



**OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE
CHIMIE
IAȘI, 23-27 aprilie 2025
Ediția a LVIII-a**

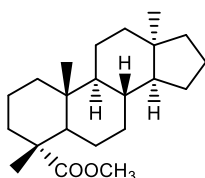
**Proba teoretică
Clasa a XI-a**

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. Numărul de atomi de carbon terțiar din molecula compusului



este:

- A. 1; B. 2; C. 3; D. 0; E. 4.

2. Dintre următorii compuși: (I) etilenglicol, (II) p-crezol, (III) etanol, (IV) 1-butină, (V) iodură de dimetilamoniu, (VI) 3-bromo-1-butenă, reacționează cu hidroxidul de sodiu:

- A. I, II, VI; B. II, V; C. II, V, VI; D. I, II, III, IV; E. II, VI.

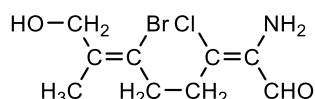
3. Pentru a determina conținutul de vitamina C dintr-o tabletă cântărind 0,525 g a fost utilizată titrarea iodometrică conform reacției:



Pentru titrare s-au folosit 11,36 mL soluție standard 0,05 M de I_2 . Procentul masic de vitamina C din tabletă este:

- A. 0,0952%; B. 0,0194%; C. 9,52%; D. 19,04%; E. 38,8%.

4. Despre compusul cu formula de structură:



se dau următoarele afirmații:

- (I) Denumirea compusului este (2Z,6Z)-2-amino-6-bromo-3-cloro-8-hidroxi-7-metilocta-2,6-dienal.
(II) Este un compus cu funcțiuni mixte.
(III) În reacție cu exces de clorură de benzoil se obține un compus cu NE=12.
(IV) Compusul obținut prin hidrogenare prezintă 8 stereoizomeri de configurație.

Seria care conține afirmații corecte, este:

- A. I, II, III, IV; B. I, II, IV; C. II, III; D. I, II, III; E. I, II.

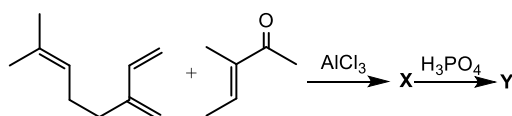
5. Acidul (S)-lactic reacționează cu 2-butanol racemic în prezență de H_2SO_4 . Câți esteri se formează în această reacție?

- A. patru esteri, două perechi de enantiomeri;
- B. doi esteri, o pereche de enantiomeri;
- C. doi esteri, diastereoizomeri;
- D. 3 esteri, o mezoformă și o pereche de enantiomeri;
- E. un singur ester optic inactiv.

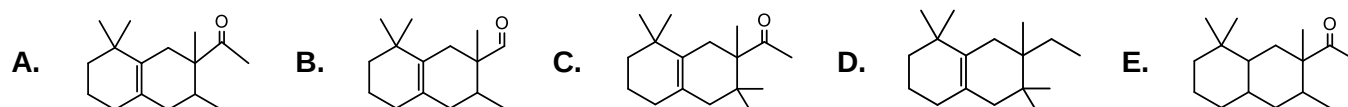
6. Acidul (2R,3R)-tartric are punct de topire de 171°C și rotație specifică $+11,98^\circ$, la 20°C . Acidul (2R,3S)-tartric are:

- A. același punct de topire și aceeași rotație specifică, dar cu semn opus;
- B. același punct de topire și rotație specifică egală cu 0;
- C. punct de topire diferit și aceeași rotație specifică;
- D. punct de topire diferit și rotație specifică egală cu 0;
- E. același punct de topire și aceeași rotație specifică.

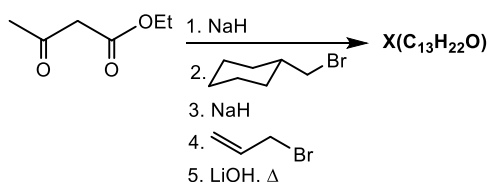
7. Compusul (**Y**), folosit ca ingredient pentru parfumuri cu arome de lemn de cedru și nuanțe de chihlimbar, se obține prin reacția Diels-Alder dintre mircen și 3-metil-3-penten-2-onă în prezența de AlCl_3 , urmată de o reacție de ciclizare în cataliză acidă, conform șirului de reacții:



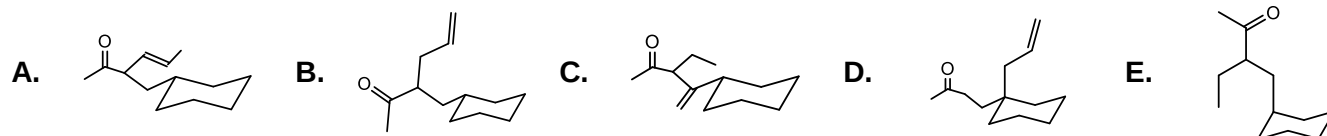
Formula de structură a compusului (**Y**) este:



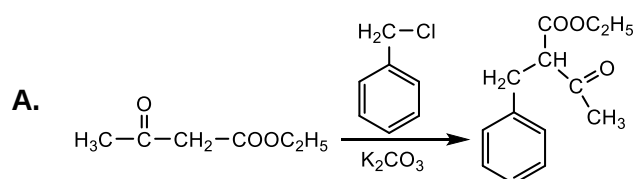
8. Formula de structură a compusului (**X**) din următoarea schemă de reacții:

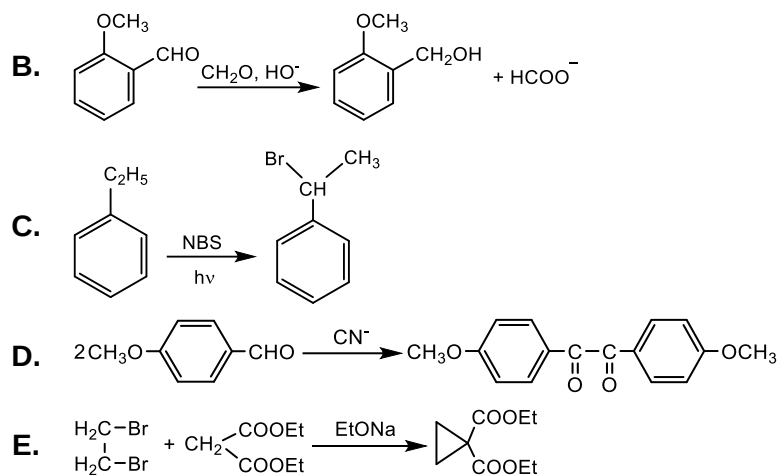


este:



9. Sunt corecte transformările, cu excepția:





10. Sunt adevărate afirmațiile, cu excepția:

- A. Reacțiile cu mecanism S_N2 decurg cu inversie de configurație.
- B. Numărul compușilor organici cu formula $C_{4n}H_{4n}Cl_n$ cu N.E. = 4 ce pot forma prin hidroliză compuși care reacționează cu reactivul Tollens este 5.
- C. Acilarea benzenului cu clorură de acetil decurge cu mecanism SE.
- D. Acidul 2,3-dihidroxibutandiol se obține din reacția acidului maleic cu reactivul Baeyer.
- E. Un mol din compusul cu formula moleculară $C_4H_6O_2$ poate reacționa cu trei moli de sodiu sau cu un mol de clorură diaminocuproasă. Compusul este butin-1,2-diolul.

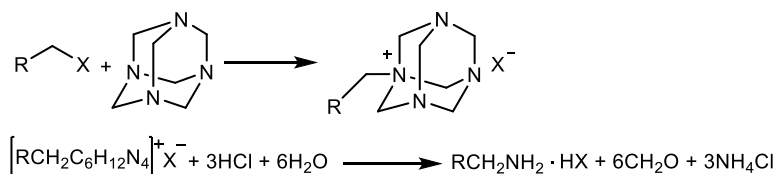
Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

Informații:

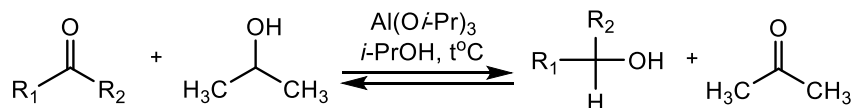
1. Reacția Delepin

Este o metodă de obținere a aminelor primare care constă în reacția halogenurilor de benzil sau alchil cu hexametilentetramină, urmată de hidroliza acidă a sării cuaternare de amoniu:



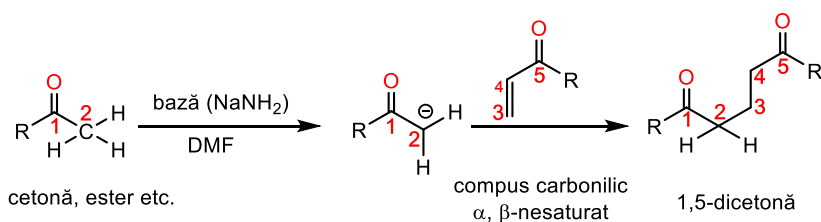
2. Reducerea Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV)

Este o metodă de reducere selectivă a compușilor carbonilici la alcoolii corespunzători; condiții de reacție: soluție de izopropoxid de aluminiu în alcool izopropilic, $t^\circ C$.



3. Adiția Michael

Este adiția unui nucleofil la un compus carbonilic α,β -nesaturat. Reacția implică formarea unei noi legături carbon-carbon și are loc, de obicei, în mediu bazic.

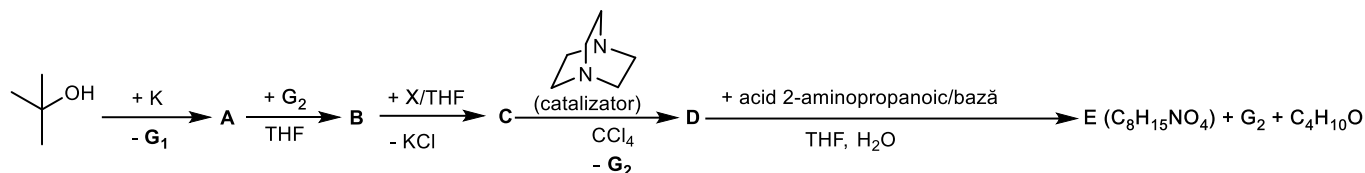


unde DMF este dimetilformamidă.

Subiectul A.....8 puncte

Protejarea unor grupe funcționale sensibile la atacul nedorit al unor reactanți este un proces deosebit de important în sinteza organică ce se desfășoară în mai multe etape.

În următoarea schemă de reacții este protejată grupa amino a unui aminoacid natural care va permite astfel o reacție chemoselectivă la grupa carboxil.



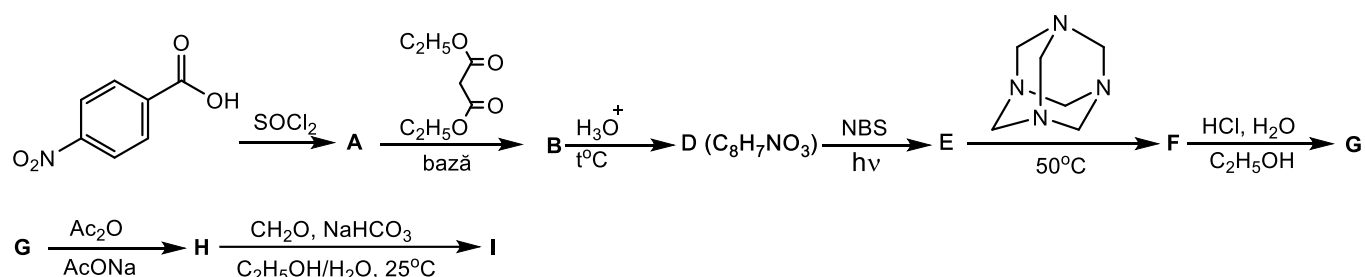
unde THF este tetrahidrofuran.

1. Știind că (**G**₁) și (**G**₂) sunt două gaze anorganice, iar K este potasiu, scrieți formulele de structură ale compușilor (**A**), (**B**), (**C**), (**D**), (**E**) și (**X**).

2. Calculați masa molară medie a amestecului gazos format din gazele (**G**₁) și (**G**₂) în raport molar 1:2.

Subiectul B.....9 puncte

Compusul organic (**I**) din următoarea schemă de reacții este un intermediar în sinteza unui medicament.



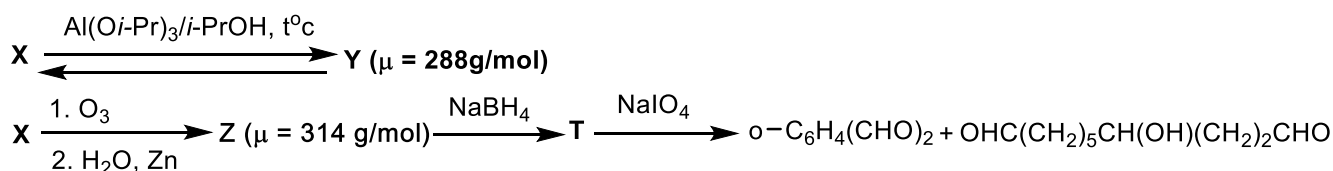
unde NBS este N-bromosuccinimida.

Scrieți formulele de structură ale compușilor organici (**A**), (**B**), (**D**), (**E**), (**F**), (**G**), (**H**) și (**I**).

Subiectul C.....8 puncte

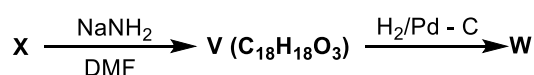
Compusul organic (**X**), cu masa molară 282 g/mol, conține 17,02% oxigen, procente masice. La arderea completă a acestuia se formează numai CO₂ și H₂O, în raport molar 2 : 1.

- Determinați formula moleculară a compusului (**X**).
- La analiza compusului (**X**) s-au obținut informațiile prezentate în schema de transformări:



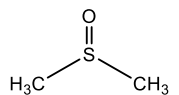
Scrieți formulele de structură ale compușilor (**X**), (**Y**), (**Z**) și (**T**).

3. Se consideră schema de reacții la care participă compusul (**X**):

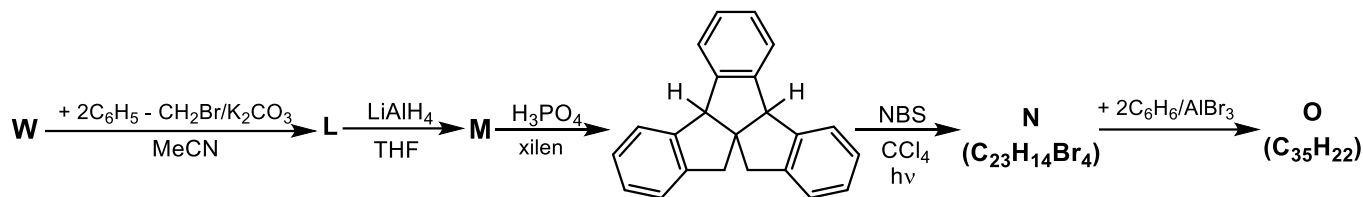


unde DMF este dimetilformamidă.

DMSO este dimetilsulfoxid,



4. Pornind de la compusul (**W**) se obțin compuși cu aplicații în diverse domenii de cercetare variind de la chimie medicală, electronică, fotopolimerizare, la detecție optică și aplicații optice neliniare.



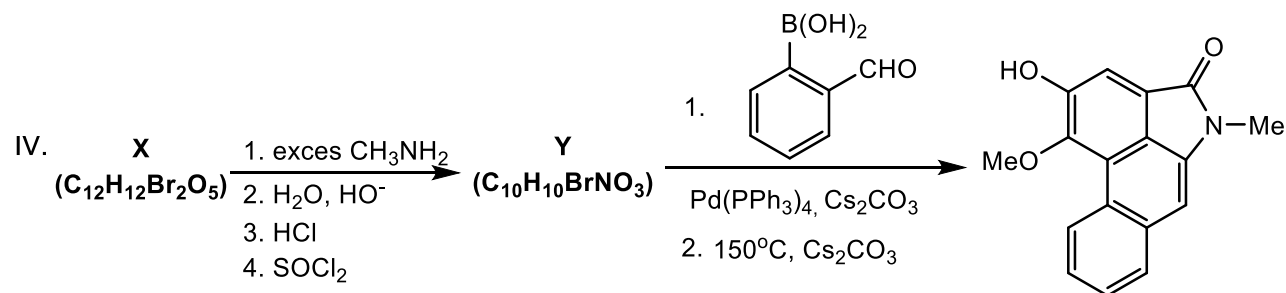
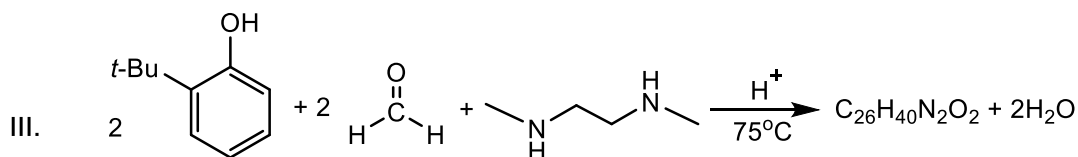
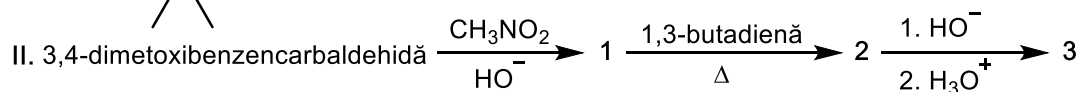
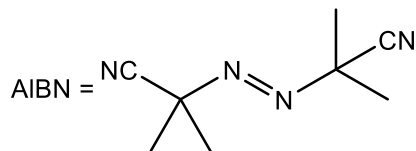
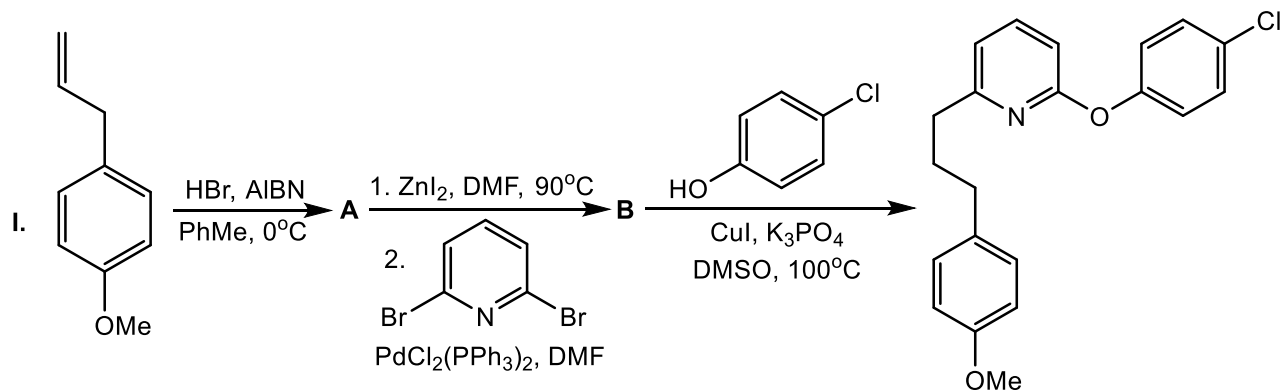
unde:

- NBS este N-bromosuccinimida;
- THF este tetrahidrofuran.

Scrieți formulele de structură ale substanțelor (**L**), (**M**), (**N**) și (**O**), știind că la hidroliză compusul (**N**) nu formează compuși carbonilici, iar ciclurile nou formate în compusul (**O**) au câte un atom de carbon terțiar.

Subiectul B.....7 puncte

Se dau următoarele patru secvențe de reacții:



unde:

- DMSO este dimetilsulfoxid;
- DMF este dimetilformamidă.

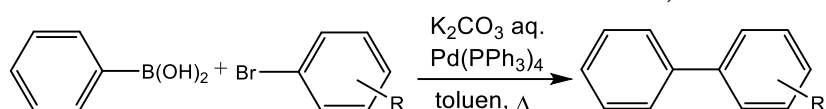
1. Scrieți formulele de structură ale compușilor **(A)** și **(B)** din secvența de reacții I.
2. Scrieți formulele de structură ale compușilor **(1)**, **(2)** și **(3)** din secvența de reacții II.
3. În secvența de reacții III se obțin trei compuși organici cu aceeași formulă moleculară $C_{26}H_{40}N_2O_2$. Scrieți formulele de structură ale celor trei compuși.
4. Scrieți formulele de structură ale compușilor **(X)** și **(Y)** din secvența de reacții IV știind că în transformarea $X \rightarrow Y$ se obține și acid acetic.

Subiectul al IV-lea

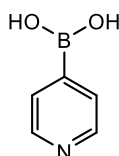
(25 de puncte)

Informații

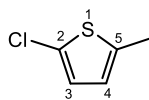
1. **Reacția Suzuki – Miyaura** este o cuplare încrucișată între acizi organoboronici și halogenuri aromatice, cu formare de legături carbon-carbon, catalizată de complecși de paladiu.



2. Acidul 4-piridilboronic are următoarea formula de structură:

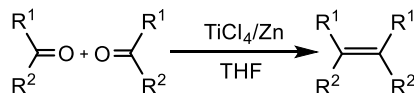


3. 2-cloro-5-metiltiofen are caracter aromatic, iar în reacția de substituție noul substituent va intra majoritar în poziția 4.

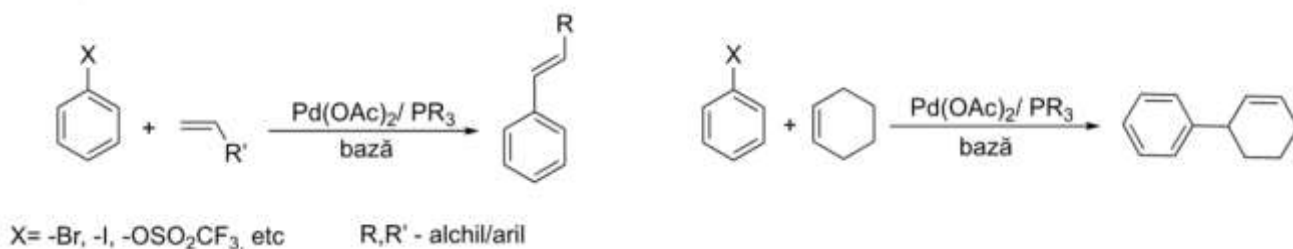


4. Reacția McMurry

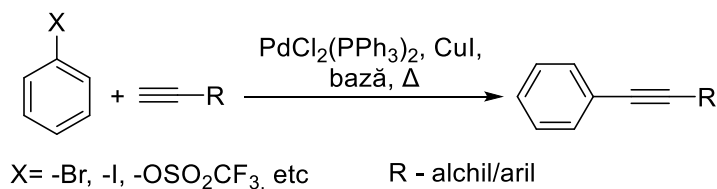
Este o reacție de cuplare a două grupe carbonilice, aldehydă sau cetonă pentru a forma un derivat alchenic.



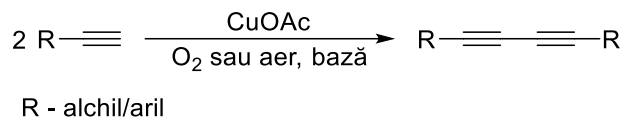
5. **Reacția de cuplare Mizoroki-Heck** are loc între derivați halogenați aromatici sau vinilici și alchene, în prezență de catalizatori de paladiu, în mediu bazic și permite formarea de noi legături simple carbon-carbon; în cazul alchenelor ciclice reacția are loc cu migrarea legăturii duble.



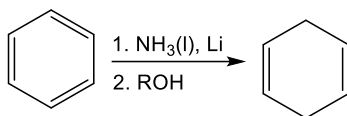
6. **Reacția de cuplare Sonogashira** are loc între derivați halogenați aromatici și alchine cu legătură triplă marginală, în prezență de co-catalizatori de cupru și paladiu, în mediu bazic și permite formarea de noi legături covalente simple C-C.



7. Reacția de cuplare Glaser este o sinteză de bis-acetilene simetrice sau ciclice printr-o reacție de cuplare a alchinelor cu legătură triplă marginală.

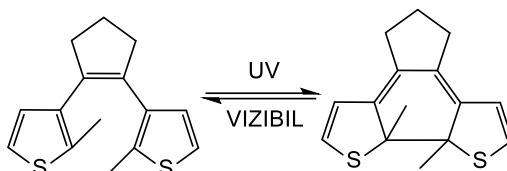


8. Reducere Birch este utilizată pentru conversia compușilor aromatici derivați de benzen în 1,4-ciclohexadiene, fiind o reacție de reducere. Se realizează cu amoniac lichid, un metal alcalin și un alcool.



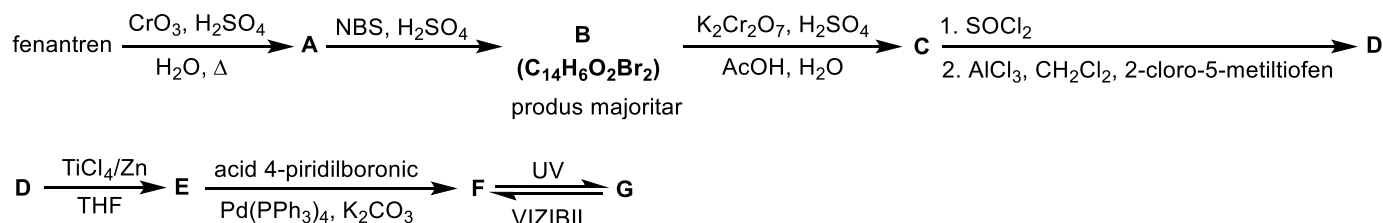
În prezența unui derivat halogenat are loc o reacție de alchilare reductivă la atomul de carbon din poziția α în cazul compușilor aromatici monosubstituiți cu grupe atrăgătoare de electroni sau în poziția β în cazul compușilor aromatici monosubstituiți cu grupe donoare de electroni.

9. Fotocomutatoarele moleculare sunt compuși care au capacitatea de a-și schimba reversibil structura și proprietățile sub acțiunea radiației electromagnetice. Un exemplu de fotocomutator este:



Subiectul A.....5 puncte

În schema de mai jos este redată sinteza ligandului **(F)** care reprezintă un comutator fotosensibil.



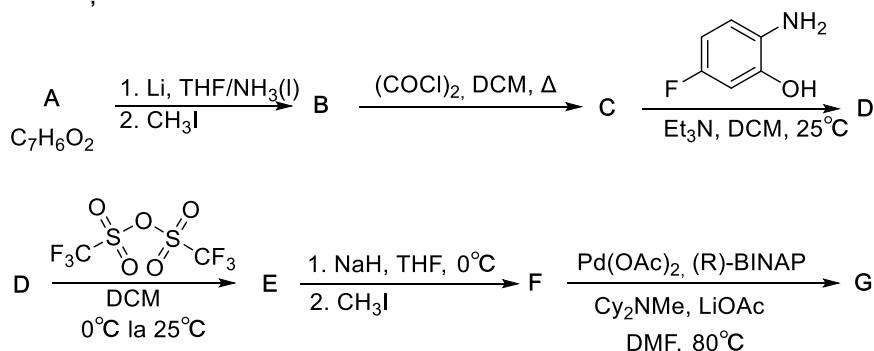
unde:

- NBS este N-bromosuccinimida;
- THF este tetrahidrofuran.

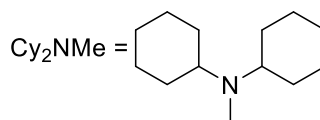
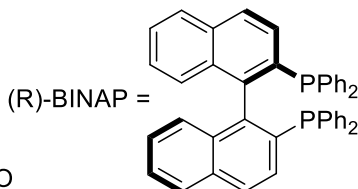
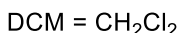
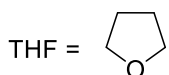
Scrieți formulele de structură ale substanțelor **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, **(E)**, **(F)** și **(G)**.

Subiectul B.....20 de puncte

1. Se dă schema de reacții:



unde:



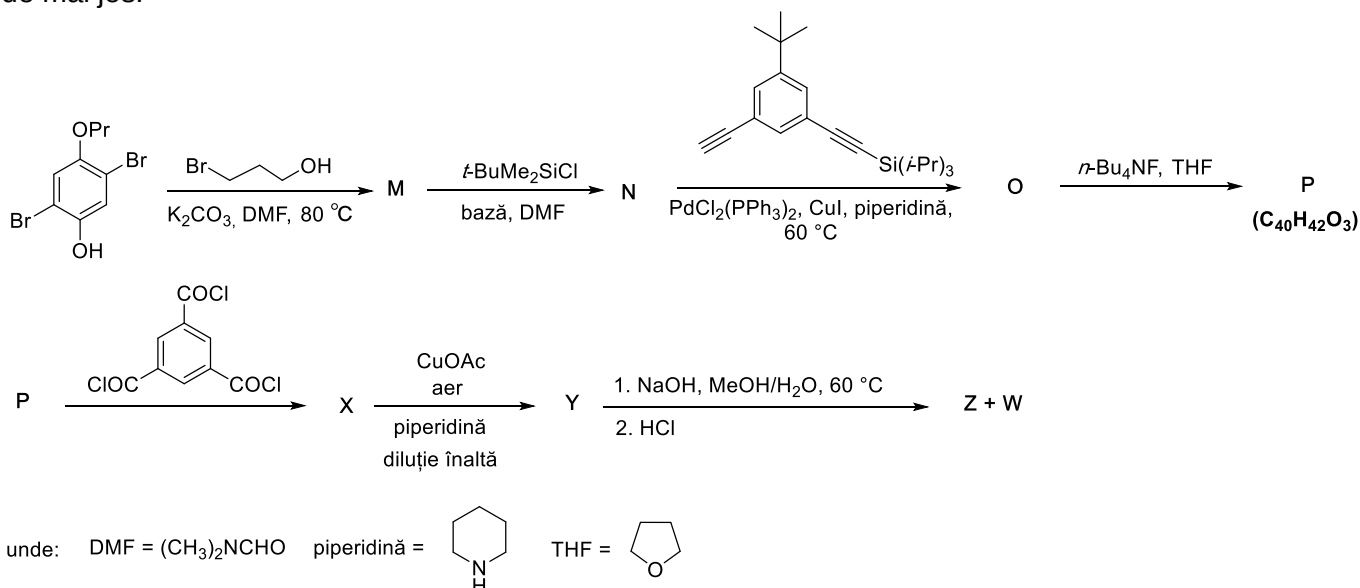
Compusul **G** este un intermediar cheie în obținerea de medicamente antimicobacteriene, antiproliferative și antituberculoase.

a. Scrieți formulele de structură ale compușilor (**A**), (**B**), (**C**), (**D**), (**E**) și (**F**), știind că:

- substanța (**A**) reacționează cu bicarbonatul de sodiu și conține un singur atom de carbon cuaternar;
- substanța (**D**) formează un complex intens colorat la tratare cu FeCl_3 .

b. Scrieți formula de structură a compusului (**G**), știind că transformarea $\text{F} \rightarrow \text{G}$ are loc enantioselectiv, iar centrul chiral/centrele chirale format/formate în această etapă are/au configurația R. Notați cu * centrul chiral/centrele chirale din molecula compusului (**G**).

2. Sinteza de compuși cu structură bine definită și dimensiuni nanometrice este de interes în chimia supramoleculară și chimia materialelor. Un exemplu de astfel de compus este compusul (**Z**) în schema de mai jos.



Scrieți formulele de structură ale compușilor (**M**), (**N**), (**O**), (**P**), (**X**), (**Y**) și (**Z**), știind că:

- grupele trialchil silil (SiR_3) sunt adesea utilizate ca grupe protectoare pentru alcooli și legăturile triple marginale, deprotejarea acestora fiind realizată în prezență de fluorură.
- condițiile de diluție înaltă favorizează obținerea compușilor ciclici față de oligomerii aciclici.

Mase atomice: H – 1; C – 12; O – 16; I – 127

Numere atomice: H – 1; C – 6; N – 7; O – 8; F – 9; Cl – 17; Br – 35

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!

Subiecte propuse de:

Prof. univ. dr. Hădade Niculina Daniela, Universitatea *Babeș-Bolyai*, Cluj – Napoca

Prof. Gheorghe Costel, Colegiul Național *Vlaicu Vodă*, Curtea de Argeș

Prof. Shaajani Iuliana, Colegiul Național *Matei Basarab* București

Prof. Băluțoiu Elena, Colegiul Național *Carol I*, Craiova

Prof. Trifan Iuliana, Colegiul Național *Vasile Alecsandri*, Galați

Prof. Irsai Izabella, Liceul Teoretic *Bolyai Farkas*, Târgu Mureș

Prof. Voichițoiu Iacob, Liceul Teoretic *Alexandru Ioan Cuza*, București