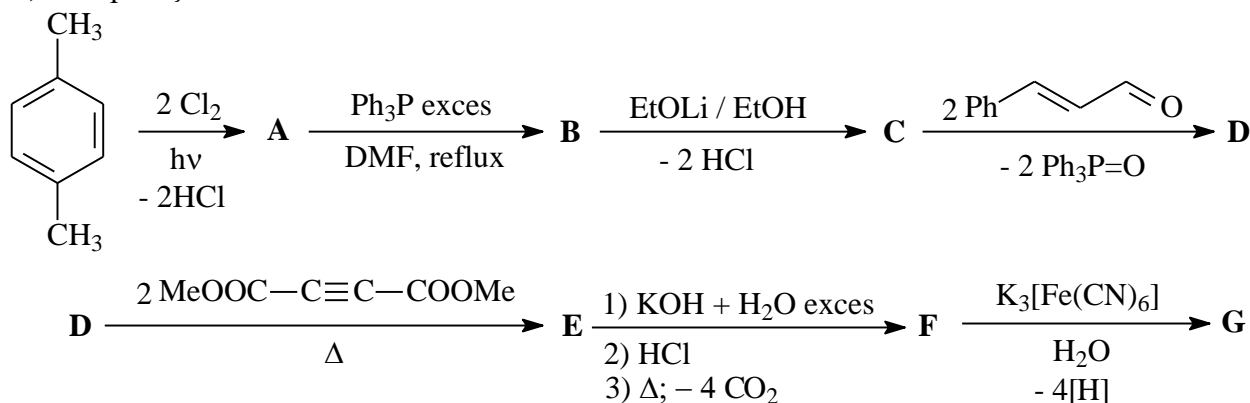


FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII  
 CONCURSUL NAȚIONAL DE CHIMIE  
 “C.D. NENIȚESCU”  
 Ediția a XXXI-a - București, 24-25 Noiembrie 2023

*Chimie Organică*

**Subiectul 1.**

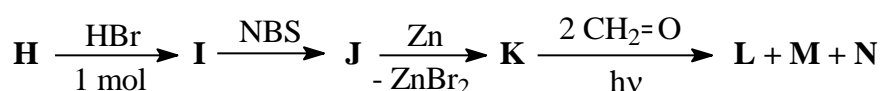
1a) Completați structurile A-G din succesiunea următoare:



Se știu următoarele:

- A prezintă în spectrul  $^1\text{H-RMN}$  doi singleți de intensitate egală
- compusul D este o hidrocarbură cu formula  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}$
- compusul G este o hidrocarbură cu punct de topire  $390^\circ\text{C}$

1b) Hidrocarbura H ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ) prezintă în spectrul IR o bandă de absorbție caracteristică la  $\nu = 3300 \text{ cm}^{-1}$ . Această hidrocarbură este supusă succesiunii următoare de transformări:

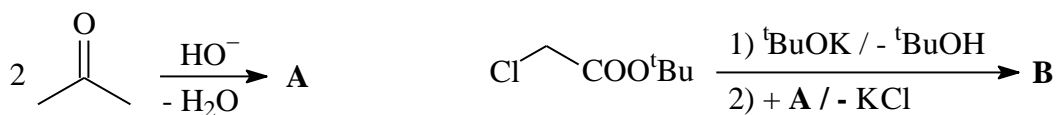


Identificați compușii H-N.

1c) Cicloadiția dintre stiren și formaldehidă în condiții fotochimice duce stereoselectiv la formarea unui singur aduct [2+2]. Acesta, prin descompunere termică la  $590^\circ\text{C}$ , duce la un amestec de reacție format din 4 compuși diferiți. Identificați care este *aductul* care poate genera cei 4 produși de descompunere termică.

**Subiectul 2.**

Esterii glicidici sunt utilizați atât în parfumerie, cât și în industria alimentară datorită proprietăților odorante, aromele acestora fiind caracteristice fructelor roșii. De asemenea, din punct de vedere sintetic, esterii glicidici pot fi utilizați pentru obținerea anumitor compuși carbonilici utili în industria chimică. Esterul glicidic B se poate obține din acetonă în două etape conform reacțiilor următoare.



Știind că esterul glicidic **B** are NE = 3, se cere:

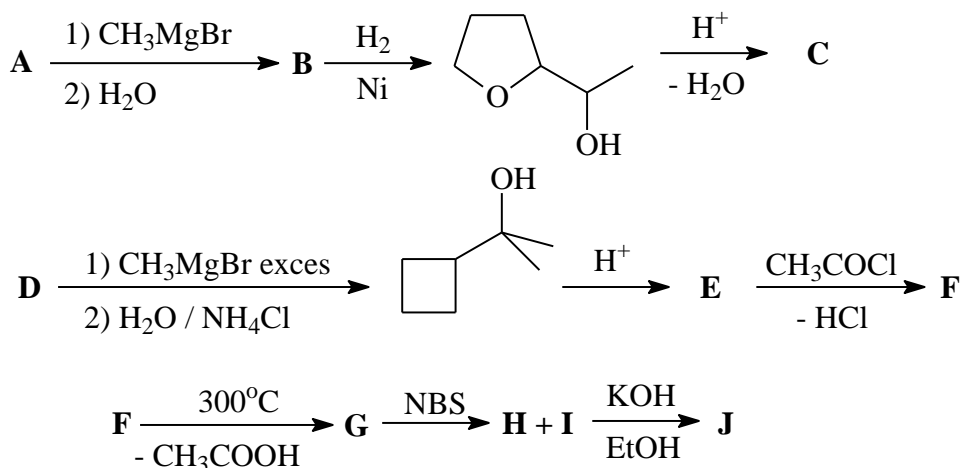
**2a)** Identificați structura esterului glicidic **B**, precum și cea a intermediarului **A**.

**2b)** Etapa a doua este o reacție *Darzens*. Propuneți un mecanism pentru această transformare.

**2c)** În descompunerea termică a compusului **B** la temperatura de 350°C se formează ca intermediar un hidroxiacid **C** a cărui decarboxilare duce la formarea unui amestec al celor trei izomeri de poziție ai 2,4-dimetil-*pentalui* în raport procentual de 63:30:7. Identificați intermediarul **C**, propuneți mecanismele proceselor de piroliză și indicați care dintre izomeri se obține în proporția cea mai mare.

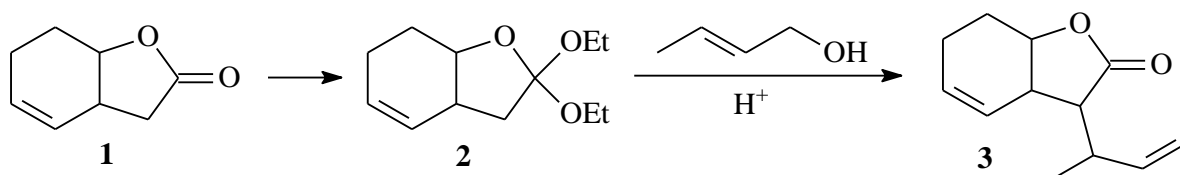
### Subiectul 3

**3a)** Se dau schemele de reacții următoare:



Se știe că **E** are formula C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O, iar compusul **G** are formula moleculară C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>. Identificați compușii **A-J**. Propuneți mecanismele de reacție prin care au loc cele două procese cu *lărgire de ciclu* care duc de la compușii **C**, respectiv **E**.

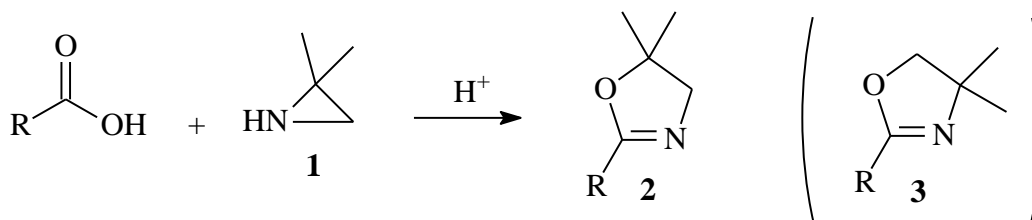
**3b)** Lactona **1** este în primă etapă acetalizată și apoi tratată cu alcoolul crotilic, în prezența unui catalizator acid, formându-se compusul **3**. Explicați transformarea lui **2** în **3**.



### Subiectul 4:

**4a)** Succindiamida (H<sub>2</sub>N-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>) este tratată cu Br<sub>2</sub> în prezență de NaOH (degradare Hofmann), obținându-se compusul ciclic numit dihidrouracil (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Acest compus prezintă în spectrul său <sup>1</sup>H-RMN doi tripleți (2H fiecare, la 2,4 și 3,2 ppm) și doi singleți (1H fiecare, la 7,5 și 9,9 ppm). Care sunt intermediarii formați în acest proces?

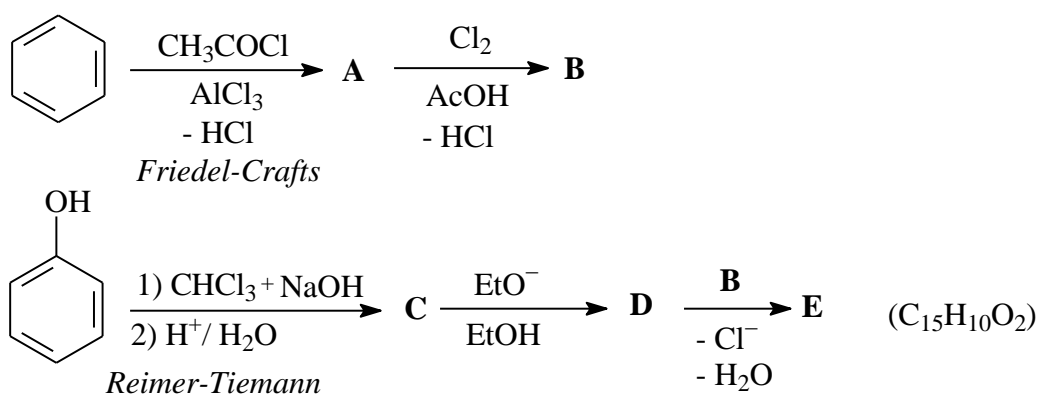
4b) La tratarea unui acid carboxilic cu aziridina **1**, în mediu acid, se obține doar oxazolina **2**, nu și izomerul ei **3**, după cum urmează:



Cum se poate explica acest lucru, folosind mecanismele de reacție?

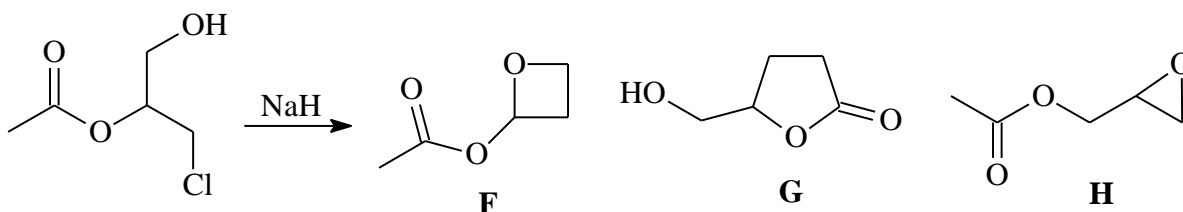
### Subiectul 5:

5a) Se dă schema de reacții de mai jos:

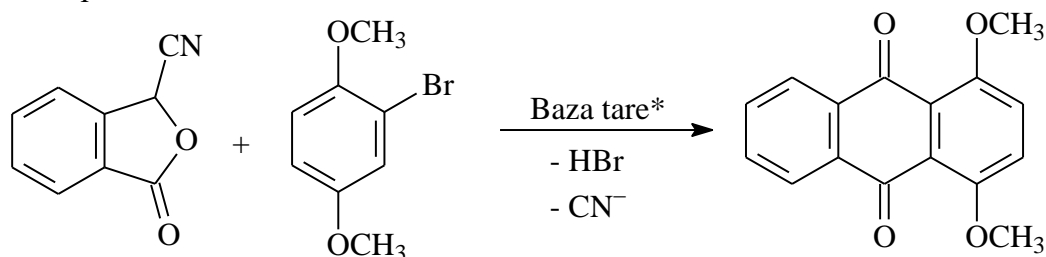


Identificați compușii **A-E**. Care este intermediarul caracteristic pentru reacția Reimer-Tiemann? Cum se poate explica, prin mecanism pas cu pas, formarea compusului **E**?

5b) Care dintre compușii **F, G** sau **H** se formează în procesul următor? Explicați prin mecanisme de reacție.



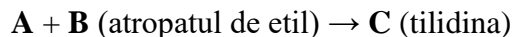
5c) Cum se explică transformarea:



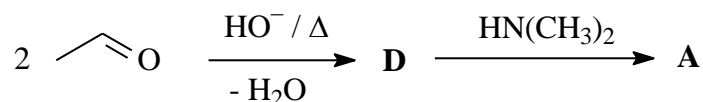
\* Baza tare = LDA - diizopropilamidura de litiu  $\text{Li}^+\text{N}^-(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$   
 - anionul  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{N}^-$  fiind baza tare

### Subiectul 6:

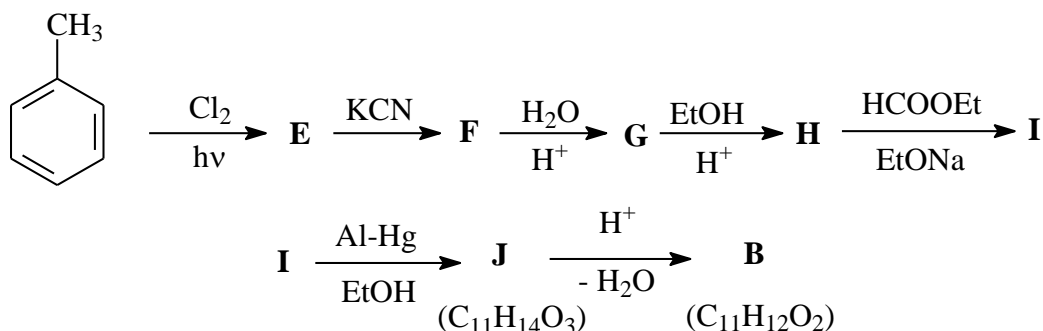
**6a)** *Tilidina* **C** ( $C_{17}H_{23}NO_2$ ) este un opioid utilizat ca medicament antidurere în tratarea celor moderate și severe, atât acute cât și cronice. Izomerul activ al tilidinei este izomerul (*E*)-(*trans*). Etapa finală a sintezei tilidinei implică reacția dintre compușii **A** și **B** (atropatul de etil), apoi se separă izomerului inactiv *Z*-(*cis*), sub formă de complex de zinc.



Compusul **A** se obține conform schemei de mai jos:



Atropatul de etil **B** se poate obține conform schemei:



Se cere:

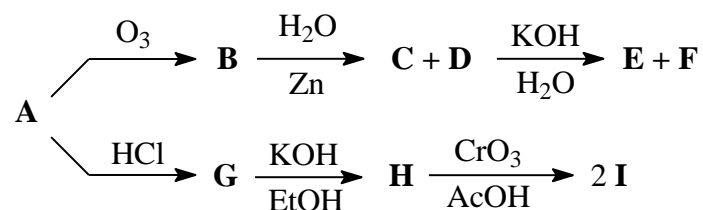
**6a)** Identificați compușii **A-J**.

**6b)** Propuneți mecanisme de reacție pentru transformările  $\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}$  și  $\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{I}$ .

**6c)** Scrieți formula sterică a izomerului activ (*E*)-(*trans*) al tilidinei și indicați atomii de carbon chirali ai tilidinei, precizând configurația acestora în izomerul activ.

### Subiectul 7:

**7a)** Identificați compușii **A-I** din schema de mai jos:

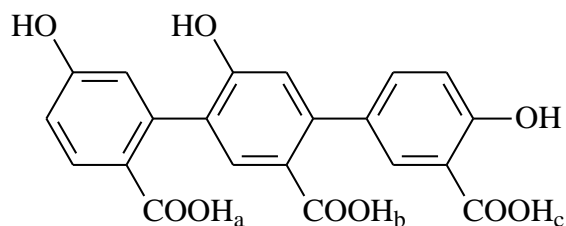


Se știu următoarele:

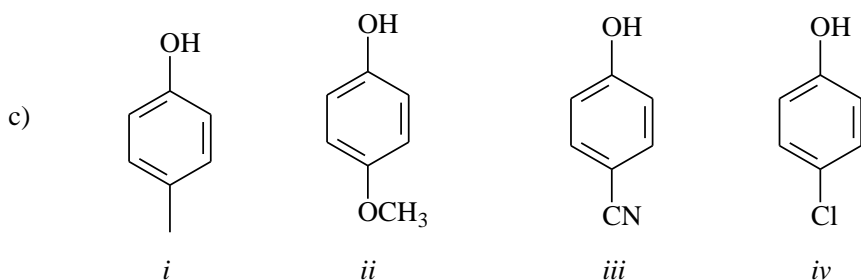
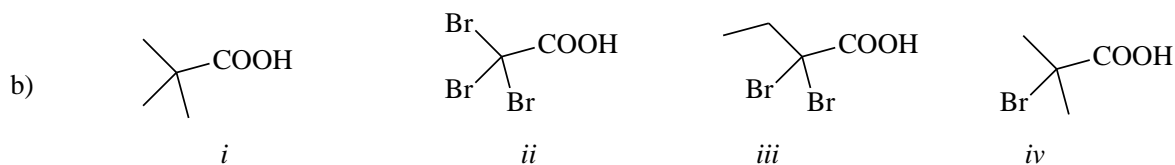
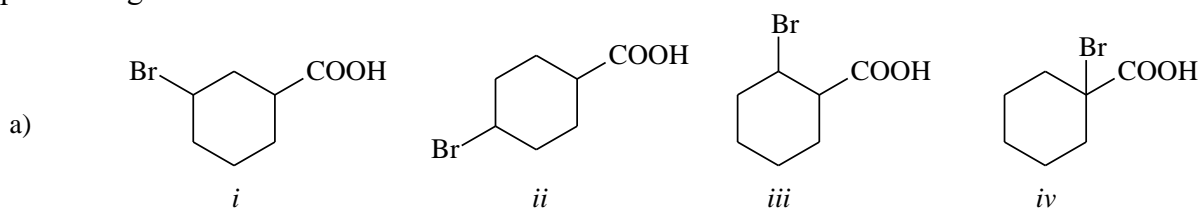
- compusul **A** are formula  $C_6H_{12}$
- compusul **F** este o sare solubilă în apă
- compusul **H** are o moleculă simetrică
- compusul **I** dă test iodoform pozitiv și nu dă reacție cu reactivul Tollens

Cum se poate explica formarea amestecului  $\mathbf{E} + \mathbf{F}$  din amestecul  $\mathbf{C} + \mathbf{D}$ , în mediu bazic? Propuneți un mecanism de reacție pentru formarea compusului **G** din **A** la tratarea cu HCl.

7b) Care dintre  $H_a$ ,  $H_b$  și  $H_c$  este protonul cel mai acid și care este cel mai puțin acid? Explicați alegerea efectuată.



7c) Ordonăți următorii compuși în ordine crescătoare a acidității lor și propuneți o explicație pentru alegerea făcută:



**Indicație:** citiți cu atenție fiecare enunț.

***Notă: Fiecare subiect este apreciat cu 10 puncte. Succes!***