



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

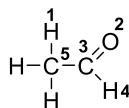
1. Se dau afirmațiile:

- I. în molecula unei amide cu formula moleculară C_4H_9ON pot exista 4 atomi de carbon primar;
 II. la $pH = 2$, *p*-(N-acetilamino)-benzoatul de *p*-aminofenil are 14 electroni neparticipanți;
 III. 4-penten-2-ona se obține printr-o condensare crotonică;
 IV. esterii izomeri cu formula moleculară $C_5H_8O_2$ pot fi derivați funcționali ai acidului butanoic.

Seria care conține afirmații corecte, este:

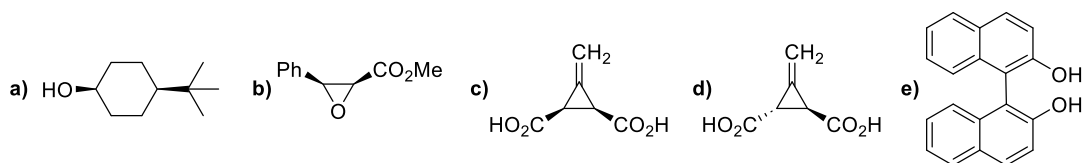
- A.** I, III, IV; **B.** I, III; **C.** II, III, IV; **D.** I, II, IV; **E.** I, II.

2. Se consideră reacția dintre anionul cianură și etanal. Atacul CN^- va avea loc în poziția:



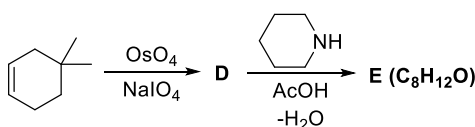
- A.** 1; **B.** 2; **C.** 3; **D.** 4; **E.** 5.

3. Alegeți afirmația corectă referitoare la chiralitatea compușilor organici cu formulele de structură:

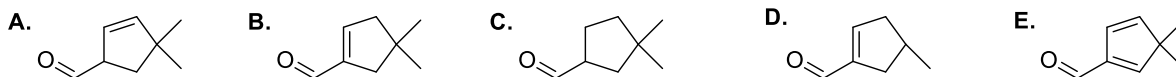


- A.** a) achiral; b) chiral; c) achiral; d) chiral; e) chiral;
B. a) chiral; b) chiral; c) achiral; d) chiral; e) chiral;
C. a) achiral; b) chiral; c) chiral; d) chiral; e) chiral;
D. a) chiral; b) chiral; c) achiral; d) chiral; e) achiral;
E. a) chiral; b) chiral; c) achiral; d) achiral; e) chiral

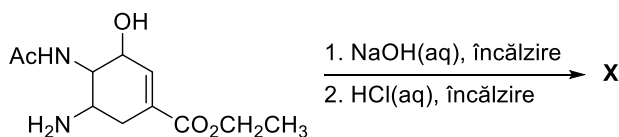
4. Formula de structură a compusului (**E**) din schema de reacții:



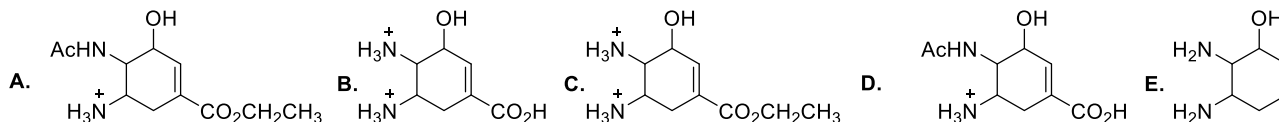
este:



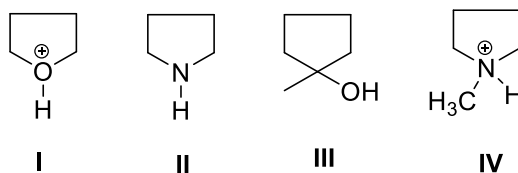
5. Formula de structură a compusului (X) din schema de mai jos:



este:

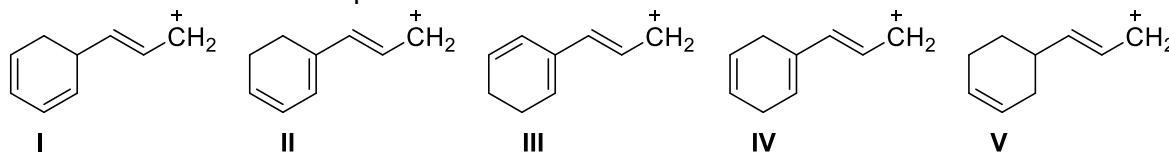


6. Ordinea descrescătoare a caracterului acid este corectă în seria:



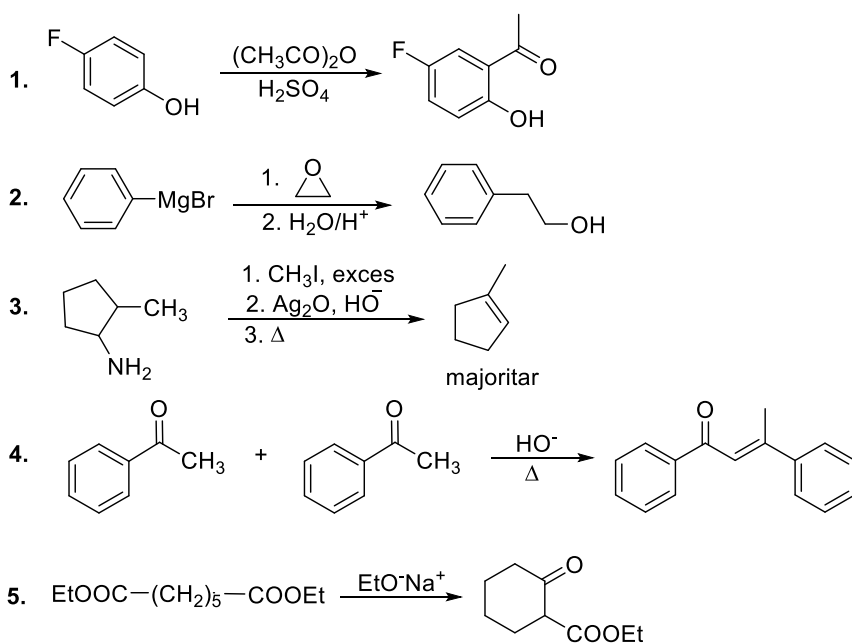
A. I, II, III, IV; B. I, III, II, IV; C. I, IV, III, II; D. IV, I, III, II; E. I, IV, II, III.

7. Dintre următorii carbocationi prezintă cea mai mare stabilitate:



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

8. Dintre următoarele ecuații ale reacțiilor chimice nu sunt corecte:

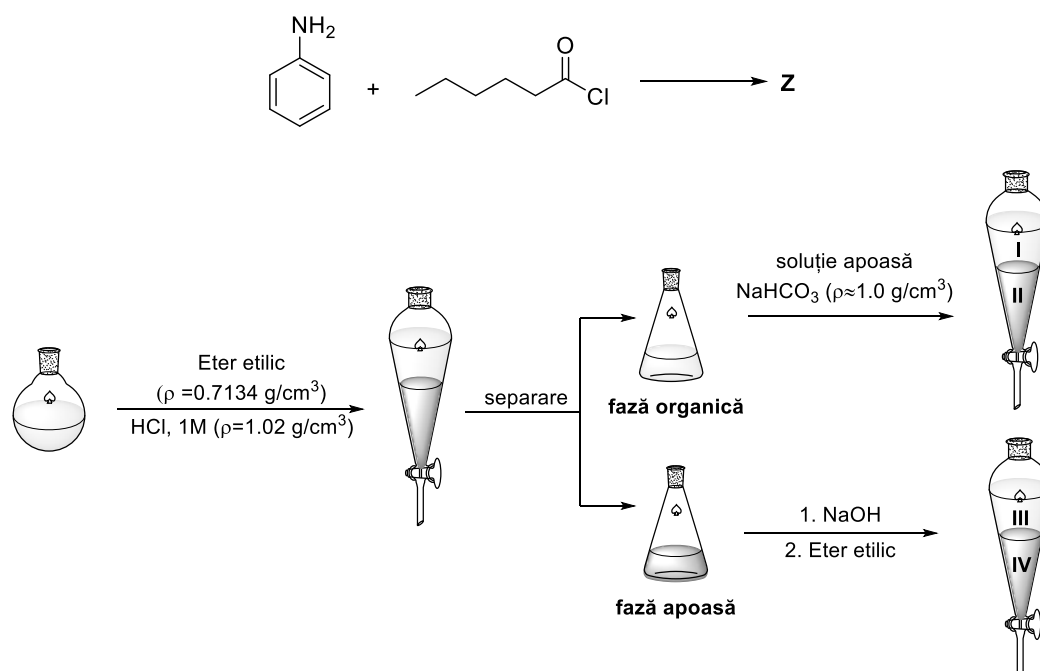


A. 1, 2, 5; B. 1, 2; C. 1, 3; D. 2, 3, 5; E. 2, 3, 4.

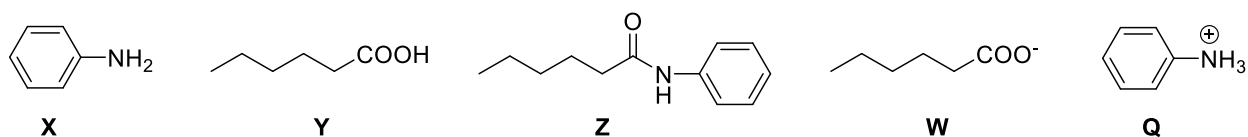
9. Secvență care arată corect creșterea pK_b -ului într-o soluție apoasă este:

- A. $C_2H_5CONH_2 < C_6H_5NH_2 < C_2H_5NH_2 < C_2H_5NH_3^+$
 B. $C_2H_5NH_2 < C_6H_5NH_2 < C_2H_5NH_3^+ < C_2H_5CONH_2$
 C. $C_2H_5NH_2 < C_6H_5NH_2 < C_2H_5CONH_2 < C_2H_5NH_3^+$
 D. $C_2H_5NH_3^+ < C_2H_5CONH_2 < C_2H_5NH_2 < C_6H_5NH_2$
 E. $C_2H_5NH_3^+ < C_2H_5CONH_2 < C_2H_5NH_2 = C_6H_5NH_2$

10. Într-un balon cu fund rotund se adaugă anilina și clorura de hexanoil, în raport molar 1 : 1, pentru a obține compusul organic (Z). Ulterior compusul (Z) a fost izolat conform schemei de separare:



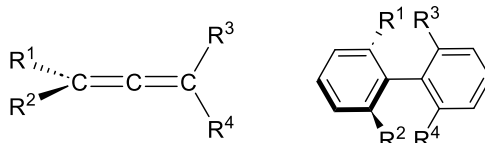
Formulele de structură ale compușilor organici (X), (Y), (Z), (W) și (Q) care se pot regăsi în fazele I, II, III sunt:



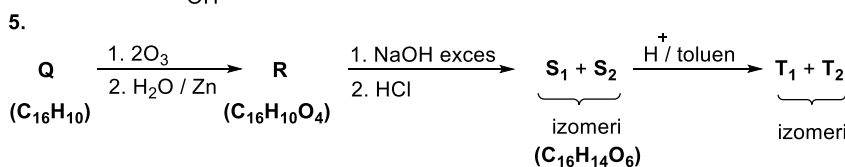
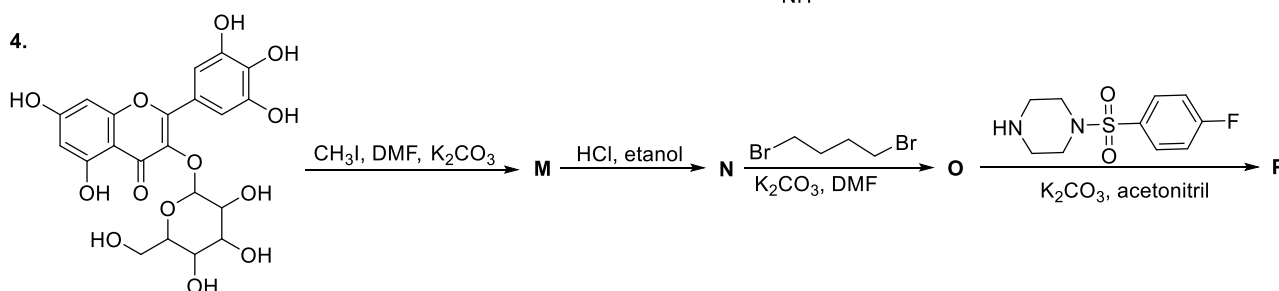
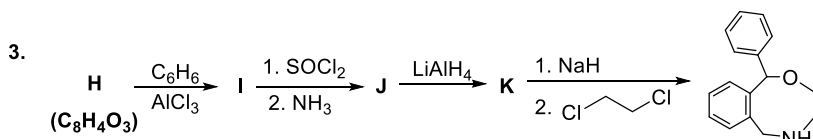
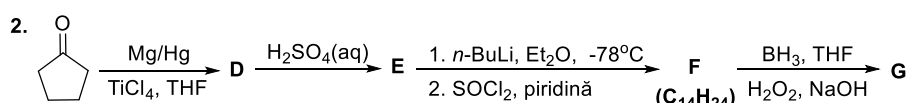
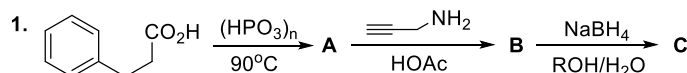
- | | Faza I | Faza II | Faza III |
|----|--------|---------|----------|
| A. | Z; | Y; | X; |
| B. | Z; | W; | Q; |
| C. | Z; | W; | X; |
| D. | X; | Q; | Z; |
| E. | W; | X; | Y; |

Informații:

În chimie, *chiralitatea axială* este un caz special de chiralitate în care o moleculă conține două perechi de grupe chimice dispuse într-un aranjament necoplanar în jurul unei axe de chiralitate, astfel încât molecula să nu fie suprapusă cu imaginea sa în oglindă.



Se dau următoarele 5 scheme de reacții:



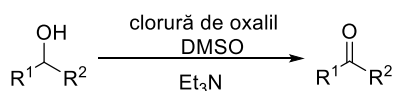
- Notăți valoarea NE a compusului (A) din schema de reacții 1.
- Scrieți formula de structură a compusului (C) din schema de reacții 1.
- Scrieți formulele de structură ale compușilor (E), (F) și (G) din schema de reacții 2, știind că compusul F nu prezintă stereoizomeri.
- Scrieți formulele de structură ale compușilor (H), (J) și (K) din schema de reacții 3.
- Scrieți formulele de structură ale compușilor (M), (N), (O) și (P) din schema de reacții 4.
- Scrieți formulele de structură ale compușilor (Q) și (R) din schema de reacții 5.
- Scrieți formulele de structură ale compușilor (S₁), (S₂) știind că doar substanța (S₁) prezintă chiralitate axială și ale compușilor (T₁) și (T₂).

Subiectul al III-lea

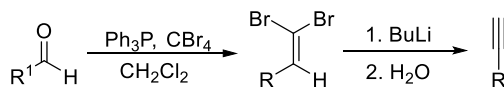
(25 de puncte)

Informații:

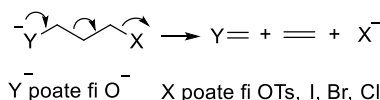
Oxidarea Swern, numită după Daniel Swern, este o reacție chimică prin care un alcool primar sau secundar este oxidat la un compus carbonilic, folosind clorură de oxalil, dimetil sulfoxid (DMSO) și o bază organică, cum ar fi trietilamina.



Reac\u021bia Corey-Fuchs transform\u0103 o aldehyd\u0103 \u00eentr-o alchin\u0103.

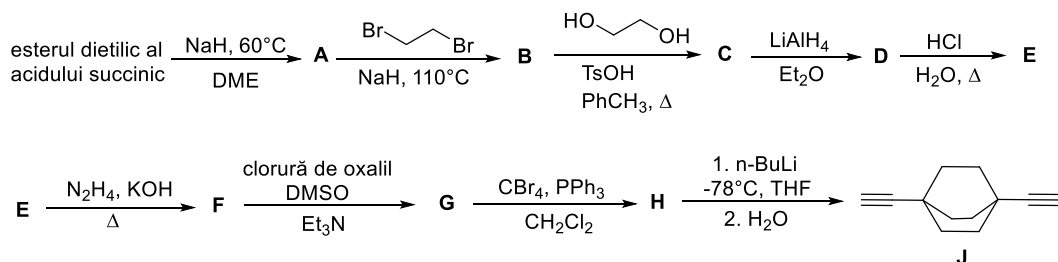


Fragmentarea Grob este o reac\u021bie de scindare a leg\u0103turii C – C alifatic, conform schemei:



Subiectul A.

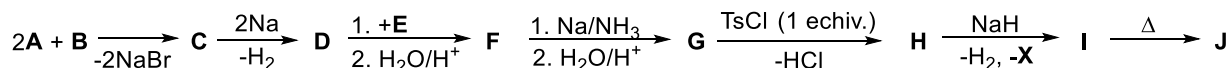
Compusul (**J**) se poate sintetiza pornind de la esterul dietilic al acidului succinic, conform urm\u0103toarei scheme de reac\u021bii:



Scrie\u021bi formulele de structur\u0103 ale substan\u021belor (**A**), (**B**), (**D**), (**E**), (**F**), (**G**) \u0219i (**H**).

Subiectul B.

Se d\u0103 schema de reac\u021bii:



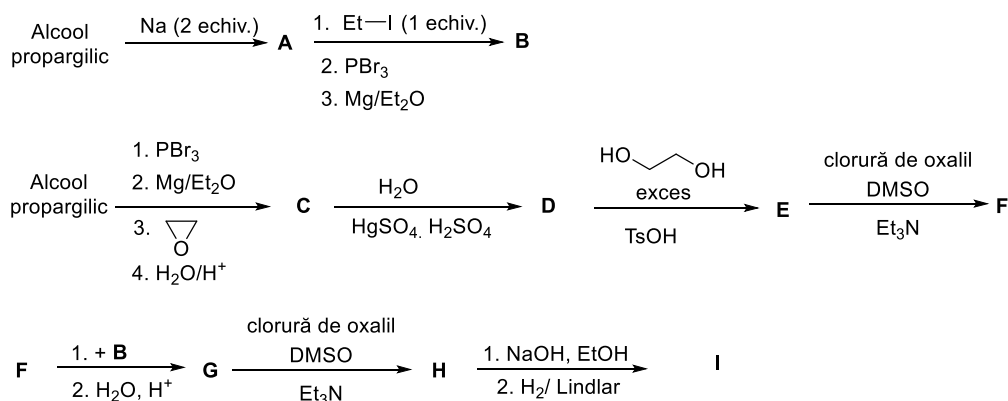
Se dau urm\u0103toarele informa\u021bii:

- compusul (**A**) con\u021bine 50% carbon, iar restul hidrogen \u0219i sodiu;
- substan\u021ba (**B**) con\u021bine 79,21% brom \u0219i se poate ob\u021bine din compusul (**E**) \u00een dou\u0103 etape;
- substan\u021ba (**E**) se poate ob\u021bine din 1,4-ciclohexadien\u0103 prin ozonoliz\u0103 reductiv\u0103.

Scrie\u021bi formulele de structur\u0103 ale compu\u0219ii (**A**), (**B**), (**D**), (**F**), (**G**), (**I**), (**J**) \u0219i (**X**).

Subiectul C.

Compusul **I** poate fi sintetizat conform schemei de reac\u021bii de mai jos:



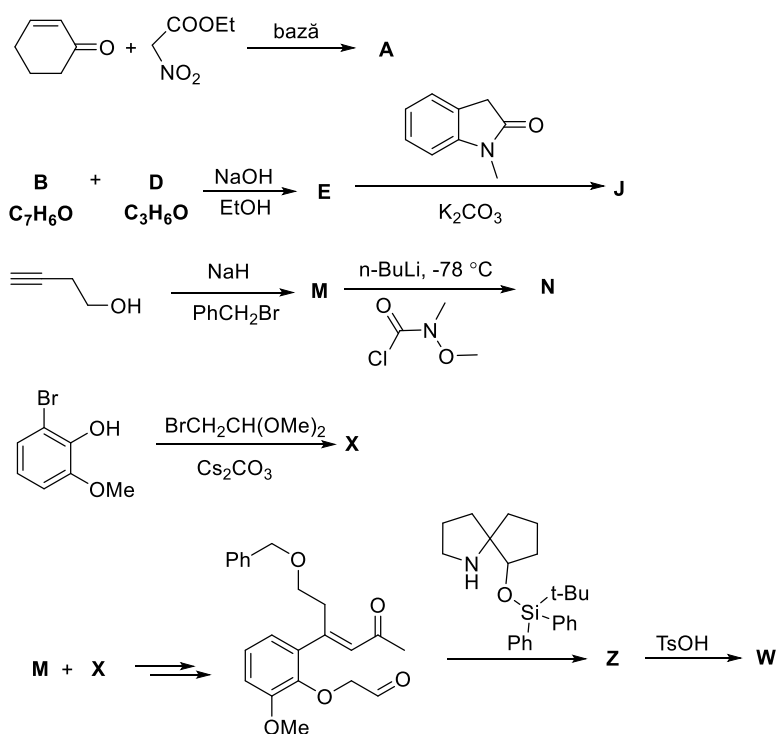
Scrie\u021bi formulele de structur\u0103 ale compu\u0219ilor (**A**), (**B**), (**D**), (**F**), (**H**) \u0219i (**I**)

Subiectul A

Reacția Michael este un caz particular de adiție 1,4 (sau adiție conjugată). Un carbanion stabilizat prin rezonanță (donator Michael, de obicei un anion enolat dublu stabilizat) reacționează, în mediu bazic, cu o alchenă activată (acceptor Michael, de obicei un compus carbonilic sau un ester α,β -nesaturat)

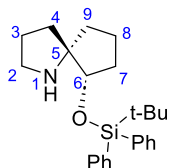
1. Se dau schemele de reacție:

Compusul **B** conține un nucleu aromatic și compusul **D** reacționează cu aminele primare și nu reacționează cu reactivul Tollens. Compusul **E** conduce prin hidrogenare totală la un compus optic inactiv.



Se cere:

- Scrieți formulele de structură ale stereoizomerilor compusului (**A**).
- Utilizarea unei baze chirale drept catalizator în reacția de mai sus a permis obținerea enantioselectivă a compusului (**A**). Știind că o soluție (1 mM) a enantiomerului dextrogir pur al compusului (**A**) rotește planul luminii polarizate cu $+125^\circ$ și că soluția (1 mM) a compusului (**A**) (după purificare), obținut în prezența bazei chirale, rotește planul luminii polarizate cu $+100^\circ$ determinați procentele de enantiomeri dextrogir și levogir în proba compusului (**A**).
- Scrieți formulele de structură ale compușilor (**B**), (**D**), (**E**) și (**J**).
- Scrieți formulele de structură ale compușilor (**M**), (**N**), (**X**), (**Z**), (**W**).
- Indicați numărul de stereoizomeri ai compușilor (**J**) și (**Z**).
- Identificați centrul/centrele chirale din structura compusului de mai jos și atribuiți configurația utilizând descriptorii R și S.



Subiectul B.

În chimia organică modernă, proiectarea și crearea de noi tipuri de molecule organice cu caracteristici structurale date, numite „design molecular”, devine din ce în ce mai importantă. În următoarea schemă de reacții este sintetizată substanța (G) cu formă de „trepied”.

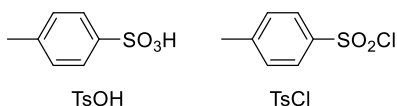


a. Scrieți formulele de structură ale substanțelor (B), (C), (D), (E) și (G) știind că substanța (C) cu formula $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ este un compus saturat care conține patru atomi de carbon terțiar și are simetrie tetraedrică.

b. Scrieți formula de structură a unui izomerului compusului (C), tot compus saturat care conține patru atomi de carbon terțiar, dar prezintă simetrie trigonală.

Se dau: masele atomice: H-1, C-12, Na-23, Br-80.

DME- dimetileter; DMF- dimetilformamidă; DMSO- dimetilsulfoxid; THF- tetrahidrofuran;



Notă: Timp de lucru 3 ore.

**Comisia Centrală
a Olimpiadei Naționale de Chimie
Vă urează
Succes!**

Subiecte elaborate, selectate și prelucrate de:

Prof. dr. Nicolina Hădăde, Universitatea „Babeș-Bolyai” din Cluj-Napoca

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

Prof. Alexandru Sava, Liceul Tehnologic „Ferdinand I” din Curtea de Argeș

Prof. Andra Ionescu, Colegiul Național „Costache Negri” din Galați

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