

FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA
MATERIALELOR

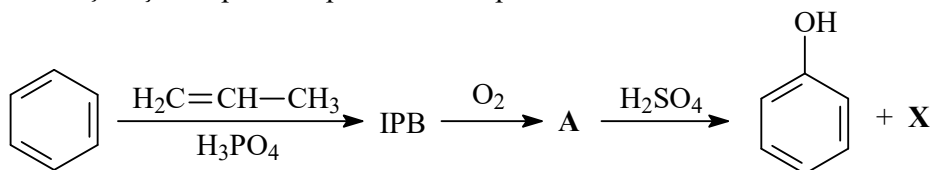
CONCURSUL NAȚIONAL DE CHIMIE
"C.D. NENIȚESCU"

Ediția a XXIX-a - București, 27 Noiembrie 2021

Chimie Organică

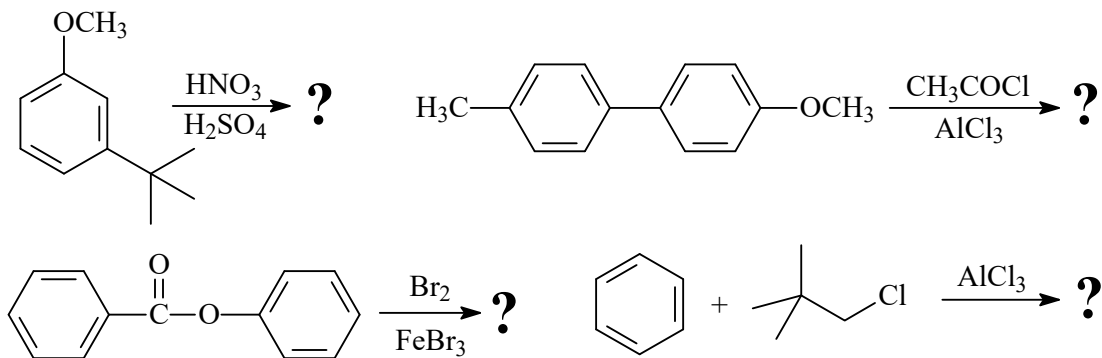
Subiectul 1.

a) Obținerea fenolului prin metoda petrochimică din cumen (izopropilbenzen, IPB) prezintă avantajul că se obține și compusul important X. Etapele acestei sinteze sunt:

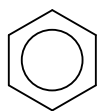


Identificați compușii A și X și formulați mecanismele celor trei etape.

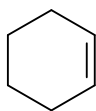
b) Care va fi produsul de reacție principal în următoarele procese de substituție electrofilă aromatică?



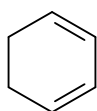
c) Se dau următoarele valori ale căldurilor de hidrogenare: -28,6; -49,8; -55,4; -57,2 și -85,8 kcal/mol obținute în studiul procesului de hidrogenare benzen \rightarrow ciclohexan, procesul fiind unul exoterm. Atribuiți aceste călduri de hidrogenare următoarelor hidrocarburi și calculați energia de rezonanță a benzenului.



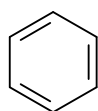
A



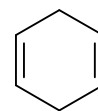
B



C



D

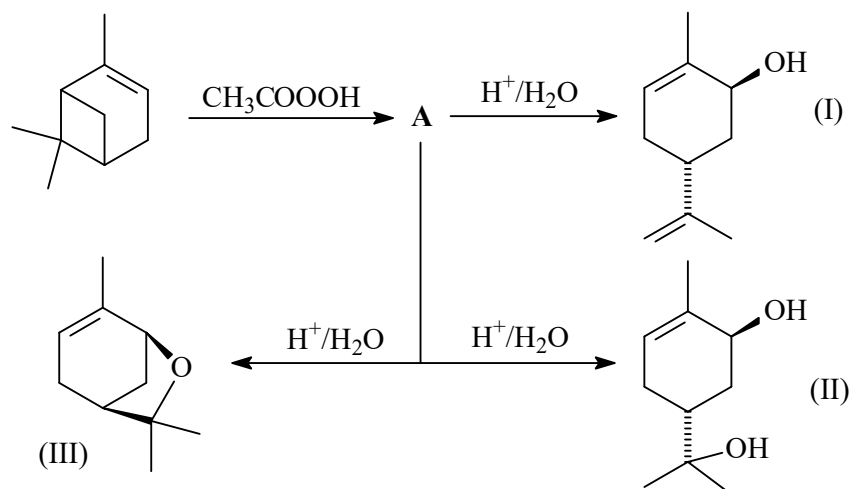


E

Subiectul 2.

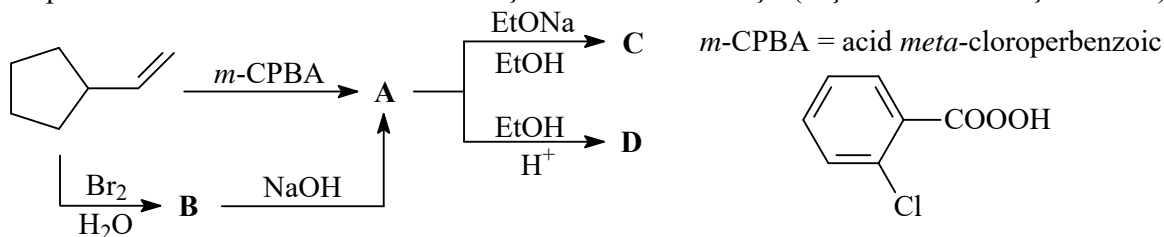
a) Din α -pinen se pot obține, conform reacțiilor de mai jos, 3 compuși având proprietăți interesante: **I** – *trans*-carveol, care pare a fi un medicament antiparkinsonian promițător, **II** – *trans*-sobrerol,

care este un medicament mucolitic și stimulant respirator, iar **III** – pinol, care este folosit în parfumerie.

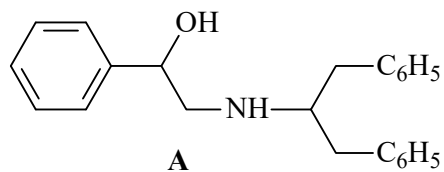


Identificați intermediarul A și propuneți mecanismele de reacție pentru obținerea compușilor **I**, **II** și **III**.

b) Identificați intermediarii și produșii de reacție din schema de mai jos. Explicați diferența de comportament al intermediarului A în funcție de mediul de reacție (**C** și **D** sunt substanțe izomere).



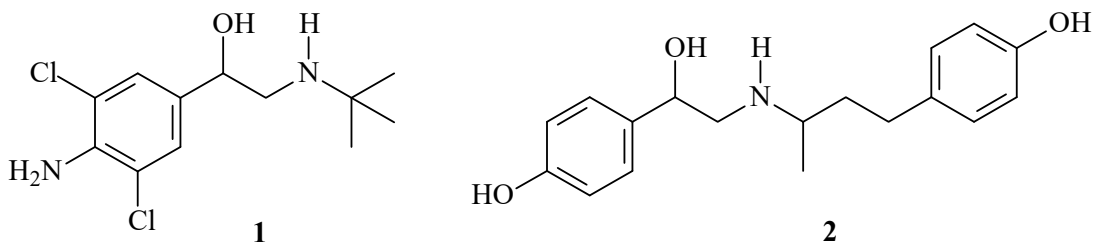
c) Compusul **A** este un medicament folosit în tratarea diabetului. Formulați o sinteză a acestui compus pornind de la stiren și toluen.



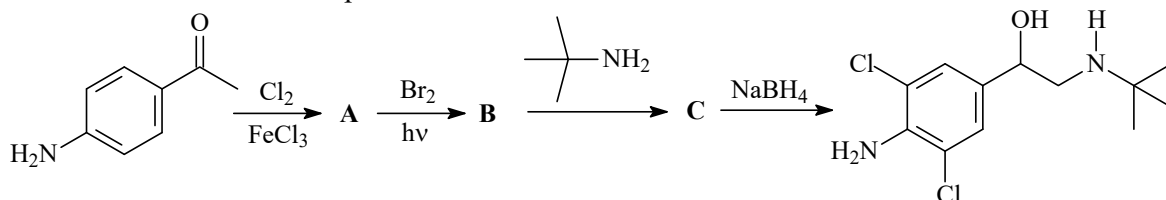
Subiectul 3.

a) În 2010 ciclistul spaniol Alberto Contador a fost depistat pozitiv cu clenbuterol **1**, iar în 2021, la turneul WTA de la Cluj-Napoca, tenismăna turcă Cagla Buyukakcay a fost depistată pozitiv cu ractopamină **2**. Ambele substanțe sunt considerate anabolizante și sunt folosite în practica zootehnică – motiv pentru care apărarea celor doi sportivi a fost că “au mâncat carne de vită care probabil că a fost tratată”. Pe de altă parte, clenbuterolul mai are acțiune bronhodilatatoare, iar ractopamina mărește ritmul cardiac.

Identificați atomii de carbon chirali din structurile celor două substanțe și arătați care este poziția relativă a grupelor -OH și -NHR una față de cealaltă, din punct de vedere al unghiului de torsiune. Pentru aceasta, folosiți formulele de proiecție Newman.

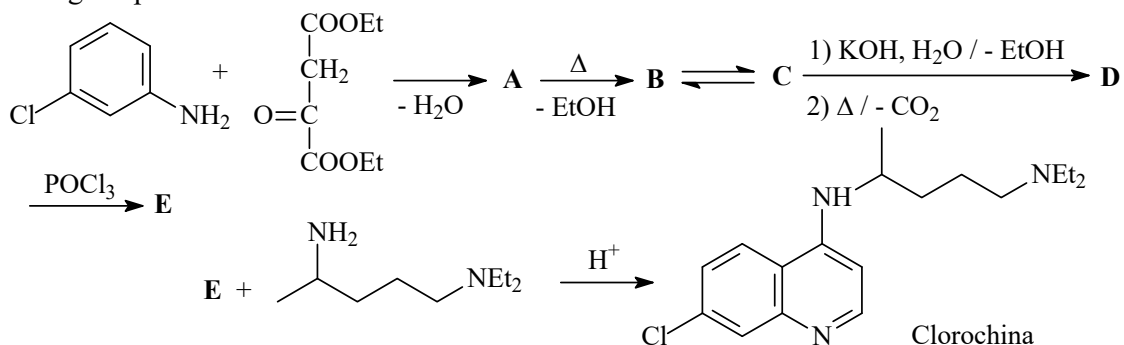


Sinteza clenbuterolului este prezentată în următoarea schemă:



Se cere structura celor 3 intermediari **A-C** și să se precizeze tipul de reacție implicat în transformarea **B** → **C**.

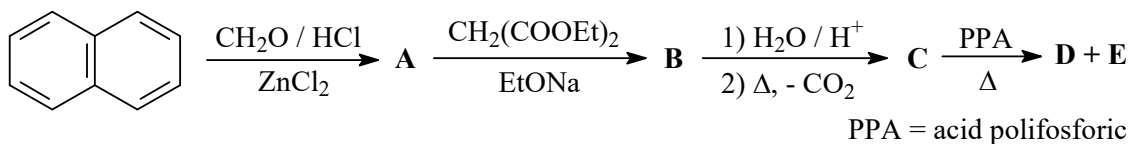
b) Clorochina este un medicament antimalaric ce se află pe lista scurtă a potențialilor agenți în tratamentul bolnavilor de Covid-19. Sinteza sa pornește de la *m*-cloroanilină și ester oxo-succinic, și decurge după schema următoare:



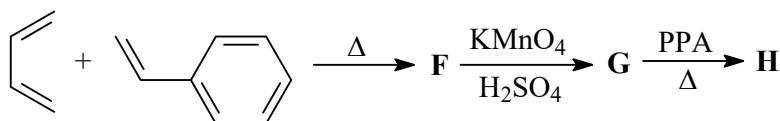
Identificați structurile compușilor **A-E**, precum și mecanismul reacției prin care **E** reacționează cu 4-amino-1-dietilaminopentanol. Propuneți o sinteză a *m*-cloroanilinei.

Subiectul 4.

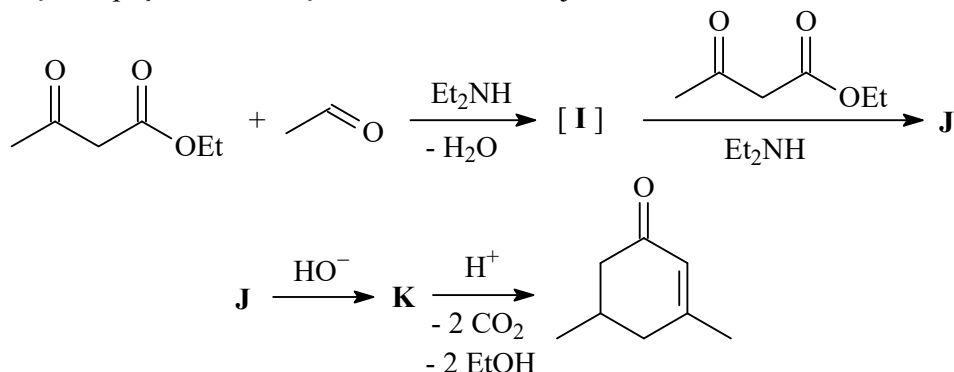
a) Identificați compușii necunoscuți din schema de mai jos, știind că **D** și **E** sunt cetone izomere cu NE = 9:



b) Identificați compușii necunoscuți din schema de mai jos, știind că produsul final **H** are formula moleculară C₁₂H₁₀O₂:



c) Identificați compușii necunoscuți din schema de mai jos:

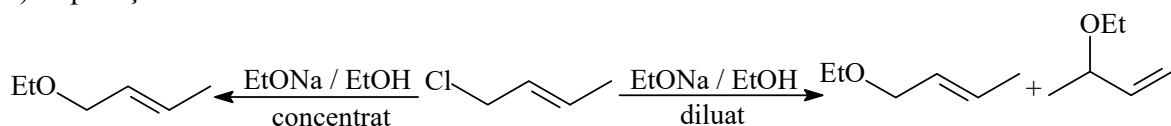


Căruți tip de reacție îi aparține procesul $\text{I} \rightarrow \text{J}$ și care este mecanismul reacției $\text{J} \rightarrow \text{K}$?

Subiectul 5.

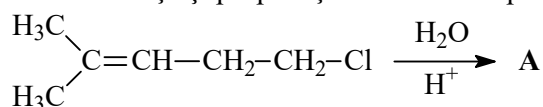
a) Un izomer al alcanului C_6H_{14} (compusul **A**) generează prin monoclorurare fotochimică trei izomeri **B**, **C** și **D**. Atât **C** cât și **D** generează prin eliminare E_2 , în prezență de etoxid de sodiu, aceeași alchenă **E**, care prin hidrogenare reface alcanul **A** (în aceleași condiții de eliminare E_2 , derivatul monoclorurat **B** nu reacționează). La tratarea cu HCl , alchena **E** generează un alt derivat monohalogenat **F**, izomer cu **B**, **C** și **D**. Prin tratare cu magneziu, **F** formează un derivat Grignard care, prin hidroliză, duce la un alt alcan C_6H_{14} , compusul **G**, cu o structură simetrică. Identificați compușii **A-G**.

b) Explicați următoarele rezultate:



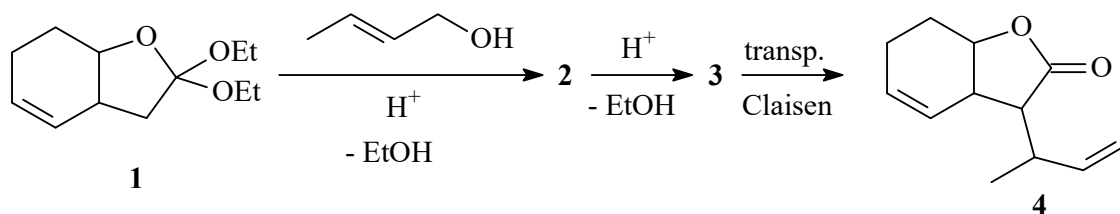
Subiectul 6.

a) Identificați produsul următoarei reacții și propuneți un mecanism pentru aceasta:



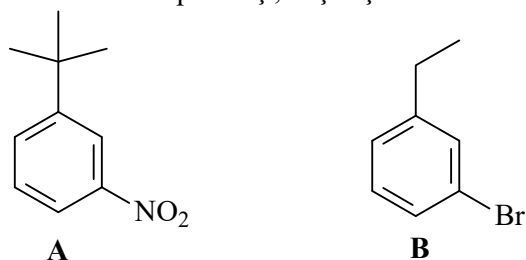
Despre compusul **A** se știe că are formula moleculară $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, are o bandă de absorbție în IR la 3334 cm^{-1} și **nu** se oxidează cu clorocromat de piridină (PCC, agent de oxidare blândă).

b) Compusul **1** reacționează în mediu acid cu alcoolul crotilic și formează un acetal **2**. Tot în mediu acid, acesta duce la formarea unui arilvinileter **3**, care suferă o transpoziție Claisen, obținându-se produsul de reacție **4**. Identificați intermediarii **2** și **3** și propuneți mecanismele de reacție ale acestor procese:



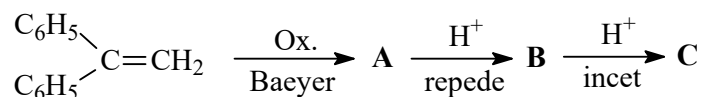
Subiectul 7.

Pornind de la benzen și folosind reactivii potriviți, obțineți următorii compuși aromatici:



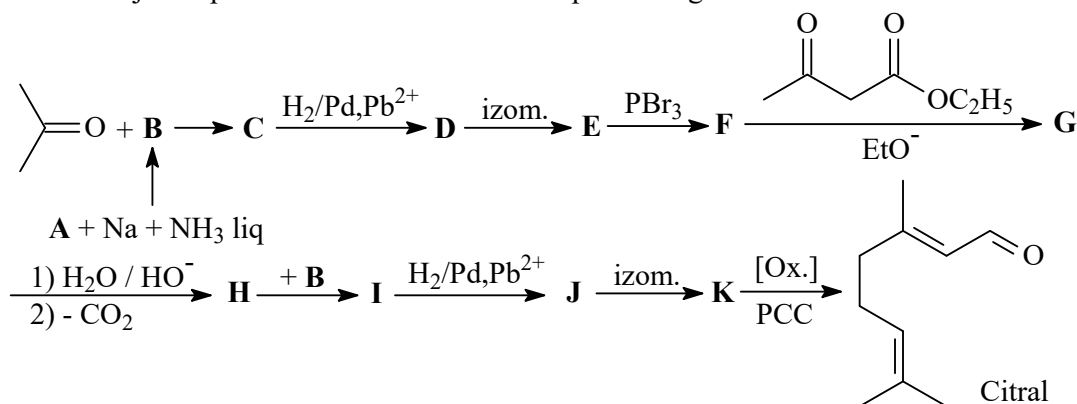
Subiectul 8.

a) Identificați compușii A-C din schema următoare, știind că B și C sunt izomeri, iar C nu reacționează cu reactivul Tollens:



Scrieți mecanismul etapelor A → B și B → C

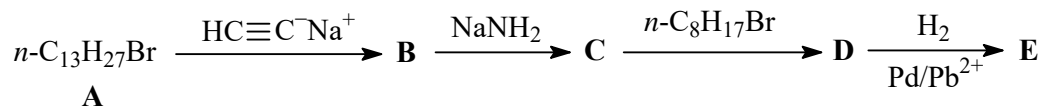
b) Citralul este un compus utilizat în parfumerie datorită mirosului său puternic de lămâie. În schema de mai jos se prezintă o sinteză a acestui important ingredient cosmetic.



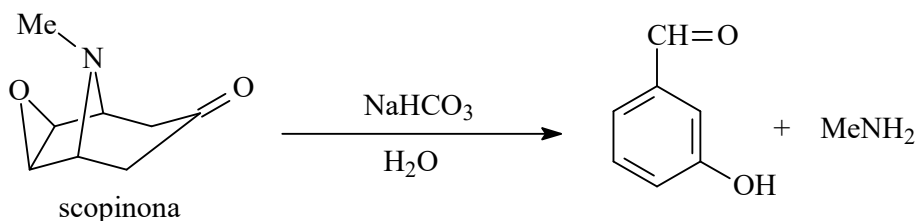
Știind că A este acetilena, identificați compușii B – K.

Subiectul 9.

a) Identificați compușii A-E din sinteza muscalurei (*cis*-9-tricosena), un feromon specific muștei de casă:

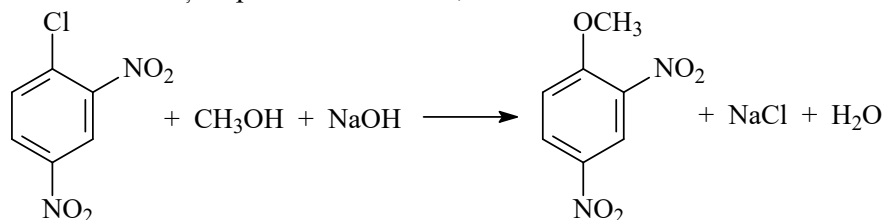


b) Scopinona este un derivat de scopolamină ce se întâlnește în scoarța de *burundanga*, un arbust specific Australiei, folosit în medicina aborigenă ca antiemetic (în timpul celui de-al 2-lea Război Mondial, soldații aliați ce veneau din Australia își făceau provizii din scoarța de *burundanga* ca medicament împotriva răului de mare). Explicați următoarea transformare a scopinonei:



Subiectul 10.

a) 2,4-Dinitroanisolul se obține prin metoxilarea 2,4-dinitroclorobenzenului:



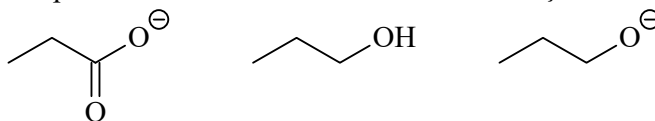
Identificați reactantul în reacția de mai sus și precizați mecanismul acestei transformări. În reacție se formează, pe lângă 2,4-dinitroanisol, un precipitat galben care se elimină prin spălare cu apă. Identificați acest produs secundar și indicați reacția prin care el se formează; cum explicați culoarea galbenă a produsului secundar?

b) Se dau următoarele valori ale pKa pentru următorii fenoli:

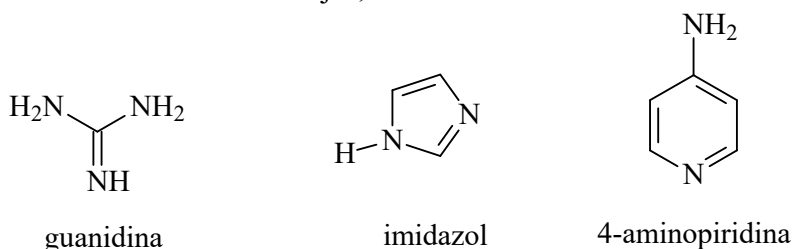
Compus	<i>p</i> -metilfenol	<i>p</i> -metoxifenol	fenol	acetat de hidrochinonă	<i>p</i> -fluorofenol
pKa	10,27	10,05	10,00	9,70	9,82

Explicați aciditatea relativă a fiecărui fenol, bazându-vă pe efectele electronice.

c) Ordonăți următoarele specii în ordinea descrescătoare a bazicității lor:



d) Pentru fiecare dintre moleculele de mai jos, care este atomul de azot cel mai bazic?



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