

OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/municipiului București
21 martie 2025
Clasa a XI-a

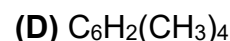
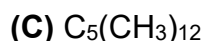
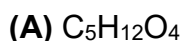
- Pentru rezolvarea cerințelor veți utiliza mase atomice rotunjite din Tabelul Periodic, care se găsește la sfârșitul variantei de subiecte și informațiile prezentate la subiectele respective.
- Timpul de lucru efectiv este de trei ore.

I. Tétel

28 pont

A. Tétel..... 21 pont

I. Adottak a szerves vegyületek, melyeknek a molekulaképletei:



- a. Írd le az **(A)** vegyület **(A₁)** és **(A₂)** izomereinek a szerkezeti képleteit tudva azt, hogy:
- **(A₁)** nem reagál CH_3COCl -al és maximális számú metil csoportja van;
 - **(A₂)** 1 : 4 molarányban reagál CH_3COCl -al és három konfigurációs izomere van.
- b. Írd le a **(B)** vegyület szerkezeti képletét tudva azt, hogy szimmetrikus lánca van, benne az atomarány $C_{tercier} : C_{kvaterener} = 2 : 1$, míg fölös mennyiségű Tollens reagenssel kezelve a tömegnövekedés 281,5789%.
- c. Írd le a **(C)** vegyület **(C₁)** és **(C₂)** izomereinek a szerkezeti képleteit tudva azt, hogy:
- **(C₁)**-nek három egyvegyértékű gyöke van;
 - **(C₂)** fotokémiai klórozással három diklór-származékot képez, amelyek konstitúciós izomerek.
- d. Írd le a **(D)** vegyület szerkezeti képletét tudva azt, hogy katalitikus klórozása, de a fotokémiai klórozása is egyetlen monoklór-származékot eredményez.

II. Adottak a szerves vegyületek, amelyeknek a megnevezése:

(E) 3-bróm-5-nitro-2-nonén-8-in-4-on

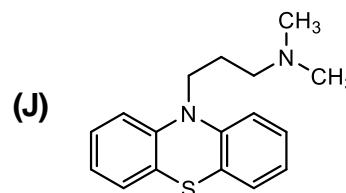
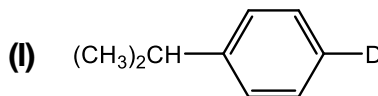
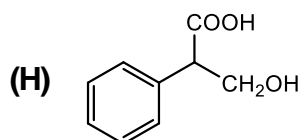
(F) 2-bróm-3-(ciklobut-2-én-1-il)-4-metil-3-hexénsav

(G) (2R, 3E)-2-hidroxi-3-pentén.

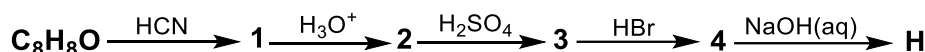
e. Írd le az **(E)**, **(F)** és **(G)** betűkkel jelölt vegyületek szerkezeti képleteit!

f. Jegyezd le az **(F)** anyag sztereoizomereinek a számát!

III. Adottak az alábbi szerkezeti képlettel rendelkező szerves vegyületek:



g. A **(H)** vegyületet az alábbi reakciósorral szintetizálták:



Írd le az **(1)**, **(2)**, **(3)** és **(4)**-es számmal jelölt vegyületek szerkezeti képleteit!

h. Írd le azoknak a reakcióknak az egyenleteit, amelyekkel az **(I)** monodeuterált anyag előállítható C_6H_6 -ból kiindulva, legfeljebb négy lépésben!

i. Jegyezd le a kémiai kötésekben részt nem vevő elektronok számát a **(J)** vegyületben!

j. A **(J)** vegyületet az alábbi egyenletnek megfelelő reakcióval lehet előállítani:

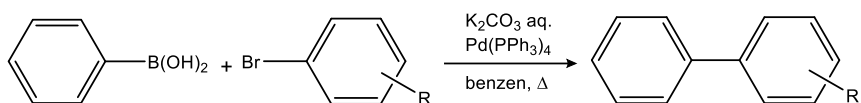


Îrd le az (X) és (Y) vegyületek szerkezeti képleteit!

B. Tétel7 pont

Suzuki kapcsolás

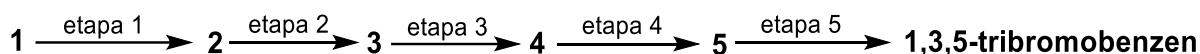
Keresztezett kapcsolás szerves boronsavak és halogenidek között, amelyet palládium katalizál.



Az 1,3,5-tribrómbenzol a szimmetrikus molekulák prekursora. Ez egy Suzuki reakcióban vesz részt három ekvivalens 4-formil-fenil-boronsavval, a (Q) vegyület keletkezése közben, amelyet a kromatográfiai elválasztás területén használnak.

1. Írd le a (Q) vegyület szerkezeti képletét!

Az (1) szénhidrogén öt lépésben és négy közttermékkel 1,3,5-tribrómbenzollá alakítható.



2. Válaszd ki az alábbi listából a szintézis minden egyes lépésének megfelelő reagenst!

Br₂, R₂O₂; CH₃Cl, AlCl₃; CH₃COCl, AlCl₃; NaNO₂, HCl; HNO₃, H₂SO₄; H₃PO₂, H₂O; KMnO₄, H₂SO₄; Sn, HCl; Br₂, H₂O

3. Írd le a 4. lépés reakcióegyenletét!

II. Tétel

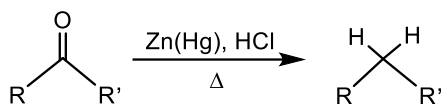
26 pont

A. Tétel 11 pont

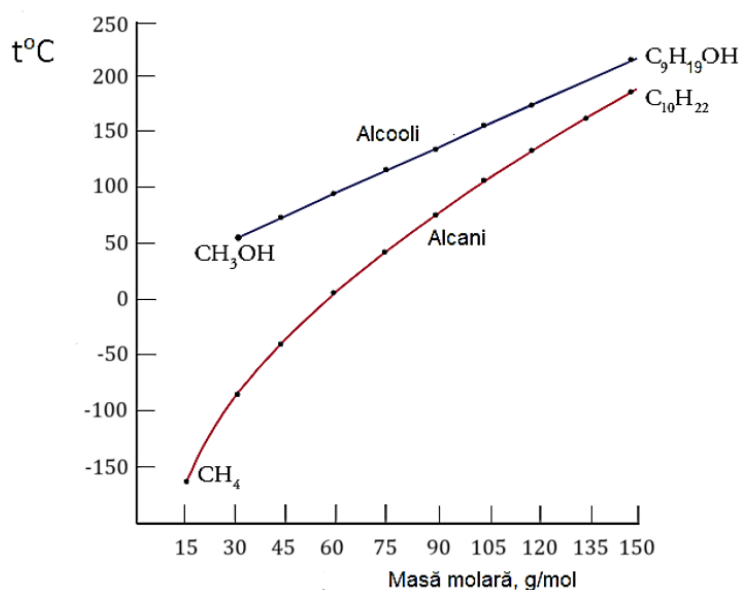
Információ:

Clemmensen redukció

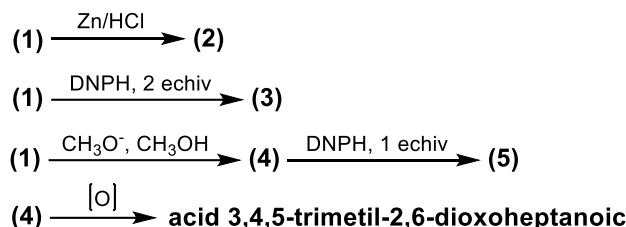
Egy kémiai reakció, amelyben a ketonokat (vagy az aldehideket) alkánokká redukálják, felhasználva cink amalgámot és sósavat.



A garfikonban egyes n-alkánok és egyes egyenes láncú primér alkoholok forráspontjainak változását ábrázolták a móltömeg függvényében.



1. Határozd meg a molekulájában 22 szigma (σ) kovalens kötést tartalmazó alkán molekulaképletét! Határozd meg ennek az alkánnak a forrásponjtját, felhasználva a grafikont! Megengedett hibahatár $\pm 5\%$.
2. Magyarázd meg azt, hogy az egyenes láncú primér alkoholok forrásponjtjai és az adott alkoholokkal közel azonos móltömegű n-alkánok forrásponjtjai közötti különbség csökken a móltömeg növekedésével!
3. Az alábbi reakciósémában a (2)-vel jelölt vegyület a grafikon legmagasabb forrásponjtjú alkánjának egy izomere.



Írd le az (1), (2) és (4)-es vegyületek szerkezeti képleteit tudva azt, hogy:

- a (2)-es vegyületnek négy konfigurációs izomere van;
- az (1)-es vegyület nem reagál Tollens reagenssel.

4. A grafikon legmagasabb forrásponjtjú alkoholjának esetén írd le a vele izomer (X) szekunder alkohol szerkezeti képletét tudva azt, hogy nincs királis központja, de a molekulája maximális számú primér szénatomot tartalmaz.
5. Írd le az (X) izomér legtöbb öt lépésben történő előállítását, felhasználva a $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ és $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ szerves vegyületeket és a megfelelő szervetlen vegyületeket!

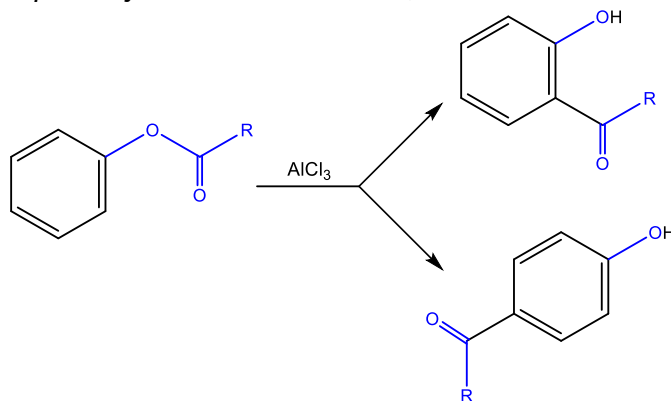
B.Tétel

.....10 pont

Információ:

Fries transzpozíció

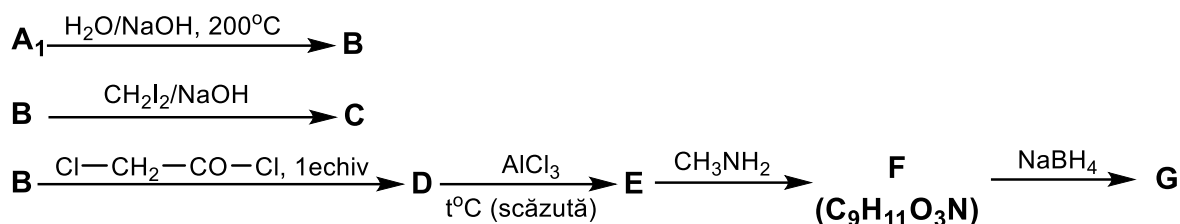
Egy fenolos észter transzpozíciója hidroxil-aryl-ke-tonná, Lewis sav katalizátor jelenlétében.



A szubsztituensek irányítása függ a hőmérséklettől: az alacsony hőmérsékletek a para helyzetbe történő szubsztitúciónak, a magas hőmérsékletek az orto helyzetbe történő szubsztitúciónak kedveznek.

Az (A) ternér szerves vegyületnek, amely a benzol diszubsztituált származéka, 147 g/mol a móltömege és 48,98% (tömegszázalék) szén tartalmaz.

1. Határozd meg az (A) vegyület molekulaképletét!
2. Írd le a három izomér szerkezeti képleteit a molekulák polaritásának csökkenő sorrendjében!
3. Az egyik, (A₁) izomert a (G) hormon előállítására használják, a reakcióséma alapján:



Îrd le az (A₁), (B), (C), (D), (E), (F) és (G) vegyületek szerkezeti képleteit!

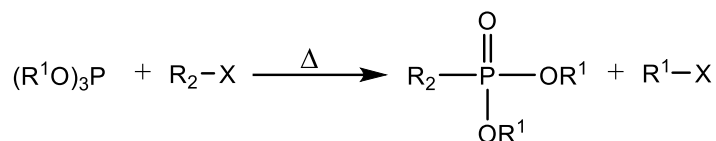
4. Îrd le a (G) vegyület R konfigurációs izomerének a szerkezeti képletét!

C.Tétel5 pont

Információk:

Michaelis-Arbuzov reakció

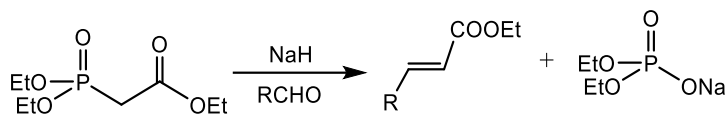
A trialkil-szulfitek és primér alkil-halogenidek közötti reakció, amellyel főként a Horner-Wadsworth-Emmons reakcióban felhasznált alkil-foszfónátokat lehet előállítani.



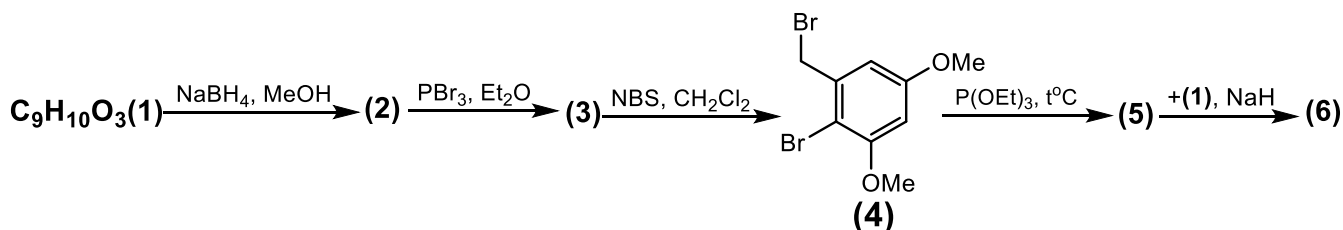
R¹ = alchil etc.; R₂ = alchil, acil etc.; X = Cl, Br, I

Horner-Wadsworth-Emmons reakció

A szerves kémiában felhasznált kémiai reakció, amellyel transz-alkéneket lehet előállítani alkil-foszfónátokból és aldehidekből (vagy ketonokból):



Adott a reakcióséma:



Îrd le az (1), (2), (3), (5) és (6) vegyületek szerkezeti képleteit!

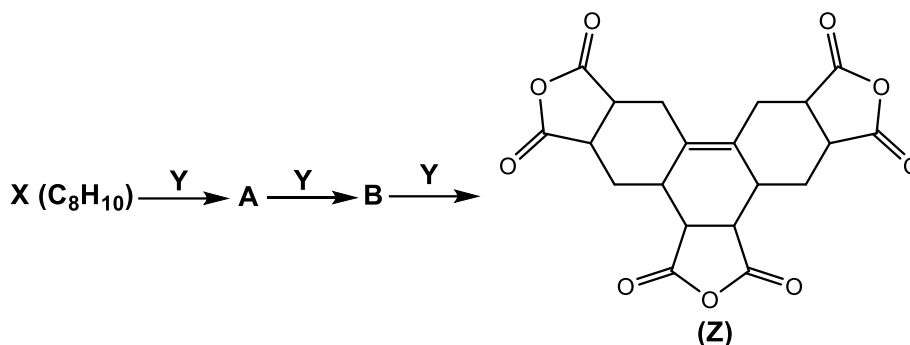
III.Tétel18 pont

A.Tétel4 pont

Információ:

A dominó reakciók két vagy több, azonos körülmények között zajló kémiai kötése képző reakció folyamatát jelentik, amelyekben az utólagos átalakulás az előző átalakulás során kapott funkcionális csoportokon megy végbe.

A (Z) adduktumot egy dominó típusú Diels-Alder reakcióval nyerik az (X) vegyületből és az (Y) filodiénből a reakcióséma alapján:



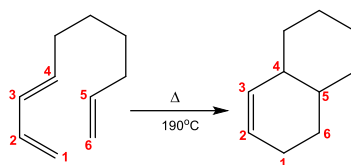
Îrd le az (X), (Y), (A) és (B) vegyületek szerkezeti képleteit!

B.Tétel

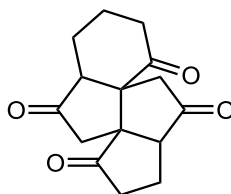
.....4 pont

Információ:

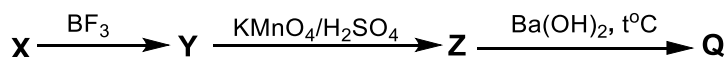
Az intramolekuláris Diels-Alder reakcióban (IMDA) két gyűrűs lánc keletkezik egyetlen lépésben. Az IMDA-ban főként a dién terminális szénatomjánál megjelenhető szterikus hatásokat (térhatás) a Lewis savak használata csökkenti.



Az (X) vegyület 1,3,14,16-heptadekatetraén-8-in-7,10-dion egy reakciósorral a (Q) vegyületté alakul, amelynek a szerkezeti képlete:



A reakciósor a következő:



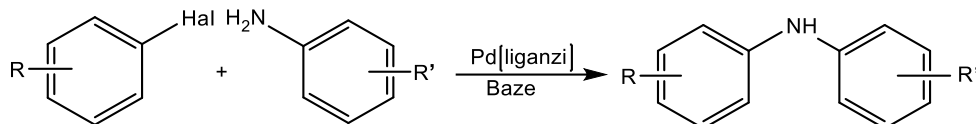
1. Írd le az (X), (Y) és (Z) vegyületek szerkezeti képleteit!
2. Jegyezd le az (X) vegyület sztereoisomereinek a számát!
3. Az (X) vegyületből az (X') keletkezik fölös mennyiségű H_2/Ni -el való reakcióban. Jegyezd le az (X') vegyület sztereoisomereinek a számát!

C.....10 pont

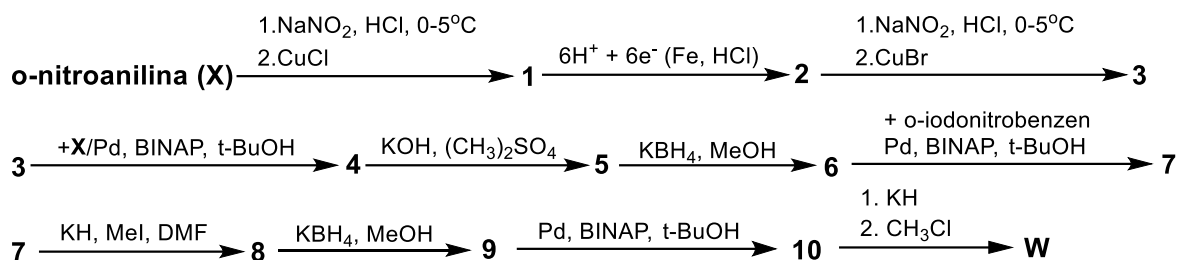
Információ:

Buchwald-Hartwig kapcsolási reakció

A Buchwald-Hartwig kapcsolás egy, az aromás aminoknak aromás halogenidekből, vagy aromás szulfonátokból történő előállítás reakciója. A reakció fő jellemzője a Pd palládium és az elektronokban gazdag ligandumoknak a használata annak érdekében, hogy végbemenjen a katalitikus reakció, lúgos közegben. Általában a jodid reakcióképesebb, mint a bromid és a bromid reakcióképesebb, mint a klorid.



2010-ben a Chicago-i Loyola Egyetem és a Youngstown Állami Egyetem kutatói, Buchwald-Hartwig módszer használatával állították elő a **(W)** vegyületet (Org. Chem. 2010, 75, 22, 7887–7892). Az alábbi sémában a **(10)** és **(W)** vegyületeket fel lehet használni adott fémionok szelektív azonosítására, mivel molekulájukban három nitrogén atom van:



ahol:

- BINAP - 2,2'-bisz(difenilfoszfino)-1,1'-binaftil, elektronokban gazdag ligandum, egy organofoszforszármazék;
- t-BuOH - $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$;
- DMF - dimetilformamid.

Írd le **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)**, **(6)**, **(7)**, **(8)**, **(9)**, **(10)** és **(W)** vegyületek szerkezeti képleteit!

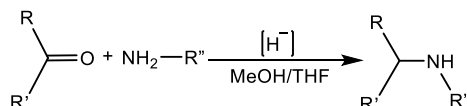
IV. Tétel 28 pont

A. Tétel6 pont

Információ:

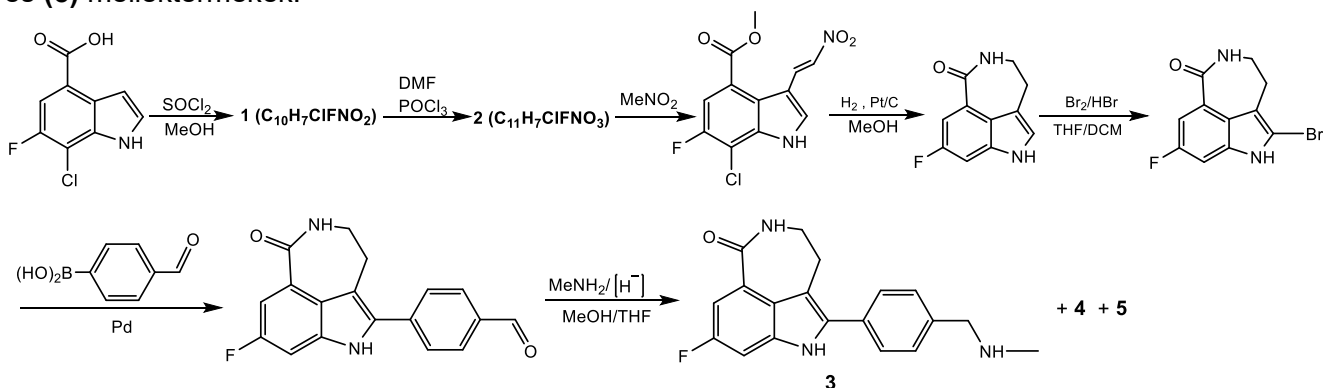
Reduktív aminézés

Az aldehideket és ketonokat aminokkal reagáltatva metanolban, a megfelelő aminokká alakítják, különböző redukálószereket használva $[\text{H}^-]$.



Az alábbi séma a **(3)** vegyület előállítását mutatja be, ami egy modern rákellenes gyógyszer.

A szintézis utolsó lépésében, ami egy reduktív aminézés, jelentős mennyiségben keletkeznek a **(4)** és **(5)** melléktermékek.



ahol:

- DCM - diklórmétán;
- DMF - dimetilformamid;

- THF - tetrahidrofuran.

A (4) és (5) vegyületekről ismertek:

- a (4)-es vegyület molekulaképlete $C_{18}H_{15}FN_2O_2$ és nem királis;

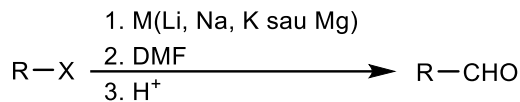
- az (5)-ös vegyület moláris tömege 615 g/mol.

Írd le az (1), (2), (4) és (5) vegyületek szerkezeti képleteit!

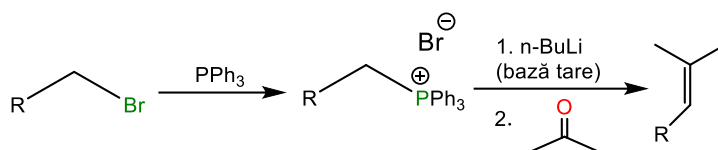
B.Tétel11 pont

Információk:

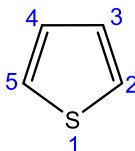
1. Bouveault reakció:



2. Wittig reakció

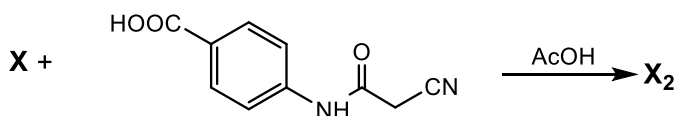
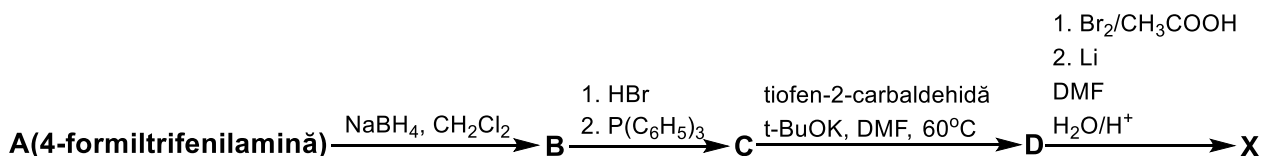


3. A tiofénnek aromás jellege van, szubsztitúciós reakcióban a szubsztituens többnyire a 2. helyzetbe kerül.



A fotovoltaiikus panelek alapvető alkotóelemei a fotovoltaiikus cellák, amelyeknek a szerepe az, hogy a napenergiát elektromos energiává alakítsák át. A Grätzel-cellák néven is ismert, festékekkel érzékenyített napelemek olcsók, és egy félvezető felületére erősített fényérzékeny festéket használnak a látható spektrum fényének energiává alakítására.

A reakciósémából az (X₁) és (X₂) vegyület két olyan szerves érzékenyítő, amelyek felülmúlták a hagyományos ruténium alapú érzékenyítő fotovoltaiikus teljesítményét. (S. A. Badawy, E. Abdel-Latif, A. A. Fadda & M. R. Elmorsy, Scientific Reports volume 12, Article number: 12885, 2022).



ahol:

- DMF - dimetilformamid;

- t-BuOK – kálium-terc-butoxid.

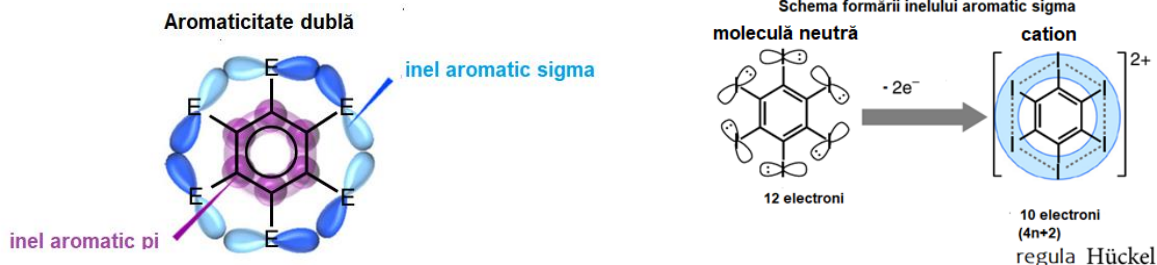
1. Írd le a p-nitrofenilacetonitril előállítás reakcióit benzolból kiindulva, négy lépésben!

2. Írd le a sémában szereplő (A), (B), (C), (D), (X), (X₁) és (X₂) vegyületek szerkezeti képleteit!

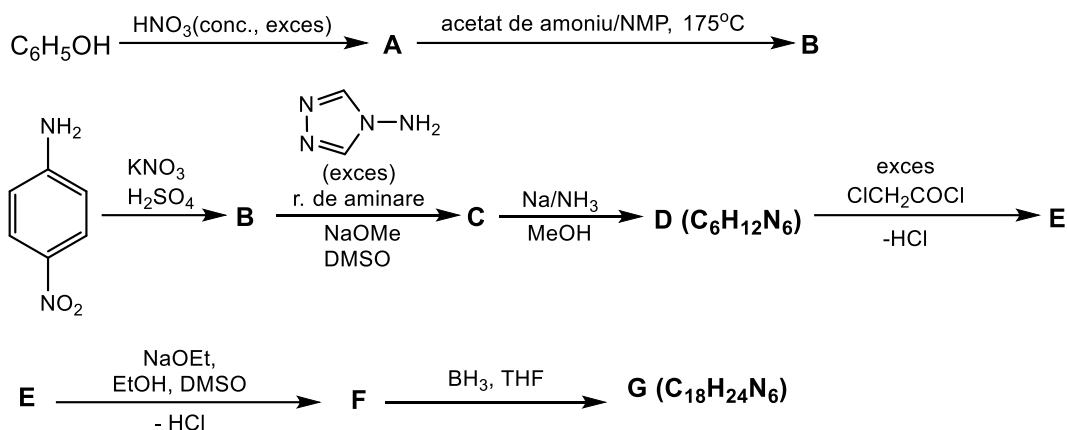
C.Tét.....11 pont

A szerves kémiában érdekes téma a kettős aromasság, amely a σ (szigma) orbitálok és a π (pi) orbitálok kölcsönhatásából adódik a heteroatomokkal hexaszubsztituált benzolmolekulában.

A képeken kettős aromás (π (pi) aromás gyűrű + σ aromás gyűrű (szigma)) és a σ (szigma) aromás gyűrű kialakulásának sémája látható:



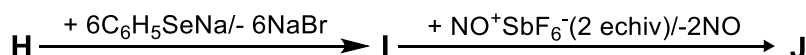
A következő reakcióséma egy kettős aromás vegyület előállítására tett kísérletet mutat be. A **(G)** vegyület két ekvivalens AgBF_4 -gyel történő oxidációja azonban nem vezetett a kinyeréséhez, mert a metilencsoportok által létrehozott konformációs korlátok lehetetlenné teszik a szigma aromás gyűrű kialakulását.



ahol:

- NMP - N-metil-2-pirolidon;
- DMSO - dimetilszulfoxid;
- NaOMe - CH_3ONa ;
- NaOEt - $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$;
- THF- tetrahidrofurán.

- Írd le az **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, **(E)**, **(F)** és **(G)** vegyületek szerkezeti képleteit!
- Írd le a **(H)**, **(I)** és **(J)** vegyületek szerkezeti képleteit a reakcióegyenletekből, tudva azt, hogy a **(J)** a kettős aromasságú vegyület:



Subiecte propuse de:

- prof. Gheorghe Costel de la Colegiul Național "Vlaicu Vodă" din Curtea de Argeș
prof. Shajaani Iuliana de la Colegiul Național "Matei Basarab" din București
prof. Băluțoiu Elena de la Colegiul Național "Carol I" din Craiova
prof. Trifan Iuliana de la Colegiul Național "Vasile Alecsandri" din Galați
prof. Voichițoiu Iacob de la Liceul Teoretic "Alexandru Ioan Cuza" din București

pag. 9 din 9