

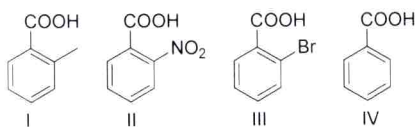
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE CRAIOVA, 1-7 aprilie 2018 Ediția a LII-a

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.**

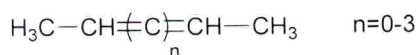
1. Se dau structurile:



Ordinea crescătoare a acidității este:

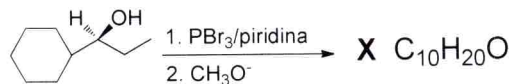
A) I<II<III<IV<V; B) IV<I<III<II; C) IV<III<I<II; D) IV<I<II<III; E) I<IV<III<II.

2. Care dintre următorii compuși prezintă izomerie *cis-trans*?



A) toți; B) niciunul; C) $n=0$ și 3; D) $n=0$ și 2; E) $n=1$ și 3.

3. Se dau reacțiile:



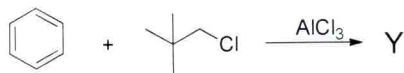
X este:

A) produsul S_N cu configurație inversată; B) amestecul racemic al unui eter; C) produsul S_N cu aceeași configurație; D) alcool saturat; E) eter nesaturat.

4. Nesaturarea echivalentă a produsului rezultat prin cicloadiția 1,3-butadienei cu 1,4-benzochinona este:

A) 7; B) 8; C) 9; D) 10; E) 11.

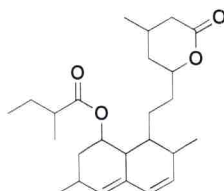
5. Se dă reacția:



Y este:

A) neopentilbenzen; B) *terț*-pentilbenzen; C) 1-(*terț*-butil)-4-metilbenzen; D) 1-(*terț*-butil)-2-metilbenzen; E) 1-(*terț*-butil)-3-metilbenzen.

6. Numărul de centre chirale din structura Lovastatinului (medicament folosit pentru reducerea colesterolului) este:



A) 4; B) 5; C) 6; D) 7; E) 8.

7. O soluție de acid monoprotic slab HA cu $pK_a = 5$ și $C_M = 0,2$ M și o soluție din sarea acidului NaA de $C_M = 0,4$ M se amestecă în volume egale. pH-ul soluției rezultate este:

- A) $4 - \lg 2$; B) $5 + \lg 2$; C) 5; D) $5 - \lg 2$; E) $5 - \lg 4$.

8. O probă de 300 g soluție de maltoză și zaharoză se tratează cu reactiv Tollens și se depun 43,2 g Ag. O probă identică se încălzește în mediu acid și apoi se tratează cu reactivul Fehling, obținându-se 115,2 g precipitat roșu. Concentrația procentuală de masă a zaharozei din probă este:

- A) 22,8%; B) 45,6%; C) 31,6%; D) 28,2%; E) 42,8%.

9. Se consideră un amestec care conține câte 1 mol din următorii compuși: acid tricloroacetic, clorură de acetyl, acetat de fenil, acetat de benzil și anhidridă acetică. Amestecul se tratează cu o soluție de NaOH în exces. Știind că, în condițiile date, nu au loc reacții de decarboxilare, numărul de moli de NaOH care se consumă este:

- A) 7; B) 8; C) 11; D) 12; E) 13.

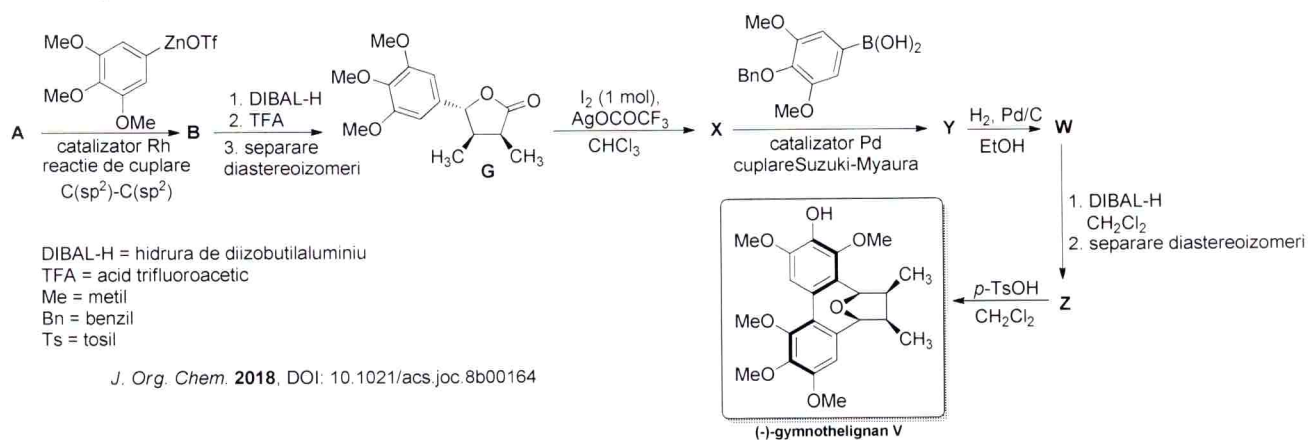
10. Referitor la 1 mol din pentapeptida Asp – Val – Glu – Ser – Lis este incorectă afirmația:

- A) reacționează cu 3 moli KOH;
 B) reacționează cu 2 moli HCl;
 C) la formarea din aminoacizii corespunzători, se elimină 72 mL apă;
 D) reacționează cu 2 moli de clorură de acetyl;
 E) se degajă 2 moli N_2 la tratarea cu soluție de azotit de sodiu în mediu acid.

Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

15 produși naturali au fost izolați de curând din planta *Gymnotheca chinensis* (*G. chinensis*), cunoscută ca plantă tradițională chinezească pentru tratarea contuziilor. Printre aceștia se află **Gymnothelignan V**, sintetizat recent, ce are ca intermediar cheie γ -butirolactona **G** din schema de mai jos:

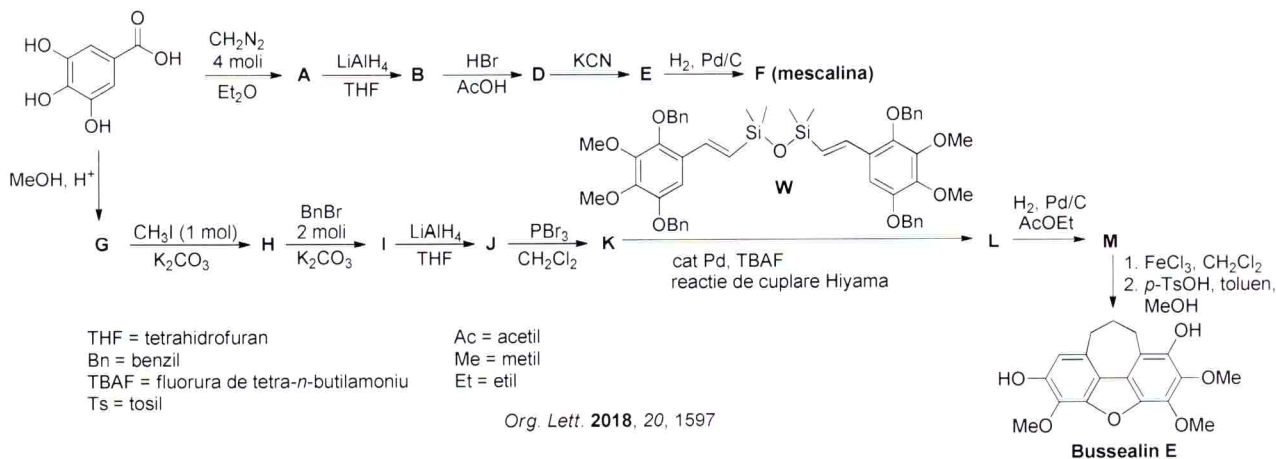


- a) Indicați centrele chirale și atribuiți configurațiile acestora din compusul **G**.
 b) Scrieți formulele structurale ale compușilor **A** și **B**, indicând stereochemia centrelor chirale (utilizând formule stereochemice \nearrow \cdots), știind că **A** este anhidrida *cis*-2,3-dimetilsuccinică, iar **B** este un ceto-acid.
 c) Scrieți formulele structurale ale compușilor **X**, **Y**, **W** și **Z**, indicând stereochemia centrelor chirale (utilizând formule stereochemice \nearrow \cdots), știind că în cazul lui **Z**, noul centru chiral rezultat are configurația S.
 d) Descrieți mecanismul transformării lui **G** în **X**.

Subiectul al III-lea

(25 de puncte)

Acidul galic (acid 3,4,5-trihidroxibenzoic) reprezintă o materie primă des utilizată în sinteza a numeroși produși naturali. Mai jos sunt reprezentate două secvențe de reacții pentru sinteza alcaloidului mescalina și a produsului natural Bussealin E, care pornesc de la acidul galic.



- a) Scrieți formulele structurale ale compușilor **A**, **B**, **D**, **E**, **F** din sinteza mescalinei.
b) Scrieți formulele structurale ale compușilor **G**, **H**, **I**, **J**, **K**, **L**, **M** din sinteza produsului natural Bussealin E, știind că produsul de cuplare **L** este alchena cea mai stabilă. Scrieți formula de structură a unui diastereoizomer pentru **L**.
b) Descrieți mecanismul reacției de transformare a lui **D** în **E**.

Subiectul al IV-lea

(30 de puncte)

A

(15 de puncte)

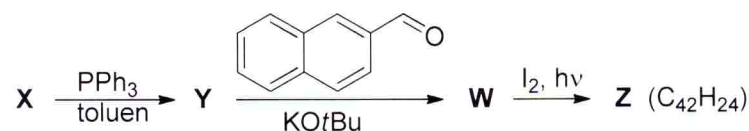
Un amestec cu masa egală cu 214 g format din 0,25 moli dintr-un alcool saturat **A** și apă, reacționează cu sodiu metalic și degajă 123,2 L H₂ (c.n.).

- a) Determinați prin calcul formula moleculară a alcoolului **A**, știind că $M_A < 150$.
b) Scrieți o succesiune de reacții pentru obținerea compusului **A**, pornind de la două aldehide omoloage, știind că **A** prezintă un atom de carbon cuaternar.
c) Aceeași cantitate din alcoolul **A** se esterifică cu anhidrida acetică în exces de 10%. Știind că reacția are loc cu transformarea a 80% din grupările OH în ester, calculați procentul molar de anhidridă acetică din amestecul final de reacție.

B

(15 de puncte)

a) Scrieți formulele structurale ale compușilor **X**, **Y**, **W** și **Z** din schema de mai jos, știind că **X** are formula moleculară C₉H₉Br₃ și este un compus simetric cu reactivitatea mărită, iar reacția de transformare a lui **W** în **Z** decurge asemănător cu sinteza fenantrenului din *trans*-stilben (*trans*-difeniletena) sub acțiunea luminii și a unui mediu oxidant. (*J. Am. Chem. Soc.* 1963, 84, 829)



J. Org. Chem. 2017, 82, 5663

- b) Indicați tipul de chiralitate prezent în molecula **Z** și numărul de elemente chirale al acestuia.

Mase atomice:

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!

Subiecte elaborate de:

Prof. dr. Ion Grosu, Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca

Lect. dr. Mihaela Matache, Universitatea din București

Prof. Anița Lunčan, Colegiul Național "Emanuil Gojdu" Oradea

Prof. Laura Moșteanu, Colegiul Național "Ion Minulescu" Slatina

Prof. Andra Ionescu, Colegiul Național "Costache Negri" Galați

Prof. Daniel Panțuru, Colegiul Național "Gheorghe Munteanu Murgoci" Brăila