OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/municipiului București
20 martie 2022
Clasa a XI-a

- ***Timpul de lucru efectiv este de trei ore.***
- ***Pentru rezolvarea cerințelor puteți folosi informațiile prezentate la subiectele respective.***

Subiectul I — 25 de puncte

Subiectul A — 19 puncte

Se consideră compușii organici:

4-hidroxi-benzencarbaldehidă (A), alcoolul 4-amino-benzilic (B) și alcoolul 4-hidroxi-benzilic (C).

a. Scrieți formulele structurale ale compușilor A, B și C. **(3 p)**

b. Ținând seama de proprietăţile acido-bazice ale compușilor B și C, scrieți ecuațiile reacțiilor acestor compuși cu NaOH, HCl și Na_2CO_3. **(5 p)**

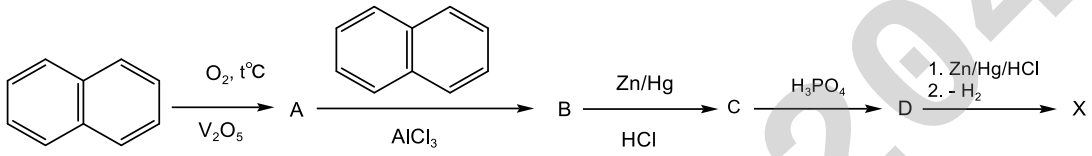
c. Pornind de la p-crezol, propuneți o metodă de sinteză în două etape, a compusului C. **(3 p)**

d. Pornind de la substanța B, propuneți o metodă de sinteză, în cel mult trei etape, a compusului A**. (3p)**

e. Utilizând procedee de extracție și metode bazate pe proprietăţile acido-bazice, propuneți o schemă de separare a amestecului de compuşi organici B și C în componentele pure. **(5 p)**

Subiectul B — 6 puncte

Naftalina poate fi transformată într-o hidrocarbură aromatică tetraciclică X folosind schema de reacții:



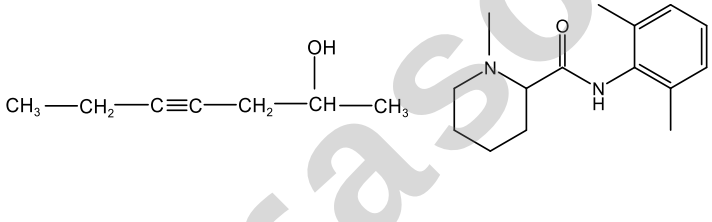
Scrieți formulele structurale ale compușilor notați cu literele B, C, D și X. **(6 p)**

Subiectul al II-lea — 20 de puncte

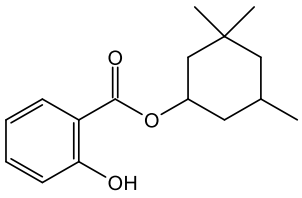
Se consideră următoarele două serii de compuși organici (denumirea sau formula de structură a acestora):

I. (A) 3-hidroxi-3-fenil-4-metil-5-hexen-2-onă
(B) acid 3-amino-4-(2,4,5-trifluoro-fenil)-butanoic
(C) 4-(N,N-dimetilamino)-benzoat de 3-metilbutil

II.

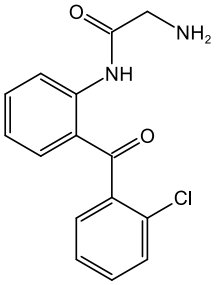


(D)



(E)

(F)



(G)

Brașov - 2049

1. Referitor la compușii organici din **seria I**:

a. Scrieți formulele structurale ale substanțelor notate cu literele A, B și C. **(3 p)**

b. Notați numărul atomilor de carbon asimetric din molecula substanței A. **(1 p)**

c. Scrieți ecuația reacției de hidroliză acidă a substanței C. **(1,5 p)**

d. Scrieți ecuația reacției chimice a compusului A cu DNPH (2,4-dinitrofenilhidrazină) și notați valoarea N.E. a produsului de reacție. **(2,5 p)**

2. Referitor la compușii organici din **seria II**:

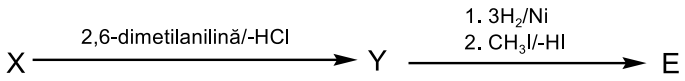
a. Scrieți denumirea substanței F. **(1 p)**

b. Notați N.E. pentru substanțele E și G. **(1 p)**

c. Scrieți formula de structură a unui izomer de funcțiune al compusului D cu catenă aciclică, care are un centru de chiralitate, prezintă izomerie geometrică, iar în reacție cu reactivul Tollens se formează argint metalic. **(2 p)**

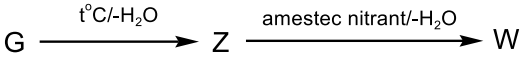
d. Scrieți ecuația reacției chimice a compusului G cu $C_6H_5SO_2Cl$ și notați caracterul acido-bazic al produsului de reacție. **(2 p)**

e. Substanța E se poate obține conform schemei de reacții:



Scrieți formulele structurale ale substanțelor X și Y. **(4 p)**

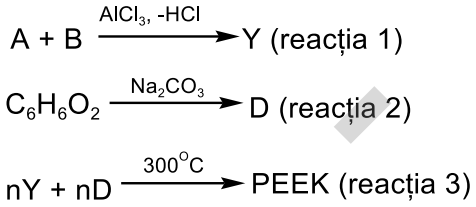
f. Scrieți formula de structură a compusului W (majoritar) care se formează din substanța G în următoarele reacții chimice **(2 p)**:



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

Subiectul A **10 puncte**

Polieteretercetona (PEEK), polimer organic folosit în ultimii ani, ca biomaterial pentru implanturi, se poate obține conform reacțiilor:



Se dau următoarele informații:

- compusul A are formula chimică C_6H_5X, unde X este elementul cel mai electronegativ din tabelul periodic;
- compusul B are formula chimică X – C_6H_4 – COCl, iar molecula sa prezintă axă de simetrie;
- compusul aromatic $C_6H_6O_2$ are punctul de topire cel mai ridicat dintre izomerii lui de poziție;
- în reacția 1 se formează majoritar un izomer cu structură simetrică.

a. Scrieți ecuația reacției 1 și notați denumirea compusului Y. **(3 p)**

b. Scrieți ecuația reacției 2. **(2 p)**

c. Scrieți formula de structură a polimerului PEEK. **(4 p)**

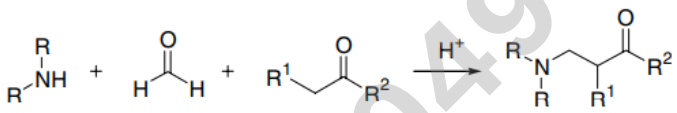
d. Scrieți formula compusului anorganic care se obține în reacția 3 alături de polimerul PEEK. **(1 p)**

Subiectul B **15 puncte**

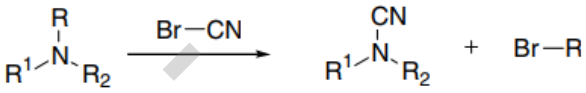
Informații:

1. Reacția Mannich este o amino-alchilare a unui compus carbonilic în poziția α cu ajutorul formaldehidei și a unei amine secundare:

Brașov - 2049

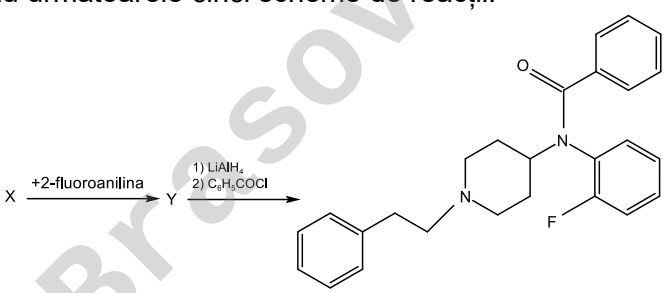


2. Reacția von Braun - o amină terțiară reacționează cu BrCN:



Se dau următoarele cinci scheme de reacții:

I.



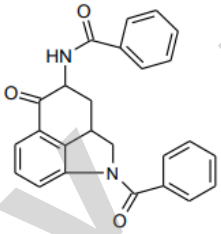
II. ciclopentadiena + alcool alilic $\xrightarrow{\Delta}$ A $\xrightarrow{\text{acid metacloroperbenzoic}}$ B $\xrightarrow{SOCl_2}$ C $\xrightarrow{\text{2Li, - LiCl}}$ D

III. acetofenona $\xrightarrow{CH_2O,\ NH(CH_3)_2,\ \text{reacție Mannich}}$ E $\xrightarrow[2.\ SOCl_2]{\text{1. reducere}}$ F $\xrightarrow[(DMF,\ \text{dimetilformamidă, solvent})]{\text{p-hidroxifeniltrifluorometan, NaOH, DMF}}$ G $\xrightarrow[3.\ \text{decarboxilare}]{\text{1. BrCN; 2. hidroliza}}$ H

IV. anhidridă ftalică $\xrightarrow[2.\ H_2O,\ H^+]{1.\ NH_3}$ K ($C_8H_7NO_3$) $\xrightarrow{NaOH/Br_2}$ L $\xrightarrow[3.\ Ca(OH)_2,\ \Delta]{\text{1. ClCH}_2\text{COOR; 2. hidroliză}}$ M (C_8H_7NO)

V. N $\xrightarrow{H_2/PtO_2}$ O $\xrightarrow{\text{clorura de benzoil (2 mol)}}$ P $\xrightarrow{PCl_5}$ R $\xrightarrow{AlCl_3}$ S,

unde compusul S are următoarea formulă de structură:



Scrieți:

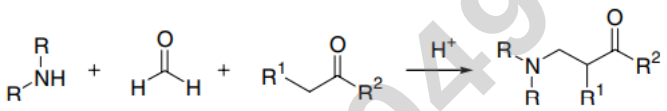
a. formula de structură a compusului X din schema de reacții I. **(3 p)**
b. formula de structură a compusului D din schema de reacții II. **(3 p)**
c. formula de structură a compusului H din schema de reacții III. **(3 p)**
d. formula de structură a compusului M din schema de reacții IV. **(3 p)**
e. formula de structură a compusului N din schema de reacții V. **(3 p)**

Subiectul al IV-lea — 30 de puncte

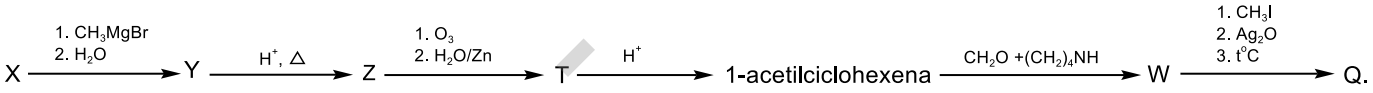
Subiectul A — 12 puncte

Compusul notat cu litera W în schema de reacții de mai jos este o bază Mannich care se obține printr-o amino-alchilare a unui compus carbonilic în poziția α cu ajutorul formaldehidei și a unei amine secundare:

Brașov - 2049



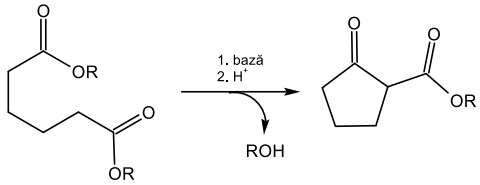
Scrieți formulele de structură ale substanțelor notate cu literele X, Y, Z, T, W și Q din următoarea schemă de reacții, știind că substanța X are formula moleculară $C_7H_{12}O$ și conține în moleculă numai atomi de carbon secundar **(12 p)**:



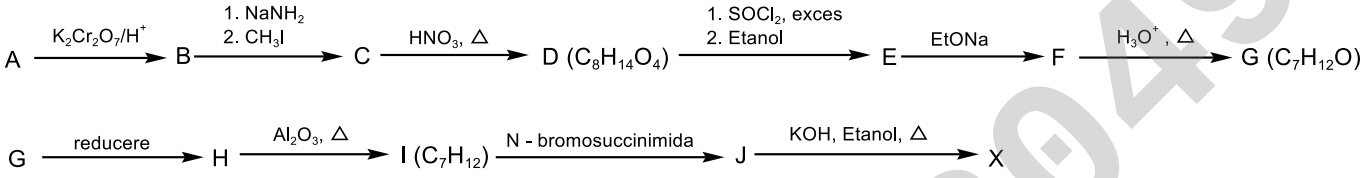
Subiectul B **18 puncte**

Informație

Condensarea Dieckmann este o reacție de condensare intramoleculară a diesterilor, în mediu bazic, cu obținere de β-ceto-esteri.



Hidrocarbura X care se găsește în fracțiile obținute la piroliza țițeiului și cocsificarea cărbunelui se poate sintetiza din 2-metilciclohexanol (A) în mai multe etape, după cum urmează:



Compusul chimic C nu are în moleculă atomi de carbon terțiar.

a. Notați numărul de stereoizomeri pe care îi prezintă compusul A. **(1 p)**

b. Scrieți denumirea substanței care ar rezulta prin oxidarea compusului C în cazul în care în molecula acestuia ar exista atomi de carbon terțiar în pozițiile 2 și 6. **(3 p)**

c. Scrieți formulele structurale ale compușilor B, C, E, F, G, I, X. **(14 p)**

Brașov - 2049

Subiecte elaborate, selectate și prelucrate de:
prof. Gheorghe Costel, Colegiul Național "Vlaicu Vodă", Curtea de Argeș
prof. Luncan Anița, Colegiul Național "Emanoil Gojdu", Oradea
prof. Costeniuc Iuliana, Colegiul Național "Grigore Moisil", București
prof. Trifan Iuliana, Colegiul Național "Vasile Alexandri", Galați