

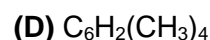
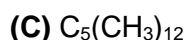
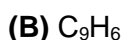
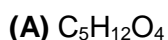
**OLIMPIADA DE CHIMIE**  
**etapa județeană/municipiului București**  
**21 martie 2025**  
**Clasa a XI-a**

- Pentru rezolvarea cerințelor veți utiliza mase atomice rotunjite din Tabelul Periodic, care se găsește la sfârșitul variantei de subiecte și informațiile prezentate la subiectele respective.
- Timpul de lucru efectiv este de trei ore.

**Subiectul I** **28 de puncte**

**Subiectul A.** .....**21 de puncte**

I. Se consideră compușii organici ale căror formule moleculare sunt:



- a. Scrieți formulele de structură ale izomerilor (**A<sub>1</sub>**) și (**A<sub>2</sub>**) ai compusului (**A**), știind că:
- (**A<sub>1</sub>**) nu reacționează cu  $CH_3COCl$  și are număr maxim de grupe metil;
  - (**A<sub>2</sub>**) reacționează cu  $CH_3COCl$  în raport molar 1 : 4 și prezintă trei izomeri de configurație.
- b. Scrieți formula de structură a compusului (**B**), știind că are catenă simetrică și raportul atomic  $C_{\text{terțiar}} : C_{\text{cuaternar}} = 2 : 1$ , iar la tratarea acestuia cu reactiv Tollens, în exces, creșterea de masă este de 281,5789%.
- c. Scrieți formulele de structură ale izomerilor (**C<sub>1</sub>**) și (**C<sub>2</sub>**) ai compusului (**C**), știind că:
- (**C<sub>1</sub>**) are trei radicali monovalenți;
  - (**C<sub>2</sub>**) formează prin clorurare fotochimică trei compuși diclorurați, izomeri de constituție.
- d. Scrieți formula de structură a compusului (**D**) știind că la clorurare catalitică, dar și la clorurare fotochimică, formează un singur compus monoclorurat.

II. Se consideră compușii organici ale căror denumiri sunt:

(E) 3-bromo-5-nitro-2-nonen-8-in-4-onă

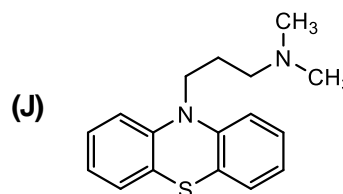
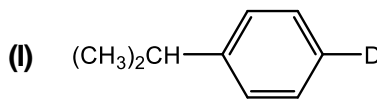
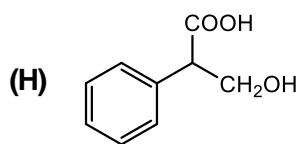
(F) acid 2-bromo-3-(ciclobut-2-en-1-il)-4-metil-3-hexenoic

(G) (2R, 3E)-2-hidroxi-3-pentenă.

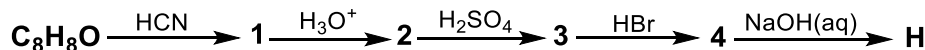
e. Scrieți formulele de structură ale substanțelor notate cu literele (**E**), (**F**) și (**G**).

f. Notați numărul de stereozomeri ai substanței (**F**).

III. Se consideră compușii organici ale căror formule de structură sunt:



g. Compusul (**H**) a fost sintetizat prin următoarea secvență de reacții:

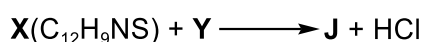


Scrieți formulele de structură ale substanțelor notate cu cifrele (**1**), (**2**), (**3**) și (**4**).

h. Scrieți ecuațiile reacțiilor prin care se poate sintetiza substanța monodeuterată (**I**), în cel mult patru etape, pornind de la  $C_6H_6$ .

i. Notați numărul electronilor neparticipanți la legăturile chimice din molecula compusului (**J**).

j. Compusul (**J**) se poate sintetiza conform reacției a cărei ecuație este:

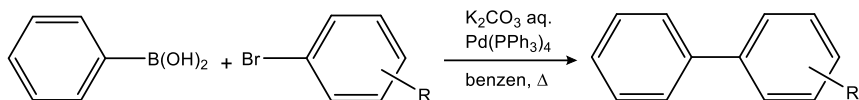


Scrieți formulele de structură ale compuşilor (X) și (Y).

**Subiectul B.** .....7 puncte

*Cuplarea Suzuki*

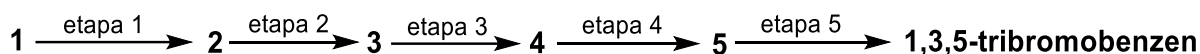
*Cuplarea încrucișată catalizată de paladiu între acizi organoboronici și halogenuri.*



1,3,5-tribromobenzenul este un precursor al moleculelor simetrice. Acesta suferă o reacție Suzuki cu trei echivalenți de acid 4-formilfenilboronic cu formarea compusului (Q) folosit în domeniul separării cromatografice.

1. Scrieți formula de structură a compusului (Q).

2. Hidrocarbura (1) poate fi transformată în 1,3,5-tribromobenzen în cinci etape de reacție și patru compuși intermediari.



Selectați reactivul adecvat din lista de mai jos pentru fiecare etapă din această sinteză.

Br<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; CH<sub>3</sub>Cl, AlCl<sub>3</sub>; CH<sub>3</sub>COCl, AlCl<sub>3</sub>; NaNO<sub>2</sub>, HCl; HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O; KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Sn, HCl; Br<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

3. Scrieți ecuația reacției din etapa 4.

**Subiectul al II-lea**

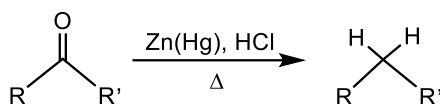
**26 de puncte**

**Subiectul A.** .....11 puncte

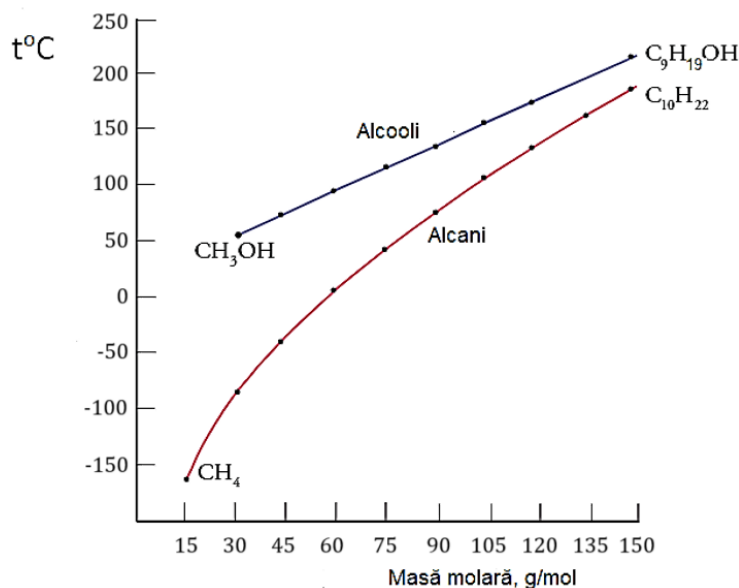
**Informație:**

*Reducerea Clemmensen*

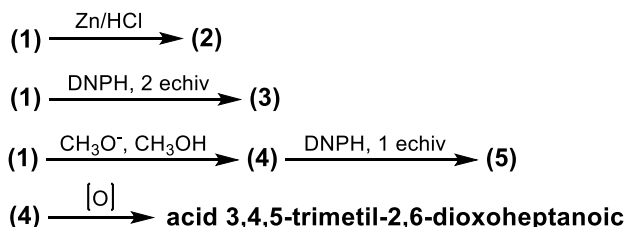
*Este o reacție chimică prin care sunt reduse cetonele (sau aldehydele) la alcani, folosindu-se amalgam de zinc și acid clorhidric.*



În grafic este prezentată variația punctelor de fierbere ale unor n-alcani și ale unor alcooli primari având catena liniară, în funcție de masa molară.



- Determinați formula moleculară a alcanului cu 22 de legături covalente sigma ( $\sigma$ ) în moleculă. Utilizați graficul pentru a nota valoarea punctului de fierbere a acestui alcan. Se admite o eroare de  $\pm 5\%$ .
- Explicați faptul că diferența dintre punctele de fierbere ale alcoolilor primari cu catenă liniară și punctele de fierbere ale n-alcanilor care au aproape aceeași masă molară ca respectivii alcooli, scade cu creșterea masei molare.
- În următoarea schemă de reacții, compusul notat cu **(2)** este un izomer al alcanului din grafic cu cel mai mare punct de fierbere:



Scrieți formulele de structură ale compușilor **(1)**, **(2)** și **(4)**, știind că:

- substanța **(2)** există sub forma a patru izomeri de configurație;
- substanța **(1)** nu reacționează cu reactivul Tollens.

4. Pentru alcoolul din grafic cu cel mai mare punct de fierbere, scrieți formula de structură a unui alcool secundar **(X)** izomer al acestuia, care nu are centru de chiralitate, dar conține în moleculă numărul maxim de atomi de carbon primar.

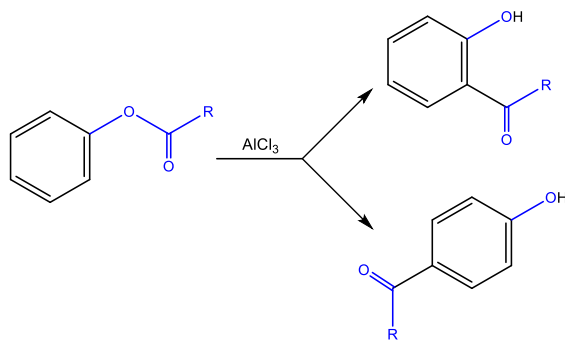
5. Scrieți ecuațiile reacțiilor de obținere a izomerului **(X)** în cel mult cinci etape, folosind compuși organici  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  și  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  și compuși anorganici corespunzători.

**Subiectul B.** ..... **10 puncte**

**Informații:**

*Transpoziția Fries*

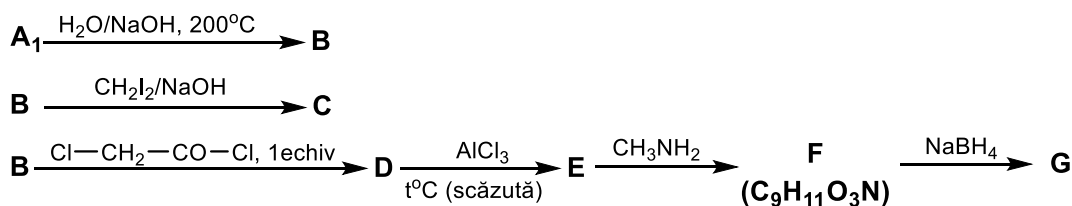
Este o reacție de transpoziție a unui ester fenolic la o hidroxi-aril cetonă, în prezența unui catalizator acid Lewis.



*Orientarea substituenților este dependentă de temperatură: temperaturile scăzute favorizează substituția în poziția para, iar temperaturile ridicate favorizează substituția în poziția orto.*

Compusul organic ternar **(A)**, un derivat disubstituit al benzenului, are masa molară 147 g/mol și conține 48,98% carbon (procente masice).

- Determinați formula moleculară a compusului **(A)**.
- Scrieți formulele de structură ale celor trei izomeri în ordinea descrescătoare a polarității moleculelor.
- Unul dintre izomeri (**A<sub>1</sub>**) este folosit pentru sinteza unui hormon (**G**), conform schemei de reacții:



Scrieți formulele de structură ale compușilor **(A<sub>1</sub>)**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, **(E)**, **(F)** și **(G)**.

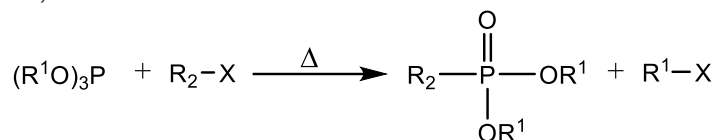
4. Scrieți formula de structură a enantiomerului compusului **(G)** cu configurația R.

**Subiectul C.** .....5 puncte

**Informații:**

*Reacția Michaelis-Arbuzov*

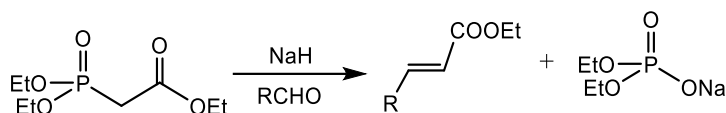
Este reacția dintre trialkilfosfiți și halogenuri de alchil primare pentru a prepara fosfonați de alchil, utilizați în special în reacția Horner-Wadsworth-Emmons.



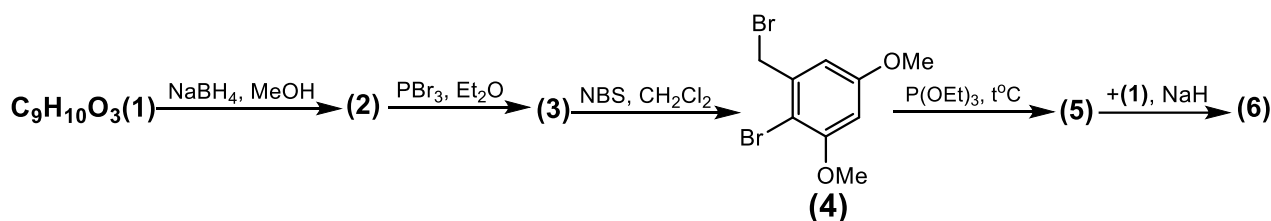
R<sup>1</sup> = alchil etc.; R<sub>2</sub> = alchil, acil etc.; X = Cl, Br, I

*Reacția Horner-Wadsworth-Emmons*

Este o reacție chimică utilizată în chimia organică pentru a prepara trans-alcene din fosfonați de alchil cu aldehide (sau cetone):



Se dă schema de reacții:



Scrieți formulele de structură ale compușilor **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(5)** și **(6)**.

**Subiectul al III-lea**

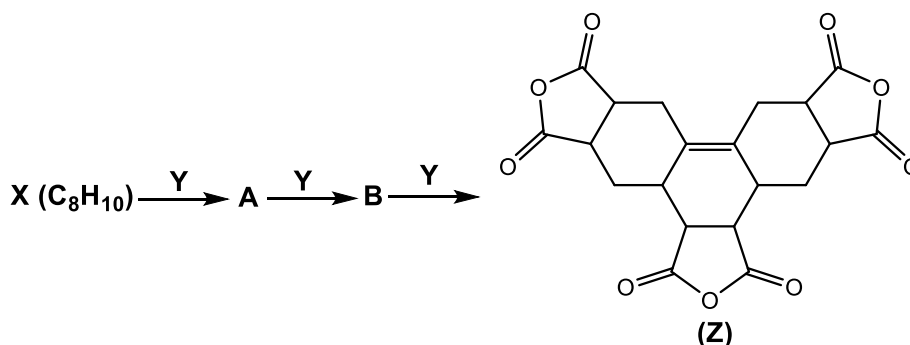
**18 puncte**

**Subiectul A.** .....4 puncte

**Informație:**

Reacțiile domino sunt definite ca procese a două sau mai multe reacții de formare a legăturilor chimice în condiții identice, în care transformarea ulterioară are loc la grupele funcționale obținute în transformarea anterioară.

Aductul **(Z)** se obține printr-o reacție Diels-Alder de tip domino a compusului **(X)** cu filodiena **(Y)**, conform schemei de reacții:

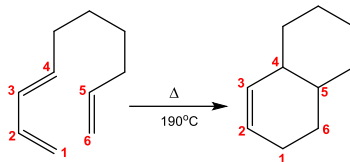


Scrieți formulele de structură ale compușilor (X), (Y), (A) și (B).

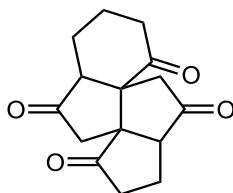
**Subiectul B.** .....4 puncte

**Informație:**

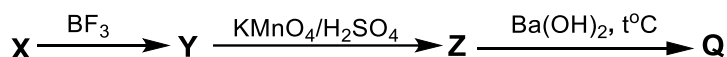
În reacția Diels-Alder intramoleculară (IMDA), se formează două catene ciclice într-o singură etapă. Efectele sterice care pot să apară în IMDA, în special la atomul de carbon terminal al dienei, sunt diminuate prin folosirea acizilor Lewis.



Compusul (X) 1,3,14,16-heptadecatetraen-8-in-7,10-dionă se transformă printr-o succesiune de reacții în compusul (Q), cu formula de structură:



Succesiunea de reacții este următoarea:



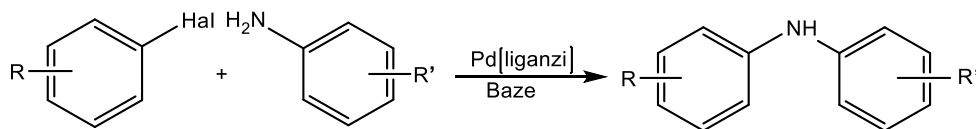
1. Scrieți formulele de structură ale compușilor (X), (Y) și (Z).
2. Notați numărul de stereozomeri ai compusului (X).
3. Compusul (X) formează substanța (X'), în reacție cu  $H_2/Ni$ , în exces. Notați numărul de stereozomeri ai compusului (X').

**Subiectul C.** .....10 puncte

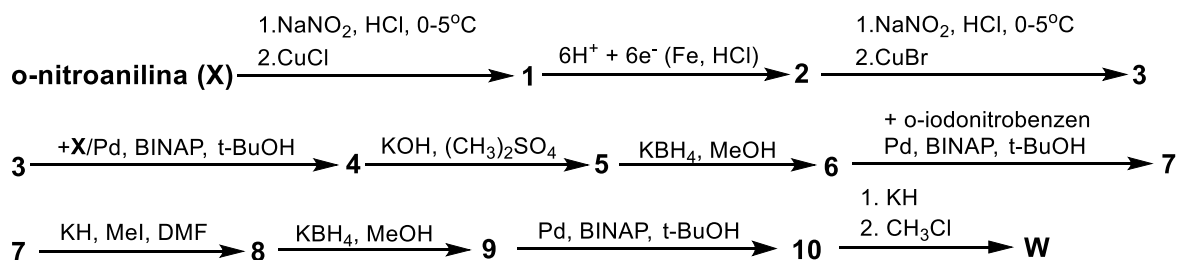
**Informație:**

Reacția de cuplare Buchwald-Hartwig

Cuplarea Buchwald-Hartwig este o reacție utilizată pentru prepararea aminelor aromatice din halogenuri aromatice sau sulfonați aromatici. Caracteristica principală a acestei reacții este utilizarea paladiului Pd și a liganzilor bogăți în electroni pentru a desfășura reacția catalitică, în mediu bazic. În general, iodura este mai reactivă decât bromura, iar bromura este mai reactivă decât clorura.



În 2010, cercetătorii de la Universitatea Loyola din Chicago și Universitatea de Stat din Youngstown, au sintetizat compusul (W) (Org. Chem. 2010, 75, 22, 7887–7892), folosind metoda Buchwald-Hartwig. Compușii (10) și (W) din următoarea schemă pot fi utilizați pentru recunoașterea selectivă a anumitor ioni metalici, datorită prezenței a trei atomi de azot în moleculă:



unde:

- BINAP - 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilul, un compus organofosforic, ligand bogat în electroni;
- t-BuOH - (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH;
- DMF - dimetilformamida.

Scrieți formulele de structură ale compușilor **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)**, **(6)**, **(7)**, **(8)**, **(9)**, **(10)** și **(W)**.

### Subiectul al IV-lea

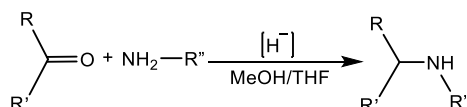
28 de puncte

#### Subiectul A. ....6 puncte

##### Informație:

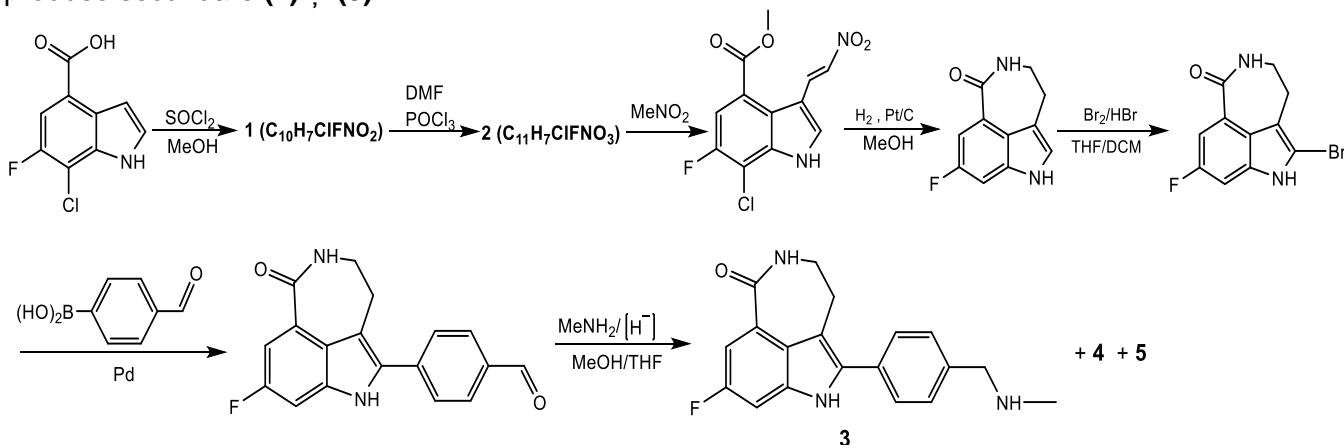
*Aminare reductivă*

*Aldehidele și cetonele sunt transformate în aminele corespunzătoare prin reacția aminelor în metanol folosind diferiți reductori [H<sup>-</sup>].*



Următoarea schemă de reacții reprezintă sinteza unui medicament oncologic modern, substanța **(3)**.

În etapa finală a acestei sinteze, aminarea reductivă, se obțin cantități semnificative de două produse secundare **(4)** și **(5)**.



unde:

- DCM - diclorometan;
- DMF - dimetilformamidă;
- THF - tetrahidrofuran.

Se dau următoarele informații despre compușii **(4)** și **(5)**:

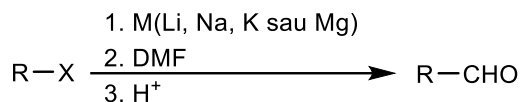
- compusul **(4)** are formula moleculară C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și nu este chiral;
- compusul **(5)** are masă molară 615 g/mol.

Scrieți formulele de structură ale compușilor notați cu **(1)**, **(2)**, **(4)** și **(5)**.

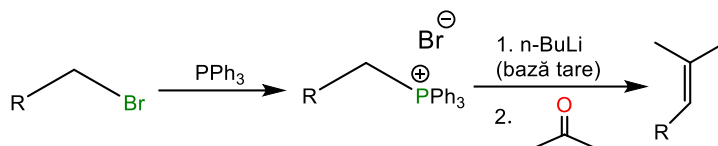
**Subiectul B. ....11 puncte**

**Informații:**

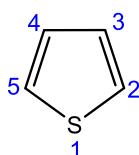
1. *Reacția Bouveault:*



2. *Reacția Wittig*

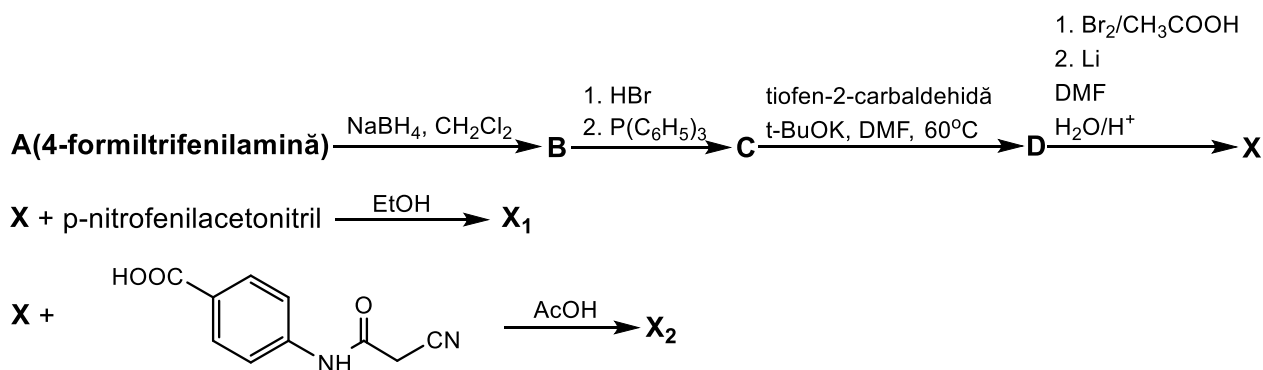


3. *Tiofenul are caracter aromatic, iar în reacția de substituție substituentul va intra majoritar în poziția 2.*



Celulele fotovoltaice sunt componentele de bază ale panourilor fotovoltaice, având rolul de a transforma energia solară în energie electrică. Cunoscută și sub numele de celule Grätzel, celulele solare sensibilizate cu coloranți au costuri reduse și utilizează un colorant fotosensibilizat, atașat la suprafața unui semiconductor pentru a transforma lumina din spectrul vizibil în energie.

Compușii (**X<sub>1</sub>**) și (**X<sub>2</sub>**) din schema de reacții sunt doi sensibilizatori organici care au depășit performanțele fotovoltaice ale sensibilizatorului convențional pe bază de ruteniu. ([S. A. Badawy](#), [E. Abdel-Latif](#), [A. A. Fadda](#) & [M. R. Elmorsy](#), *Scientific Reports* volume 12, Article number: 12885, 2022).



unde:

- DMF - dimetilformamidă;
- t-BuOK - terț-butoxid de potasiu.

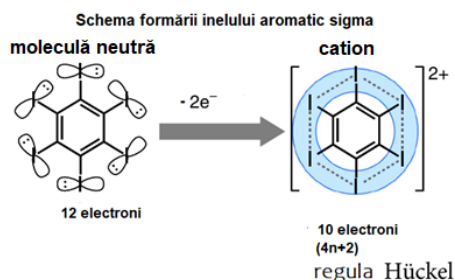
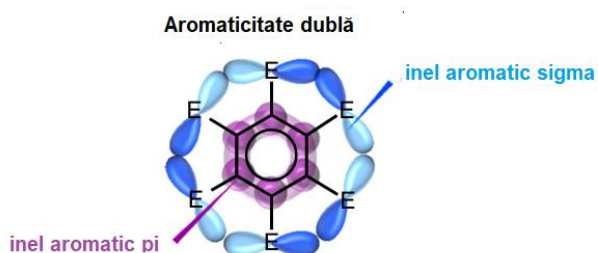
1. Scrieți ecuațiile reacțiilor de obținere a p-nitrofenilacetonitrilului, în patru etape, pornind de la benzen.

2. Scrieți formulele de structură ale compușilor (**A**), (**B**), (**C**), (**D**), (**X**), (**X<sub>1</sub>**) și (**X<sub>2</sub>**) din schema de reacții.

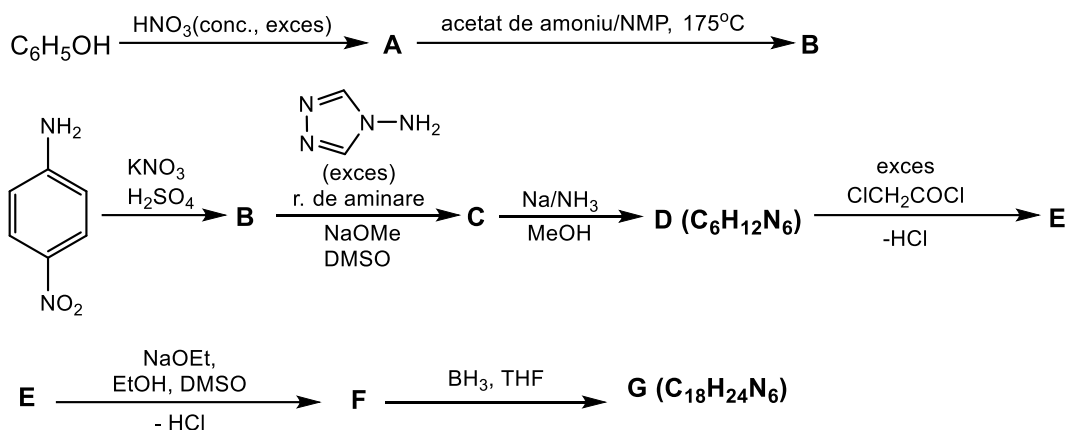
**Subiectul C. ....11 puncte**

Un subiect de interes în chimia organică îl reprezintă aromaticitatea dublă, care rezultă din interacțiunile orbitalilor σ (sigma) și a orbitalilor π (pi) în molecula benzenului hexasubstituit cu

heteroatomi. În imagini sunt prezentate aromaticitatea dublă (inel aromatic  $\pi$  ( $\pi$ ) + inel aromatic  $\sigma$  ( $\sigma$ )) și schema formării inelului aromatic  $\sigma$  ( $\sigma$ ):



Următoarea schemă de reacții reprezintă o încercare de a obține un compus cu dublă aromaticitate. Însă, oxidarea compusului (**G**) cu doi echivalenți de  $\text{AgBF}_4$  nu a condus la obținerea acestuia, deoarece constrângerile conformaționale create de grupele metilen fac imposibilă formarea inelului aromatic sigma.



unde:

- NMP - N-metil-2-pirolidona;
- DMSO - dimetilsulfoxidul;
- NaOMe -  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ;
- NaOEt -  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ;
- THF- tetrahidrofuran.

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

2. Scrieți formulele de structură ale compușilor (**H**), (**I**) și (**J**), știind că (**J**) este compusul cu aromaticitate dublă, conform ecuațiilor reacțiilor:



Subiecte propuse de:

prof. Gheorghe Costel de la Colegiul Național "Vlaicu Vodă" din Curtea de Argeș

prof. Shajaani Iuliana de la Colegiul Național "Matei Basarab" din București

prof. Băluțoiu Elena de la Colegiul Național "Carol I" din Craiova

prof. Trifan Iuliana de la Colegiul Național "Vasile Alecsandri" din Galați

prof. Voichițoiu Iacob de la Liceul Teoretic "Alexandru Ioan Cuza" din București



ANEXA: TABELUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

18 8A	2 He 4.003	17 7A	16 6A	15 5A	14 4A	13 3A											12 2B	11 1B	10 8B	9 8B	8 8B	7 7B	6 6B	5 5B	4 4B	3 3B	2 2A	1 1A	1 1A	18 8A																																																																				
	10 Ne 20.18	9 F 19.00	8 O 16.00	7 N 14.01	6 C 12.01	5 B 10.81	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)	109 Mt (266)	110 Ds (281)	111 Rg (272)	112 Cn (285)	113 Nh (286)	114 Fl (289)	115 Mc (289)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0	19 K 39.10	20 Ca 40.08	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0