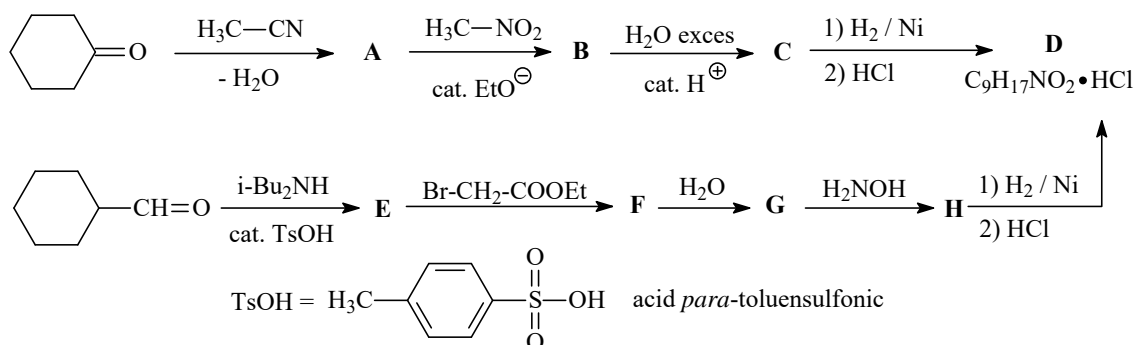


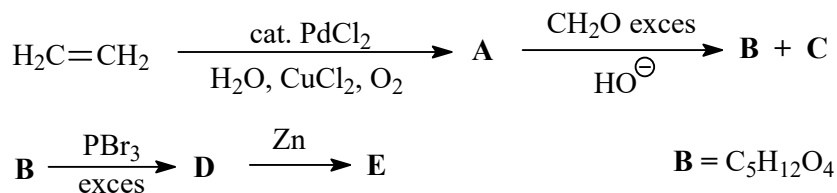
FACULTATEA DE CHIMIE APLICATA
SI STIINTA MATERIALELOR
CONCURSUL NATIONAL DE CHIMIE
"C.D. NENITESCU"
Ediția a XXVIII-a - București, 28 Noiembrie 2020

Chimie Organică

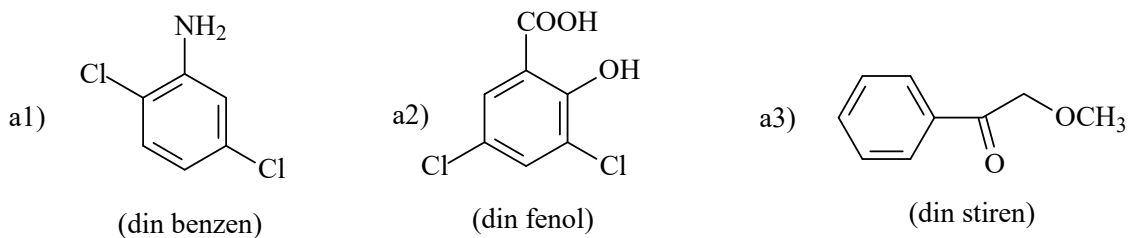
Subiectul 1. a) Identificați compușii **A-H** din schema de mai jos:



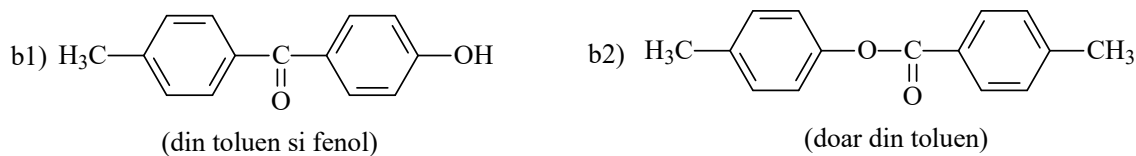
b) Identificați compușii **A-E** din schema următoare:



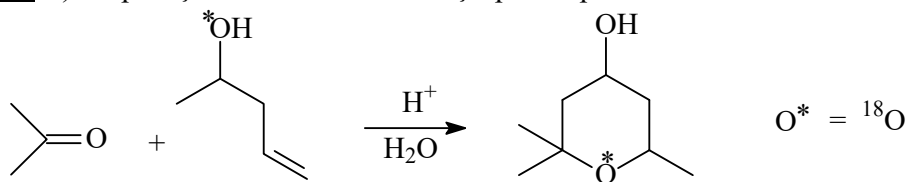
Subiectul 2. a) Preparați următorii compuși:



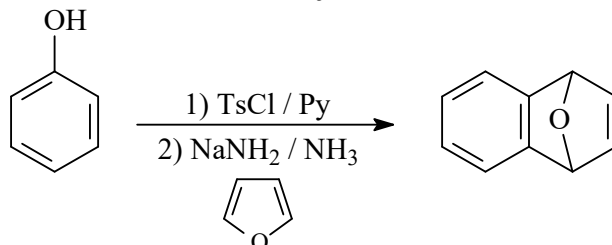
b) Ce diferență majoră apare la sinteza următorilor doi compuși:



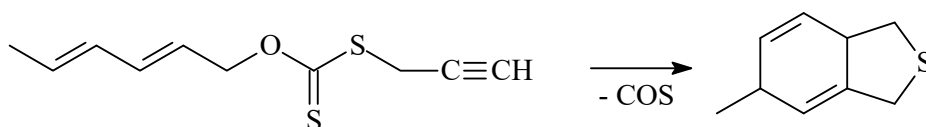
Subiectul 3. a) Propuneți un mecanism de reacție pentru procesul următor:



b) Explicitați mecanismul transformării de mai jos:

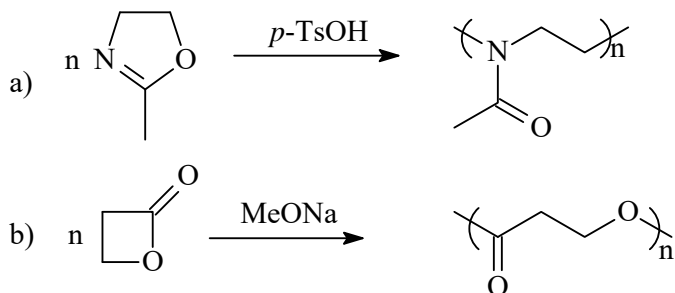


c) Arătați cum are loc ciclizarea următoare:

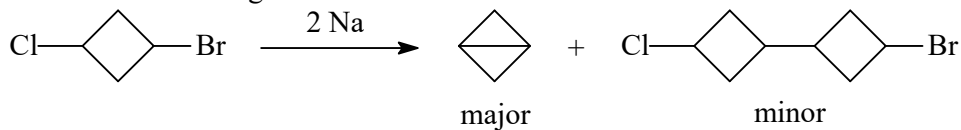


COS = sulfura de carbonil (o molecula de CO_2 in care locul unui O a fost luat de S: $O=C=S$)

Subiectul 4. Explicați cum au loc procesele de polimerizare de mai jos:

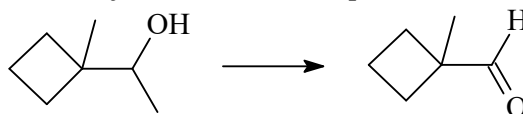


Subiectul 5. a) Explicați cum are loc procesul următor, precum și diferența de reactivitate dintre cei doi atomi de halogen:

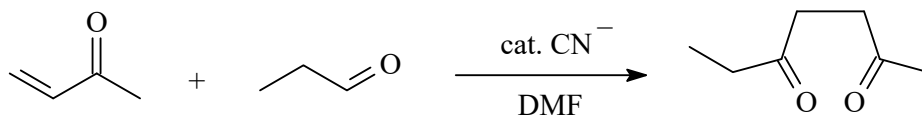


b) Propuneți o metodă de transformare a naftalinei în 1-fenilnaftalină.

c) Realizați transformarea de mai jos în cel mult 4 etape:

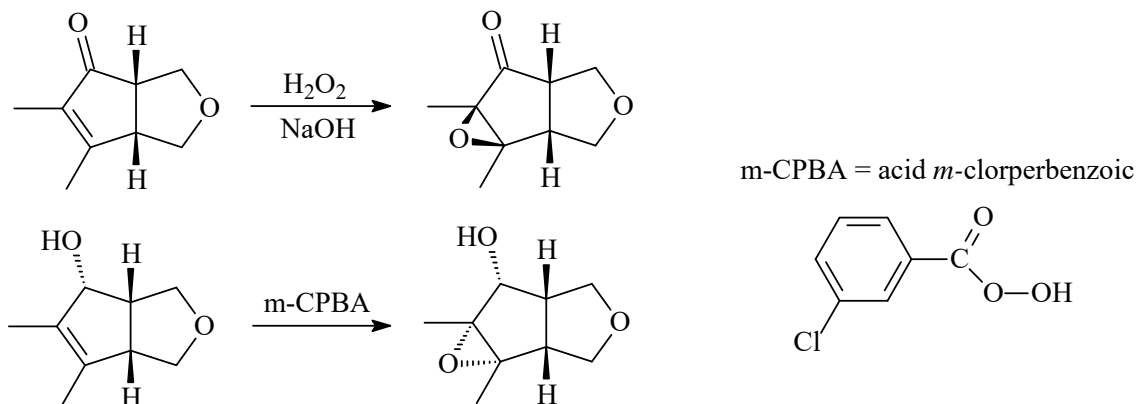


Subiectul 6. a) Propuneți un mecanism de reacție pentru condensarea Stetter (1973):

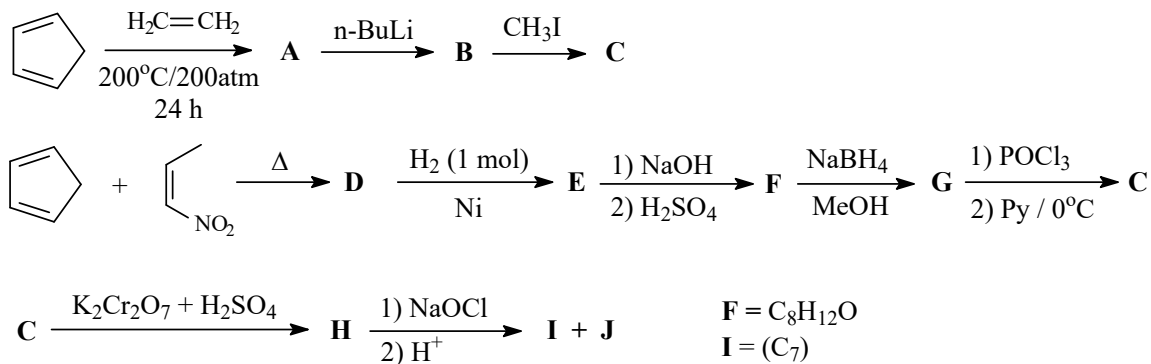


Scrieți structurile produșilor de condensare a dicetonei de mai sus (2,5-heptandiona) în mediu bazic, respectiv acid.

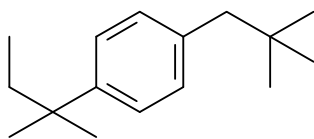
b) Explicați diferența de stereochimie a inelului epoxidic în următoarele două procese:



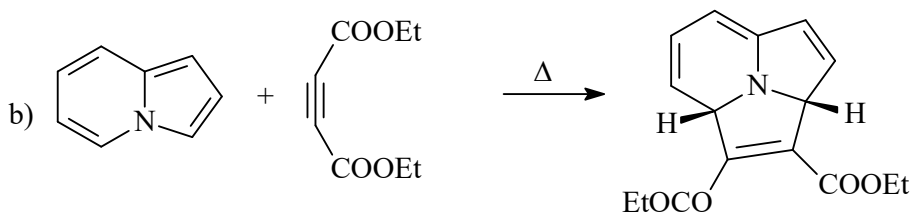
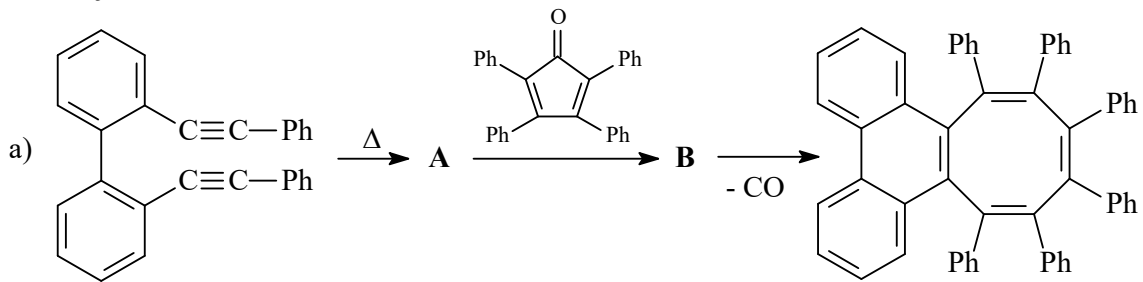
Subiectul 7. a) Identificați compușii din succesiunea de transformări următoare:



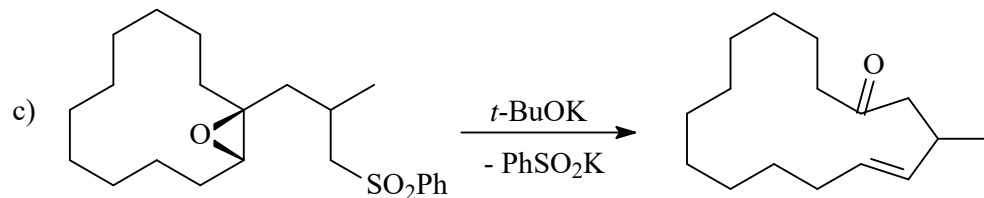
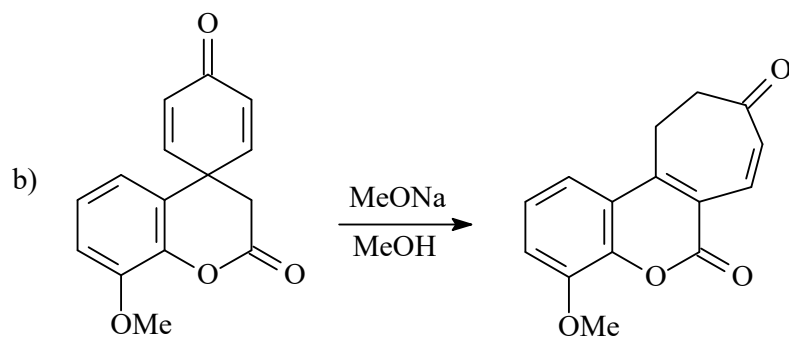
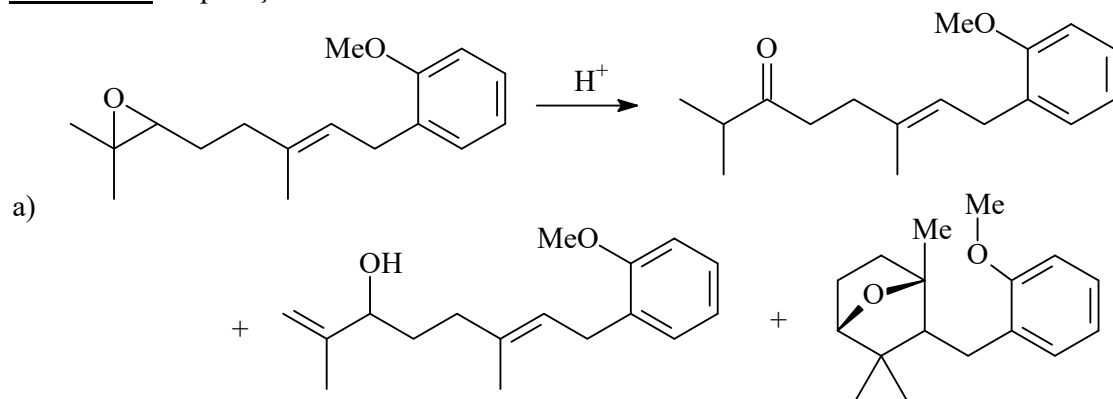
b) Sintetizați compusul de mai jos pornind de la benzen și acid pivalic (acid 2,2-dimetilpropanoic):



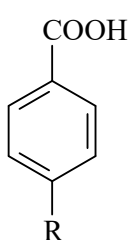
Subiectul 8. Identificați compuşii **A,B** și indicați procesele chimice implicate în transformările de mai jos:



Subiectul 9. Explicați cum au loc următoarele transformări:

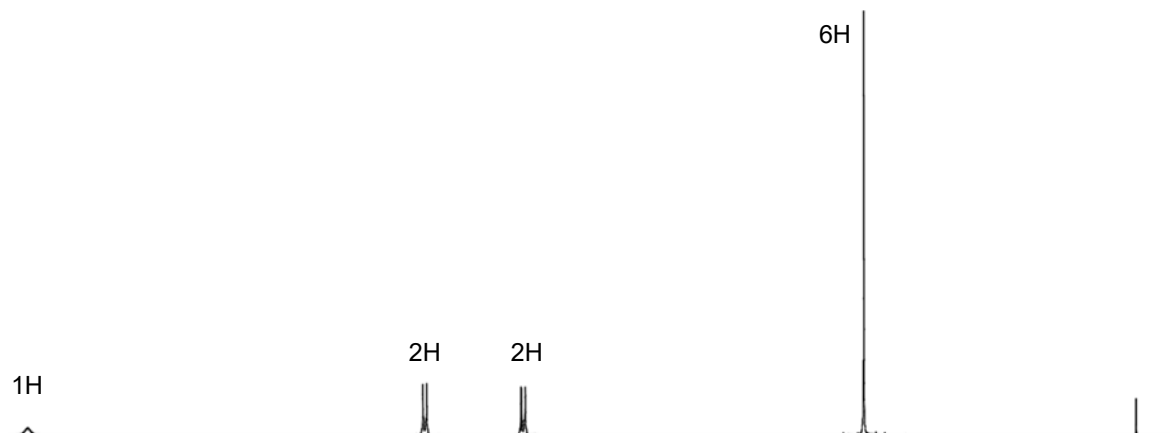
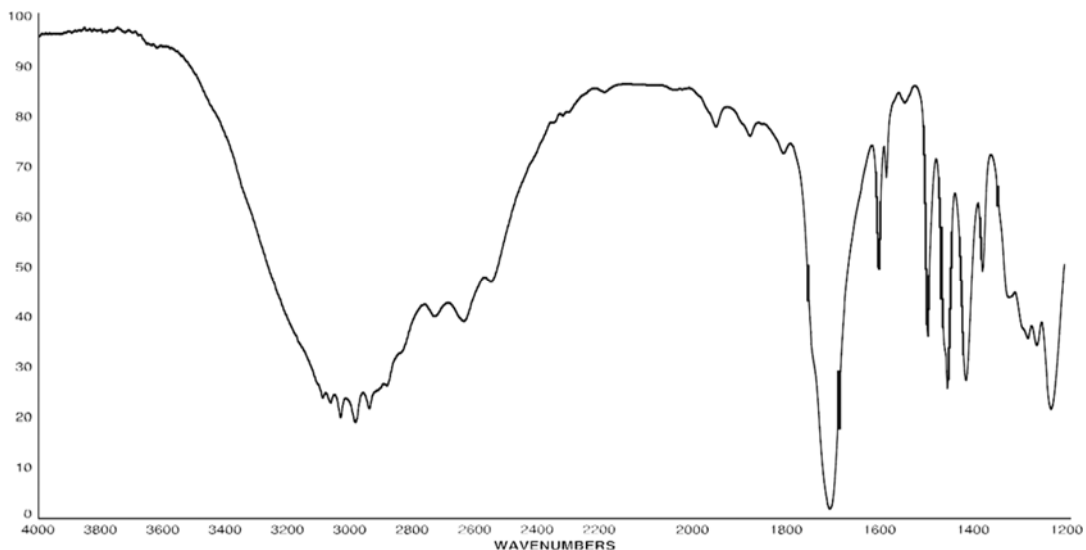


Subiectul 10. a) Explicați aciditatea următorilor derivați de acid benzoic pe baza efectelor electronice. Se dau valorile de pK_a :



	R	H	N(CH ₃) ₂	CH ₃ O	CH ₃	F	Cl	Br	CN	NO ₂
pK_a		4,19	6,03	4,46	4,34	4,14	4,03	3,96	3,55	3,40

Căruia dintre acești acizi îi corespund spectrele IR și ¹H-RMN de mai jos. Atribuiți principalele benzi de absorbție din spectrul IR (3000, 1700 și 1600 cm⁻¹) și cele 4 semnale din spectrul ¹H-RMN (3,0, 6,8, 7,8 și 12,0 ppm).



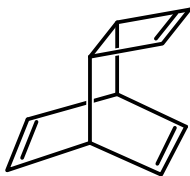
b) Se dă un amestec eterogen (în rapoarte necunoscute) de benzoat de etil, acid benzoic și benzoat de sodiu, pentru care se cunosc următoarele valori ale punctelor de topire: 122°C, 410°C și -34°C. Aveți la dispoziție sticlăria uzuală de laborator, instalațiile uzuale de laborator, apă și eter etilic.

Se cere:

- b1) atribuiți punctele de topire potrivite fiecărui compus în parte
- b2) discutați solubilitatea în apă a celor trei compuși
- b3) propuneți o strategie experimentală de separare a amestecului format din cele trei componente
- b4) identificați și descrieți pe scurt operațiile de laborator implicate în strategia de separare
- b5) prin ce metode de analiză puteți stabili identitatea fiecărui component al amestecului, după izolare în stare pură?

Notă: Toate subiectele sunt notate cu 10 puncte, din care 1 din oficiu.

Succes!

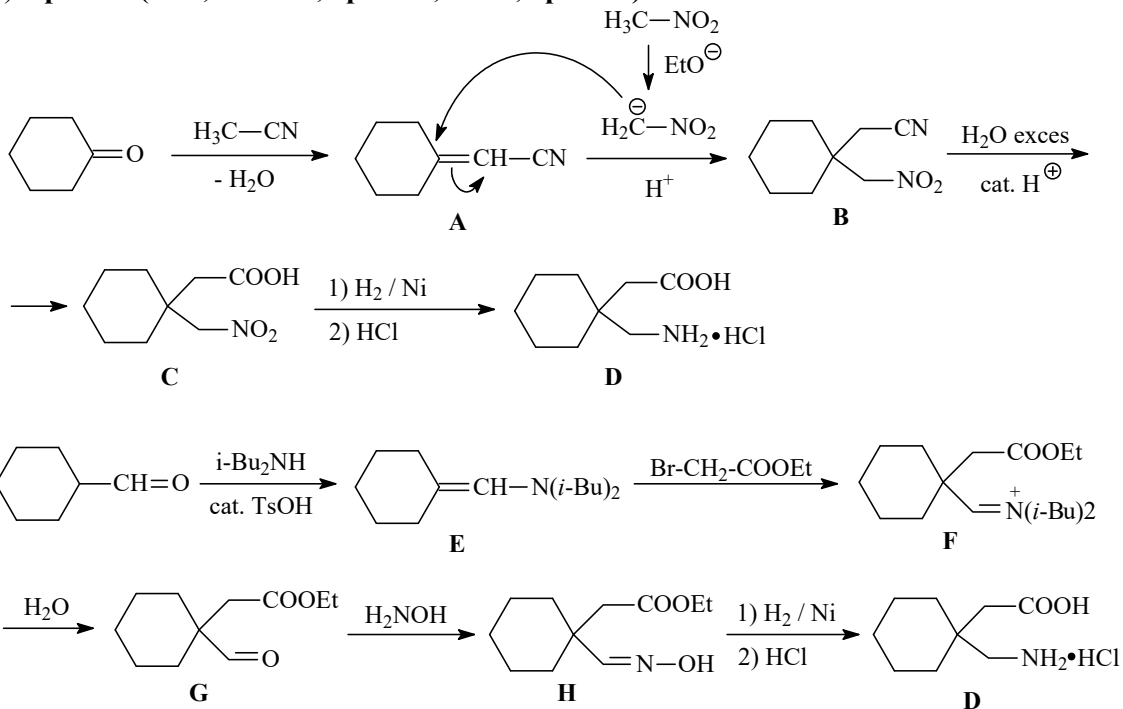


FACULTATEA DE CHIMIE APLICATA
SI STIINTA MATERIALELOR
CONCURSUL NATIONAL DE CHIMIE
"C.D. NENITESCU"
Ediția a XXVIII-a - București, 28 Noiembrie 2020

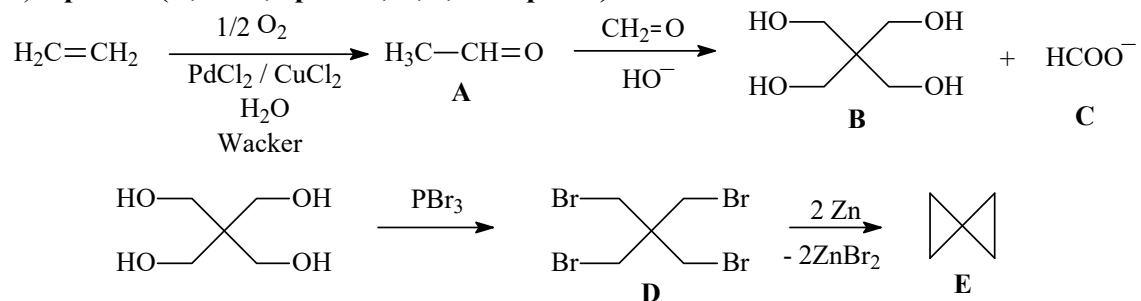
Chimie Organică
Soluții și barem

Subiectul 1.

a) 5 puncte (A-C, E-H – 0,5 puncte, D – 1,5 puncte)

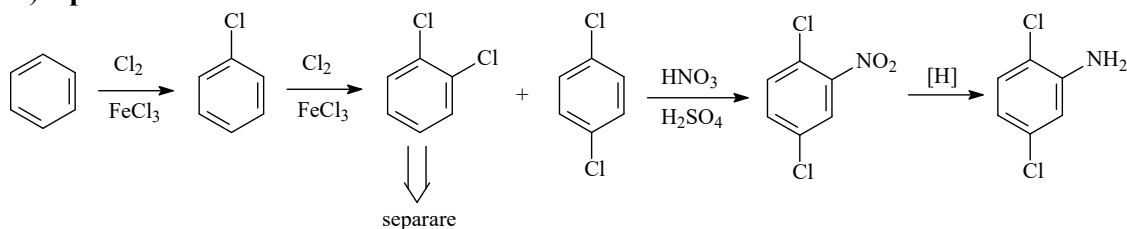


b) 4 puncte (A,C – 0,5 puncte, B,D,E – 1 punct)

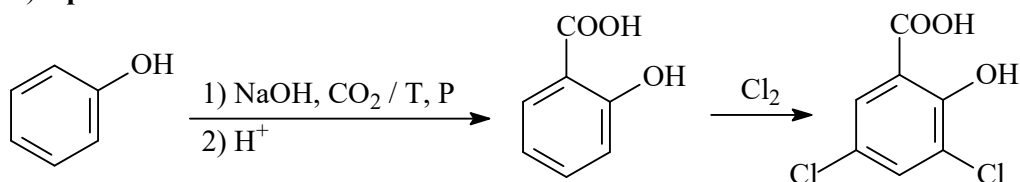


Subiectul 2.

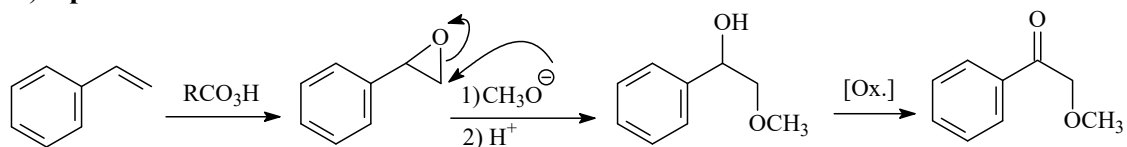
a1) 1 punct



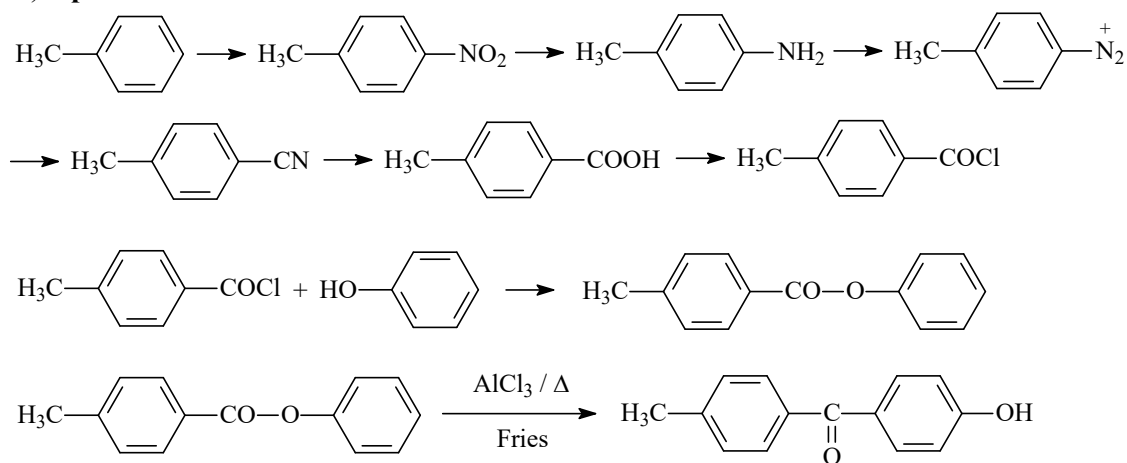
a2) 1 punct



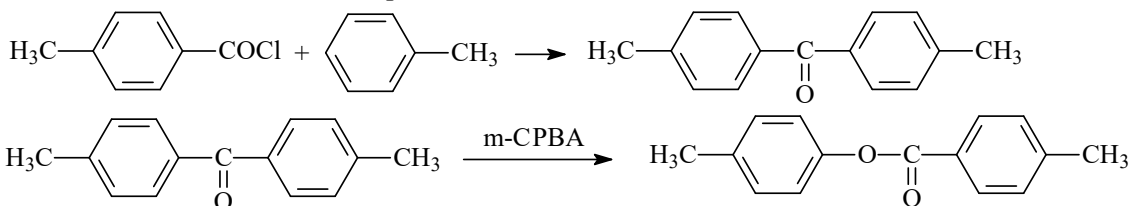
a3) 2 puncte



b1) 2 puncte

(la T mica; la T mai mare se obtine izomerul *orto*-)

b2) 2 puncte - sinteza

Sinteza clorurii acide a acidului *p*-metilbenzoic este asemănătoare cu cea anterioară

Diferență – 2 puncte

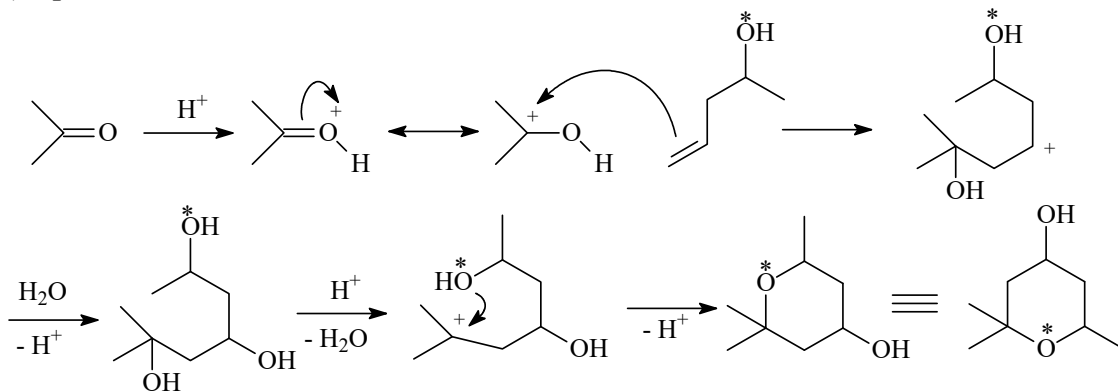
Diferența între cele două sinteze constă în aceea că benzofenona de la punctul b1 nu se obține prin acilarea directă a nucleului aromatic, formându-se mai întâi un ester care trece în cetona corespunzătoare prin transpoziție Fries, în timp ce obținerea esterului în sinteza a doua se face

din benzofenonă (obținută de data aceasta prin acilarea directă a nucleului aromatic din toluen) prin oxidare cu acid *meta*-clorperbenzoic (m-CPBA) – oxidare Baeyer-Villiger.

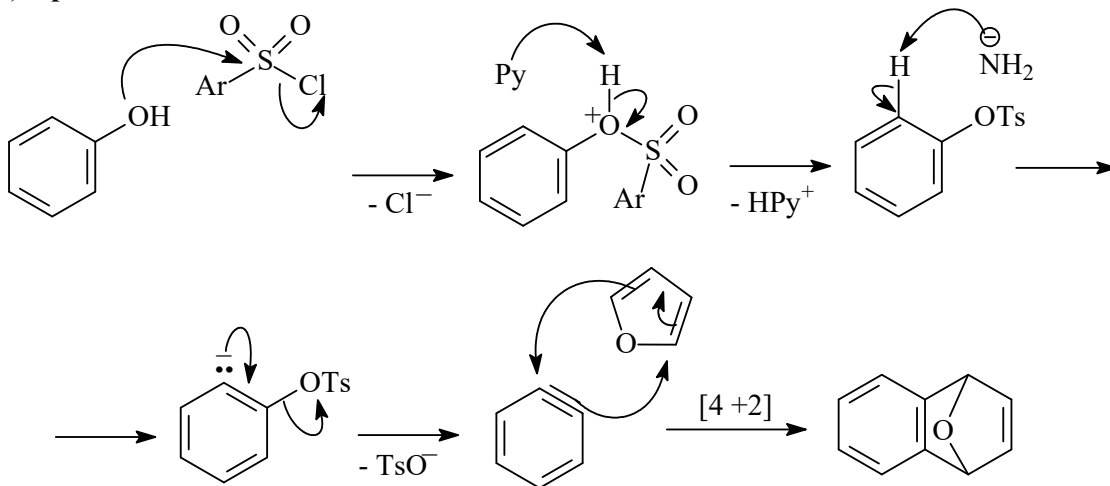
Notă: Au fost punctate corespunzător orice alte căi de sinteză, dacă acestea au fost corecte.

Subiectul 3.

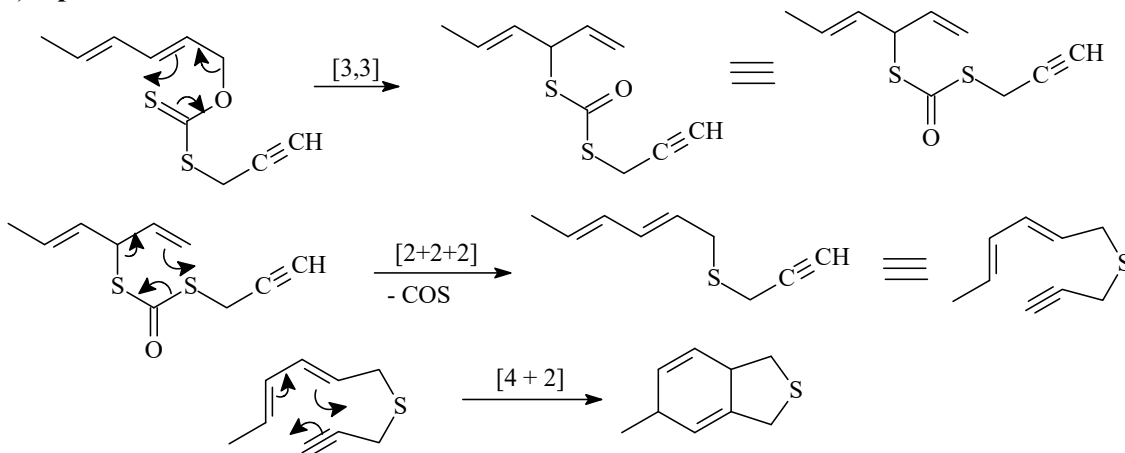
a) 3 puncte



b) 3 puncte

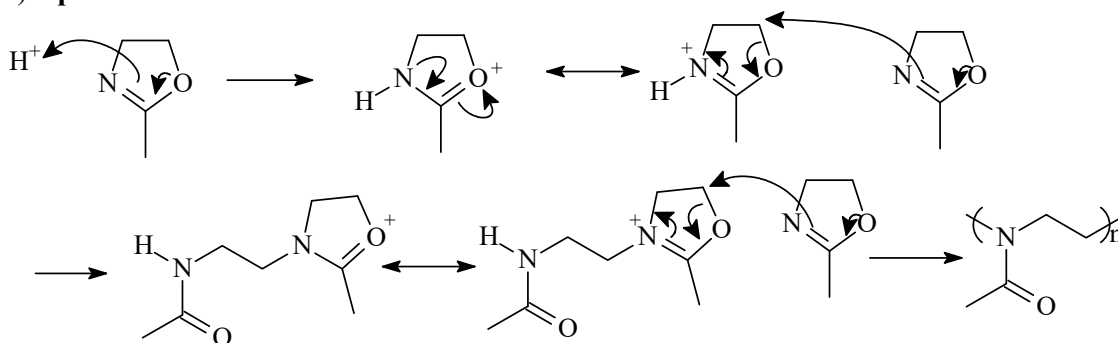


c) 3 puncte

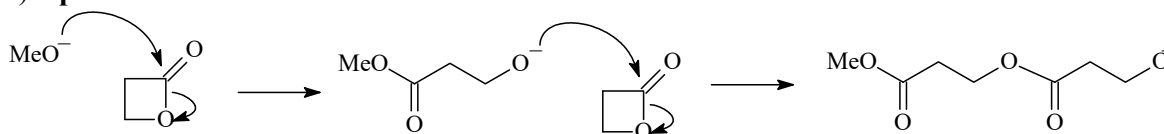


Subiectul 4.

a) 5 puncte



b) 4 puncte



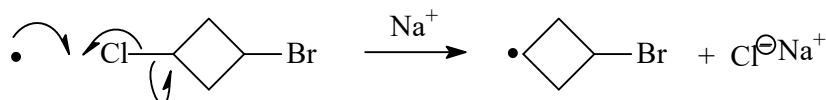
Subiectul 5.

a) 3 puncte – 2 puncte mecanisme de reacție intra- și intermoleculară + 1 punct diferența de reactivitate dintre Cl și Br

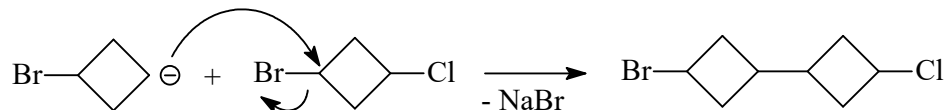
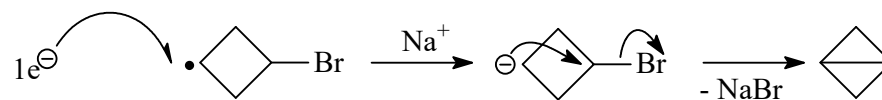
În primă etapă, are loc cedarea unui electron din orbitalul 3s al sodiului:



Electronul eliberat va interacționa cu elementul cel mai electronegativ, anume clorul, cu formarea unui radical liber la C:

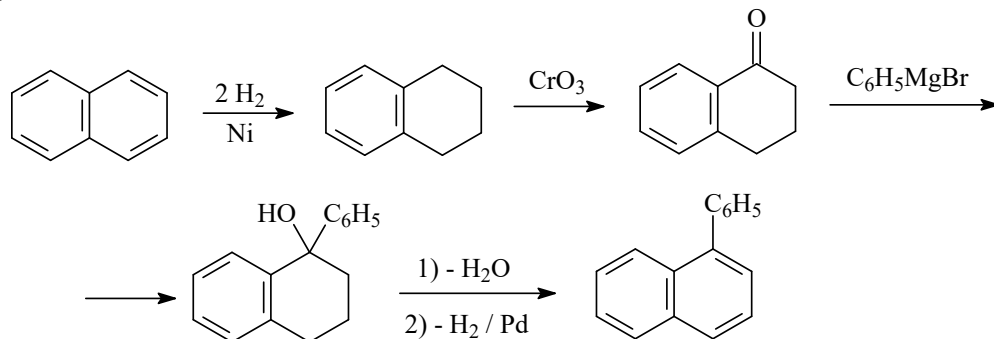


Un al doilea electron, provenit tot de la sodiu, transformă radicalul liber într-un carbanion, o specie nucleofilă:



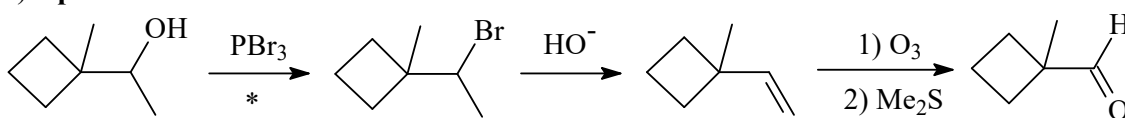
- în reacția de tip $\text{S}_{\text{N}}2$, legătura C-Br este mai sensibilă (slabă) decât legătura C-Cl datorită, pe de-o parte, polarizării diferite (C-Cl este mai polarizată, având parțial caracter de legătură ionică => legătură mai puternică), iar pe de alta, volumului mai mare al atomului de Br care face ca întrepătrunderea orbitalilor sp^3 ai C cu cei p ai Br să nu fie una foarte extinsă (deci legătură mai slabă). În plus, Br^- este un nucleofug mai bun decât Cl^- (fiind atom mai mare și având un acid conjugat mai tare: $\text{pK}_{\text{a}} \text{HCl} = -6.0$, $\text{pK}_{\text{a}} \text{HBr} = -9.0$). Cum reacția intramoleculară decurge cu viteză mai mare, produsul majoritar este [1.1.0]biciclobutanul.

b) 3 puncte



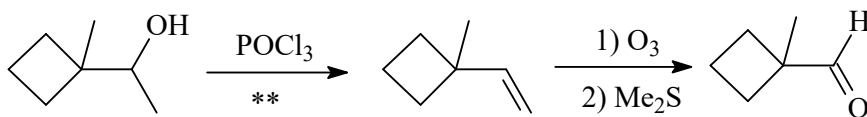
Notă: Se punctează corespunzător orice altă cale de sinteză, dacă aceasta este corectă.

c) 3 puncte



* în aceste condiții nu are loc izomerizarea substratului (de ex. cu HBr)

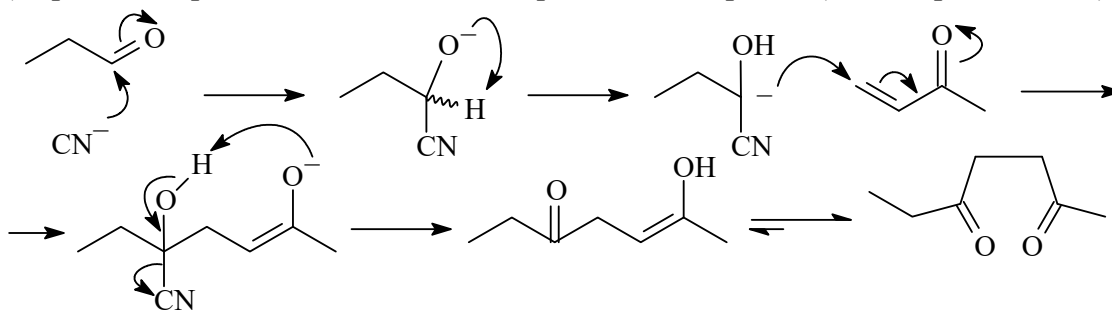
Sau:



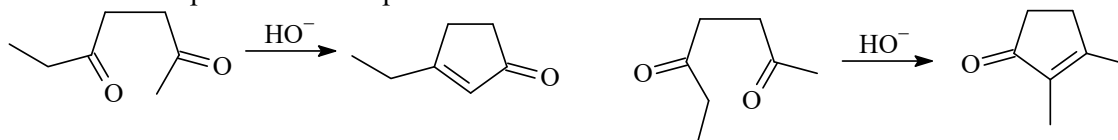
** Eliminare E2 – ar respecta regula lui Zaitsev, însă nu există atomi de hidrogen în stânga grupei OH; prin urmare, nu se poate forma decât 1-alchena.

Subiectul 6.

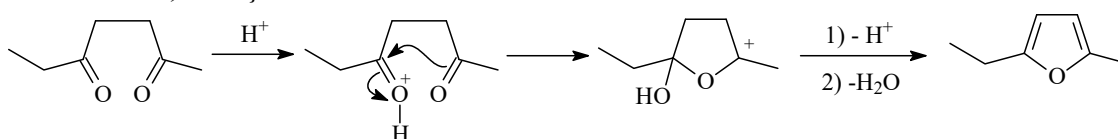
a) 5 puncte – 2 puncte mecanism; câte 1,5 puncte fiecare proces (acid, respective bazic)



În mediu bazic pot avea loc 2 tipuri de condensare crotonică:

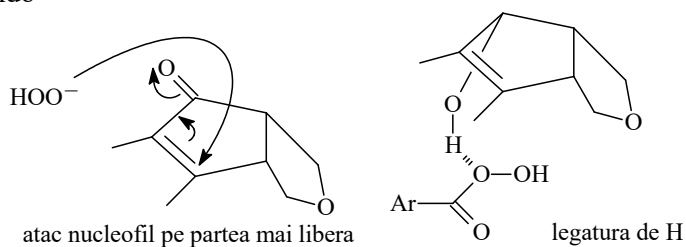


În mediu acid, se obține un derivat de furan:



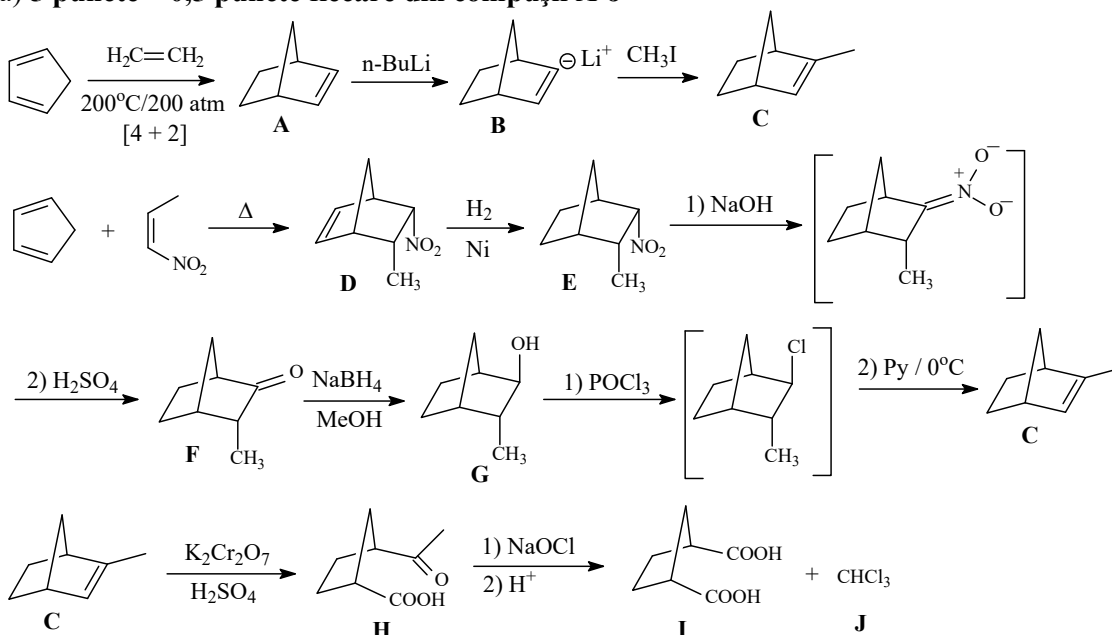
b) 4 puncte – 2 puncte fiecare dintre cele 2 cazuri

Împiedicarea sterică, în primul caz (apropierea se face pe partea mai degajată), și apropierea favorizată de formarea de legături de hidrogen explică de ce se obțin produsul de epoxidare exo-, respective endo-

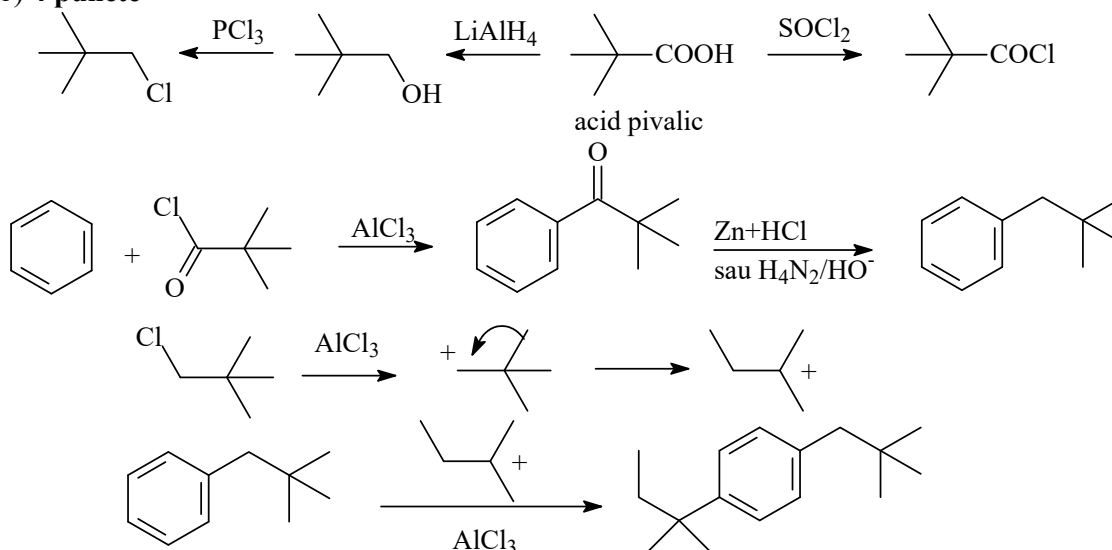


Subiectul 7.

a) 5 puncte – 0,5 puncte fiecare din compușii A-J

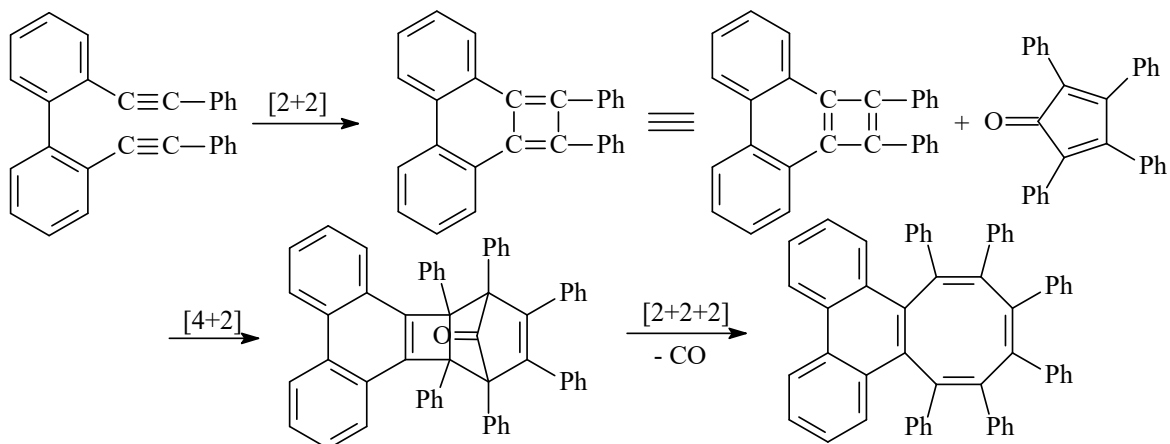


b) 4 puncte

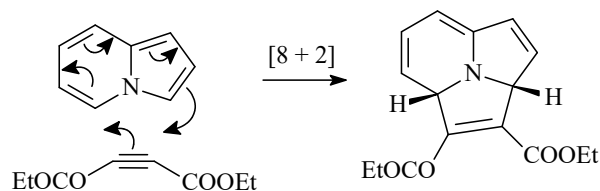


Subiectul 8.

a) 5 puncte

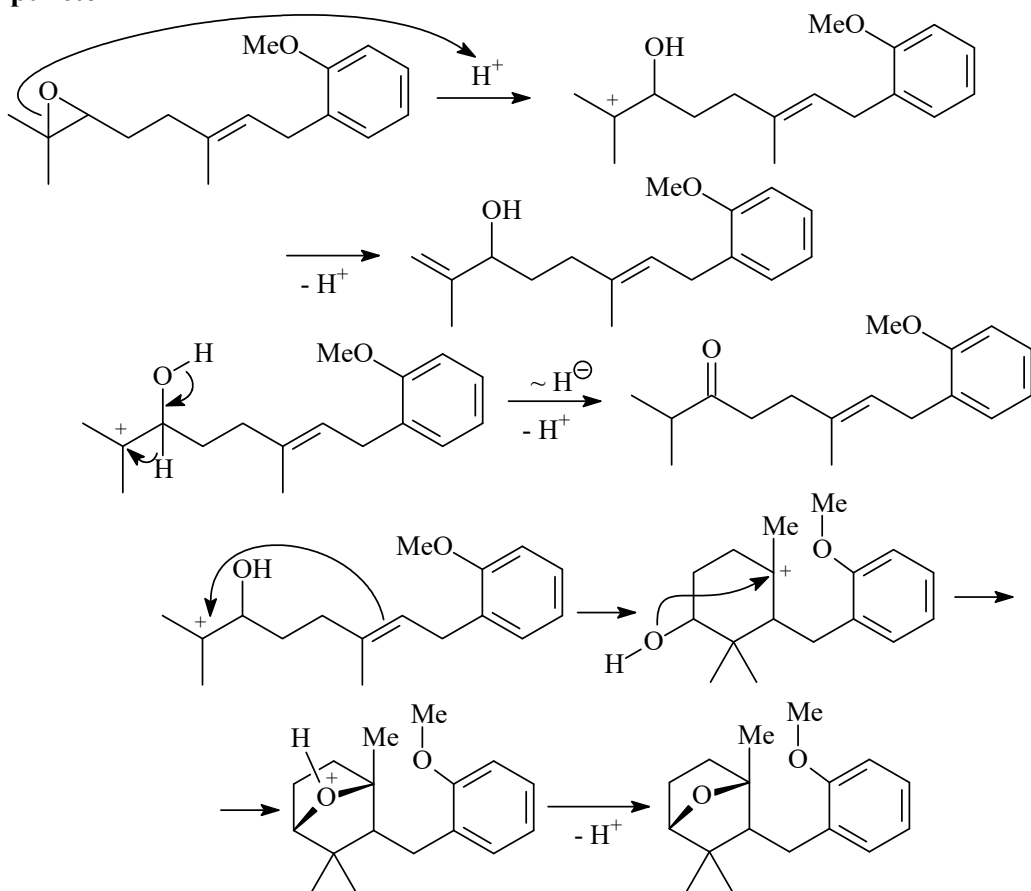


b) 4 puncte

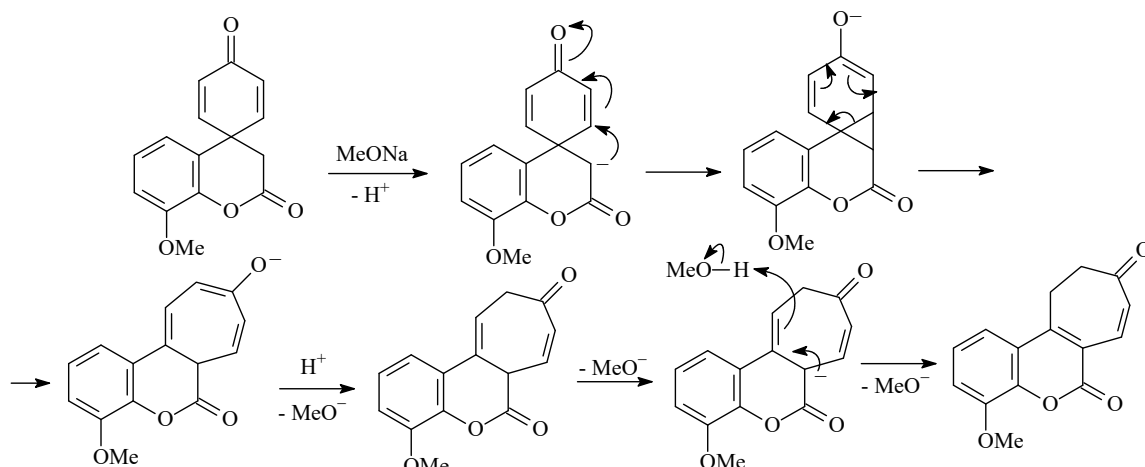


Subiectul 9.

a) 3 puncte

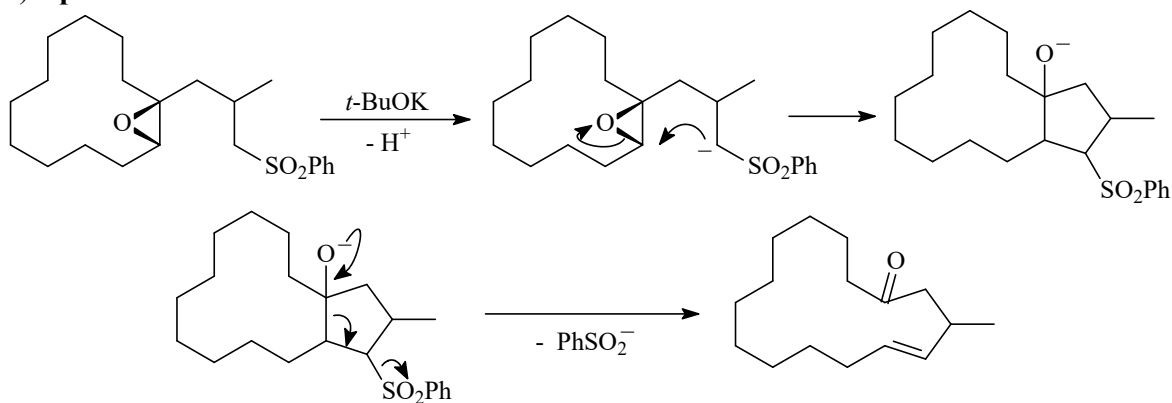


b) 3 puncte



Notă: pentru ultima etapă, se acceptă și transpoziția sigmatropică [1,3] efectuată pentru extinderea conjugării

c) 3 puncte



Subiectul 10.

a) 4 puncte – 2 puncte efecte + 2 puncte identificare și atribuire semnale

	H	N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃ O	F	Cl	Br	CN	NO ₂
	4,19	6,03	4,34	4,46	4,14	4,03	3,96	3,55	3,40
-	+ E (NMe ₂)	+I (Me)	+ E (OMe)	- I (F) + E (F)	- I (Cl) + E (Cl)	- I (Br)	- I (CN) - E (CN)	- I (NO ₂) - E (NO ₂)	

Efectele – I și – E măresc aciditatea; efectele + I și + E micșorează aciditatea – efectele atrăgătoare de electroni măresc gradul de polarizare al legăturii O-H, facilitând ruperea ei heterolitică, cu cedare a protonului.

Spetrele corespund acidului *p*-dimetilaminobenzoic (singurul dintre toți compușii care prezintă 6 protoni alifatici).

Atribuții de semnale:

IR: 3000 cm^{-1} – OH neasociat; 1700 cm^{-1} – >C=O ; 1600 cm^{-1} – nucleul aromatic

$^1\text{H-RMN}$: 3.0 ppm (CH_3); 6.8 (2H_{arom} , vecini cu NMe_2); 7.8 (2H_{arom} , vecini cu COOH); 12 (COOH)

b) 5 puncte – câte 1 punct ptr. b1-b5

b1. -34°C – benzoat de etil; 122°C – acid benzoic; 410°C – benzoat de sodiu

b2. benzoat de sodiu = sare (compus ionic) = solubil în apă; acid benzoic – o grupă OH (capacitate de formare de legături de H) – puțin solubil în apă; benzoat de etil – lipsă grupă OH, înlocuită de un rest de hidrocarbură (hidrofob) – și mai puțin solubil în apă

b3. Se introduce amestecul într-un pahar cu apă => sarea de sodiu este solubilă în apă, acidul benzoic este insolubil în apă și precipită, iar benzoatul de etil este nemiscibil cu apa și se va afla la suprafață; acidul benzoic se separă prin filtrare; amestecul de benzoat de sodiu dizolvat în apă și benzoat de etil nemiscibil se supune operației de extracție cu eter etilic; după separarea celor două faze nemiscibile, faza apoasă se transferă într-un pahar Berzelius, iar cea organică într-un balon cu fund rotund ce se montează la o instalație de distilare.

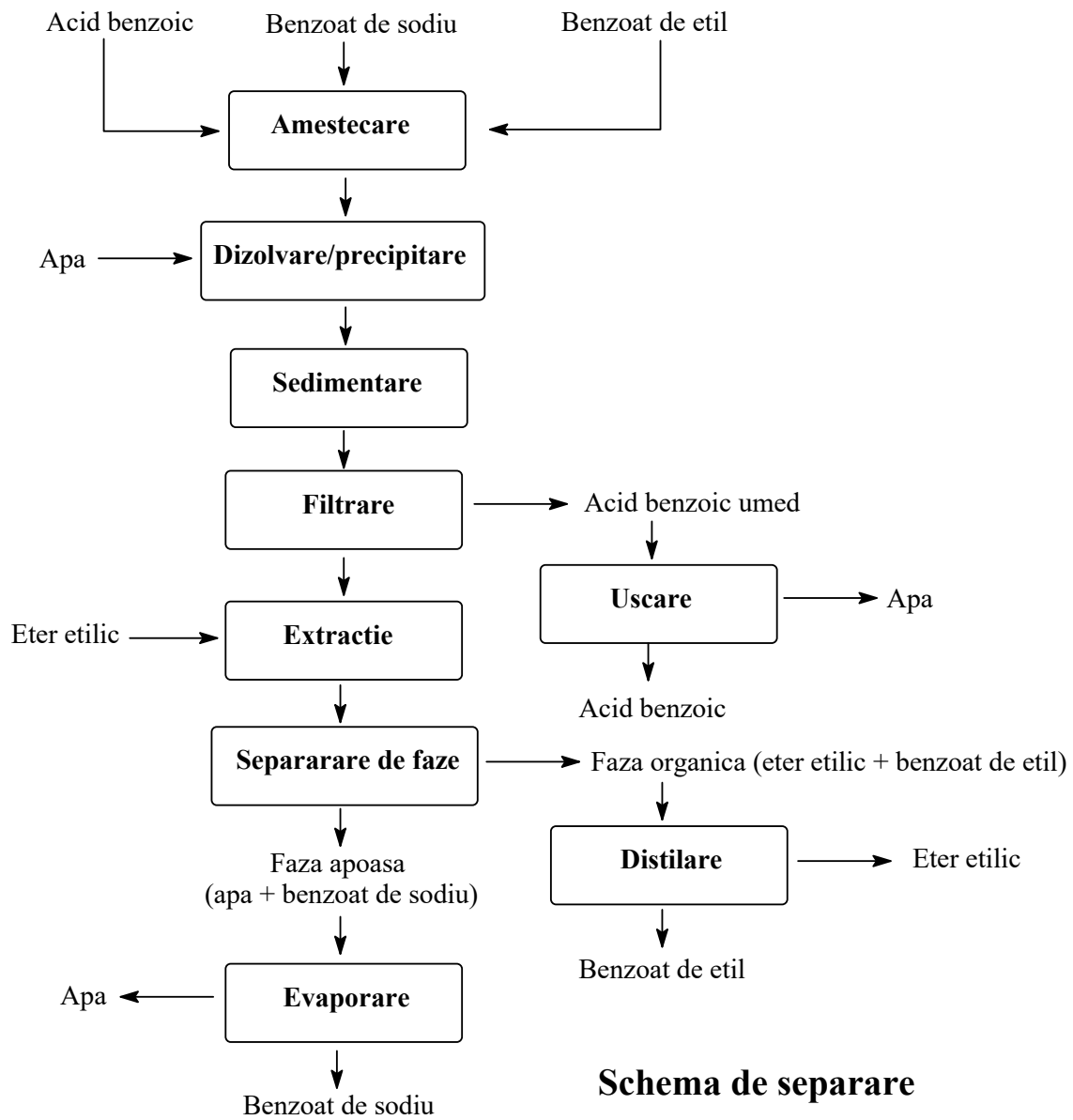
- acidul benzoic separat se usucă
- benzoatul de sodiu se recuperează prin evaporarea apei
- benzoatul de etil se separă de eterul etilic prin distilare

O alternativă ar fi încălzirea amestecului pentru evaporarea benzoatului de etil, urmată de separarea celor două solide prin diferența lor de solubilitate în apă. Această soluție însă nu este cea mai potrivită deoarece este dificilă recuperarea vaporilor de benzoat de etil – acest lucru este posibil doar dacă operația de încălzire se face într-o incintă închisă, însă această operație ar trebui condusă cu mare atenție – eventual chiar la temperatură scăzută – pentru a nu piroliza cele două solide.

b4. dizolvare / precipitare / sedimentare / filtrare / extracție / separare de faze / evaporare / distilare

- dizolvare = solubilizarea unui solid într-un solvent
- precipitare = formarea unui solid într-un mediu lichid datorită insolubității sale
- sedimentare = depunere pe fundul vasului datorită gravitației
- filtrare = operație de separare a unui solid de un lichid
- extracție = metodă de separare bazată pe solubilitate diferită în doi solvenți nemiscibili
- separare de faze = separarea a doua faze lichide nemiscibile, pe baza diferenței de densitate
- evaporare = trecere din stare lichidă în stare de vapori
- distilare = metodă de separare a două substanțe lichide bazată pe diferența punctelor de fierbere

b5. a) determinarea punctelor de topire (acid benzoic, benzoat de sodiu), respectiv de fierbere (benzoat de metil); IR (toate 3), $^1\text{H-RMN}$ (acid benzoic, benzoat de metil)



Notă: Orice altă soluție decât cele de mai sus, dacă este corectă, a fost punctată corespunzător.