPAAC, dreapta)

Aplicațiile CuAAC și SPAAC în ultimele două decenii sunt numeroase și în diverse domenii, precum sinteza unor noi structuri ciclice prin reacții *click* între azide și alchine, precum cele schematizate în Figura 2.

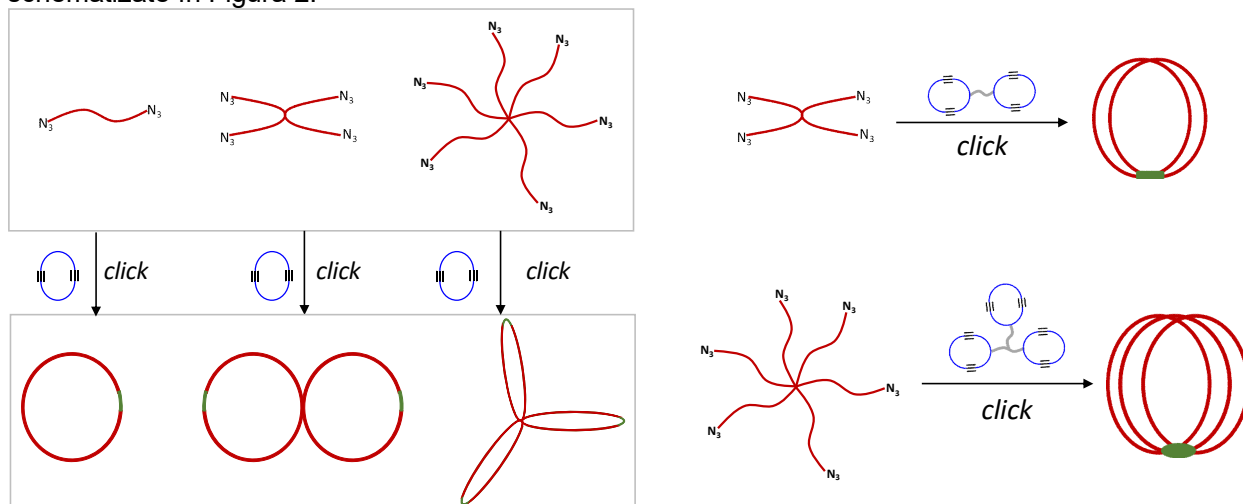
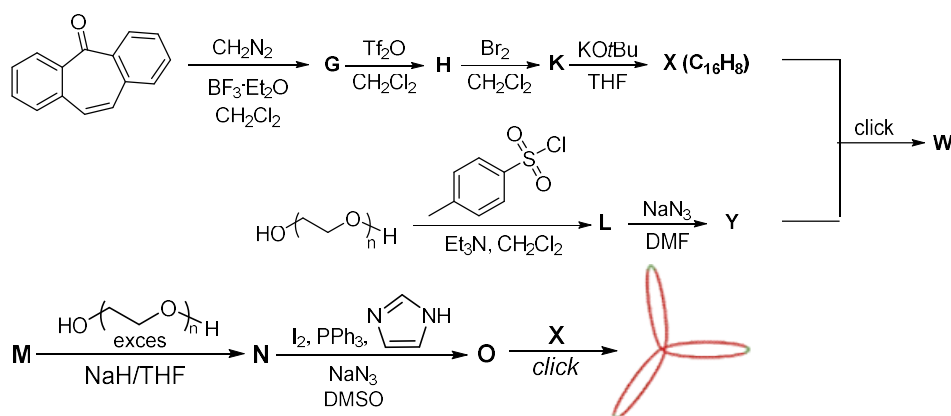


Figura 3. Sinteza de polimeri ciclici folosind cicloadiția azidă-alchină generată de tensiune (SPAAC).

Pentru sinteza unor astfel de polimeri, este necesară obținerea unor alchine și azide, precum compușii **X**, **O** și **Y** din schemele de mai jos:

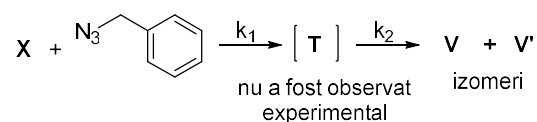


d. Scrieți structurile compușilor notați cu literele **G**, **H**, **K**, **X**, **L** și **Y**.

e. Scrieți structura compusului **W**, izomerul în care grupările legate de triazol sunt orientate în aceeași direcție.

f. Propuneți un precursor derivat bromurat, **M**, știind că are o structură simetrică, are maxim 12 atomi de carbon în structură și $NE > 2$, care după realizarea transformărilor de mai sus permite formarea polimerului triciclic indicat. Scrieți formulele de structură ale compușilor **N** și **O**.

Pentru a evalua cinetica reacției, s-au făcut studii de rezonanță magnetică nucleară pe o reacție model între compusul **X** și benzil azidă în urma căreia s-a calculat raportul vitezelor de reacție $K = k_2/k_1 = 185$.



g. Scrieți structurile compușilor notați cu literele **T**, **V** și **V'**.

Notă:



Problemă adaptată după

P. Sun, J. Chen, Ji. Liu, K. Zhang *Macromolecules* **2017**, 50, 4, 1463. Y. Zhang, Y. Wu, Y. Zhao, L. Zhang, K. Zhang *Macromolecules* **2021**, 54, 6901.

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte elaborate de:

Conf. Dr. Niculina Daniela Hădade, Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj – Napoca

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

Prof. Guceanu Constantin, Colegiul Național „Mihai Eminescu”, Botoșani

Prof. Băluțoiu Elena, Colegiul Național „Carol I”, Craiova

Prof. Trifan Iuliana, Colegiul Național „Vasile Alecsandri”, Galați

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!