



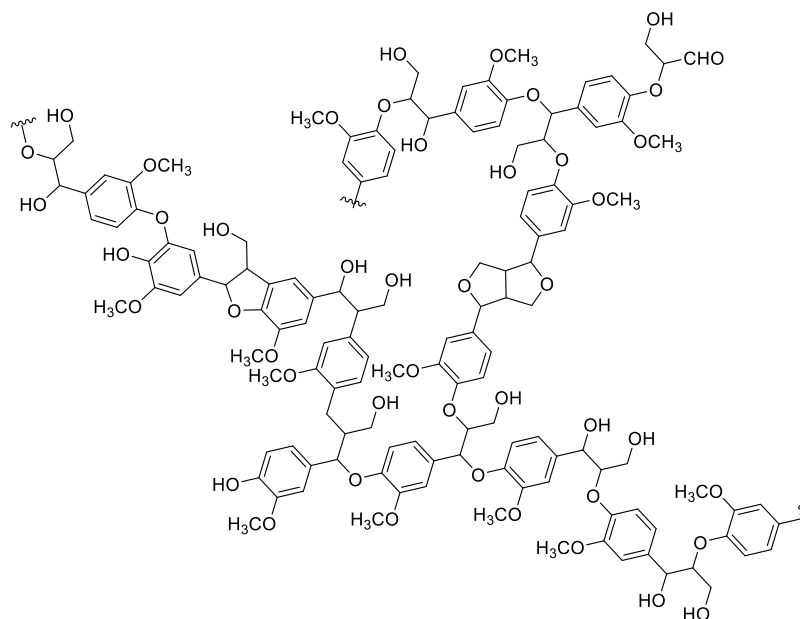
**OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE**  
**BAIA MARE, 14-18 aprilie 2022**  
**Ediția a LV-a**

**Proba teoretică**  
**Clasa a XI -a**

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

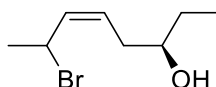
La fiecare din următorii 10 itemi, este corect un singur răspuns. Marchează cu **X** pe foaia de concurs răspunsul corect. **Nu se admit modificări și ștersături pe foaia de concurs.**

1. Dintre grupele funcționale: **I.** diaril eter; **II.** aril alchil eter; **III.** ester; **IV.** carboxil; **V.** hidroxil de tip alcool; **VI.** hidroxil de tip fenol; **VII.** carbonil de tip aldehydă, sunt prezente în structura ligninei:



**a.** I, II, III, IV, V, VI, VII;    **b.** I, II, III, IV, VII;    **c.** I, II, V, VI, VII;    **d.** I, II, IV, V, VI;    **e.** III, IV, V, VI, VII.

2. Denumirea I.U.P.A.C. a compusului cu formula de structură:



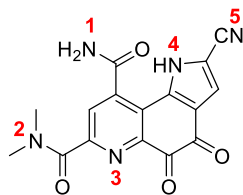
este:

**a.** (3R,Z)-7-bromooct-5-en-3-ol;    **b.** (3S,Z)-7-bromooct-5-en-3-ol;    **c.** (3R,E)-7-bromooct-5-en-3-ol;  
**d.** (3R,Z)-2-bromooct-3-en-6-ol;    **e.** (3S,E)-2-bromooct-5-en-6-ol.

3. Nu se asociază prin legături de hidrogen:

**a.** pirogalolul;    **b.** metilamina;    **c.** rezorcina;    **d.** alcoolul benzilic;    **e.** trimetilamina.

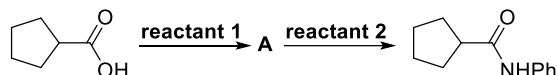
4. Cifra corespunzătoare atomului de azot la care se va fixa cel mai ușor protonul din formula de structură a compusului



este:

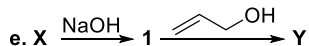
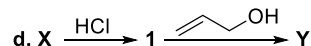
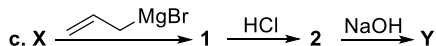
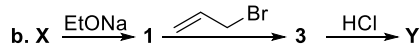
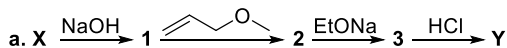
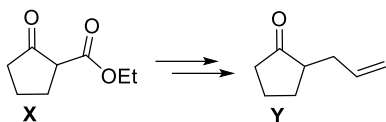
a. 1; b. 2; c. 3; d. 4; e. 5.

5. În schema de transformări reactanții 1 și 2 sunt:

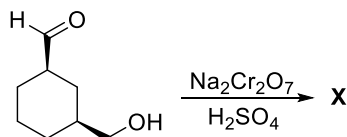


a. reactantul 1 este Ph-NH<sub>2</sub>, reactantul 2 este CO<sub>2</sub>; b. reactantul 1 este SOCl<sub>2</sub>, reactantul 2 este Ph-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>; c. reactantul 1 este Ph-NH<sub>2</sub>, reactantul 2 este SOCl<sub>2</sub>; d. reactantul 1 este SOCl<sub>2</sub>, reactantul 2 este Ph-NH<sub>2</sub>; e. reactantul 1 este Ph-NH<sub>2</sub>, reactantul 2 este PCl<sub>3</sub>.

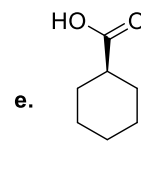
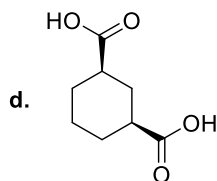
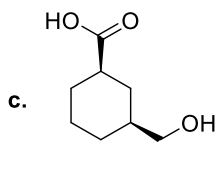
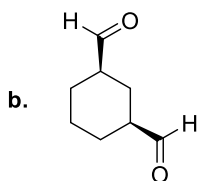
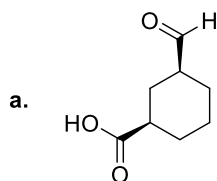
6. Pentru a prepara compusul Y pornind de la X se parcurg următoarele etape:



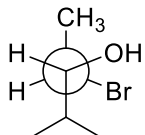
7. În reacția de oxidare:



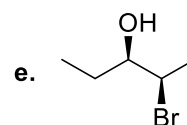
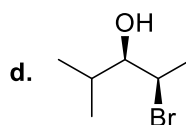
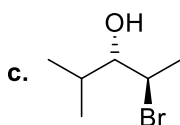
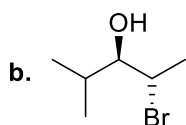
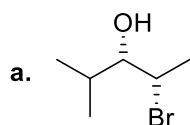
se obține majoritar substanța X care are următoarea formulă de structură:



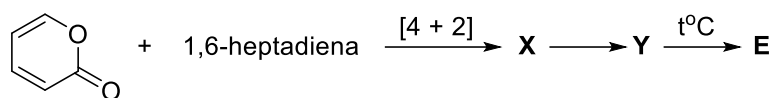
8. Formulei de proiecție Newman a compusului:



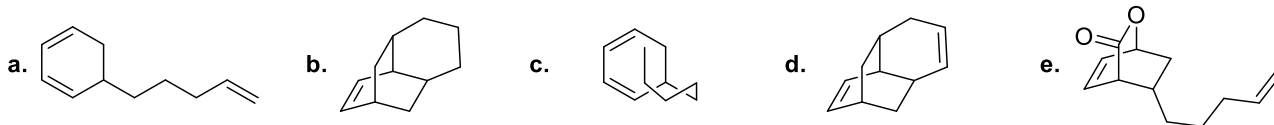
îi corespunde formula de configurație perspectivică:



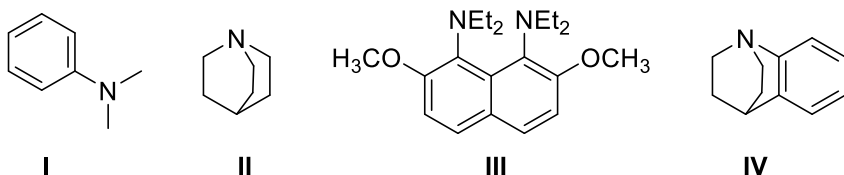
9. Compusul **E** din schema de reacții:



are formula de structură:



10. Ordinea descrescătoare a bazicității în seria de mai jos este:



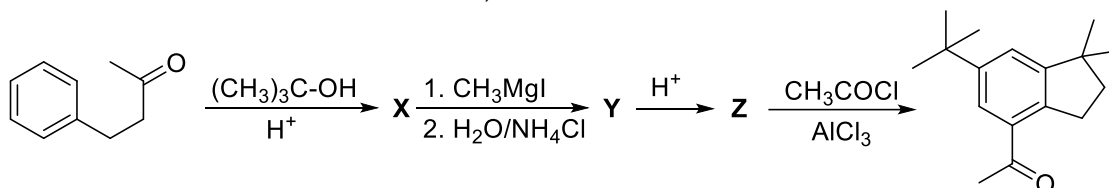
a. I, IV, II, III; b. II, III, IV, I; c. II, IV, I, III; d. IV, II, III, I; e. III, II, IV, I.

### Subiectul al II-lea

(25 de puncte)

Subiectul II.1 ..... 3 puncte

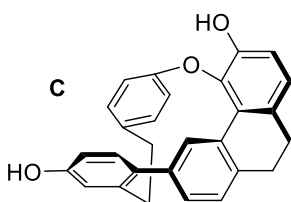
Se consideră următoarea schemă de reacții:



Scrieți formulele structurale ale compușilor **X**, **Y** și **Z**. (3p)

Subiectul II.2 ..... 9 puncte

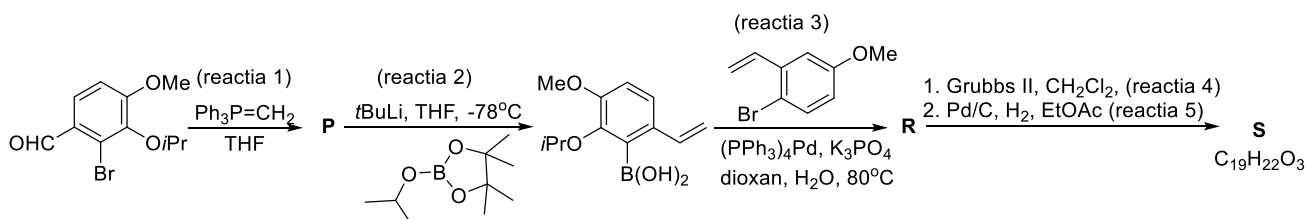
Compusul **C** (Cavicularin) a fost primul compus izolat din natură care prezintă activitate optică datorată prezenței chiralității plane și a chiralității axiale.



a. Notați valoarea nesaturării echivalente a compusului **C**. (1p)

b. Calculați rotația specifică a unei soluții care conține 60,0% (-)-Cavicularin și 40,0% (+)-Cavicularin, știind că rotația specifică pentru (+)-Cavicularin este de +168,2°. (2p)

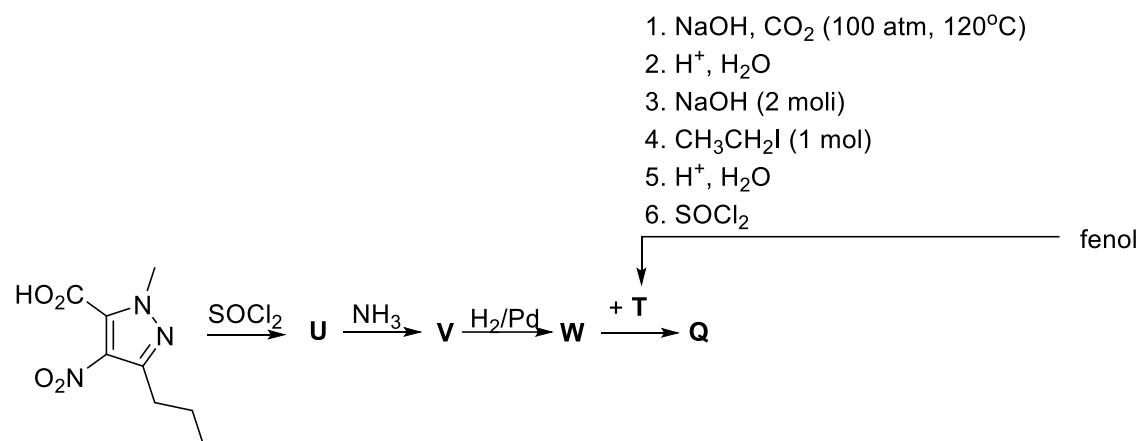
c. În anii 2005, 2011 și 2013 au fost raportate câteva sinteze ale compusului **C**. Una dintre sinteze presupune prepararea unui intermediar notat cu litera **S** în următoarea schemă de reacții:





## Subiectul III.1 .....7 puncte

Se dă următoarea schemă de reacții:



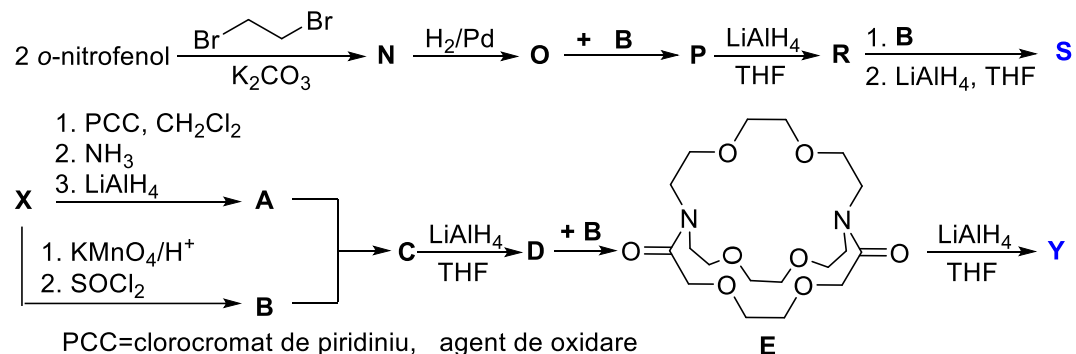
Se cere:

- a. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice de obținere a substanței T din fenol. (3p)  
b. Scrieți formulele structurale ale substanțelor U, V, W și Q. (4p)

## Subiectul III.2 .....12 puncte

Unul dintre părinții chimiei supramoleculare, este profesorul Jean-Marie Lehn, laureat al Premiului Nobel pentru Chimie în anul 1987 pentru contribuțiile în sinteza criptanzilor, spunea în *Laudatio Domini*, academicianul Marius Andruh, în anul 2018, la ceremonia prin care i s-a acordat titlului onorific de Doctor Honoris Causa, de către Universitatea din București.

Criptanzii sunt derivați tridimensionali ai eterilor coroană, având în structura lor azot alături de carbon și oxigen. Datorită cavității sferice, criptanzii sunt buni receptori pentru metalele alcaline, alcalino-pământoase și ionul de amoniu cu formarea unor complecși mai stabili decât eterii coroană. Mai jos sunt prezentate sintezele a doi criptanzi (S) și (Y).

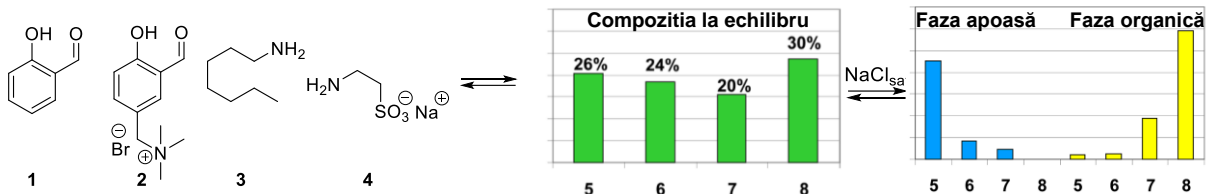


- a. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care o-nitrofenolul trece în compusul N. (2p)  
b. Scrieți formulele structurale ale compuşilor O, P, R, S, și, respectiv, X, A, B, C, D și Y. (10p)

## Subiectul III.3 .....6 puncte

La amestecarea aldehydelor 1 și 2 cu aminele 3 și 4 din figura de mai jos, folosind ca solvent un amestec de apă-acetonitril 3/2, se generează un amestec la echilibru care conține compușii 5, 6, 7 și 8. (adaptare după Lehn și coautorii, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134, 12861)

La adăugarea unei soluții de saramură, se observă separarea a două faze și se determină compoziția fiecărei faze, după cum este prezentat în figura de mai jos (stânga - compoziția amestecului în faza apoasă, respectiv, faza organică; dreapta - distribuția totală a celor patru compuși în cele două faze)



Scrieți structurile compușilor rezultați în amestecul la echilibru și notați structurile corespunzătoare numerelor **5** și **8** pe baza rezultatelor experimentelor prezentate. (6p)

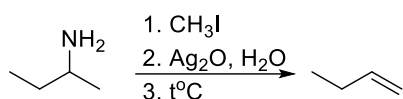
## Subiectul al IV-lea

(30 de puncte)

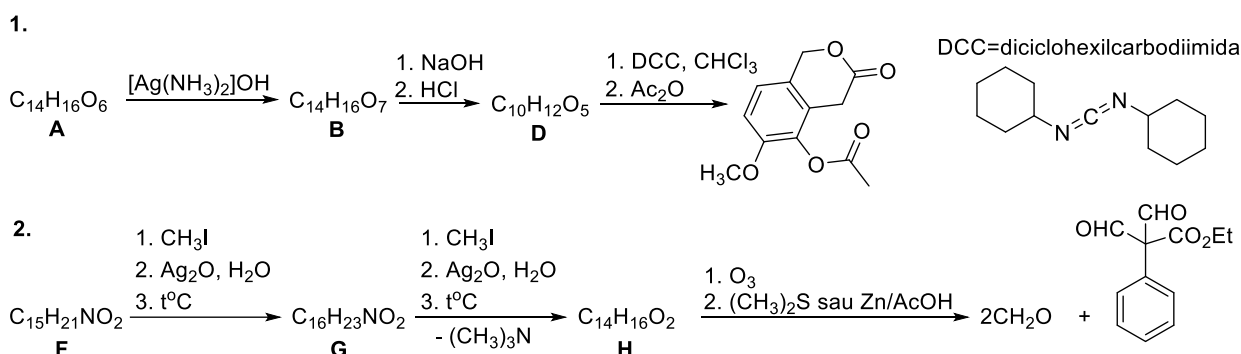
Subiectul IV.1 ..... 8 puncte

### Informații:

Eliminarea Hofmann este o reacție chimică de metilare exhaustivă, prin care dintr-o amină substituită poate fi obținută o alchenă.



Se dau următoarele două scheme de reacții:



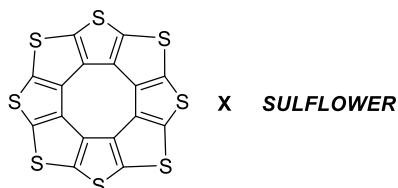
Se cere:

- Scrieți formulele de structură pentru compușii **A**, **B** și **D** din schema de reacții 1. (3p)
- Scrieți formulele de structură pentru compușii **F**, **G** și **H** din schema de reacții 2. (5p)

Subiectul IV.2..... 22 puncte

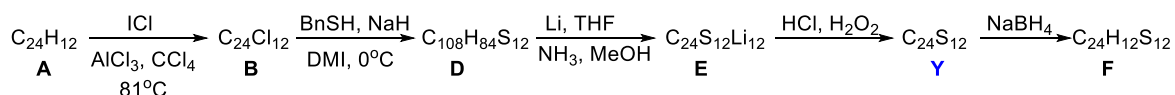
Coborât din soare, galbenul a trecut în floarea care-i poartă numele, căpătând nu numai forma, ci și strălucirea lui și fixându-se, pe rând, în perenul artei (prin Van Gogh, de exemplu) și apoi al științei, pentru care a reprezentat o aceeași valoroasă sursă de inspirație.

În anul 2006, încercând să obțină o nouă formă alotropică a carbonului, un grup de oameni de știință a sintetizat o nouă substanță cu structura plană **X**. Această substanță, compusă din opt unități de tiofen condensate arată ca floarea soarelui și a fost numită **SULFLOWER**.



Chimiștii, dornici să obțină și alte substanțe din clasa de compuși Sulflower, au anunțat sintetizarea de **noi compuși** (*J. Am. Chem. Soc.* 2017, DOI: [10.1021/jacs.6b12630](https://doi.org/10.1021/jacs.6b12630)). Este vorba despre prima hidrocarbură aromatică policiclică complet substituită cu sulf **Y**, cu formula moleculară  $C_{24}S_{12}$  în care există legături covalente carbon-carbon, 12 legături covalente carbon-sulf și 6 legături covalente sulf-sulf. Sinteza acestui compus a pornit

de la o hidrocarbură aromatică policiclică **A**, cu formula moleculară  $C_{24}H_{12}$  care cuprinde șapte inele benzenice peri-condensate (unii dintre atomii de carbon sunt comuni la trei cicluri), conform șirului de reacții:



Bn=benzil    DMI=1,3-dimetil-2-imidazolidinona - solvent polar aprotic    THF=tetrahidrofuran - solvent

a. Notați formula moleculară a compusului **X**. (1p)

b. Prin încălzirea unei probe de substanță **X** în prezența pulberii de aluminiu (exces) se obțin doi compuși binari (reacția 1). Amestecul rezultat din reacția 1 este complet dizolvat în exces de soluție de HCl (reacțiile 2, 3 și 4).

Scrieți ecuațiile reacțiilor 1, 2, 3 și 4. (8p)

c. Scrieți formulele structurale ale compuşilor **A, B, D, E, F** și **Y**. (13p)

**Notă: Timp de lucru 3 ore.**

**Comisia Centrală  
a Olimpiadei Naționale de Chimie  
Vă urează**

**Succes!**

Subiecte elaborate de:

Lect. dr. Mihaela Matache – Universitatea din București

Conf. dr. Zoița Berinde, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, centrul Baia Mare

Profesor Costel Gheorghe – Colegiul Național „Vlaicu Vodă” Curtea de Argeș, Argeș

Profesor Elena Băluțoiu, Colegiul Național „Carol I” Craiova, Dolj

Profesor Izabella Irsai, Liceul Teoretic „Bolyai Farkas” Târgu Mureș, Mureș