



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
SIBIU, 25-29 aprilie 2026
Ediția a LIX-a

Proba teoretică
Clasa a XI-a

- Timpul de lucru efectiv este de 3 ore. Se acordă 10 puncte din oficiu.
- Fiecare subiect se rezolvă separat pe o foaie de concurs tipizată.

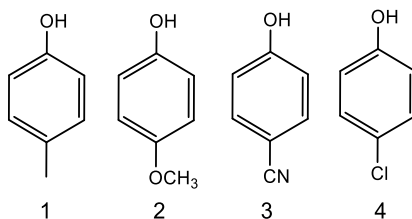
Subiectul I _____ **(20 de puncte)**

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. Benzoatul de etil, acidul benzoic și benzoatul de sodiu prezintă, în ordine necunoscută, punctele de topire -34°C , 122°C și 410°C . Alegeți asocierea corectă.

- A.** benzoat de etil, 122°C ; acid benzoic, -34°C ; benzoat de sodiu, 410°C ;
B. benzoat de etil, -34°C ; acid benzoic, 122°C ; benzoat de sodiu, 410°C ;
C. benzoat de etil, 410°C ; acid benzoic, 122°C ; benzoat de sodiu, -34°C ;
D. benzoat de etil, 122°C ; acid benzoic, 410°C ; benzoat de sodiu, -34°C ;
E. benzoat de etil, -34°C ; acid benzoic, 410°C ; benzoat de sodiu, 122°C .

2. Se consideră următorii compuși:



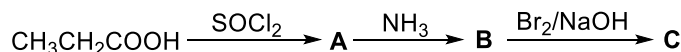
Ordinea crescătoare a caracterului acid este:

- A.** $2 < 1 < 4 < 3$;
B. $1 < 2 < 3 < 4$;
C. $2 < 1 < 3 < 4$;
D. $3 < 4 < 1 < 2$;
E. $1 < 4 < 2 < 3$.

3. Numărul total de stereoizomeri ai compusului $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH(Cl)-CH(Cl)-CH(OH)-CH}_3$ este:

- A.** 4; **B.** 16; **C.** 8; **D.** 10; **E.** 12.

4. Se consideră secvența de reacții:



Referitor la compușii **(A)**, **(B)** și **(C)**, afirmația corectă este:

- A.** **(A)** este o clorură acidă, **(B)** este o amidă, iar **(C)** este o amidă bromurată;
B. **(A)** este o clorură acidă, **(B)** este o amidă, iar **(C)** este o amină primară cu un atom de carbon mai puțin decât **(B)**;
C. **(A)** este o clorură acidă, **(B)** este o amidă primară, iar **(C)** este o amină primară cu același număr de atomi de carbon ca **(B)**;
D. **(A)** este o clorură acidă, **(B)** este un nitril, iar **(C)** este un acid carboxilic;
E. **(A)** este o anhidridă acidă, **(B)** este o amidă, iar **(C)** este o aldehidă.

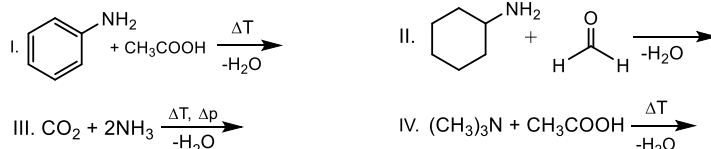
5. Amina aromatică (**A**), cu formula moleculară C_7H_9N , se diazotează, iar sarea de diazoniu rezultată cupleşă cu 2-naftol. Derivatul **N-acetil al compusului (A)**, oxidat cu soluție acidă de $KMnO_4$, conduce la un compus care, la substituție electrofilă aromatică, formează un singur produs de monosubstituție. Identificați compusul (**A**):

- A. benzilamină;
- B. o-toluidină;
- C. m-toluidină;
- D. p-toluidină;
- E. N-metilnilină.

6. Compusul aromatic (**A**), cu formula moleculară C_8H_8O , decolorează soluția de brom în CCl_4 , formează o colorație caracteristică în prezența de $FeCl_3$, iar în condiții de hidrogenare catalitică selectivă consumă 1 mol de H_2 per mol de compus. Prin oxidare, compusul (**A**) se transformă într-un acid hidroxibenzoic care nu poate forma legătură de hidrogen intramoleculară. Compusul (**A**) este:

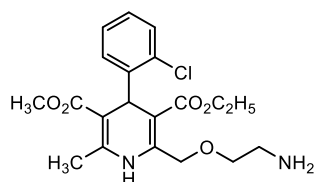
- A. 2-etenilfenol;
- B. 3-etenilfenol;
- C. 4-etenilfenol;
- D. 2-metilbenzaldehydă;
- E. 4-metilbenzaldehydă.

7. Dintre reacțiile I–IV conduc la obținerea unei amide:



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

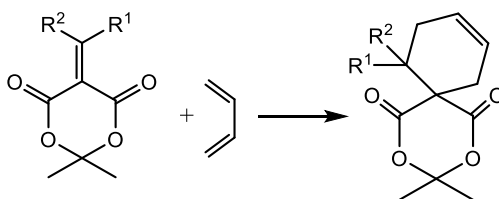
8. Compusul prezentat mai jos este un medicament antihipertensiv utilizat pe scară largă în tratamentul hipertensiunii arteriale și al anginei pectorale:



Referitor la acest compus, sunt corecte afirmațiile de mai jos, cu excepția:

- A. molecula conține două grupe ester, o grupă eter, o grupă amino primară, o grupă amino secundară și un atom de clor;
- B. atomul de azot din grupa amino primară este mai bazic decât atomul de azot din grupa amino secundară;
- C. substituentul aromatic este legat de un atom de carbon hibridizat sp^3 , care constituie un centru stereogen al moleculei;
- D. nucleul heterociclic al compusului este un sistem aromatic complet conjugat;
- E. heterociclul conține legături duble conjugate cu grupe ester.

9. Se consideră transformarea de mai jos, în care un derivat al acidului Meldrum reacționează cu 1,3-butadiena. Referitor la această transformare este falsă afirmația:



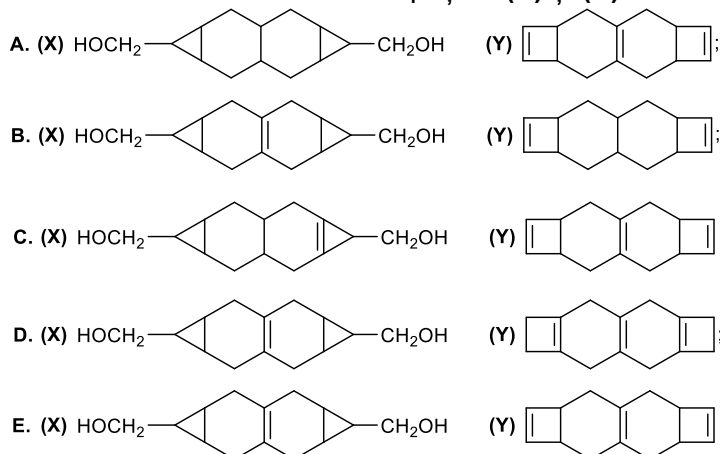
- A. transformarea reprezintă o cicloadiție de tip $[4+2]$, în care 1,3-butadiena are rol de dienă, iar derivatul acidului Meldrum are rol de dienofil;

- B.** produsul reacției conține un nucleu ciclohexenic, rezultat prin formarea simultană a două noi legături σ și reorganizarea sistemului π al reactanților;
C. reactivitatea crescută a dienofilului se datorează efectului electrono-atorator exercitat de grupele $-\text{COO}-$, care activează dubla legătură exociclică;
D. în cursul reacției, sistemul π inițial se păstrează integral, concomitent cu formarea a două noi legături σ ;
E. Transformarea conduce la un aduct ciclic, fără eliminare de molecule mici.

10. Se consideră schema de reacții:



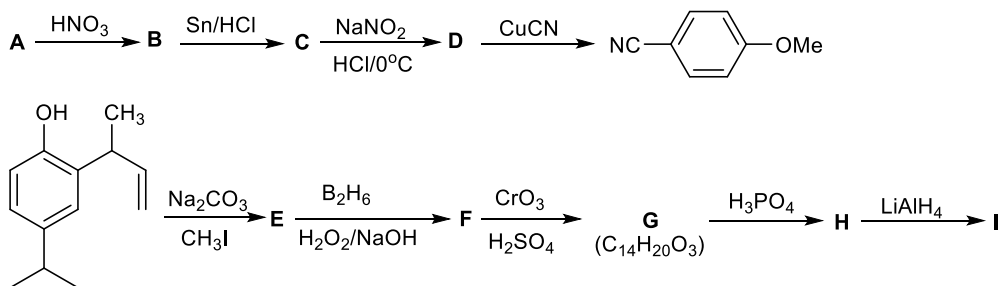
Formulele de structură ale compușilor **(X)** și **(Y)** sunt:



Subiectul al II-lea _____ (20 de puncte)

Subiectul II.A. Deducție structurală în chimia organică _____ (9 puncte)

Se consideră schemele de reacții de mai jos.



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

Subiectul II.B. Deducție structurală și izomerie optică _____ (5 puncte)

Se consideră compusul organic optic activ **(A)**, cu formula moleculară **C₇H₁₁Br**. Se știe că:

- prin adiția HBr la compusul **(A)**, în absența peroxidilor, se obțin doi compuși izomeri, **(B)** și **(C)**, cu formula moleculară **C₇H₁₂Br₂**; compusul **(B)** este optic activ, iar compusul **(C)** este optic inactiv;
- prin tratarea unui mol de compus **(A)** cu un mol de *terț*-butoxid de potasiu se poate obține compusul **(D)**, cu formula moleculară **C₇H₁₀**;
- la ozonoliza unui mol de compus **(D)**, urmată de prelucrare reductivă cu Zn/H₂O, se formează doi moli de metanal și un mol de 1,3-ciclopentandionă;
- prin adiția HBr la compusul **(A)**, în prezență de H₂O₂, se obțin cei doi diastereoizomeri ai compusului **(E)**, izomeri cu **(B)**.

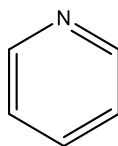
Scrieți formulele de structură ale compușilor **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)** și ale celor doi diastereoizomeri ai compusului **(E)**.

Subiectul II.C. Elucidare structurală în seria aminelor _____ (6 puncte)**Informație**

Azotitul de sodiu reacționează, în mediu acid și la rece, în mod diferit cu aminele, în funcție de natura lor. N-nitrozoaminele dau reacția Liebermann, caracterizată prin apariția unei colorații specifice în prezență de fenol și acid sulfuric concentrat.

Se consideră compusul organic optic activ (**A**), cu formula moleculară $C_5H_{10}N_2$, care poate fi separat în enantiomeri. Se știe că:

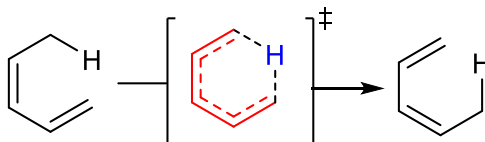
- prin hidrogenare se obține compusul (**B**), optic inactiv, cu formula moleculară $C_5H_{12}N_2$;
- prin reacția compusului (**B**) cu azotit de sodiu în mediu acid se formează compusul (**C**), cu formula moleculară $C_5H_{10}N_2O_2$, de culoare galbenă;
- compusul (**C**) dă reacție de culoare cu fenol în prezență de acid sulfuric concentrat;
- prin tratarea lui (**A**) cu exces de iometan se obține compusul (**D**), cu formula moleculară $C_{10}H_{22}N_2I_2$;
- compusul (**D**) poate fi transformat în piridină cu formula de structură:



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

Subiectul al III-lea _____ (25 de puncte)**Subiectul III.A. Echilibru sigmatropic și transformări periciclice _____ (6 puncte)****Informație**

Transpoziția sigmatropică [1,5] de hidrogen este o reacție periciclică în care un atom de hidrogen migrează de la poziția 1 la poziția 5 de-a lungul unui sistem π conjugat (de obicei o 1,3-dienă).



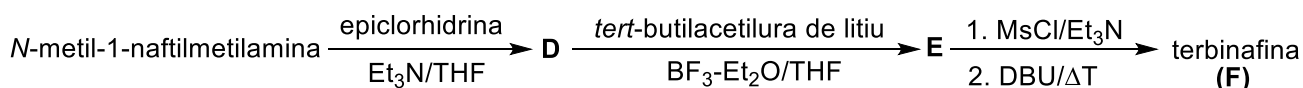
Prin tratarea succesivă a ciclopentadienei cu NaH și CH_3Br se obține compusul (**A**₁). La temperatura camerei, (**A**₁) se izomerizează rapid și reversibil prin transpoziție sigmatropică [1,5] de hidrogen, stabilindu-se un echilibru între trei izomeri, notați (**A**₁), (**A**₂) și (**A**₃). Prin reacția fiecăruia dintre acești izomeri cu acetilendicarboxilat de dimetil se obțin compușii (**B**₁), (**B**₂) și (**B**₃). Scrieți formulele de structură ale compușilor (**A**₁), (**A**₂) și (**A**₃), precum și ale compușilor (**B**₁), (**B**₂) și (**B**₃). Nu se va ține seama de stereochimie. Se vor considera numai izomerii de constituție.

Subiectul III.B. Epiclorhidrina ca intermediar în sinteza organică _____ (9 puncte)

Epiclorhidrina este un intermediar de sinteză important, utilizat atât în industria polimerilor, la obținerea rășinilor epoxidice, cât și în sinteza unor compuși farmaceutici, printre care se numără și terbinafina.

Epiclorhidrina este un compus organic halogenat din clasa epoxizilor, cu formula moleculară C_3H_5ClO și denumirea IUPAC 2-(clorometil)oxiran.

1. Terbinafina (**F**) se sintetizează conform schemei de reacții de mai jos, în care epiclorhidrina este utilizată ca intermediar de sinteză.



Scrieți formulele de structură ale compușilor (**D**), (**E**) și (**F**).

2. Se consideră condensarea fenolului cu glioxal, în mediu acid. Substituția pe nucleul aromatic are loc exclusiv în poziția para față de grupa hidroxil și se obține un singur compus polifenolic (**M₁**). Prin tratarea unui mol de compus (**M₁**) cu exces de epiclorhidrină, în prezență de hidroxid de sodiu, se obține compusul (**M**). Scrieți formulele de structură ale compușilor (**M₁**) și (**M**).

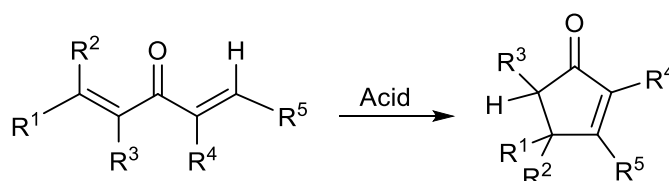
Se dau informațiile:

- DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enă(bază);
- MsCl: clorura de metansulfonil;
- THF: tetrahidrofuran.

Subiectul III.C. Construcția unui sistem triciclic _____ (10 puncte)

Informații:

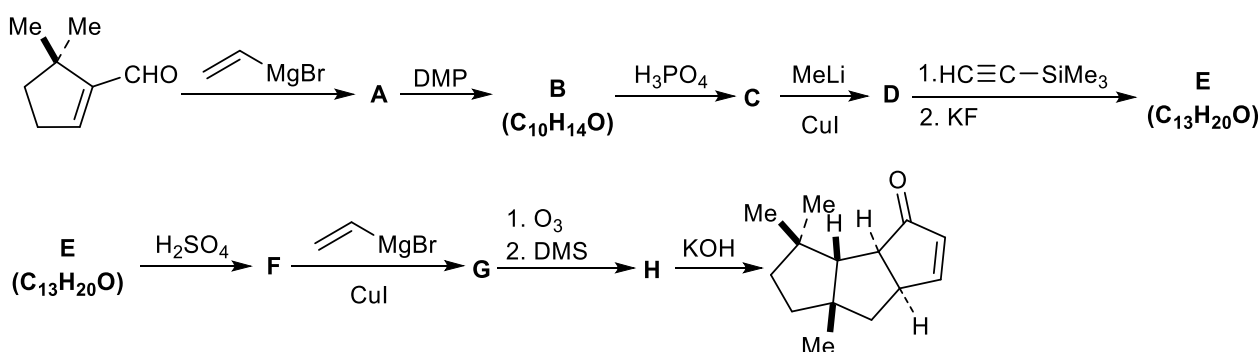
Ciclizarea Nazarov este rearanjarea catalizată de acid a divinilketonelor în ciclopentenone care implică o închidere electrociclică:



Influența Cu(I) asupra reactivilor organometalici

În prezența CuI, compușii organolitii (RLi) și compușii Grignard (RMgX) formează compuși organocupru(I) de tipul R_2CuLi (reactiv Gilman), respectiv R_2CuMgX , care reacționează selectiv, prin adiție conjugată (1,4), cu compușii carbonilici α,β -nesaturați.

Se consideră următoarea schema de reacții prezentată mai jos:



Scrieți formulele de structură ale substanțelor (**A**), (**B**), (**C**), (**D**), (**E**), (**F**), (**G**) și (**H**), fără a preciza stereochemia.

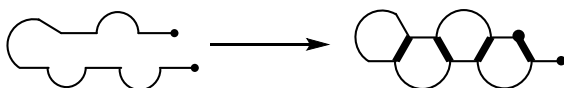
Se dau informațiile:

- DMP: reactivul Dess-Martin cu rol de agent oxidant selectiv;
- DMS: dimetilsulfură.

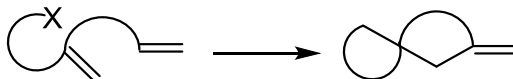
Subiectul al IV-lea _____ (25 de puncte)

Subiectul IV.A. Ciclizare multiplă de tip „zipper” _____ (14 puncte)

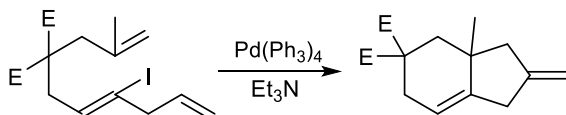
Carbopaladarea în cascadă de tip „zipper” este o secvență de reacții în care o specie „organopaladiu” se inserează succesiv în legături multiple carbon-carbon, ceea ce permite formarea, într-o singură transformare globală, a două sau mai multe cicluri. Pentru desfășurarea acestei cascade, precursorul trebuie să conțină **grupe de propagare**, care permit repetarea etapelor de inserție și o **grupă terminală**, care oprește secvența și conduce la regenerarea catalizatorului de paladiu. În astfel de procese, **alchinele** și **alchenele 1,1-disubstituite** pot funcționa ca unități de propagare, iar terminarea are loc frecvent prin intermediul unui fragment alchenic ce permite **eliminare β -H**.



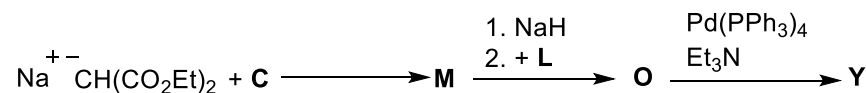
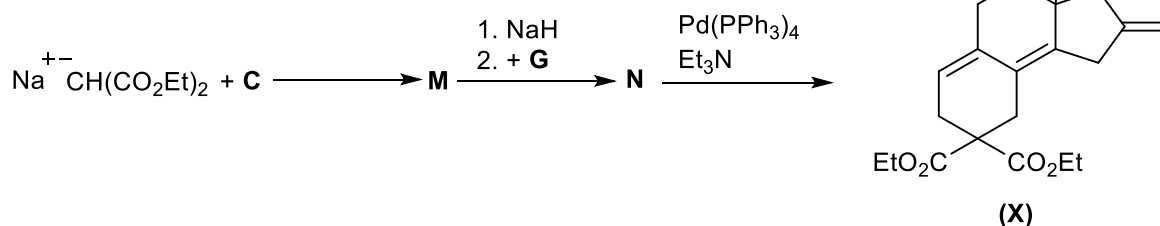
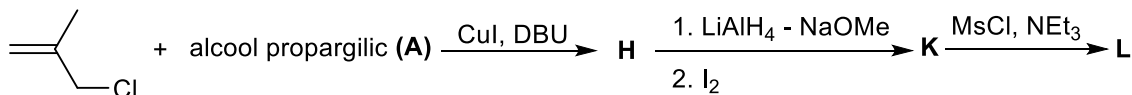
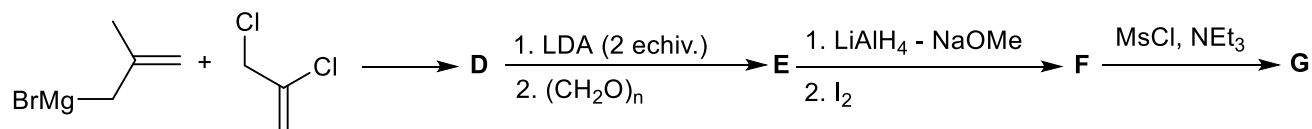
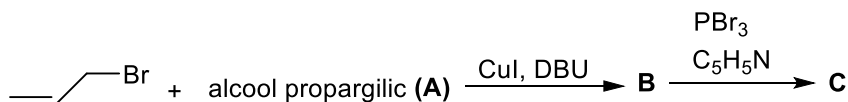
Ciclizare multiplă de tip "zipper"



Exemplu:



Compușii (X) și (Y) se obțin prin carbopaladare în cascadă, conform reacțiilor prezentate mai jos:



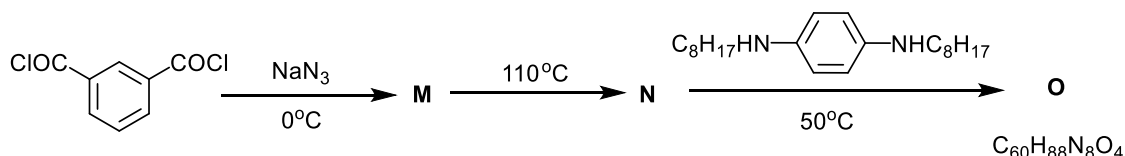
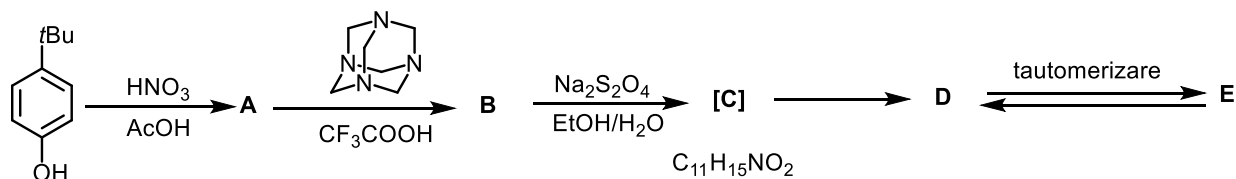
Scrieți formulele de structură ale substanțelor (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (K), (L), (M), (N), (O) și (Y). Se consideră că, în prezență de $\text{LiAlH}_4/\text{NaOMe}$, tripla legătură suferă hidroaluminare, cu formarea unui intermediar alchenil-aluminiu, iar tratamentul ulterior cu I_2 conduce la iodoalchena corespunzătoare.

Se dau informațiile:

- DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enă(bază);
- MsCl: clorura de metansulfonil;
- LDA: diizopropilamidură de litiu.

Subiectul IV.B. Arhitecturi moleculare cu rol de receptori anionici_____ (11 puncte)

Receptorii pentru anioni ocupă un loc central în chimia supramoleculară. Schemele de mai jos prezintă sinteza a doi compuși cu cavități preorganizate, bogate în donori de legături de hidrogen, care pot funcționa ca receptori anionici.



Se dau următoarele informații:

- compușii (D) și (E) prezintă o axa de simetrie C_5 (la rotirea moleculei cu câte $360^\circ/5$ se obține o structură identică cu cea inițială);
- transformarea (M) $\rightarrow$ (N) are loc cu degajare de N_2 .

Scrieți formulele de structură ale compușilor (A), (B), [C], (D), (E), (M), (N) și (O).

Notă: Timp de lucru 3 ore.

Subiecte propuse de:

Prof. univ.dr. habil. Niculina Hădăde, Universitatea "Babeș-Bolyai" din Cluj-Napoca

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

Prof. Dan Rotariu, Colegiul Național "Moise Nicoară", Arad

Prof. Constantin Guceanu, Colegiul Național "Mihai Eminescu", Botoșani

Prof. Anița Luncan, Colegiul Național "Emanuil Gojdu", Oradea

Prof. Laura Moșteanu, Colegiul Național "Ion Minulescu", Slatina

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

Comisia Centrală a Olimpiadei

Naționale de Chimie

Vă urează

Succes!