

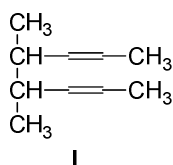
**MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI
SPORTULUI
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
BAIA-MARE
01.04. – 06.04. 2012**

**Proba teoretică
Clasa a XI-a**

Subiectul I **(20 de puncte)**

Fiecare item are un singur răspuns corect. Marchează cu **X** pe foaia de concurs răspunsul corect. Nu se admit ștersături, modificări.

1. Se dă compusul I:



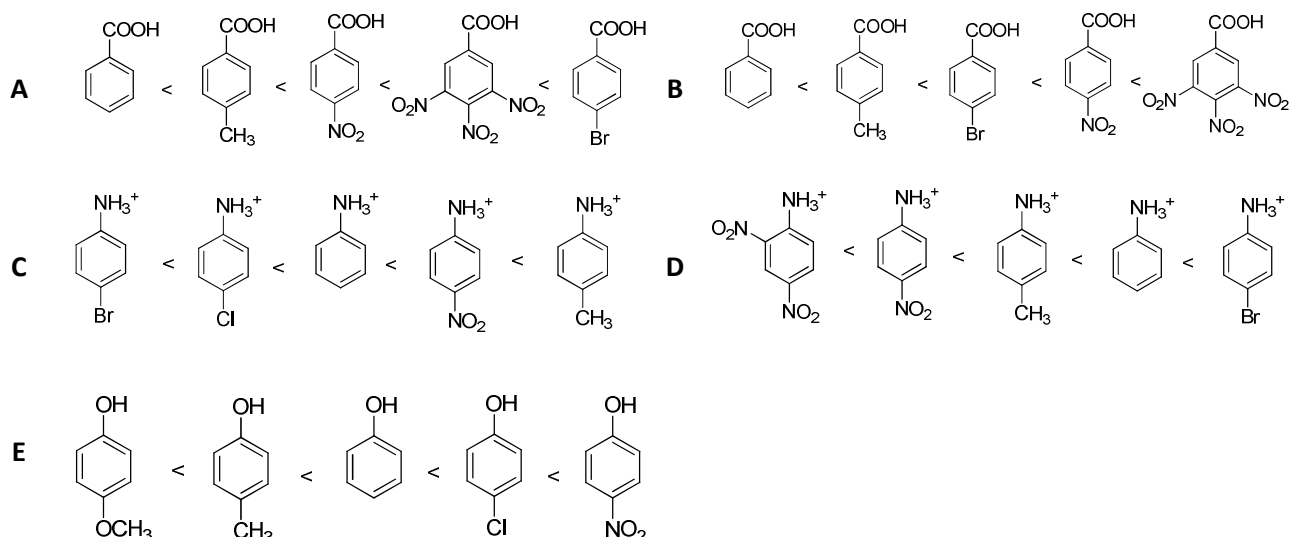
Numărul de stereozomeri de configurație ai compusului I este:

A) 4; B) 6; C) 8; D) 10; E) 16.

2. Aldehida benzoică, într-o reacție catalizată de CN^- , trece într-un compus notat cu **II** care are formula brută identică cu cea a aldehidei benzoice. Referitor la identitatea chimică a compusului **II** este adevărată afirmația:

A) este un hidroxiacid; B) este un alcool nesaturat; C) este o hidroxicetonă; D) este o dicetonă; E) este un heterociclu aromatic cu oxigen.

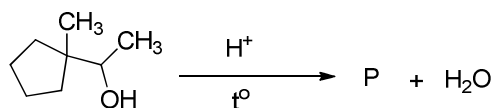
3. Ordinea creșterii acidității este redată corect în seria:



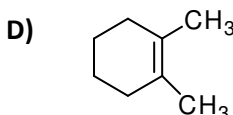
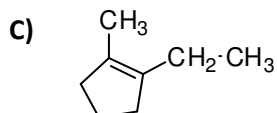
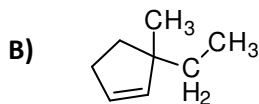
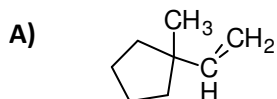
4. Rotația optică specifică a anomerului α al unei piranoze este $[\alpha]_D^{20} = +150,7^\circ$, iar rotația optică specifică a anomerului β al aceleiași piranoze este $[\alpha]_D^{20} = +52,8^\circ$. În soluție, amestecul în echilibru al celor doi anomeri are rotația optică $+80,2^\circ$. Procentul de anomer α din amestec, la echilibru, este:

A) 28%; B) 32%; C) 68%; D) 72%; E) 50%.

5. Se consideră reacția:



Produsul P majoritar este:

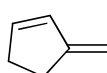
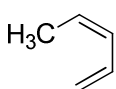
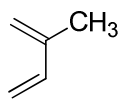


E) *orto*-xilen

6. O altă denumire a acidului salicilic este acidul *o*-hidroxobenzoic. Se obține salicilat monosodic din reacția:

A) acid salicilic + NaH; B) acid salicilic + NaOH; C) acid salicilic + NaCl;
D) acid salicilic + NaI; E) acid salicilic + NaHCO₃.

7. Se dau dienele I-IV:



I

II

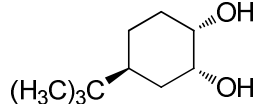
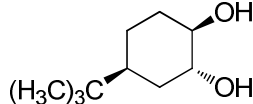
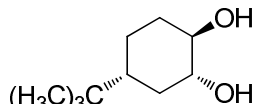
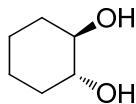
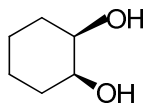
III

IV

Creșterea reactivității acestor diene în reacția Diels-Alder este redată corect în seria:

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

8. Scindarea oxidativă cu HIO₄ nu poate avea loc în cazul compusului:



I

II

III

IV

V

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

9. Fie substanțele: I) metanol; II) etanol; III) 2-butanol; IV) 2-propanol. Ordinea crescătoare a temperaturilor de fierbere este redată corect în seria:

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

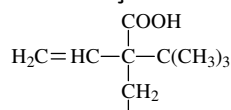
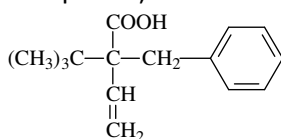
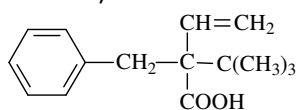
10. Într-o trigliceridă raportul dintre numărul de grupe metil și numărul de grupe metilen este 1 : 16. Triglicerida în cauză este:

A) dioleopalmitina; B) tristearina; C) oleodistearina; D) oleodipalmitina; E) oleopalmitostearina.

Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

A. Demonstrați că următoarele formule de proiecție Fischer reprezintă același enantiomer:

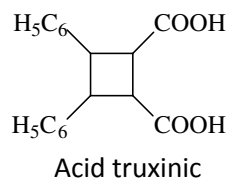
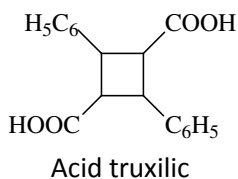


I

II

III

B. Ciclodimerizarea fotochimică a acidului cinamic conduce la formarea a doi acizi:



Scrieți formulele de structură ale stereoizomerilor acidului truxilic și precizați dacă aceștia pot prezenta activitate optică.

C. Se supun combustiei 2,5 mg de substanță organică **A** cu masa molară egală cu 208 g / mol. Amestecul gazos rezultat este trecut printr-un tub cu clorură de calciu anhidră, producând o creștere a masei tubului cu 1,731 mg și în continuare printr-un tub cu oxid de bariu, creșterea masei tubului fiind de 8,461 mg.

a) Aflați formula brută și formula moleculară a substanței organice **A**.

b) Determinați formula structurală și scrieți formulele stereoizomerilor substanței **A**, știind că:

- decolorează soluția de Br_2 în CCl_4 precum și soluția apoasă rece de KMnO_4 ;
- reacționează în raport molar 1 : 1 cu hidrogenul gazos, în condiții blânde;
- oxidarea cu soluție acidă de KMnO_4 conduce la un acid dicarboxilic aromatic cu moment de dipol egal cu 0.

Subiectul al III-lea

(25 de puncte)

Trizaharida naturală **X** este formată din resturi de trei hexoze **A**, **B** și **C**. Trizaharida **X** a fost tratată cu dimetilsulfat, iar produsul metilat a fost hidrolizat în condiții energice (soluție de H_2SO_4 1 M, la 100°C) și în condiții blânde (soluție de H_2SO_4 0,01 M).

Prin hidroliză energetică a rezultat un amestec format din 2,3,4,6-tetra-O-metil derivatul monozaharidei **A**, 2,3,4-tri-O-metil derivatul monozaharidei **B** și 1,3,4,6-tetra-O-metil-D-fructoză. Prin hidroliză blândă au rezultat 1,3,4,6-tetra-O-metil-D-fructoză și dizaharida **Y** metilată.

Prin metilarea totală a dizaharidei **Y**, urmată de hidroliză energetică s-au obținut 2,3,4,6-tetra-O-metil derivatul monozaharidei **A** și 1,2,3,4-tetra-O-metil derivatul monozaharidei **B**.

În mediu slab bazic are loc interconversia monozaharidelor **B** și **C**.

Prin adiția HCN la monozaharida **B**, urmată de hidroliză, rezultă acizii carboxilici corespunzători care, prin oxidare cu acid azotic concentrat, conduc la un acid dicarboxilic optic activ **D** și la un acid dicarboxilic optic inactiv **E**.

Oxidarea monozaharidei **A** cu acid azotic concentrat conduce la un acid dicarboxilic optic inactiv **F**.

Monozaharida **A** poate fi obținută printr-o reacție de lungire a catenei D-treozei (adiția de HCN , urmată de hidroliză și apoi reducere cu Na-Hg la $\text{pH} = 3 - 3,5$), aplicată de două ori.

În trizaharida **X** toate legăturile dintre resturile de monozaharide sunt α -glicozidice.

Se cer:

a) formula de perspectivă Haworth pentru monozaharida **C**;

b) formulele de proiecție Fischer pentru compușii **D** și **E**;

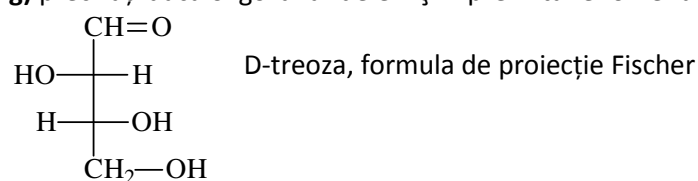
c) formula de perspectivă pentru monozaharida **B**;

d) Prin lungirea catenei D-treozei, aplicată de două ori, și oxidarea energetică, cu acid azotic, a produșilor rezultați, rezultă un amestec de acizi dicarboxilici. Scrie formulele de proiecție Fischer pentru acizii dicarboxilici rezultați și precizează care dintre ei este izomerul **F**;

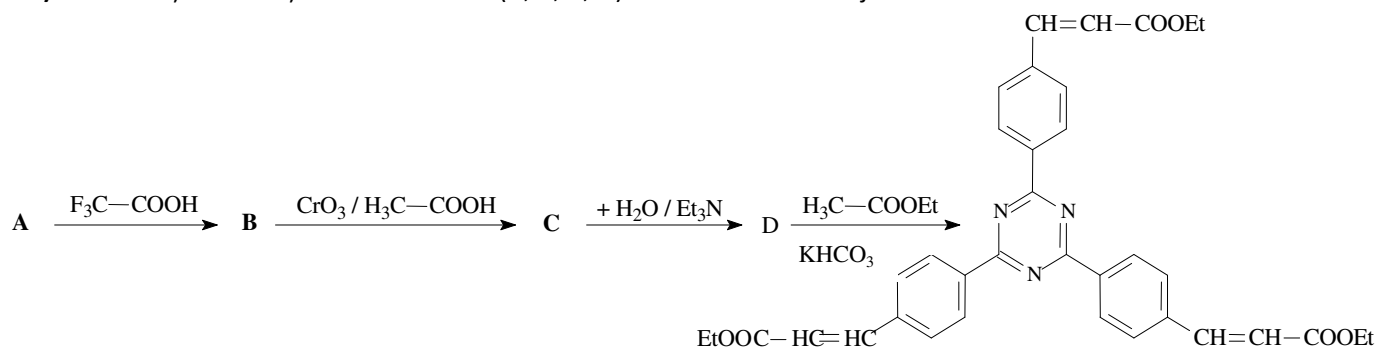
e) formula de perspectivă Haworth a monozaharidei **A**;

f) formulele de perspectivă Haworth ale oligozaharidelor **Y** și **X**.

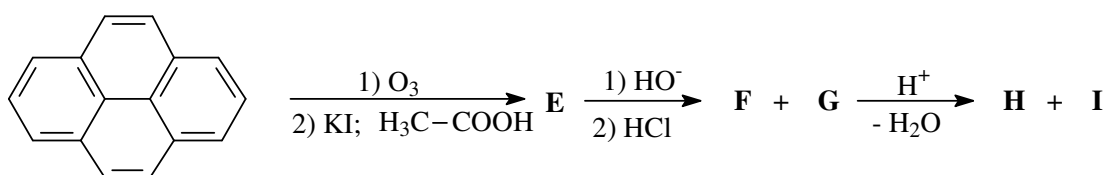
g) precizați dacă oligozaharidele **Y** și **X** prezintă fenomenul de mutarotație.



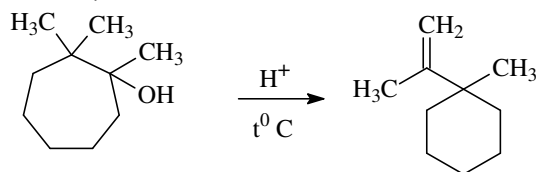
1) Identificați substanțele necunoscute (A, B, C, D) din schema de mai jos:



2) Știind că perechile de compuși F, G și H, I sunt izomeri, identificați substanțele necunoscute (E, F, G, H, I) din schema de mai jos:



3) Propuneți un mecanism pentru reacția:



Mase atomice: H-1; C-12, O-16

Timp de lucru: 3 ore