

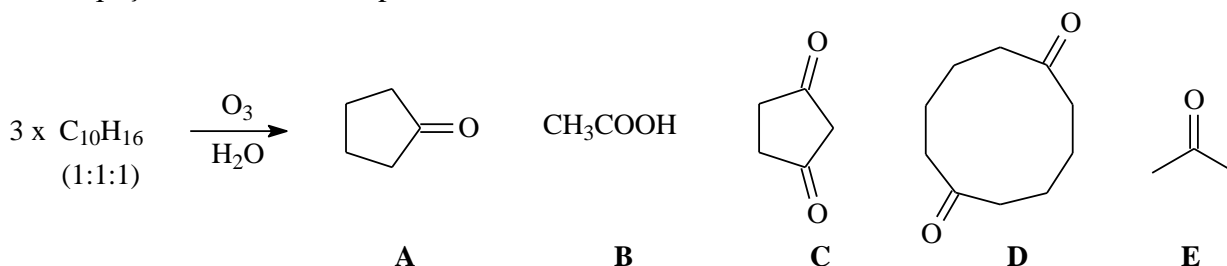
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII
CONCURSUL NAȚIONAL DE CHIMIE
"C.D. NENIȚESCU"
Ediția a XXX-a - București, 26 Noiembrie 2022

Chimie Organică

Subiectul 1.

1a) Scrieți hidrocarburile izomere C_6H_{12} cu inel ciclopropanic. Precizați, unde este cazul, tipul de izomerie.

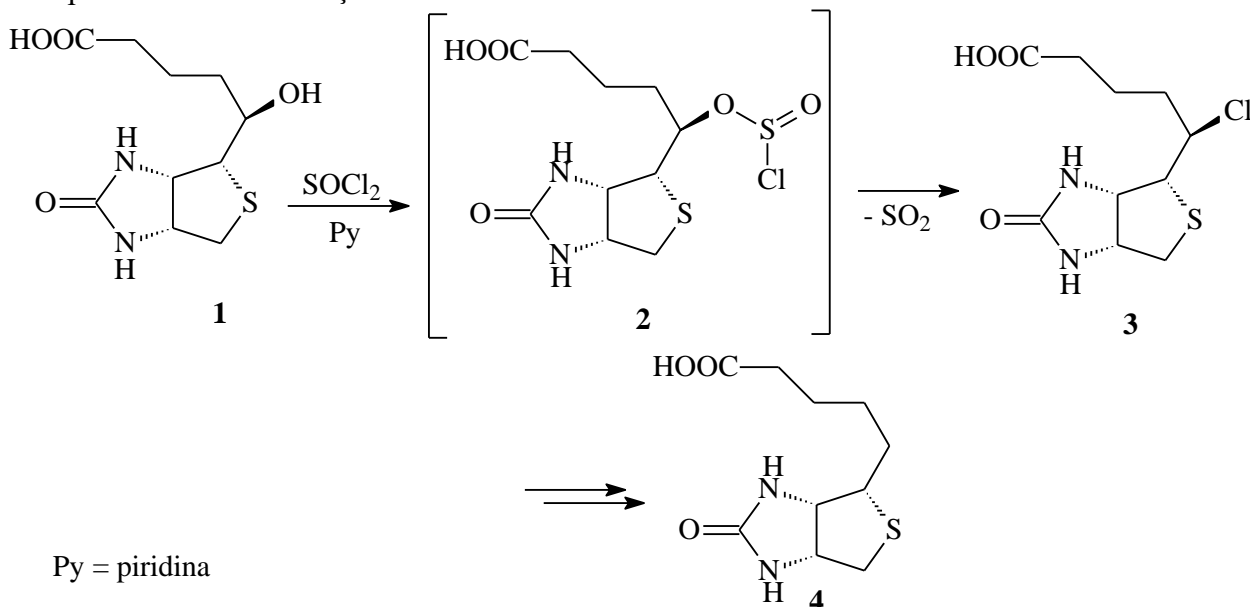
1b) Un amestec echimolecular format din trei izomeri $C_{10}H_{16}$ generează prin ozonoliză un amestec de compuși **A:B:C:D:E** în raport de **2:1:1:1:1**.



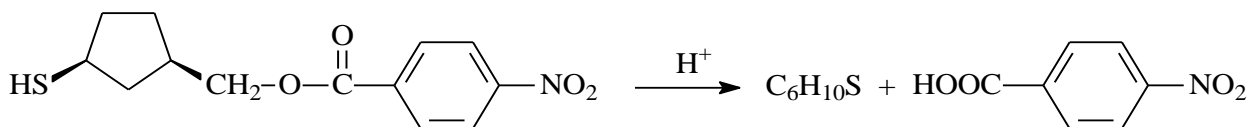
Identificați cele 3 hidrocarburi oxidate. Care vor fi produșii unici de monobromurare cu HBr , în prezență de peroxizi, pentru fiecare dintre cele 3 hidrocarburi?

Subiectul 2.

2a) *Biotina* (**4**) este o vitamină esențială. O sinteză totală a acesteia implică transformarea compusului **1** în compusul **3**, proces ce presupune formarea intermediarului **2**. Eliminarea dioxidului de sulf din **2** decurge cu retenția configurației. Propuneți un mecanism de reacție care să explice această observație.

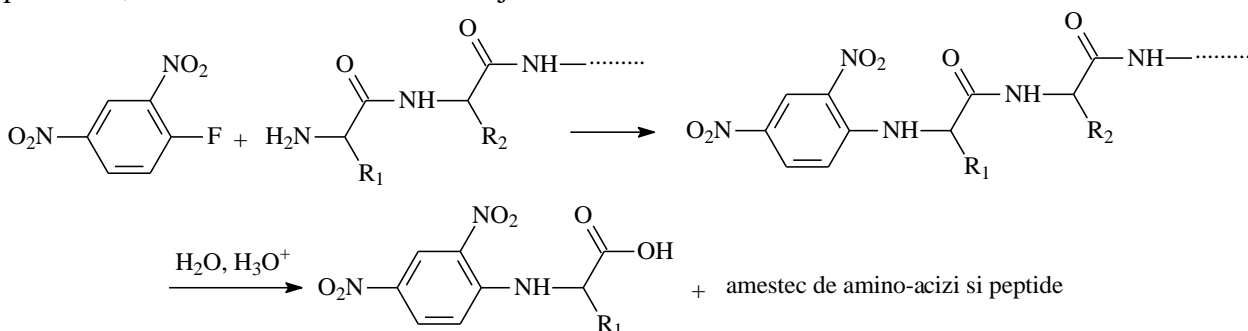


2b) In reacția următoare se obține, alături de acidul *p*-nitrobenzoic, un compus cu structură de tioeter [2,2,1]biclic cu formula moleculară C₆H₁₀S. Care este structura acestuia și mecanismul de reacție prin care se poate obține?



Subiectul 3

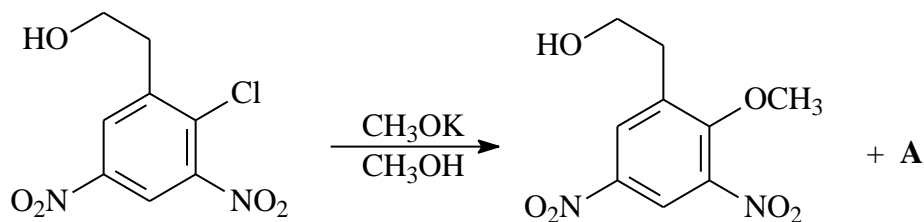
3a) 2,4-Dinitrofluorobenzenul (DNF) se folosește pentru a determina secvența de aminoacizi dintr-o proteină (1958 – Frederick Sanger, dublu Laureat Nobel pentru Chimie, 1958 și 1980). DNF reacționează cu grupa amino din aminoacidul *N*-terminal, proces urmat de o hidroliză acidă puternică, conform succesiunii de mai jos:



Se cere:

- Precizați tipul de reacție dintre DNF și gruparea amino și explicați de ce se preferă în această reacție utilizarea fluoro-derivatului în locul cloro- sau bromoderivatului (mai accesibili).
- Preparați 2,4-dinitrofluorobenzen pornind de la benzen;

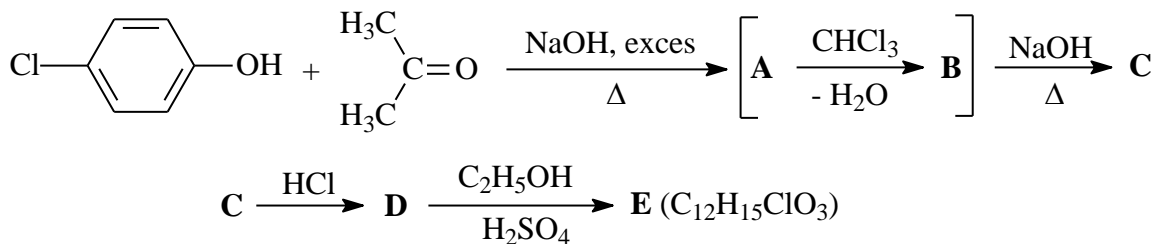
3b) In următorul proces de SNAr, alături de produsul principal, s-a obținut și un produs secundar de reacție **A**:



Știind că **A** are masa moleculară cu 36,5 u.a.m. mai mică decât materia primă și că nu prezintă în spectrul IR bandă la 3500 cm⁻¹, identificați compusul **A** și explicați formarea lui.

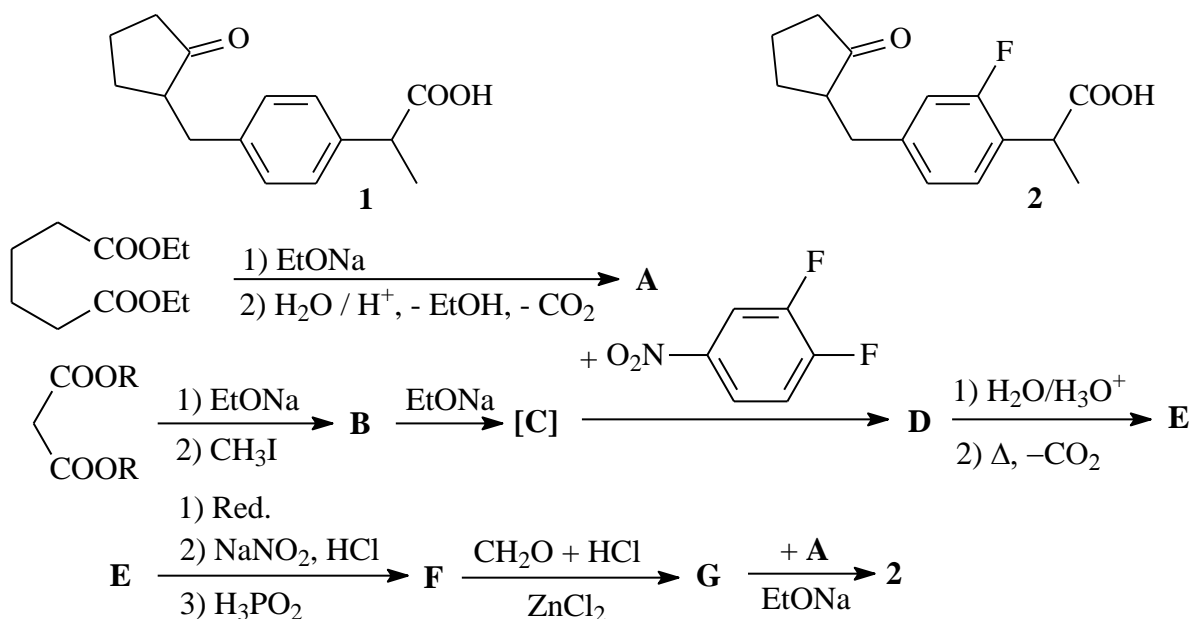
Subiectul 4:

4a) *Clofibratul* (compusul **E**) inhibă biosinteza colesterolului în organism. Sinteza sa pornește de la *p*-clorofenol, acetonă și hidroxid de sodiu, care se încălzesc la reflux. Ulterior se adaugă în același vas cloroformul, menținându-se refluxarea. Compușii **A** și **B** nu se izolează. În final, *clofibratul* se izolează din masa de reacție prin distilare la vid.



Formulați structurile compușilor **A-E**. Propuneți un mecanism pentru transformarea **A** → **B**.

4b) *Loxoprofen* (**1**) este un antiinflamator non-steroidian dezvoltat de firma Sankyo. În încercarea de a îmbunătăți proprietățile sale farmacologice, a fost sintetizat derivatul fluorurat (**2**) conform schemei de mai jos:



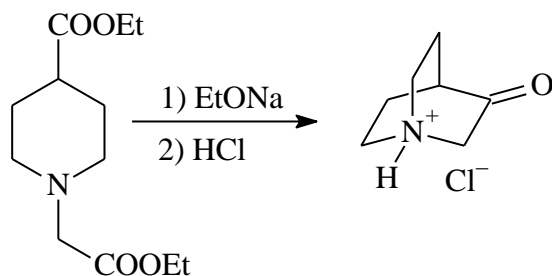
Se cere:

- Identificați structurile **A-G** din schema de mai sus;
- Explicați reactivitatea diferită a celor 2 atomi de fluor în reacția de formare a compusului **D**;
- Scrieți mecanismul de reacție pentru ultima reacție din schemă **G** → **2**.

Subiectul 5:

5a) Explicați transformarea 2-ciclobutilizopropanolului în 1,2-dimetilciclopentenă, în mediu acid.

5b) Explicați transformarea:



Subiectul 6:

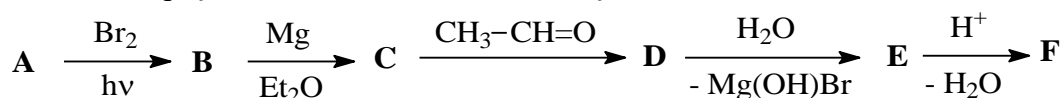
6a) Identificați ce se obține din acetonă în prezență de acid sulfuric (compusul **A**, C₉H₁₂), în prezență de HCl gazos (compusul **B**, C₉H₁₄O – aciclic) și în prezență de etoxid de sodiu (compusul **C**, C₉H₁₄O – ciclic).

6b) Stabiliți formula azoderivatului care prin reducere cu SnCl₂ generează un amestec de 3-bromoanilină și 4-amino-2-metilfenol în raport de 1:1. Sintetizați acest azoderivat pornind de la benzen și toluen.

6c) Cum se poate obține, pornind de la butadienă și acrilonitril, acidul butan-1,2,4-tricarboxilic?

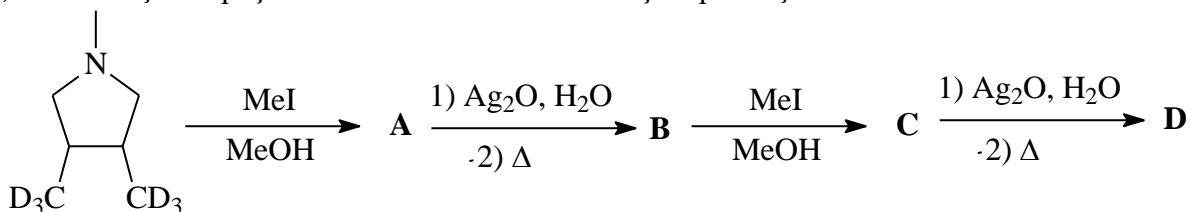
Subiectul 7:

7a) Identificați compușii **A-F** din schema următoare, știind că **A** este cumenul.

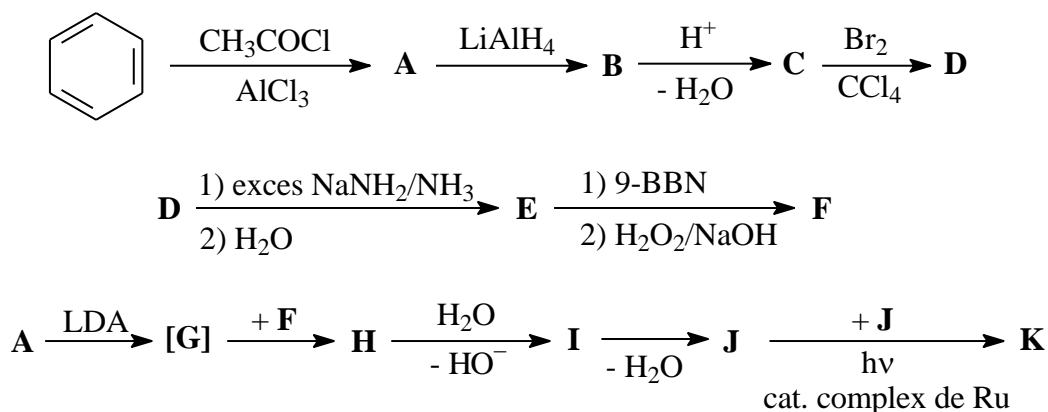


Care este mecanismul transformării **E**→**F**?

7b) Identificați compușii **A-D** din schema următoare și explicitați mecanismul transformării **A**→**B**:

**Subiectul 8:**

Identificați compușii **A-K** din următoarea schemă de reacții:

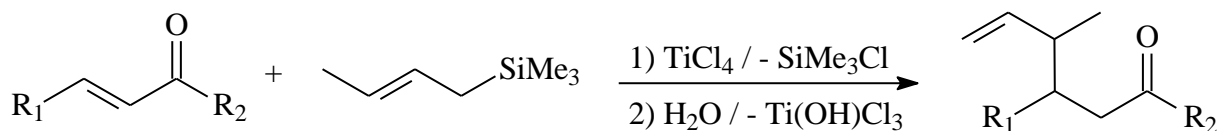


LDA = diizopropilamidură de litiu; 9-BBN = 9-borobiciclo[3.3.1]nonan

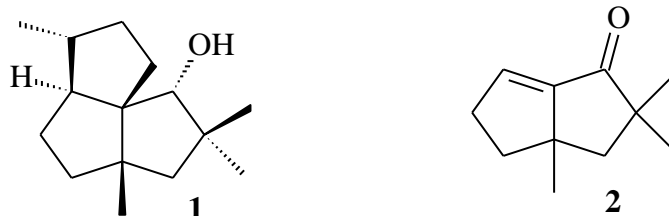
Observație: transformarea **J** → **K** este o pseudo-cicloadiție [2+2].

Subiectul 9:

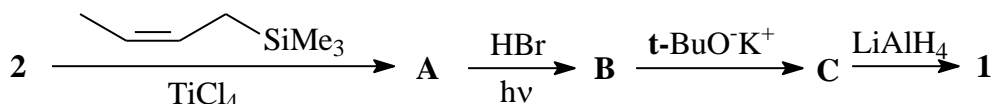
Reacția Hosomi-Sakurai este reacția prin care un atom de carbon cu densitate electronică scăzută reacționează cu aliltrimetilsilanul, în prezența unui acid Lewis:



Cameroonanol (**1**) este o terpenă triciclică cu miros lemnos de patchuli, izolat din uleiul esențial obținut din *Echinops giganteus*, plantă originară din Nigeria, Etiopia și Tanzania.



Pentru verificarea structurii sale, a fost propusă o sinteză ce pornește de la 3,3,5-trimetilbicyclo[3,3,0]oct-1(8)-en-2-ona (**2**), prin reacție Hosomi-Sakurai cu Z-crotiltrimetilsilan, în prezență de $TiCl_4$, urmată de adiție fotoindusă de acid bromhidric, ciclizare și reducere, conform schemei de reacție:

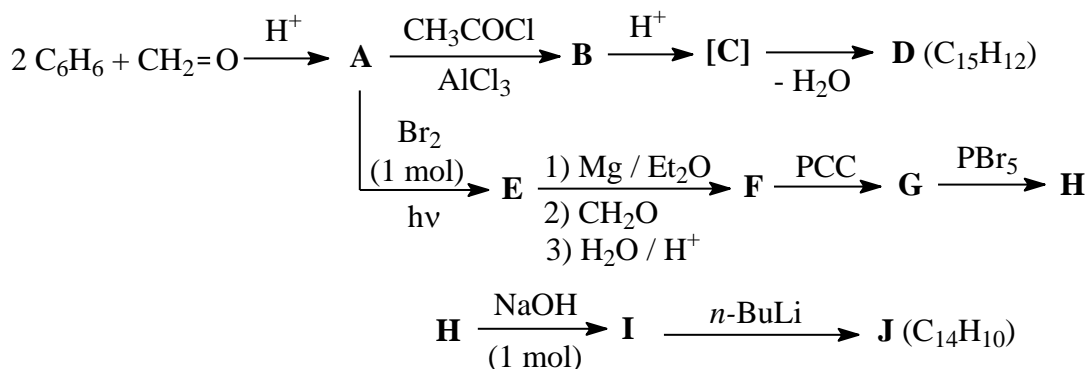


Se cere:

- Propuneți un mecanism pentru reacția Hosomi-Sakurai;
- Identificați compuşii **A-C**, fără a indica stereochemia;
- Identificați carbocationul format intermediar în transformarea **2** → **A**;
- Scrieți mecanismul transformării **B** → **C**.

Subiectul 10:

Pornind de la premisa că substanța **A** este o hidrocarbură cu masa moleculară egală cu 168 u.a.m. și NE = 8, identificați compuşii **A-J** din schema următoare:



PCC – clorocromat de piridiniu

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