

OLIMPIADA DE CHIMIE
etapa județeană/ a sectoarelor municipiului București
22 martie 2026
Clasa a XI-a

- Timpul de lucru efectiv este de trei ore.
- Pentru rezolvarea cerințelor puteți folosi informațiile prezentate la subiectele respective.
- Se acordă 10 puncte din oficiu.
- Pentru rezolvarea cerințelor veți utiliza mase atomice rotunjite din Tabelul periodic, care se găsește la sfârșitul variantei de subiecte.

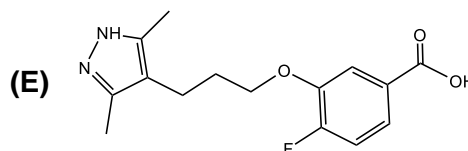
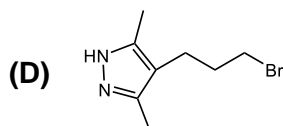
SUBIECTUL I

25 de puncte

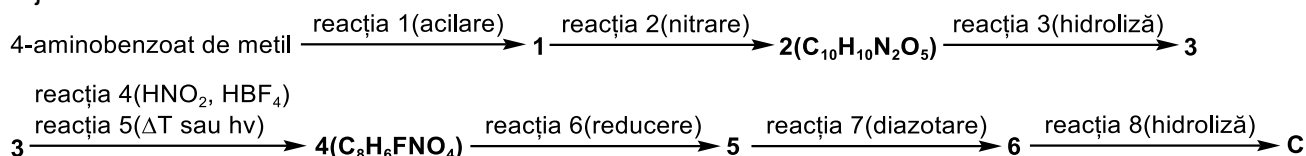
Subiectul A.13 puncte

Se consideră denumirile și formulele de structură ale unor compuși organici:

- (A)** 1,3-dibromopropan **(B)** 2,4-pentandionă **(C)** 4-fluoro-3-hidroxi-benzoatul de metil



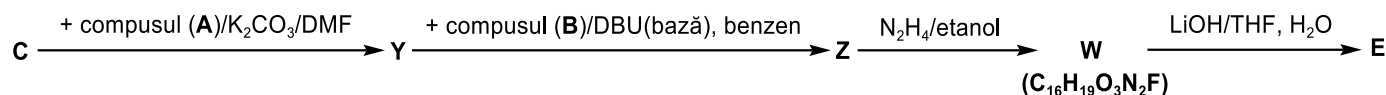
1. Scrieți formulele de structură ale substanțelor notate cu literele **(A)**, **(B)**, **(C)**.
2. Notați raportul numeric electroni pi: electroni neparticipanți la legătură din molecula compusului **(D)**.
3. Sinteza compusului **(C)** din 4-amino-benzoatul de metil se realizează conform schemei de reacții de mai jos:



- 3.1.** Scrieți formulele de structură ale compușilor **1**, **2**, **3** și **4**.
- 3.2.** Scrieți ecuațiile reacțiilor **6** și **7**.
- 4.** Compusul (**E**), denumit Acoramidis, este un medicament aprobat pentru uz medical în Statele Unite în noiembrie 2024 și în Uniunea Europeană în februarie 2025, cu mecanism de acțiune bazat pe stabilizarea unei proteine implicate în funcția cardiacă.

- 4.1. Notati valoarea N.E a compusului (E).**

- 4.2. Acoramidisul (E)** se obtine printr-o sinteză în patru etape, având ca precursor compusul (C).



Scrieti formulele de structură ale compusilor (Y), (Z) si (W).

Se dau informatiile:

- DMF: Dimetilformamida, solvent;
- DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enă(bază);
- THF: Tetrahidrofuranul, solvent.

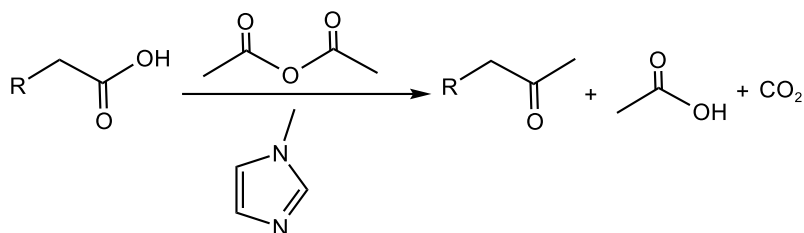
Subiectul B.12 puncte

Informatii:

Reactia Dakin-West

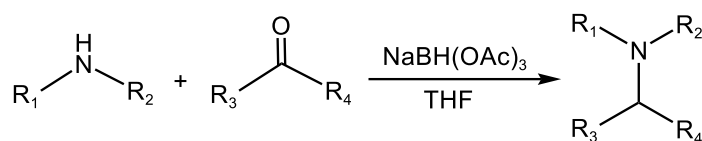
În variantă modernă, reacția Dakin–West, permite conversia acizilor carboxilici enolizabili în metilcetonele corespunzătoare. De exemplu, acizii carboxilici β -aril pot fi transformați în β -aril cetone prin

tratarea lor cu anhidridă acetică sub acțiunea catalitică a *N*-metilimidazolului, proces care implică formarea in situ a ionului acetilimidazoliu, un agent de acetilare puternic.

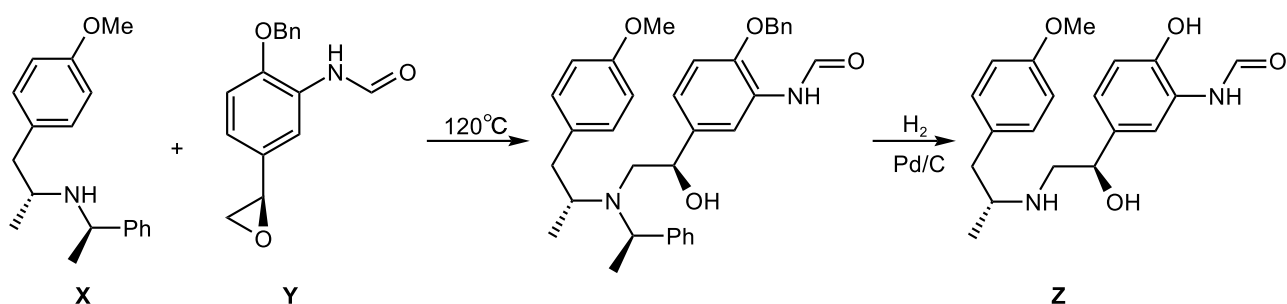


Aminare reductivă

În reacția de aminare reductivă, o aldehydă sau cetonă reacționează cu o amină, formând o imină (sau ion iminiu), care este apoi redusă la amina corespunzătoare. Triacetoxiborohidru de sodiu, $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ (STAB), este un agent reducător selectiv utilizat pentru reducerea intermediarilor imină/iminiu la amine.

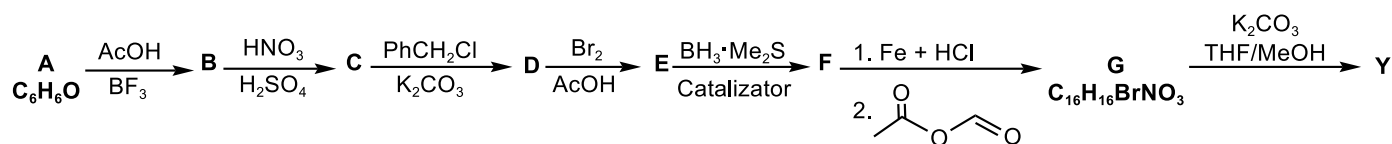


Compusul (**Z**), medicament utilizat în tratamentul astmului bronșic, se obține prin succesiunea de reacții:



1. Referitor la compusul (**Z**):

- Determinați formula moleculară și valoarea N.E.
 - Notați denumirea grupelor funcționale prezente în moleculă.
 - Determinați numărul centrelor chirale și stabiliți configurația absolută (R/S) a fiecărui centru chiral.
2. Compusul (**Y**), utilizat ca intermediar în sinteza medicamentului (**Z**), se obține conform schemei de transformări:



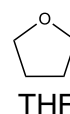
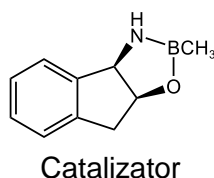
Se dau informațiile:

Me: $-\text{CH}_3$

Ph: $-\text{C}_6\text{H}_5$

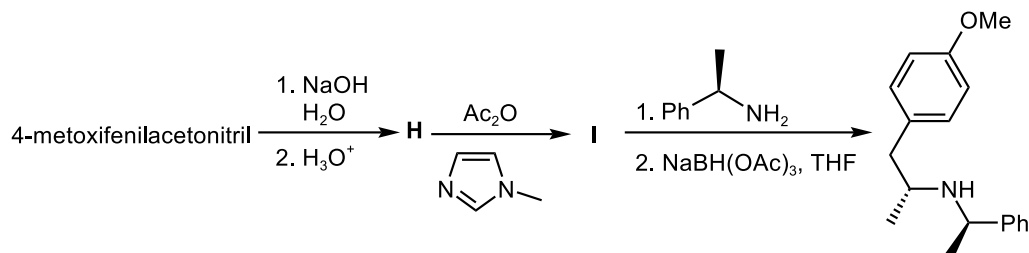
Ac: $\text{CH}_3\text{CO}-$

Bn: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$



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

3. Compusul (**X**), utilizat ca intermediar în sinteza medicamentului (**Z**), se poate obține pornind de la 4-metoxifenilacetonitril, conform schemei de reacții:



a. Scrieți ecuațiile reacțiilor prin care 4-metoxifenilacetonitrilul se transformă în compusul (**H**).

b. Scrieți formula de structură a compusului (**I**).

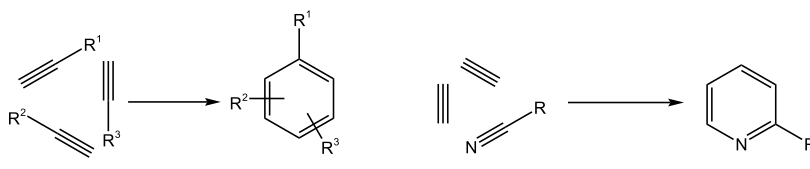
SUBIECTUL al II-lea

20 de puncte

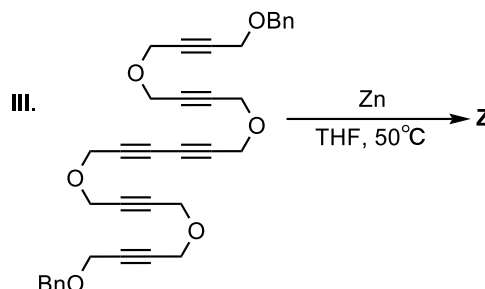
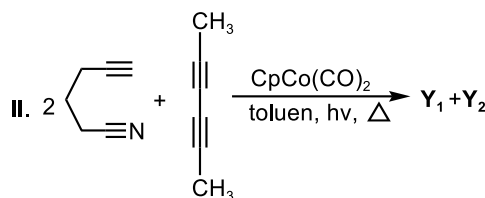
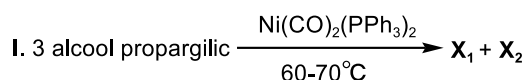
Subiectul A.9 puncte

Informație:

Ciclotrimerizarea catalizată de metale de tranziție este o reacție de tip [2+2+2] prin care se formează nuclee aromatice într-o singură etapă. În aceste transformări, trei unități nesaturate se combină pentru a forma un nucleu aromatic, reacția putând avea loc atât intermolecular, cât și intramolecular, în cazul compușilor care conțin două sau mai multe legături triple în catenă. În prezența catalizatorilor precum Co, Rh sau Pd, alchinele formează derivați substituiți ai benzenului, iar reacția dintre două unități alchinice și o grupă nitril conduce la formarea unui derivat de piridină, când raportul molar alchină : nitril este 2 : 1.



Se dau următoarele secvențe de reacții:



1. Scrieți formulele de structură ale compușilor (**X₁**) și (**X₂**) din secvența I de reacții, știind că prin nitrarea nucleului aromatic al compusului (**X₁**) se obține un singur mononitroderivat.

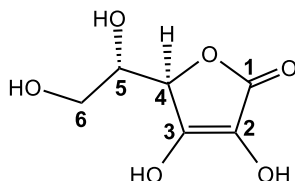


2. Scrieți formulele de structură ale compuşilor (**Y₁**) și (**Y₂**) din secvența II de reacții.
3. Scrieți formula de structură a compusului (**Z**) din secvența III de reacții și notați valoarea NE a acestuia.

Subiectul B.11 puncte

Vitamina C (acidul ascorbic) este un compus organic cu caracter acid și proprietăți reducătoare, capabil să participe la reacții de oxido-reducere prin cedare de electroni și protoni. Datorită acestor proprietăți, acidul ascorbic poate fi determinat cantitativ prin metode titrimetrice redox.

B₁. Structura acidului ascorbic este următoarea:



1. Identificați atomii de carbon asimetric din molecula acidului ascorbic și notați numerele corespunzătoare acestora, conform structurii date.
2. Stabiliți configurația absolută (R/S) a fiecărui atom de carbon asimetric, utilizând regulile Cahn-Ingold-Prelog.
3. Scrieți ecuația reacției de ionizare a acidului ascorbic în prima etapă, pentru $pK_{a1} = 4,1$, utilizând formule de structură pentru compușii organici.
4. Scrieți ecuația reacției de ionizare a acidului ascorbic, în a doua etapă, pentru $pK_{a2} = 11,6$, utilizând formule de structură pentru compușii organici.
5. Calculați valorile constantelor de aciditate K_{a1} și K_{a2} .

B₂. Determinarea acidului ascorbic dintr-o probă se realizează prin titrare redox cu N-bromosuccinimidă (NBS), care oxidează cantitativ acidul ascorbic la acid dehidroascorbic. Reacția permite determinarea concentrației acidului ascorbic din proba analizată.

O probă de 100 mL soluție conținând acid ascorbic este titrată cu soluție de N-bromosuccinimidă (NBS) de concentrație 0,01M, în prezență de KI și amidon. Pentru atingerea punctului de echivalență s-au consumat 50 mL soluție de NBS. Se consideră că reacția dintre acidul ascorbic și NBS are loc în raport molar 1:1.

1. Scrieți ecuația procesului de oxidare a acidului ascorbic la acid dehidroascorbic.
2. Scrieți ecuația reacției care are loc la titrarea acidului ascorbic cu NBS, în prezență de KI și amidon.
3. Scrieți ecuația reacției de formare a iodului molecular și precizați rolul amidonului în această metodă de titrare.
4. Calculați concentrația molară a soluției de acid ascorbic.

SUBIECTUL al III-lea**20 de puncte****Subiectul A.9 puncte**

Se consideră compusul organic optic activ (**A**), cu formula moleculară $C_7H_{12}O_3$, despre care se cunosc următoarele:

- la tratarea cu $I_2/NaOH$ se formează un precipitat galben;
- nu decolorează soluția de brom în apă;
- în reacție cu $NaHCO_3(aq)$ nu se observă efervescență;
- în reacție cu Na metalic se degajă un gaz.

Prin hidroliză în mediu acid, compusul (**A**) se transformă în compusul optic activ (**B**), cu formula moleculară $C_7H_{14}O_4$, care:

- la tratarea cu $I_2/NaOH$ formează un precipitat galben;
- nu decolorează soluția de brom în apă;
- produce efervescență în reacție cu $NaHCO_3(aq)$;

- prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ formează compusul optic activ **(C)**, cu formula moleculară $C_7H_{10}O_4$. Compusul **(C)**, tratat cu reactiv Tollens, formează compusul optic inactiv **(D)**, cu formula moleculară $C_7H_{10}O_5$.

Compusul **(D)**:

- la simpla încălzire nu se decarboxilează;
- la încălzire în prezență de NaOH formează compusul optic inactiv **(E)**, cu formula moleculară $C_5H_{10}O$.

Într-o analiză separată, 3-oxobutanoatul de etil este tratat cu etoxid de sodiu, apoi cu iodometan (CH_3I) în exces, în două etape succesive, obținându-se compusul **(X)**. Acesta are formula moleculară $C_8H_{14}O_3$, și prin hidroliză acidă, urmată de încălzire, conduce la același compus **(E)**.

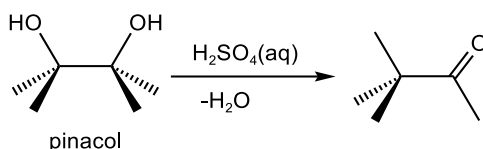
a. Identificați compușii **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, **(E)** și **(X)**.

b. Notați numărul atomilor de carbon asimetric din moleculele compușilor **(A)**, **(B)** și **(C)**.

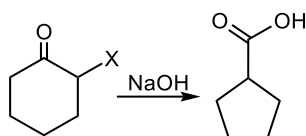
Subiectul B.11 puncte

Informații:

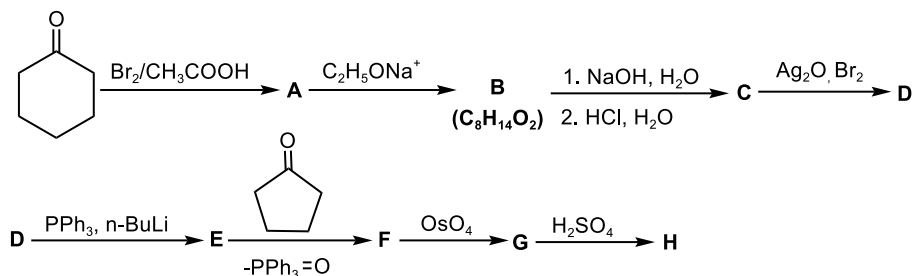
Transpoziția pinacolică este rearanjarea catalizată de acizi a unui diol vicinal, care conduce la formarea unui compus carbonilic prin eliminare de apă și migrarea intramoleculară a unui substituent.



Transpoziția Favorskii este rearanjarea catalizată de baze a α -halogenocetonelor ciclice, care conduce la derivați carboxilici (acizi, esteri sau amide), însoțită de micșorarea ciclului cu un atom de carbon.



Se consideră schema de reacții în care **ciclohexanona** este transformată succesiv în compușii **(A)–(H)**.



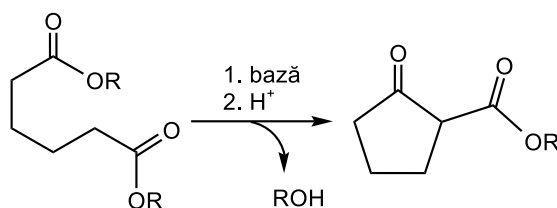
Scrieți formulele de structură ale compușilor **(A)**, **(B)**, **(C)**, **(D)**, **(E)**, **(F)**, **(G)** și **(H)**.

SUBIECTUL al IV-lea

25 de puncte

Informație:

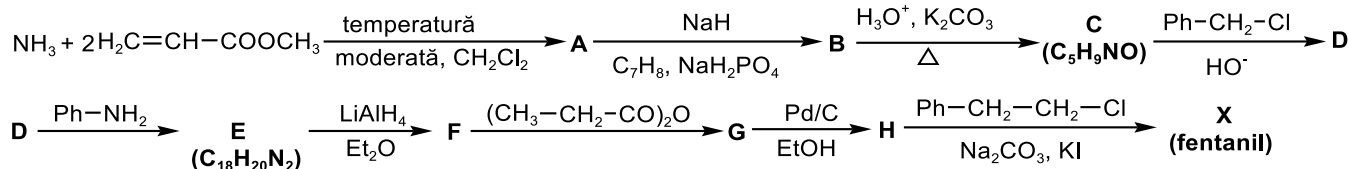
Condensarea Dieckmann este o condensare Claisen intramoleculară a unui diester, catalizată de baze, care conduce la formarea unui β -cetoester ciclic.





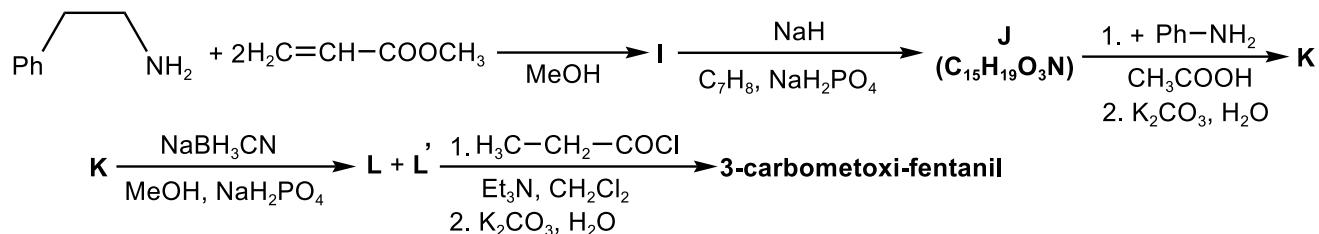
Fentanilul este utilizat în domeniul farmaceutic datorită proprietăților sale biologice. Din punct de vedere structural, este un compus organic sintetic care conține un nucleu heterociclic saturat cu azot și o grupă amidică.

A₁. O metodă de sinteză a fentanilului este prezentată în următoarea schemă de reacții:



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

A₂. Un derivat al fentanilului, numit **3-carbometoxi-fentanil**, poate fi obținut conform schemei de reacții de mai jos:



Cu privire la unele substanțe din schema de reacții, sunt furnizate următoarele informații:

- substanța **(K)** conține în moleculă 15 atomi de carbon hibridizați sp^2 ;
 - compușii **(L)** și **(L')** sunt diastereoizomeri și se obțin în amestec echimolar (1:1).
1. Scrieți formulele de structură ale substanțelor **(I)**, **(J)**, **(K)**, **(L)** și **(L')**.
 2. Notați numărul atomilor de carbon asimetric din moleculele compușilor **(L)** și **(L')**.
 3. Precizați relația de izomerie stereochemică dintre compușii **(L)** și **(L')**.
 4. Notați numărul total de stereoizomeri posibili pentru compușii **(L)** și **(L')**.
 5. Scrieți formula de structură plană a compusului 3-carbometoxi-fentanil și notați numărul de stereoizomeri ai acestuia.

Subiecte elaborate de:

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

prof. Guceanu Constantin, Colegiul Național "Mihai Eminescu" din Botoșani

prof. Rotariu Dan, Colegiul Național "Moise Nicoară" din Arad

prof. Trifan Iuliana, Colegiul Național "Vasile Alecsandri" din Galați

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
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)