

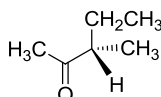
## OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE TÂRGOVIȘTE, 19-24 aprilie 2017 Ediția a XI-a

### Proba teoretică Clasa a XI-a

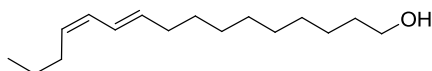
#### Subiectul I (20 de puncte)

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.**

- Volumul de soluție de  $K_2Cr_2O_7$  1/3 M, care se consumă la oxidarea a 35,2 g amestec echimolecular al tuturor alcoolilor terțiari și secundari cu formula  $C_5H_{12}O$  este egal cu:  
**A)** 2000  $cm^3$ ; **B)** 0,25 L; **C)** 300 mL; **D)** 400 mL; **E)** 500 mL.
- Prin adiția bromurii de etilmagneziu la cetona cu structura de mai jos, se obține:

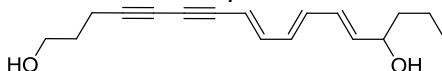


- A)** (3*R*,4*S*)-3,4-dimetil-3-hexanol și (3*S*,4*S*)-3,4-dimetil-3-hexanol; **B)** (3*R*,4*R*)-3,4-dimetil-3-hexanol; **C)** (3*S*,4*R*)-3,4-dimetil-3-hexanol; **D)** (3*R*,4*R*)-3,4-dimetil-3-hexanol și (3*S*,4*R*)-3,4-dimetil-3-hexanol; **E)** (3*R*,4*R*)-3,4-dimetil-3-hexanol și (3*S*,4*S*)-3,4-dimetil-3-hexanol.
- Se dau următoarele substanțe: 1) anilină; 2) amoniac; 3) di(*n*-propil)amină; 4) tri(*n*-propil)amină și  $pK_a$  ai acizilor conjugați la 25°C: a) 9,4; b) 11; c) 4,6; d) 10,65. Valorile  $pK_a$  sunt atribuite corect în seria:  
**A)** 1-a, 2-b, 3-c, 4-d; **B)** 1-c, 2-a, 3-b, 4-d; **C)** 1-d, 2-c, 3-a, 4-b; **D)** 1-d, 2-a, 3-b, 4-c; **E)** 1-c, 2-b, 3-a, 4-d.
  - Bombykol* este numele feromonului secretat de femela viermelui de mătase *Bombyx mori* și are formula structurală:



Alegeți denumirea corectă, conform IUPAC, a compusului:

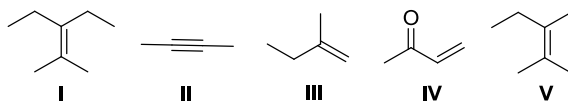
- A)** (10*Z*, 12*Z*)-10,12-hexadecadien-1-ol; **B)** (10*Z*, 12*E*)-10,12-hexadecadien-1-ol;  
**C)** (10*E*, 12*E*)-10,12-hexadecadien-1-ol; **D)** (10*E*, 12*Z*)-10,12-hexadecadien-1-ol;  
**E)** (10*Z*, 12*Z*)-9,11-pentadecadien-1-ol.
- Se saponifică un mol de trigliceridă mixtă, cu masa de 858 g, folosind NaOH de concentrație 30%, în exces de 100%, și 500 g soluție de clorură de sodiu 10% în scopul separării eficiente a săpunului. Masa de săpun hidratat, ce conține palmitat de sodiu, oleat de sodiu și 11,4%  $H_2O$  este:  
**A)** 1000 g; **B)** 990 g; **C)** 940 g; **D)** 880 g; **E)** 860 g.
  - Un amestec format din  $C_3H_7I$  și  $C_4H_9Br$  conține 28,761% carbon. Raportul molar al amestecului este:  
**A)** 2:3; **B)** 1:1; **C)** 4:1; **D)** 1:2; **E)** 1:3.
  - Cicutoxina**, cu formula structurală de mai jos, este substanța activă din cucuta de apă *Cicuta virosa*, cunoscută ca fiind cea mai toxică plantă din familia umbeliferelor.



Cicutoxina prezintă un număr total de izomeri de configurație egal cu:

**A) 8; B) 12; C) 14; D) 16; E) 18.**

8. Se dau compușii:



Pot fi utilizate ca precursori pentru obținerea butanonei într-o singură reacție:

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

9. 2,3,4-Tricloropentanul prezintă stereoisomerii:

**A) 2 forme mezo și o pereche de enantiomeri; B) o formă mezo și două perechi de enantiomeri; C) trei forme mezo; D) 4 perechi de enantiomeri; E) 2 perechi de enantiomeri.**

10. Se dau următorii compuși: 1) toluen; 2) nitrobenzen; 3) fenol; 4) 1,3-dinitrobenzen; 5) benzen. Ordinea de creștere a reactivității în reacția de substituție electrofilă este corectă în seria:

**A) 1<2<3<4<5; B) 4<5<2<1<3; C) 4<2<5<3<1; D) 5<4<3<2<1; E) 4<2<5<1<3.**

### Subiectul al II-lea

**(25 de puncte)**

**A.**

**15 puncte**

Într-un laborator de control alimente s-a realizat analiza unei grăsimi pentru care s-au efectuat următoarele operații:

- 2,1150 g grăsimi s-au titrat cu 3 mL soluție 0,1M KOH
- 1,7650 g grăsimi s-au saponificat cu 8 mL soluție KOH 1,5M și 1,5 mL etanol, la reflux. Excesul de KOH s-a titrat cu 6 mL HCl 1M.

Masa moleculară medie a acizilor liberi din grăsimi este 282 g/mol.

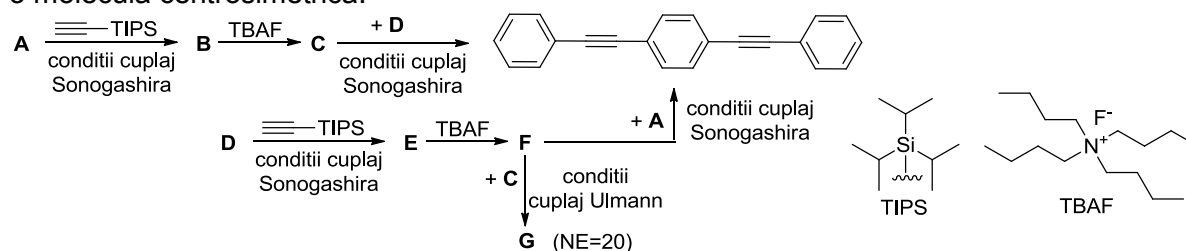
Se cere:

- Procentul de acizi liberi din grăsimi;
- Indicele de aciditate (IA) al grăsimii (*numărul de mg de KOH neutralizate de 1 g grăsimi*) și indicele de saponificare (IS);
- Masa moleculară medie a gliceridelor din grăsimi.

**B.**

**10 puncte**

Identificați compușii **A-G** din schema de mai jos, știind că **A** și **D** sunt derivați iodurați, iar **A** este o moleculă centrosimetrică:



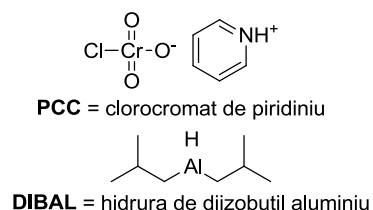
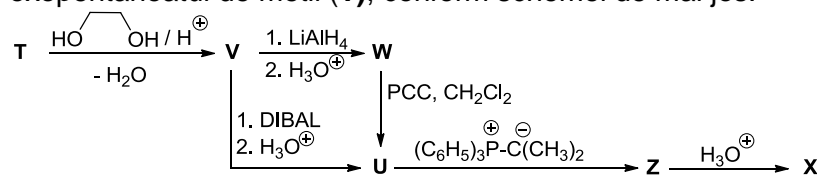
### Subiectul al III-lea

**(25 de puncte)**

**A.**

**10 puncte**

6-Metil-5-hepten-2-ona (**X**) este un compus din uleiul de lemongrass ce poate fi sintetizat din 4-oxopentanoatul de metil (**T**), conform schemei de mai jos.

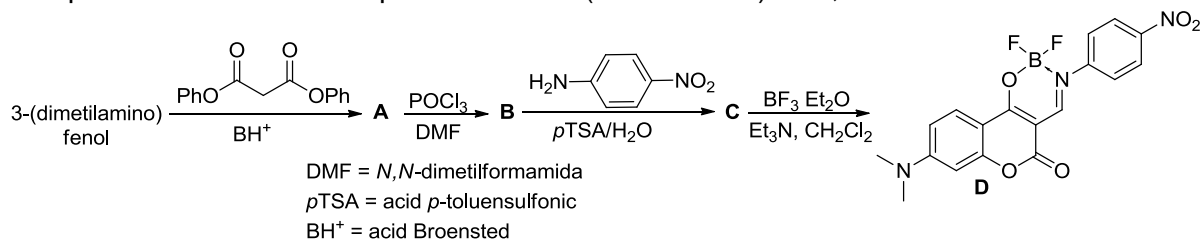


Scrieți structurile compușilor **T, V, W, U, Z** și **X**.

**B.****15 puncte**

Coloranții organici fluorescenți au aplicații variate, de la senzori chimici până la vizualizarea proceselor celulare. Derivații de cumarină sunt molecule organice folosite în aceste scopuri, datorită proprietăților fluorescente ale scheletului cumarinic. Introducerea atomilor de bor în aceste molecule aduce o îmbunătățire substanțială a proprietăților luminescente.

Un exemplu este compusul **D** care combină proprietățile cumarinei cu cele ale derivaților cu bor. Compusul **D** a fost sintetizat pornind de la 3-(dimetilamino)fenol, conform schemei:



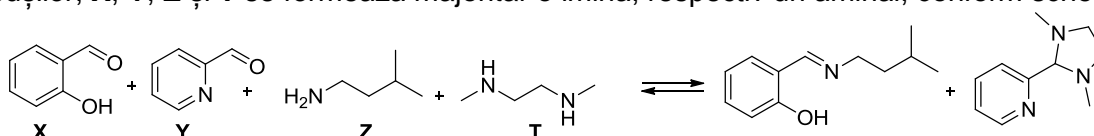
Se cere:

- Scieți structurile compușilor **A**, **B** și **C**, știind că reacția de formare a compusului **A** presupune o transesterificare și o acilare Friedel-Crafts intramoleculară, iar amestecul POCl<sub>3</sub>/DMF este un reactiv de formilare (specific compușilor aromatici) ce generează compusul **B** cu formula moleculară C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>3</sub>;
- Scieți o structură a compusului **C** în care să evidențiați formarea unei legături de hidrogen intramoleculare;
- Scieți mecanismul reacției de transesterificare care intervine în formarea lui **A**.

**Subiectul al IV-lea****(30 de puncte)**

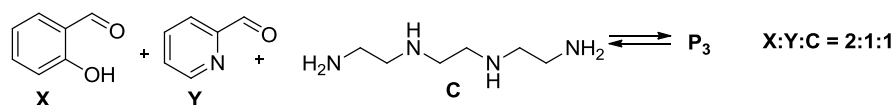
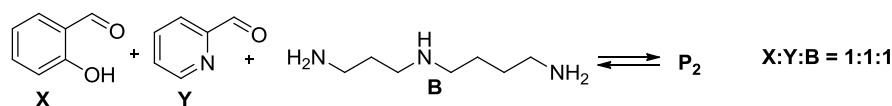
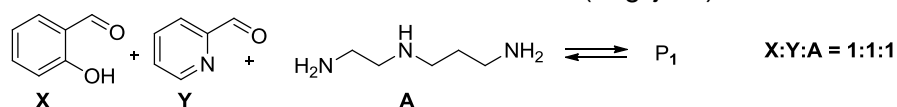
Chimia covalent dinamică este chimia care operează la echilibrul termodinamic ce se stabilește prin schimbul de componente în reacții reversibile. Reacțiile dintre compuși carbonilici și amine sunt cele mai utilizate în chimia covalent dinamică, datorită versatilității legăturii iminice C=N care rezultă.

Studii recente arată că aldehidele **X** și **Y** în procese individuale reacționează cu ambele amine **Z** și **T**. În schimb, dacă se efectuează reacția pornind de la un amestec echimolecular al tuturor compușilor, **X**, **Y**, **Z** și **T** se formează majoritar o imină, respectiv un aminal, conform schemei:

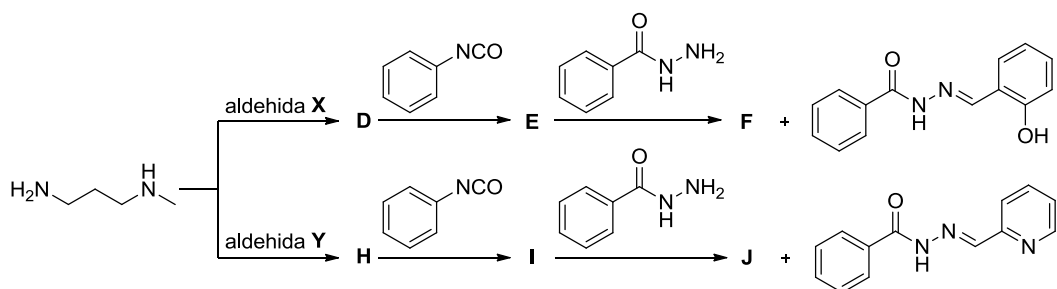


Se cere:

- Scieți produșii majoritari care se pot forma din amestecurile tricomponent formate din aldehidele **X**, **Y** și fiecare dintre aminele **A**, **B** și **C**, în rapoartele molare indicate. Se cunoaște că proporția de aldehide la echilibru este mai mică de 1% (neglijabil):



- Reactivitatea preferențială a diferitelor aldehide cu aminele primare/secundare se poate utiliza pentru acilarea selectivă a poliaminelor și obținerea de derivați ureici disubstituiți (compușii **F** și **J**), conform schemei de mai jos.



Scrieți structurile compușilor **D**, **E**, **F**, **H**, **I**, **J**, știind că amestecul unei imine/aminal cu o hidrazidă (de exemplu, benzhidrazida) formează *N*-acilhidrazone, eliberând amine.

**Mase atomice:** H-1; C-12, O-16, N-14, Cl-35,5, Br-80, I-127, Na-23, K-39, Cr-52

**Notă: Timp de lucru 3 ore.**

Subiecte elaborate de:

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

Lect. dr. Mihaela Matache, Universitatea din București

Prof. Lavinia Mureșan, Colegiul Național "Alexandru Papiu Ilarian", Târgu-Mureș

Prof. Rodica Băruță, Colegiul Național "Horea, Cloșca și Crișan", Alba Iulia

**Comisia Centrală a Olimpiadei**

**Naționale de Chimie**

**Vă urează**

**Succes!**

Trimiteri bibliografice:

Li și colab. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 3456.

Lehn și colab. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3215.