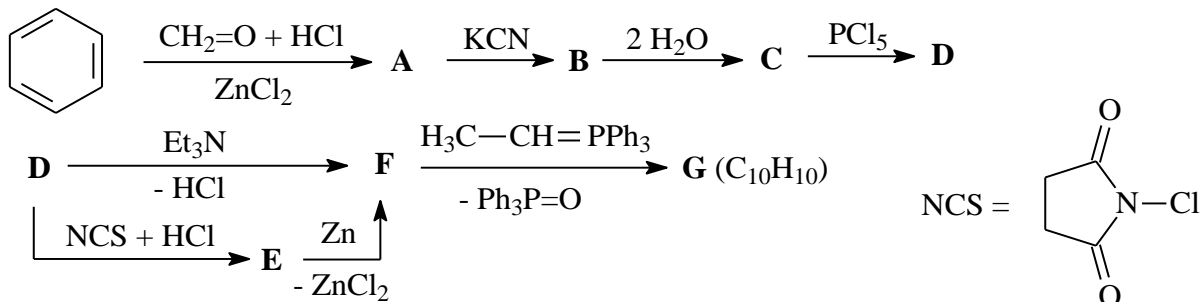


FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII
 CONCURSUL NAȚIONAL DE CHIMIE
 “C.D. NENIȚESCU”
 Ediția a XXXII-a - București, 22-23 Noiembrie 2024

Chimie Organică

Subiectul 1.

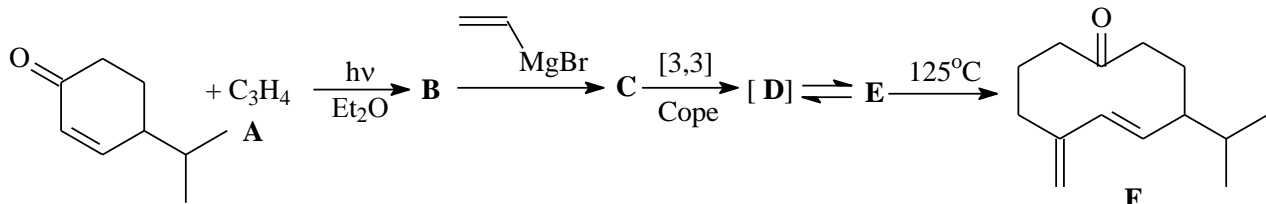
1.1. Se dă schema următoare:



Se cere:

- Identificați compușii A-G.
- Ce tip de izomerie prezintă hidrocarbura G?
- Formulați mecanismul de formare a compusului A.

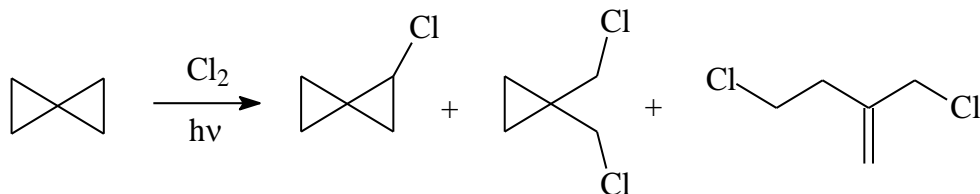
1.2. *Periplanona B* este un feromon al gândacului american *Periplaneta americana*. Un intermediar în sinteza periplanonei B este compusul F, a cărui sinteză este redată în schema de mai jos:



Se cere:

- Identificați compușii A-E (*Notă*: compusul A prezintă doar un atom de C în stare de hibridizare *sp*).
- Propuneți mecanismul transformărilor C→D și E→F.

1.3. Clorurarea fotochimică a spiropentanului duce la formarea a 3 produși de reacție:

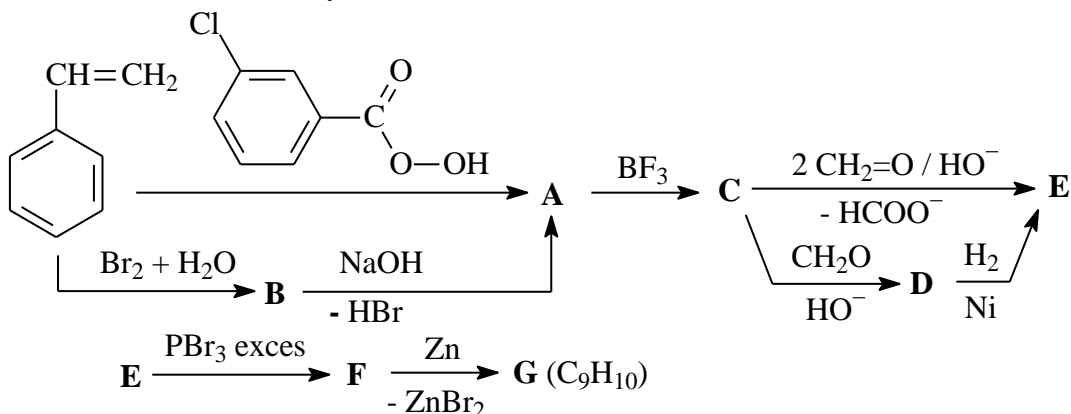


Se cere:

- Spiropentanul se obține printr-o dublă cicloadiție fotochimică [2+1] pornind de la o hidrocarbura ce prezintă doar un atom de C în stare de hibridizare *sp*. Care este acest proces?
Obs.: hidrocarbura este același compus A de la punctul 1.2.
- Propuneți mecanismele de formare ale celor 3 produși de clorurare.
- Care dintre produși se obține majoritar și care minoritar?

Subiectul 2.

2.1. Se dă schema de reacții următoare:

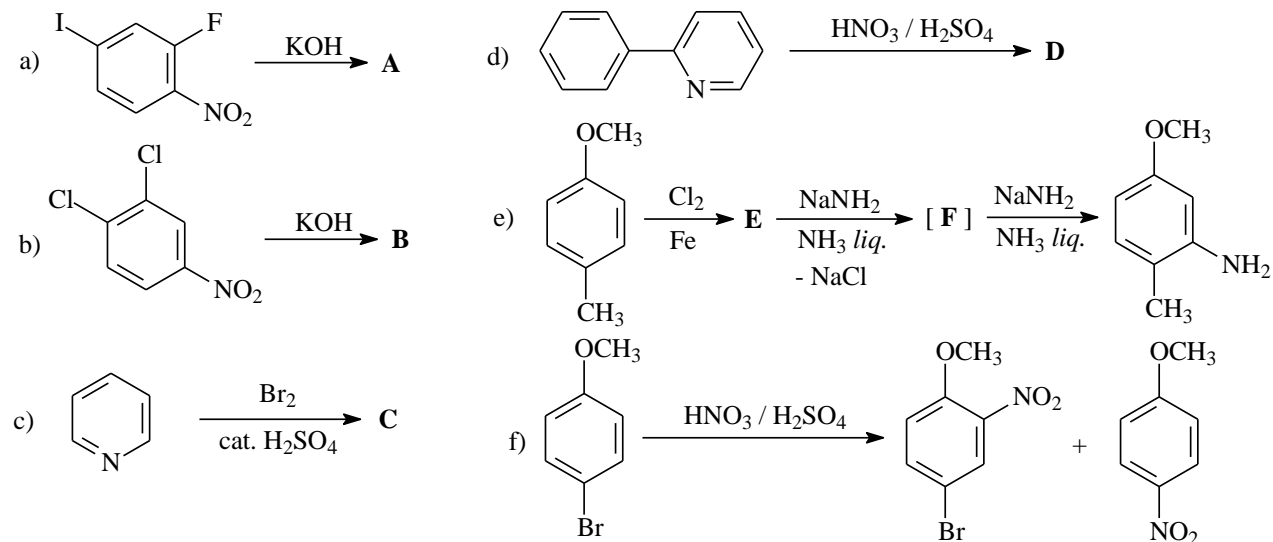


Obs.: compusul C prezintă formula $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ și reacționează cu reactivul Tollens

Se cere:

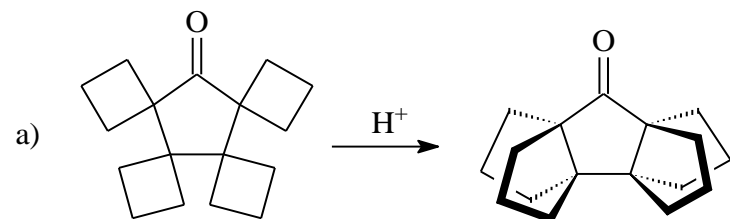
- Identificați compușii A-G.
- Propuneți un mecanism pentru izomerizarea A \rightarrow C.

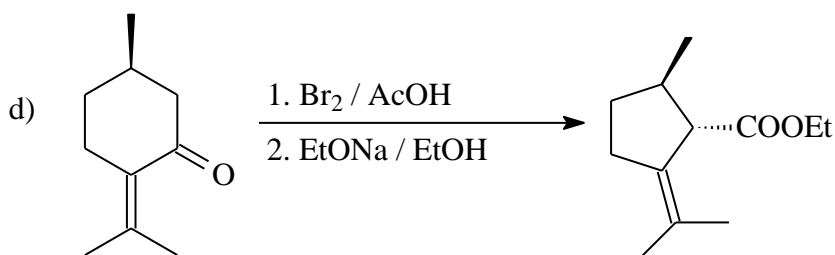
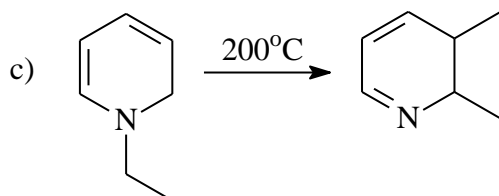
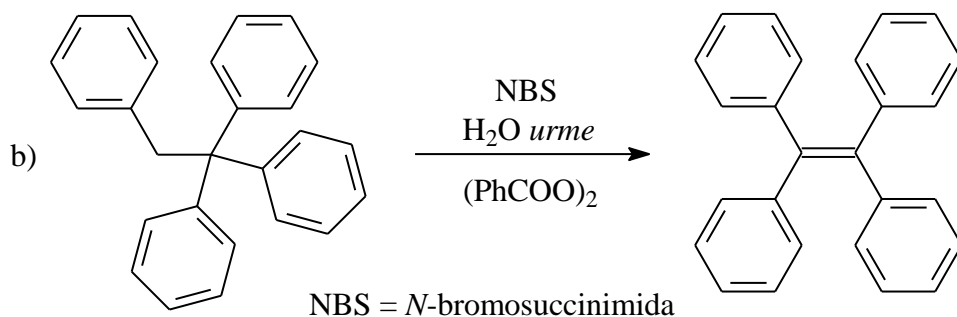
2.2. Propuneți și explicați formarea produsului/produșilor de reacție în următoarele procese:



Subiectul 3.

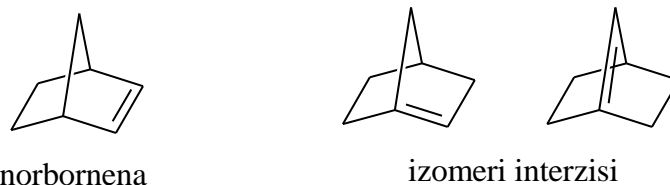
Propuneți un mecanism pentru următoarelor transformări:



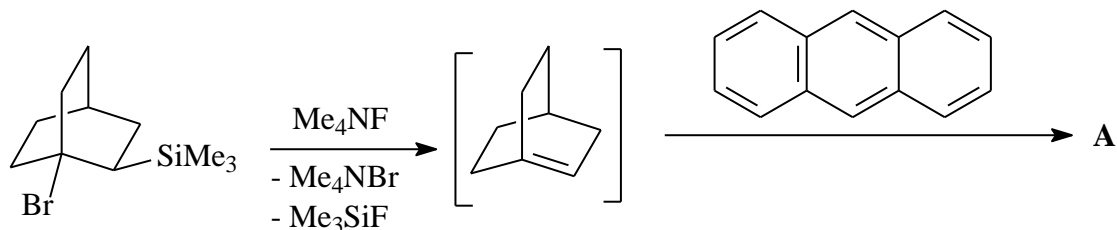


Subiectul 4.

4.1. Regula lui Bredt, enunțată de Julius Bredt în 1902 și confirmată în 1924 spune că o alchenă NU se poate forma la capul de punte al unui sistem tricyclic[n,m,o]. Exemplu, izomerii norbornenei, sistem tricyclic[2,2,1]:



McDermott si al. (*Science*, A solution to the anti-Bredt olefin synthesis problem, 01 Noiembrie 2024, 386, 6721) au pus în evidență formarea ca intermediar a unor astfel de olefine prin următorul proces:

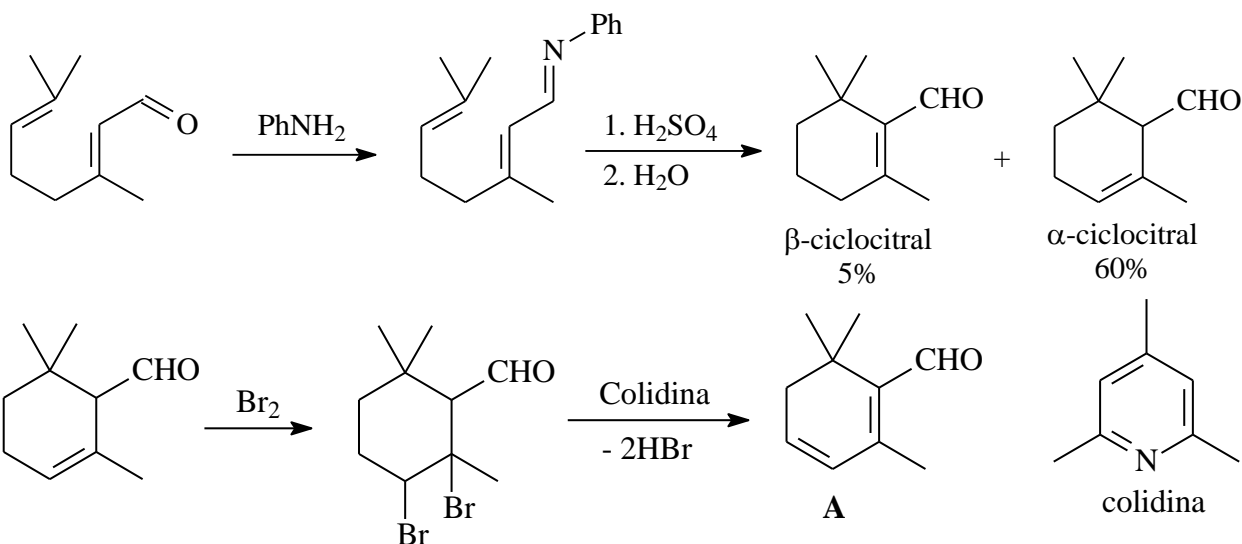


Se cere:

a) Care este structura aductului A.

b) Care sunt posibilele mecanisme de formare ale intermediarului anti-Bredt?

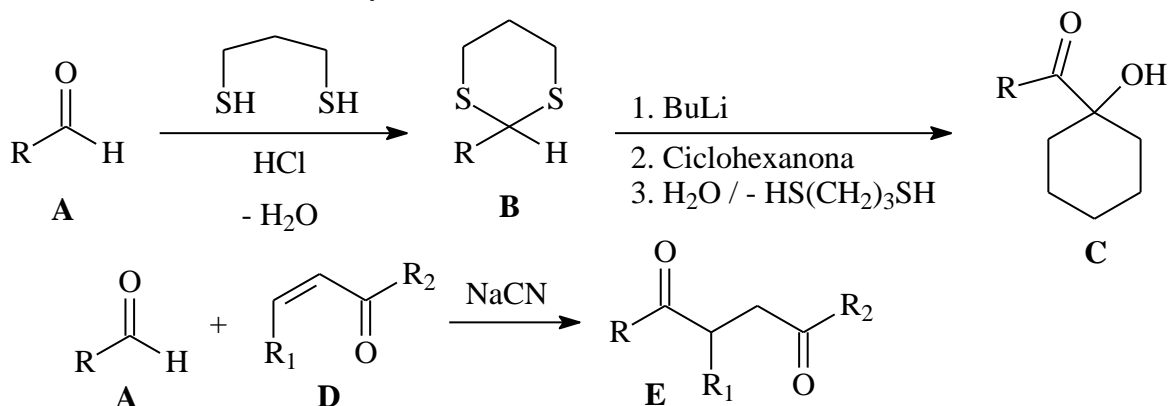
4.2. Safranatul A este principala constituentă de aromă a șofranului (*Crocus sativus*). Acest compus este sintetizat prin succesiunea de reacții următoare ce pornește de la citral:



Se cere:

- Mecanismul etapei de ciclizare.
- De ce este necesară protejarea în prealabil cu anilina?
- Eliminarea celor două molecule de HBr se face succesiv. Care dintre cele două duble legături endociclice se formează prima și de ce?

4.3. Se dau următoarele reacții:

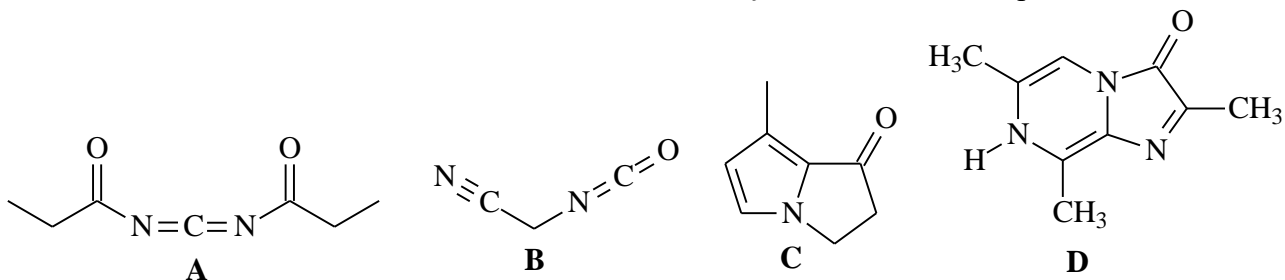


Se cere:

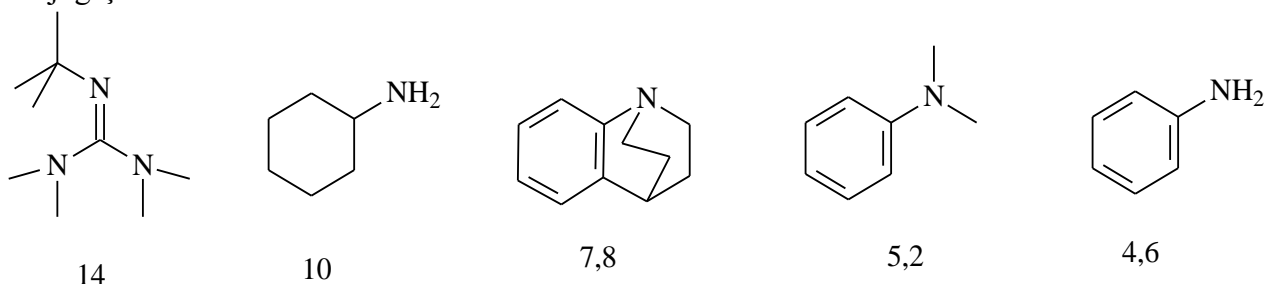
- Explicați mecanismul proceselor $\text{B} \rightarrow \text{C}$ și $\text{A} + \text{D} \rightarrow \text{E}$.
- Ce principiu al sintezei organice ilustrează aceste procese?

Subiectul 5.

5.1. Se dau următorii compuși: dipropanoilcarbodiimida **A**, isocianato-acetonitrilul **B**, danaidona **C** și coelenterazina **D**. Pentru primii doi compuși, determinați tipul de hibridizare pentru toți atomii din fiecare moleculă în parte (mai puțin cei de hidrogen), iar pentru ultimii doi, doar pentru heteroatomi. Care este structura corectă a coelenterazinei, știind că este un compus aromatic?



5.2. Explicați bazicitatea următorilor compuși, pentru care sunt date valorile de pKa ale acizilor conjugăți:

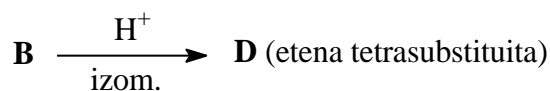
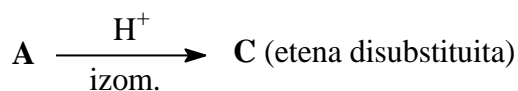
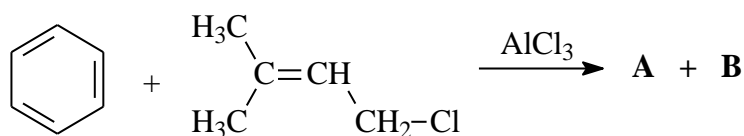


Obs.: primul compus, 2-*tert*-butil-1,1,3,3-tetrametilguanidina, mai este cunoscut și sub denumirea de “baza lui Barton”, numită astfel după laureatul Premiului Nobel pentru chimie 1969, Derek Barton.

5.3. Câți compuși (inclusiv stereoizomeri) se formează la acetalizarea acetonei cu glicerina? Propuneți un mecanism al procesului de acetalizare în mediu acid al acetonei cu propan-1,3-diolul. Care dintre conformațiile posibile ale glicerinei vor permite obținerea fiecăruia dintre produșii de acetalizare?

Subiectul 6.

6.1. Se dă schema următoare:

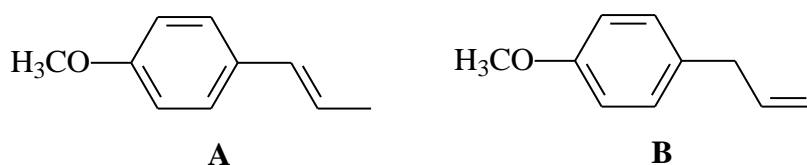


Se cere:

a) Identificați compușii **A-D**.

b) Precizați mecanismele de reacție pentru toate cele trei procese.

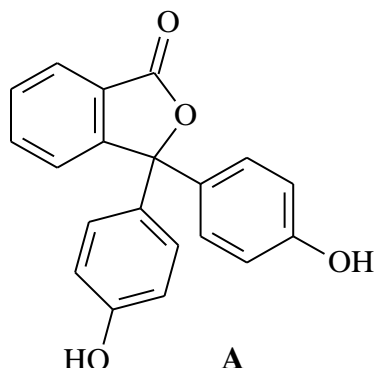
6.2. Se poate afirma că celulele noastre olfactive pot „diferenția” între diverși izomeri. Astfel, anetolul **A** – componenta principală din mirosul de anason – și estragolul **B** – mirosul principal din tarhon – sunt izomeri de poziție.



Propuneți câte o sinteză a celor 2 izomeri, pornind de la anisol.

Subiectul 7.

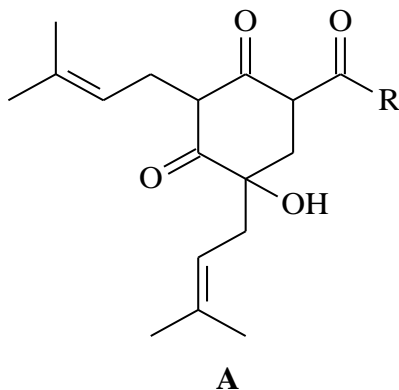
7.1. Fenolftaleina **A** este un indicator acido-bazic obținut prima dată în 1871 de către Adolf von Baeyer, prin amestecarea anhidridei ftalice cu 2 echivalenți de fenol, în mediu acid. Ca indicator, fenolftaleina este incoloră până la $\text{pH} = 8,5$, valoare peste care devine roșie.



Se cere:

- a) Propuneți un mecanism de reacție pentru a explica formarea fenolftaleinei.
- b) Explicați schimbarea de culoare la $\text{pH} \geq 8,5$.

7.2. Humulona **A** este principalul component al hameiului ce conferă gustul amărui specific al berii. Acest compus mai este cunoscut și sub denumirea de *acid α -lupulic*, deci o specie cu caractere acid, deoarece prezintă un pK_a de 4,2.



Se cere:

- a) Propuneți una sau mai multe structuri pentru compusul **A** care să îi explice caracterul acid.
- b) Identificați potențialele grupări acide și selectați-o pe cea mai acidă dintre ele.

Indicație: citiți cu atenție fiecare enunț.

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