



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE BUZĂU, 28 aprilie-02 mai 2024 Ediția a LVII-a

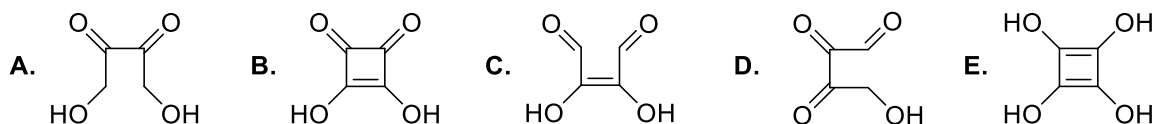
Proba teoretică Clasa a X-a

Subiectul I

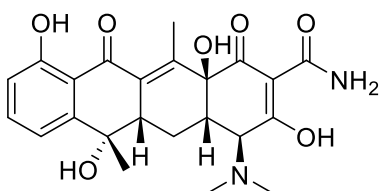
(20 de puncte)

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. Acidul squaric este un compus cu formula moleculară $C_4H_2O_4$ care conține doar atomi hibridizați sp^2 . Structura acidului squaric este:

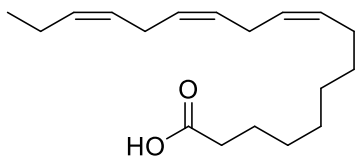


2. Tetraciclina, cu structura de mai jos, este un antibiotic care a dat numele clasei mari de antibiotice numite tetraciclina.



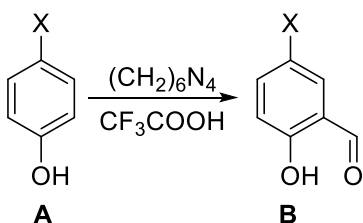
Tetraciclina are în structură următoarele grupe funcționale:

- A. Fenol, alcool, enol, acid carboxilic, amină;
B. Fenol, alcool, enol, cetonă, amidă;
C. Fenol, alcool, enol, acid carboxilic, amidă;
D. Alcool, enol, acid carboxilic, amină, amidă;
E. Alcool, enol, cetonă, acid carboxilic, amidă.
3. Acidul α -linolenic, componentă a multor uleiuri vegetale, este un acid omega-3, polinesaturat, cu structura din figura de mai jos.



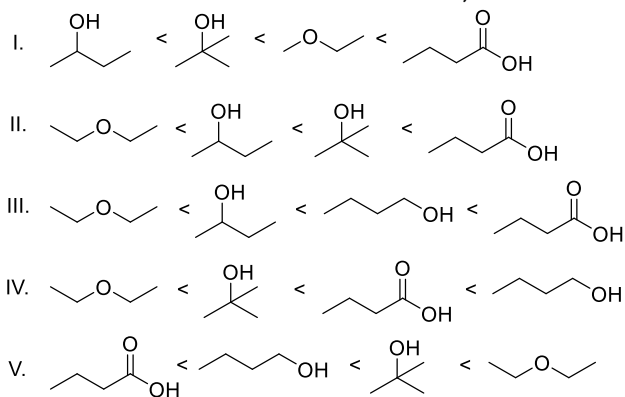
Denumirea corectă a acidului linolenic este:

- A. Acid 9-*cis*-12-*cis*-15-*trans* octadecatrienoic;
B. Acid 9-*cis*-12-*trans*-15-*cis* octadecatrienoic;
C. Acid 9-*trans*-12-*cis*-15-*cis* octadecatrienoic;
D. Acid 9-*cis*-12-*cis*-15-*cis* octadecatrienoic;
E. Acid 9-*trans*-12-*cis*-15-*trans* octadecatrienoic.
4. Aldehidele salicilice 5-substituite se pot obține prin reacția compușilor *para*-substituiți cu hexametilentetramina și acid trifluoroacetic (reacția Duff de formilare), conform schemei de mai jos:



Alege substituentul **X** care activează cel mai puternic nucleul aromatic în reacția de substituție dintre următoarele variante:
A. $X=\text{COOH}$; B. $X=\text{SO}_3\text{H}$; C. $X=\text{CF}_3$; D. $X=t\text{-butil}$; E. $X=\text{Br}$.

5. Se dau următoarele serii de compuși:



Seria care indică ordinea corectă a creșterii temperaturilor de fierbere este:

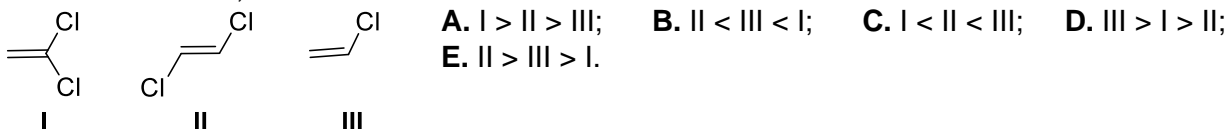
A. I; B. II; C. III; D. IV; E. V.

6. O sursă bogată în nutrienți, cu proprietăți antioxidante și detoxifiante pentru organismul uman este leguma din familia cruciferelor - **broccoli**. Mirosul specific este dat de *cis*-3-hexen-1-ol, substanța cunoscută drept **alcool de frunze**. Aceasta este un lichid uleios, incolor, cu miros de iarbă și frunze verzi proaspăt tăiate. Dacă se supune oxidării un mol din acest compus cu KMnO_4 și H_2SO_4 , enunțul corect este:

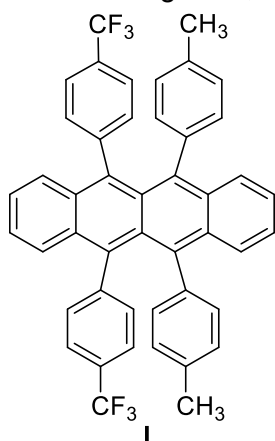


- A. Se formează un mol de acid monocarboxilic și un mol de cetoacid;
 B. Raportul molar alcool: KMnO_4 : H_2SO_4 este 5:14:7;
 C. Se formează un mol de acid monocarboxilic și un mol de acid dicarboxilic;
 D. Se formează doi compuși cu NE=2;
 E. Masa amestecului de reacție este cu 94,059% mai mare decât masa "alcoolului de frunze" supus oxidării.

7. Ordinea polarității moleculelor următoare este:



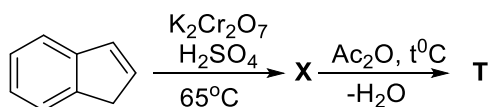
8. Compusul **L** este un derivat al rubrenei, o moleculă cu o coloană vertebrală de tetracen și patru inele fenil. Este unul dintre cei mai studiați semiconductori moleculari și este utilizat pe scară largă în electronica organică, în special în diode organice emițătoare de lumină (OLED).



Raportul dintre electroni π și electroni neparticipanți este:

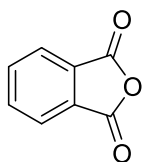
A. 7 : 9; B. 9 : 7; C. 7 : 6; D. 6 : 7; E. 4 : 7.

9. Se consideră schema următoare:



Enunțul incorect este:

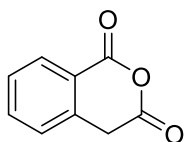
A. Compusul **T** are structura:



B. Compusul **X** reacționează cu hidroxidul de sodiu în raport molar 1 : 2;

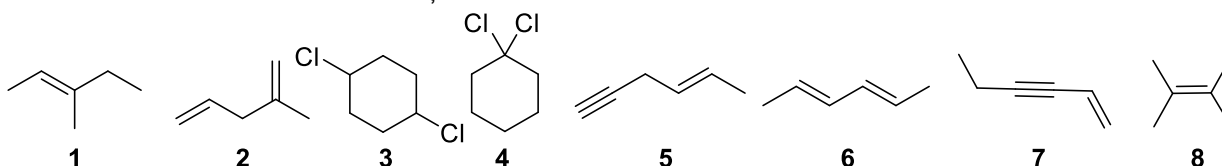
C. Compusului **X** are N.E. = 6;

D. Compusul **T** are structura:



E. Compusul **T** are N.E. = 7.

10. Se dau următoarele substanțe:



Prezintă izomerie geometrică următorii compuși:

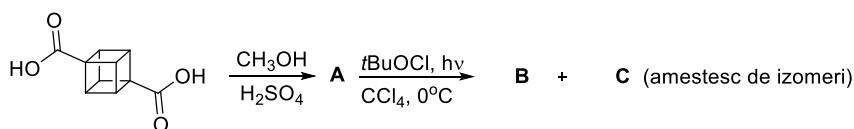
A. 1, 2, 6, 5; B. 1, 3, 5, 6; C. 2, 3, 5, 6; D. 1, 3, 5, 8; E. 3, 5, 6, 7.

Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

Acizi 1,4-cubandicarboxilici

II. A. (14p) Hidrocarbura cunoscută sub numele de cuban, deși foarte tensionată, este remarcabil de stabilă, ceea ce a atras atenția încă din 1964 de când a fost sintetizată pentru prima dată. Un derivat al cubanului care este și un intermediar valoros în sinteza acestuia este acidul 1,4-cubandicarboxilic. Recent, a fost realizată clorurarea în prezența luminii a derivatului **A**, obținut prin tratarea acidului 1,4-cubandicarboxilic cu metanol în mediu acid, izolându-se ca produs majoritar compusul **B**, cu un randament de 68%.



acid 1,4-cubandicarboxilic

1) Scrie formulele de structură pentru compușii notați cu literele **A** și **B**.

Pe lângă compusul **B** și materie primă nereacționată, în amestecul de produși de reacție s-au mai identificat alți compuși **C**, izomeri de poziție.

2) Scrie formulele de structură pentru izomerii de poziție diclorurați **C** posibili.

3) Calculează masa de acid 1,4-cubandicarboxilic, cu 5% impurități, necesar obținerii a 3,4612 g compus **B**, știind că s-a lucrat cu un exces de 5%.

II. B. (11p) Compusul obținut prin decarboxilarea acidului 1,4-cubandicarboxilic se amestecă cu 93,75 cm³ alcool etilic ($\rho=0,8\text{g/cm}^3$) de concentrație 92%. Se adaugă câteva picături de acid sulfuric concentrat și se încălzește amestecul. Amestecul format la echilibru se tratează cu bicarbonat de sodiu, rezultând un gaz cu volumul 24,6 L la 2 atm și 27°C.

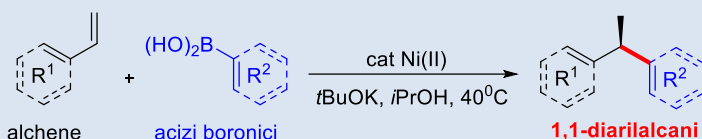
1) Scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc.

2) Determină prin calcul constanta de echilibru a reacției de esterificare, știind că la echilibru raportul molar alcool etilic:ester=1:2.

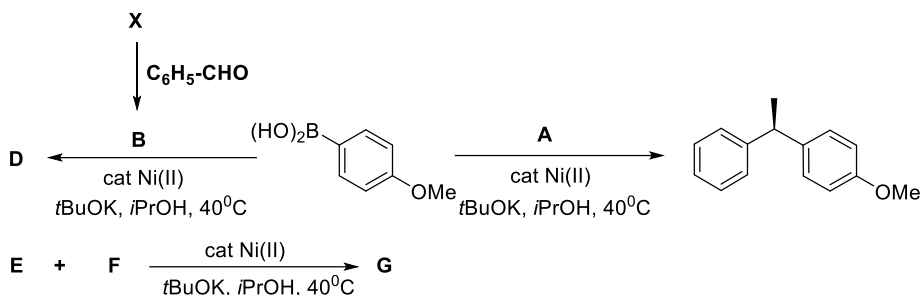
3) Calculează raportul masic acid:alcool în amestecul inițial.

III.A. (19p) Reacția de hidroarilare catalizată de complecși ai Ni(II)

Reacția de hidroarilare selectivă a stirenurilor și 1,3-dienelor cu acizii arilboronici este catalizată de complecși ai nichelului. Reacția este o metodă simplă pentru prepararea **1,1-diarilalcanilor** care sunt importanți pentru sinteza multor molecule active biologic.

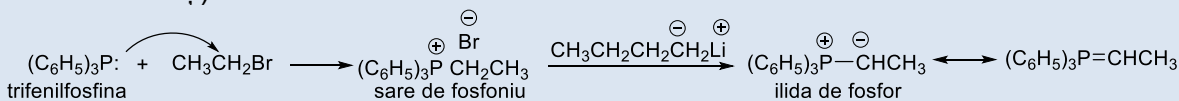


Se dă schema de reacții între substraturile alchene **A**, **B**, **E** și acidul *p*-metoxifenilboronic, respectiv acidul boronic **F**.



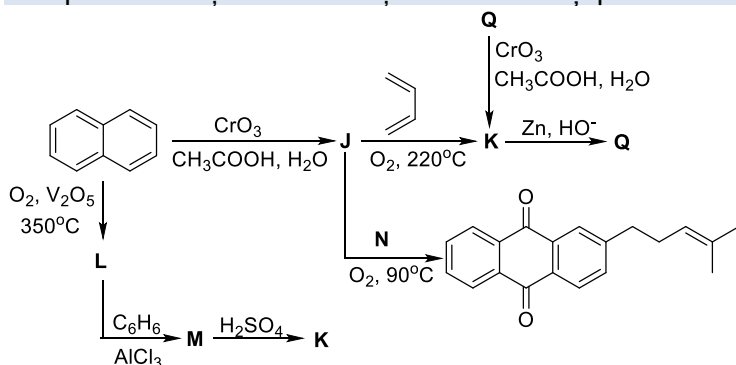
Compusul **B** este o fenildienă care se obține prin reacția Wittig a compusului **X** cu benzaldehida, iar **G** este omolog superior al lui **D**.

Reacția Wittig (Premiul Nobel pentru Chimie, 1979) este o reacție de obținere a alchenelor folosind compuși carbonilici (aldehide și cetone) și ilide de fosfor (compus cu sarcini opuse pe doi atomi adiacenți).



- 1) Scrie formulele de structură pentru compușii **X**, **A**, **B**, **D**, **E**, **F**, **G**.
- 2) Scrie stereoizomerii compușilor **B** și **G**.

III.B. (6p) Derivați antrachinonici sunt prezenți în rădăcina de roibă (*Rubia tinctorum* L). Preparatele obținute au o acțiune diuretică și previn formarea calculilor renali, acțiune calculolitică.

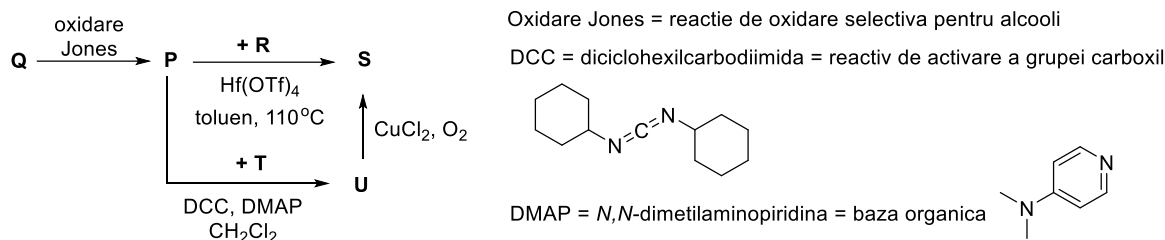


Scrie formulele de structură pentru compușii **J**, **K**, **L**, **M**, **N**, **Q**.

Macro cicluri diinice

IV.A. (12 p) Compușii difuncționali pot forma prin condensare structuri ciclice. Lactonele (esteri ciclici) sunt utilizate pentru obținerea unor poliesteri nesaturați care, în condiții catalitice, generează lactona

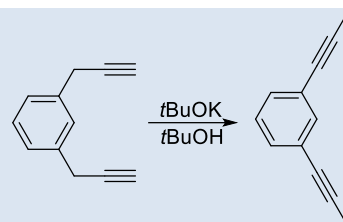
S din schema de mai jos. Compusul **Q** este (7Z,11Z)-octadeca-7,11-dien-1,18-diol. **P** este compus unic al oxidării lui **Q** și are N.E. = 4. Diolul primar **R** are formula $C_6H_6O_2$, iar compusul **T** are formula C_3H_4O .



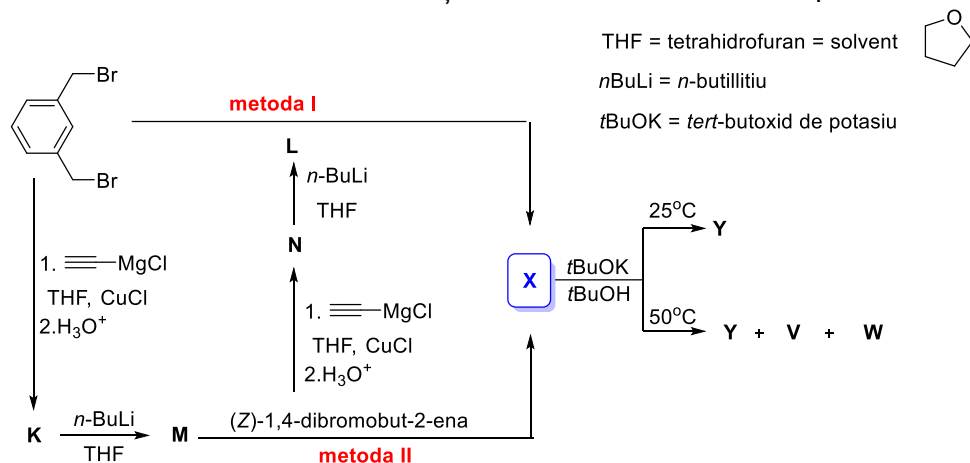
Scrie formulele de structură pentru compușii **Q**, **P**, **R**, **S**, **T** și **U**.

IV.B. (18 p) Ciclurile conținând legături duble și triple fac parte din categoria macrociclurilor și astfel de compuși pot avea proprietăți foarte interesante. În plus, încorporarea unuia sau a mai multor nuclee aromatice în astfel de cicluri schimbă considerabil proprietățile moleculelor.

Spre exemplu, atomii de hidrogen din poziții benzilice sau propargilice au o tendință foarte mare de a tautomeriza, permițând izolarea unor izomeri olefinici, în prezența unor baze tari:



Compusul **X** din schema de mai jos este un astfel de exemplu, care se poate sintetiza prin două metode (metoda I = din 1,3-bis(bromometil)benzen și compusul **L** și metoda II din (Z)-1,4-dibromobut-2-ena și compusul **M**). Prin tratarea cu bază a compusului **X**, în funcție de temperatură, se obțin compuși diferiți: la temperatura camerei, se obține doar compusul **Y**, care poate prezenta 8 stereoizomeri, iar la încălzirea la $50^\circ C$ se mai formează și **V** (simetric) și **W** (nesimetric), care pot avea fiecare 32 de stereoizomeri și sunt diastereoizomeri în raport unul cu celălalt.



Scrie formulele de structură pentru compușii **K**, **M**, **N**, **L**, **X**, **Y**, **V** și **W**.

Notă: Timp de lucru 3 ore

Subiecte elaborate de:

Conf. dr. habil Mihaela Matache – Universitatea din București
 Irina Popescu – Colegiul Național „Ion Luca Caragiale” Ploiești
 Mariana Dejanu – Liceul Tehnologic Nr. 1 Mărăcineni
 Corina Pop – Liceul Teoretic „Onisifor Ghibu” Cluj-Napoca
 Iuliana Cristea – Liceul Teoretic „Jean Monnet” București

Comisia Centrală
a Olimpiadei Naționale de
Chimie
Vă urează
Succes!

Tabelul periodic al elementelor:

1

18

1 H 1	2															13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 11	6 C 12.	7 N 14	8 O 16.	9 F 19	10 Ne 20.18				
11 Na 23	12 Mg 24.	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 23	14 Si 28.	15 P 31	16 S 32	17 Cl 35.5	18 Ar 40				
19 K 39	20 Ca 40	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 51	24 Cr 52	25 Mn 55	26 Fe 56	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 64	30 Zn 65	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 80	36 Kr 83.80				
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29				
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)				
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)																	
		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97						
		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)						

Constanta generală a gazelor: $R=0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$