

Olimpiada de Chimie-faza națională
Iași 12-18 aprilie 2004
Clasa a XII-a

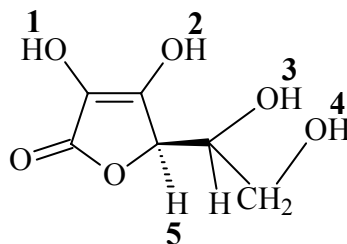
Subiectul I

Pe baza întrebărilor a-j să se completeze tabelul de mai jos, bifând prin înegrire răspunsurile corecte. Pentru fiecare întrebare există un singur răspuns corect

15 puncte (1,5 puncte pentru fiecare raspuns corect)

Item	Corect				
	A	B	C	D	E
a					
b					
c					
d					
e					
f					
g					
h					
i					
j					

a) Vitamina C (acidul ascorbic) cu structura de mai jos are $pK_a=4.1$.



Știind că pentru* :

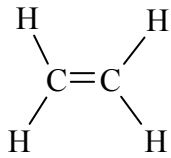
	$pK_a = 16$
	$pK_a = 10$
	$pK_a = 5$

să se precizeze care dintre protonii din structura vitaminei C are caracterul cel mai acid.

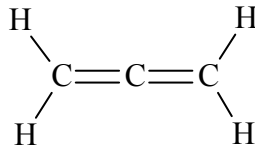
- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 4
- E. 5

* Problema poate fi rezolvată și fără a se cunoaște valorile pK_a .

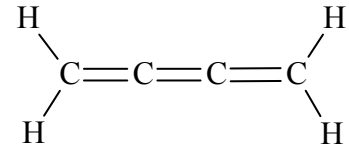
b) La care din următoarele structuri atomii de hidrogen marginali se află în același plan:



1



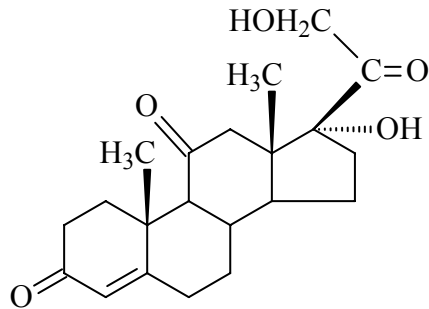
2



3

- A. 1 și 2
- B. 1 și 3
- C. 2 și 3
- D. 1, 2 și 3
- E. numai 2

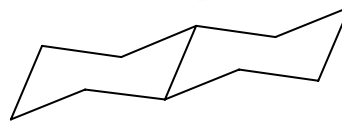
c) Cortizonul cu formula structurală de mai jos



conține următoarele grupări funcționale:

- A. eter, alchenă, alcool;
- B. alcool, cetonă, amină;
- C. alcool, cetonă, alchenă;
- D. eter, amină, cetonă;
- E. eter, alchenă, aldehydă.

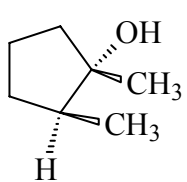
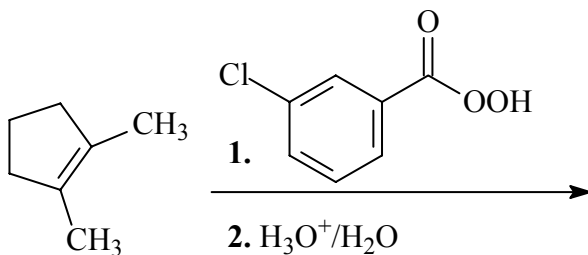
d) Fiecare din cele două cicluri din structura de mai jos poate fi considerat substituient pentru celălalt inel.



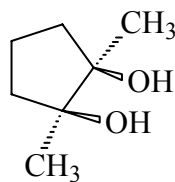
Orientarea ciclurilor poate fi descrisă ca:

- A. cis, ecuatorial;
- B. trans, ecuatorial;
- C. unul cis, unul trans axial;
- D. trans, axial
- E. nu se aplică izomeria cis-trans la compuși de acest tip.

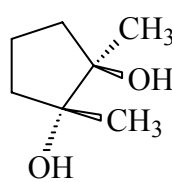
e) Care este produsul care rezultă din reacția de mai jos:



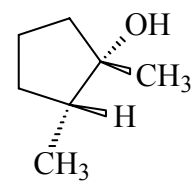
1



2



3



4

- A. 1

B. 2

C. 3

D. 4

E. Amestec echimolar de 3 și 4.

f) (S) -2-butanolul are rotația specifică de $+13.52^{\circ}$. O probă de 2-butanol preparată în laborator și purificată prin distilare prezintă o rotație specifică de $+6.76^{\circ}$. Proba conține:

A. 50% (S), 50% (R)

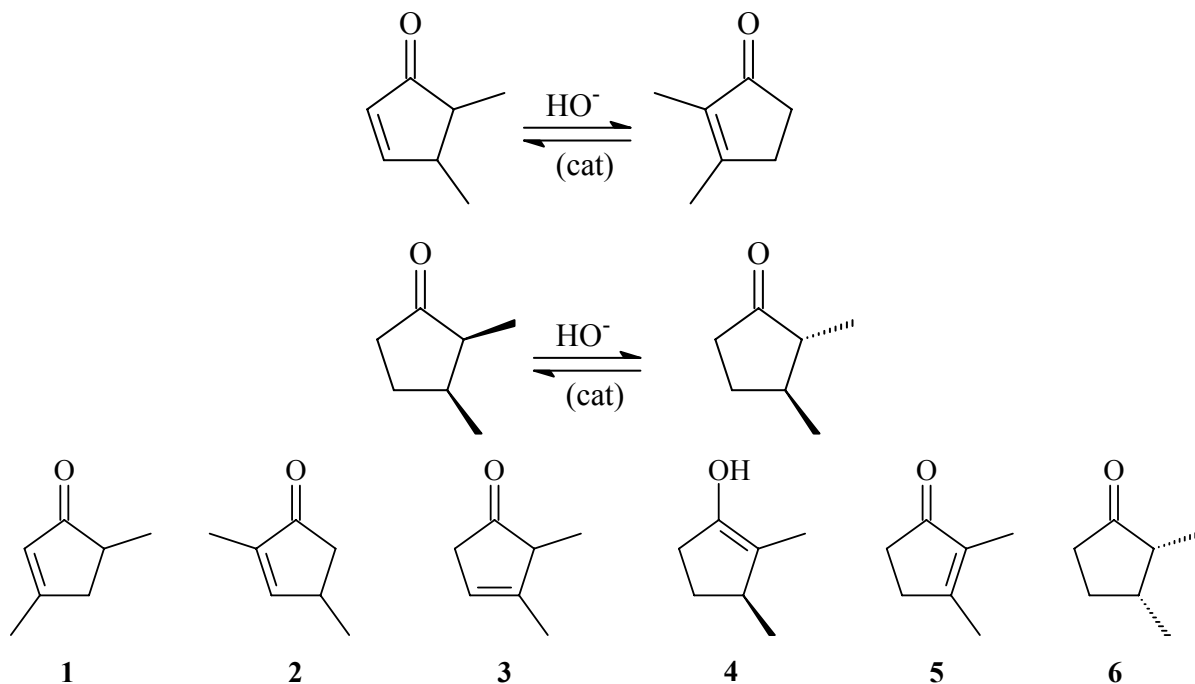
B. 50% (S), 50% racemic;

C. 25% (S), 75% (R);

D. 90% (S), 10% (R);

E. 10% (S), 90% (R).

g) Găsiți intermediarii care justifică transformările reversibile de mai jos:



A. 3, 4;

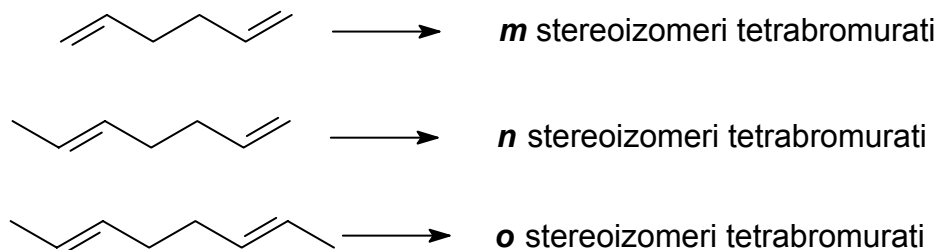
B. 1, 5;

C. 2, 6;

D. 3, 6;

E. 2, 5.

h) Se adăunează doi moli de brom (adiție electrofilă) la fiecare mol din alchenele de mai jos:



A. $m=0=3$; $n=8$

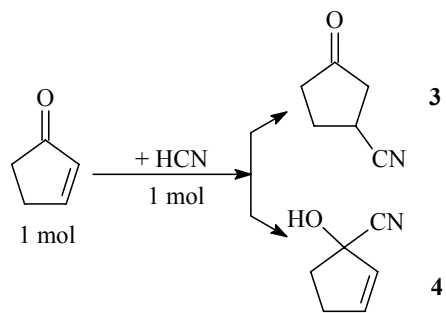
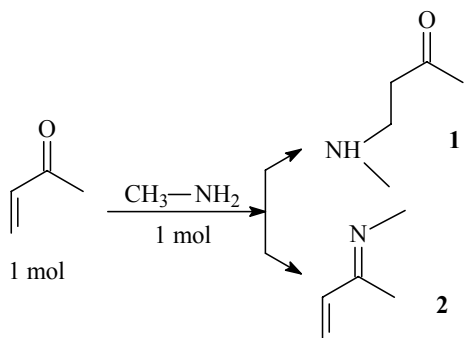
B. $m=n=3$, $o=2$;

C. $m=2$, $n=3$, $o=2$;

D. $m=2$, $n=0=3$;

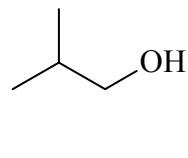
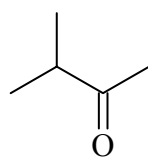
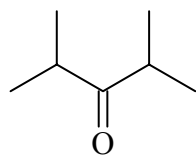
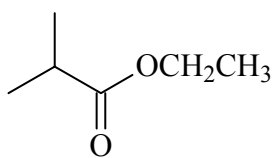
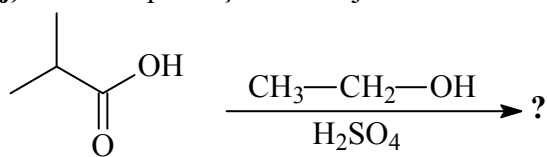
E. $m=0=3$, $n=2$.

i) Din reacțiile de mai jos rezultă preferențial:



- A.** 1 și 4;
B. 2 și 4;
C. 2 și 3;
D. 4, formarea lui 1 și 2 nefiind posibilă.
E. 1 și 3.

j) Care din produșii de mai jos rezultă din reacția:



- A.** 1
B. 2
C. 3
D. 4
E. 1 și 4.

SUBIECTUL III

18 puncte

Pentru stabilirea structurii unui compus organic **A** (ce conține numai C,H și O) se fac următoarele determinări:

- la combustia a 13,8 mg probă se obțin 20,16 cm³ CO₂ și 12,6 mg apă;
- la titrarea a 1,38 g compus cu soluție 1M de brom în tetraclorură de carbon se consumă 10 cm³ de soluție de brom;
- la hidrogenarea catalitică cu H₂/Pt se consumă pentru 1,38 g compus A, 0,448 l H₂ și se obține compusul **B** care prezintă o grupare alcoolică secundară;
- prin oxidarea cu K₂Cr₂O₇/H₂SO₄ se obține ca produs unic de oxidare o tricetonă (2,3,8-nonantriona);

Se cere:

- a) stabiliți formula moleculară a compusului **A** și nesaturarea echivalentă;
- b) ce funcțiuni poate să conțină compusul **A**;
- c) care sunt structurile posibile ale compusului **A**, ținând cont de produsul său de oxidare;
- d) compusul **A** poate fi obținut printr-o reacție de condensare intramoleculară dintr-o dicetonă cu catenă liniară și cu două grupe metil terminale. Ținând cont de aceasta stabiliți structura corectă a compusului **A** și scrieți reacția și mecanismul de obținere. Se pot obține și alți produși în aceasta reacție de condensare intramoleculară?
- e) Câți izomeri sterici poate prezenta compusul **B**? Scrieți formulele de configurație ale izomerilor geometrici (cis-trans) posibili.

SUBIECTUL IV

15 puncte

Determinarea masei molare medii a polizaharidelor naturale se poate face prin metoda “analizei grupelor terminale”. Metoda constă în metilarea exhaustivă a grupelor alcoolice cu dimetilsulfat în mediu bazic și apoi hidroliza completă în mediu acid a legăturilor acetalice dintre unitățile de monozaharide din polizaharidă.

La tratarea a 10 g dintr-o amiloză izolată din amidonul din porumb, după metilare și hidroliză, se obțin 13,66 g de 2,3,6-tri-O-metil-D-glucoză și 0,044 g de 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucoză. Se cere:

- a) să se scrie formula de structură a macromoleculei de amiloză;
- b) să se scrie reacțiile care au loc și formulele de configurație ale produșilor rezultați (formule de proiecție E. Fischer și ciclice Haworth);
- c) să se calculeze gradul mediu de polimerizare și masa molară medie a amilozei izolată din porumb;
- d) la analiza grupelor terminale dintr-o amilopectină se obține alături de glucozele metilate de mai sus și 2,3-di-O-metil-D-glucoză. Pe de altă parte cantitatea de 2,3,4,6-tetra-O-metil-D-glucoză este mult mai mare (de cel puțin 20 de ori). Ce concluzii se pot stabili din aceste fapte despre structura amilopectinei?

NOTA : Pentru proba scrisă se acorda 7 puncte din oficiu