



# OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE

## Bacău, 17-22 aprilie 2016

### Ediția a L-a

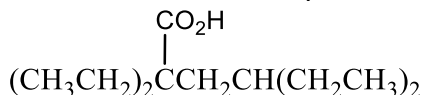
#### Proba teoretică

#### 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. Alegeți denumirea corectă, conform IUPAC, a compusului:

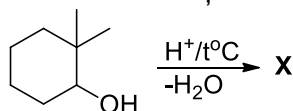


**A)** acid 1,1,3-trietilhexanoic; **B)** acid 3,5,5-trietil-6-hexanoic; **C)** acid 2,2,4,4-tetraetilbutanoic;  
**D)** acid 3,5-dietilheptan-3-carboxilic; **E)** acid 2,2,4-trietilhexanoic.

2. Se dau următorii fenoli: 1) *p*-nitrofenol; 2) fenol; 3) *p*-cresol; 4) 2,4-dinitrofenol;  
5) *p*-clorofenol și constantele de aciditate,  $K_a$ , la 25°C: a)  $5,5 \cdot 10^{-11}$ ; b)  $1,7 \cdot 10^{-10}$ ; c)  $4,1 \cdot 10^{-10}$ ;  
d)  $7 \cdot 10^{-8}$ ; e)  $8 \cdot 10^{-5}$ . Valorile constantelor de aciditate sunt atribuite corect fenolilor în seria:

**A)** 1-a, 2-b, 3-c, 4-d, 5-e; **B)** 1-d, 2-b, 3-a, 4-e, 5-c; **C)** 1-d, 2-c, 3-a, 4-e, 5-b;  
**D)** 1-d, 2-a, 3-b, 4-e, 5-c; **E)** 1-c, 2-b, 3-a, 4-e, 5-d.

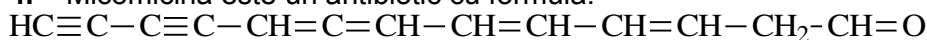
3. Se dă reacția:



Compusul **X** este:

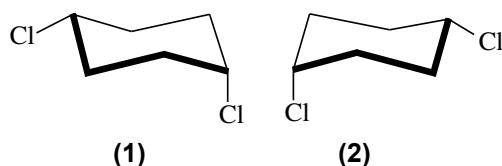
**A)** 3,3-dimetilciclohexenă; **B)** 1,1-dimetil-2-ciclohexenă; **C)** 1,1-dimetil-3-ciclohexenă;  
**D)** 1,2-dimetilciclohexenă; **E)** 3,4-dimetil-3-hexenă.

4. Micomicina este un antibiotic cu formula:



Miomicina prezintă un număr de izomeri de configurație egal cu: **A)** 4; **B)** 6; **C)** 8; **D)** 12; **E)** 16.

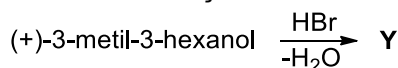
5. Se dau structurile:



Structurile (1) și (2) sunt:

**A)** identice; **B)** diastereoizomeri; **C)** enantiomeri; **D)** izomeri de constituție; **E)** conformeri.

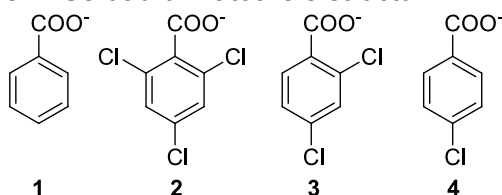
6. Se dă reacția:



Compusul **Y** este: **A)** (+)-3-bromo-3-metilhexan; **B)** (-)-3-bromo-3-metilhexan;  
**C)** ( $\pm$ )-3-bromo-3-metilhexan; **D)** (Z)-3-metil-3-hexenă; **E)** (E)-3-metil-3-hexenă.

7. Rotația specifică a anomerului  $\alpha$  al unei piranoze este  $+150,70^\circ$ , iar rotația specifică a anomerului  $\beta$  al aceleiași piranoze este  $+52,80^\circ$ . În soluție, amestecul în echilibru al celor doi anomeri are rotația specifică  $+80,20^\circ$ . Procentul de anomer  $\alpha$  din amestec, la echilibru, este:  
**A) 28%; B) 32%; C) 68%; D) 72%; E) 50%.**

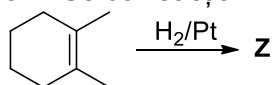
8. Se dau următoarele structuri:



Ordinea crescătoare a bazicității este:

**A) 1<2<3<4; B) 2<3<4<1; C) 3<4<1<2; D) 4<1<2<3; E) 4<3<2<1.**

9. Se dă reacția:



Compusul **Z** este: **A) 1,1-dimetilciclohexan; B) trans-1,2-dimetilciclohexan;**  
**C) cis-1,2-dimetilciclohexan; D) ciclohexan; E) 1,3-dimetilciclohexan.**

10. 1,4-ciclohexandiona se poate obține printr-o reacție de condensare Dieckmann pornind de la esterul dietilic al acidului:

**A) oxalic; B) malonic; C) succinic; D) glutaric; E) adipic.**

## Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

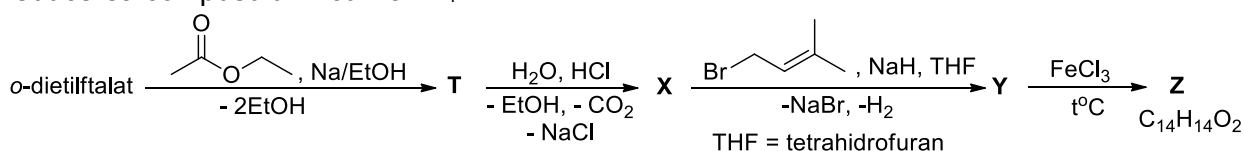
**A)** Mierea de mană, indicată persoanelor alergice la polen, este o miere extraflorală care conține 3 – 25% melezitoză (**A**). Melezitoza este o trizaharidă nereducătoare care, prin hidroliză totală acidă, conduce la un amestec de D-glucoză și D-fructoză.

Prin hidroliză parțială, acidă sau enzimatică, a lui (**A**) rezultă un amestec format din D-glucoză și dizaharidele zaharoză (**B**) și turanoză (**C**). Compusul (**C**) este o dizaharidă nereducătoare care prezintă fenomenul de mutarotație. Prin tratarea melezitoei (**A**) cu dimetilsulfat, în mediu bazic, urmată de hidroliza acidă a produsului rezultat, se obține un amestec care conține 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucoză (**D**) și 1,4,6-tri-O-metil-D-fructoză (**E**). Prin metilarea ulterioară, urmată de hidroliza acidă, a compusului (**E**) se obține 1,3,4,6-tetra-O-metil-D-fructoză (**F**).

Se cere:

- Scrieți formulele de structură ale compușilor **D**, **E** și **F**.
- Scrieți formulele structurale posibile ale turanozei (**C**).
- Scrieți formula structurală a melezitoei știind că legătura eterică a D-glucozei din melezitoză este  $\alpha$ -glicozidică.

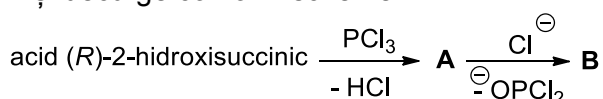
**B)** Identificați structurile compușilor **T**, **X**, **Y** și **Z** din schema de reacții, știind că **T** este o sare, iar **Z** este un compus triciclic. Scrieți formulele structurale ale stereoizomerilor produsului rezultat la reducerea compusului **Y** cu  $\text{NaBH}_4$ .



## Subiectul al III-lea

(25 de puncte)

**A)** Reacția acidului (*R*)-2-hidroxisuccinic cu triclorig de fosfor conduce la formarea produsului **B** și decurge conform schemei:



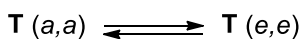
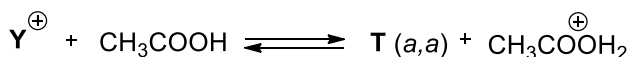
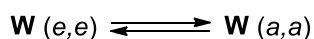
Se cere:

- Scrieți structura acidului (*R*)-2-hidroxisuccinic.
- Structura intermediarului **A** și a produsului **B** cu precizarea stereochemiei.
- Propuneți structura stării de tranziție prin care are loc transformarea lui **A** în **B**.

**B.** Reacția (*1S, 2S*)-*trans*-*p*-bromobenzenesulfonatului de 2-iodociclohexil (**W**) cu acidul acetic formează *trans*-acetat de 2-iodociclohexil (**T**).

- Scrieți formulele conformaționale de tip scaun pentru **W** (*e,e*) și **W** (*a,a*).

Reacția are loc conform schemei:

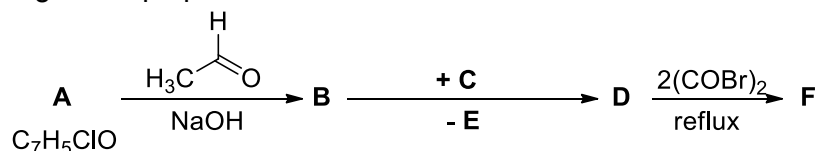


- Identificați intermediarii **X**<sup>+</sup>, **Y**<sup>+</sup> și **T** din schema de mai sus și scrieți formulele conformaționale ale acestora.
- Notați configurațiile (*R/S*) ale atomilor de carbon chirali din produsul **T**.

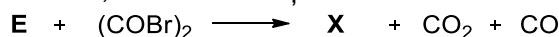
#### Subiectul al IV-lea

(30 de puncte)

Compusul aromatic *meta*-disubstituit **A** are formula moleculară C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ClO. Compusul **C** este o ilidă care se obține prin reacția bromoacetatului de metil cu trifenilfosfina la reflux, în toluen, urmată de tratarea produsului cu o bază. Reacția dintre **B** și **C** conduce la formarea lui **D**, iar masa de reacție brută de la sinteza lui **D** (nu se izolează), tratată cu bromura de oxalil, formează într-o singură etapă produsul **F**.



**Notă:** Transformarea lui **D** în **F** este favorizată de prezența produsului secundar **E** care reacționează cu bromura de oxalil, conform reacției:



**X** s-ar putea obține și prin reacția trifenilfosfinei cu brom.

Se cere:

- Determinați structurile **A-F** și **X** știind că **F** are aceeași nesaturare echivalentă ca și **A**.
- Precizați tipul și numărul de stereoisomeri ai lui **F**.
- Scrieți produsul de reacție dintre **D** și anhidrida maleică.

**Mase atomice:** H-1; C-12, O-16, N-14, Cl-35,5

**Nr. atomice:** H-1, C-6, N-7, O-8, Cl-17, I-53

**Notă: Timp de lucru 3 ore.**

Subiecte elaborate de:

Prof. dr. Ion Grosu

Lect. dr. Mihaela Matache

Prof. Nicoleta Drăgan, Colegiul Național "Jean Monnet", Ploiești

Prof. Vasile Sorohan, Colegiul Național "Costache Negruzzi", Iași

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!