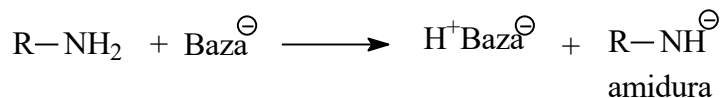


FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII
CONCURSUL NAȚIONAL DE CHIMIE
“C.D. NENIȚESCU”
Ediția a XXXIII-a - București, 21-22 Noiembrie 2025

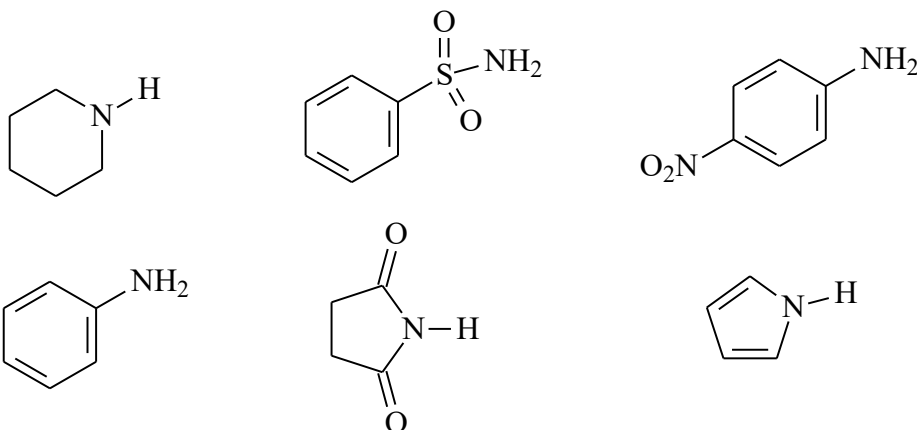
Chimie Organică

Subiectul 1.

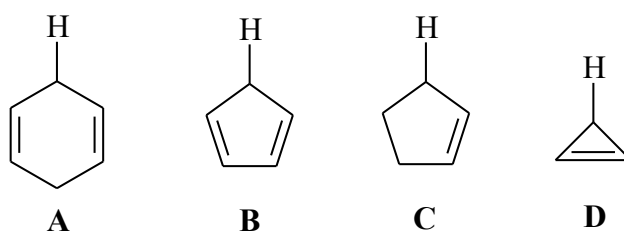
1.1. În general, gruparea amino este recunoscută pentru caracterul său bazic. Însă, datorită electronegativității atomului de N, o astfel de funcțiune poate prezenta și caracter acid, generând o bază conjugată – o *amidură*:



Se dau următoarele constante de aciditate (pK_a): 9, 10, 15, 19, 27, 33. Atribuiți câte o valoare de pK_a fiecăruia dintre următorii șase compuși și explicați alegerea efectuată.

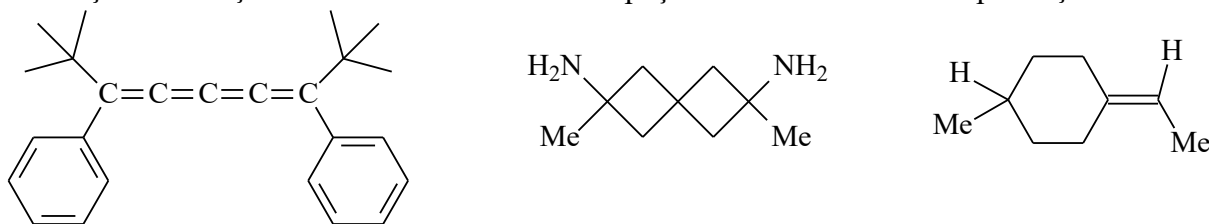


1.2. Atribuiți valorile de pK_a corespunzătoare hidrocarburilor de mai jos și justificați alegerea făcută.



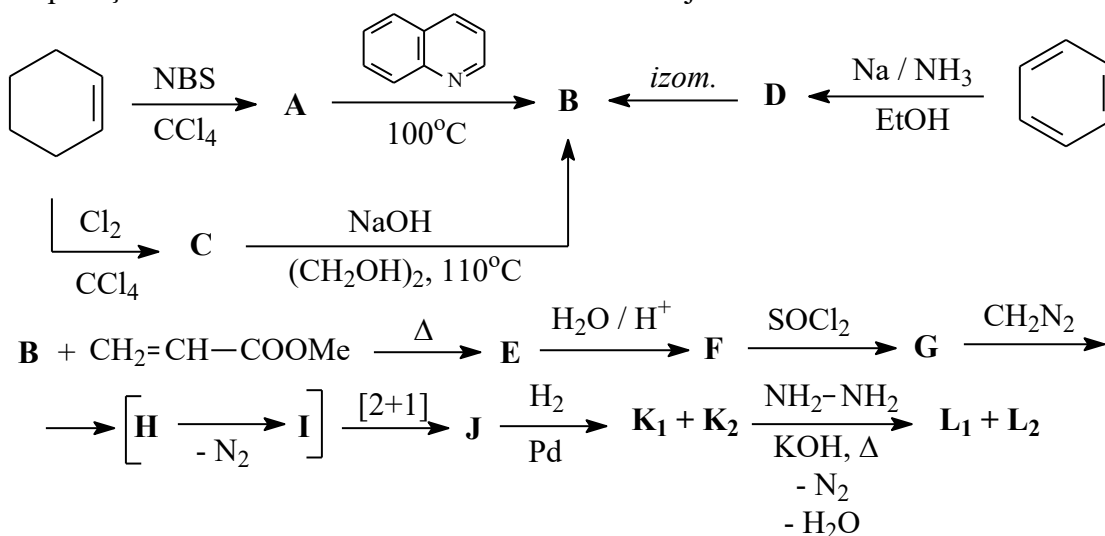
$$\text{pK}_{a1} = 18; \text{pK}_{a2} = 35; \text{pK}_{a3} = 44; \text{pK}_{a4} \sim 60$$

1.3. Puneți în evidență chiralitatea următorilor compuși utilizând formulele de proiecție Newman:



Subiectul 2.

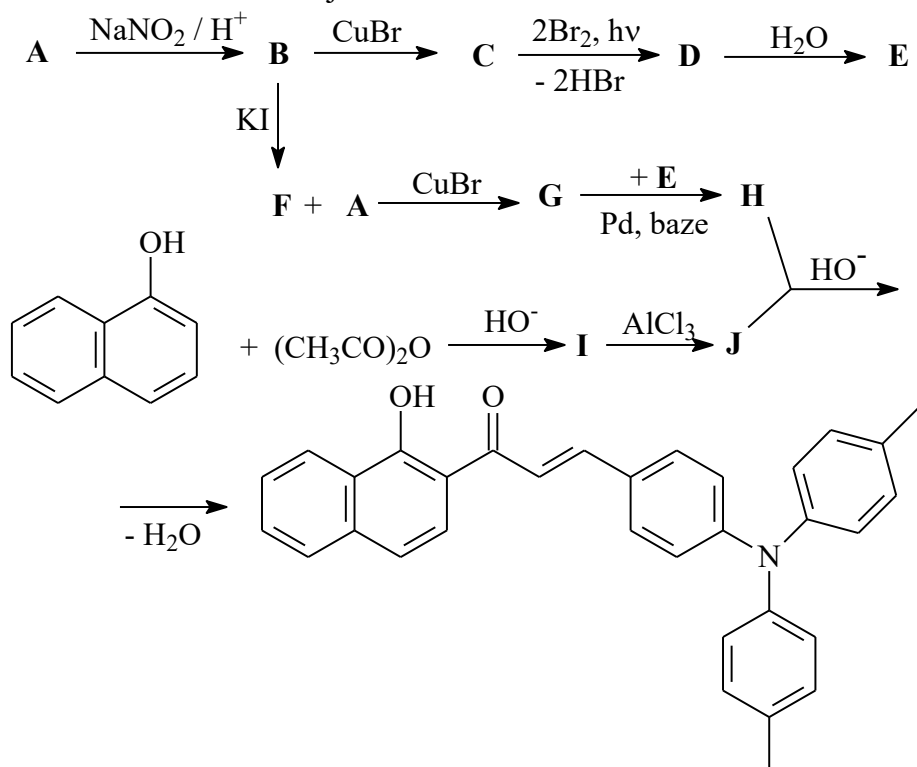
2.1. Completați structurile necunoscute din schema de mai jos:



Indicații:

- K₁ și K₂, respectiv L₁ și L₂, sunt perechi de izomeri
- L₁ și L₂ prezintă formula moleculară C₁₀H₁₆
- NBS = *N*-bromosuccinimidă

2.2 Compusul final din schema de mai jos este folosit în tehnica laser:



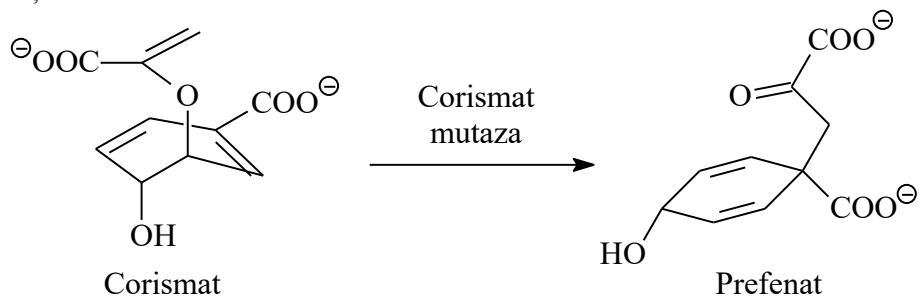
Se cere:

1. Identificați compușii A-J din schemă
2. Propuneți un mecanism de reacție pentru transformarea I → J și precizați rolul temperaturii în stabilirea raportului dintre izomerii ce pot fi generați în reacție.

Subiectul 3.

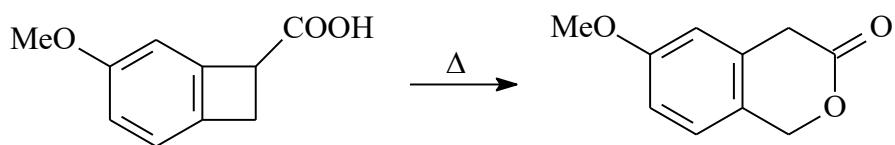
3.1. Calea **shikimatului** sau a **acidului shikimic** este o cale metabolică ce constă în șapte etape, utilizată de organisme precum bacterii, arhee, ciuperci, alge, unele protozoare și plante pentru biosinteza folaților și a aminoacizilor aromatici (precum triptofan, fenilalanină și tirozină).

Una dintre etapele acestui proces metabolic este transformarea corismatului în dianionul acidului prefenic, sub acțiunea corismat mutazei:

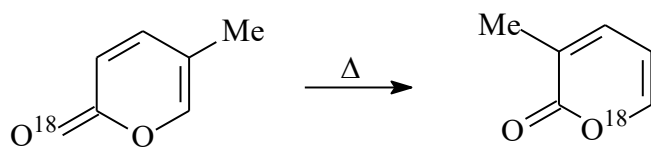


Identificați căru tip de reacție îi aparține acest proces și arătați cum are loc.

3.2. Propuneți mecanismul următoarei transformări:

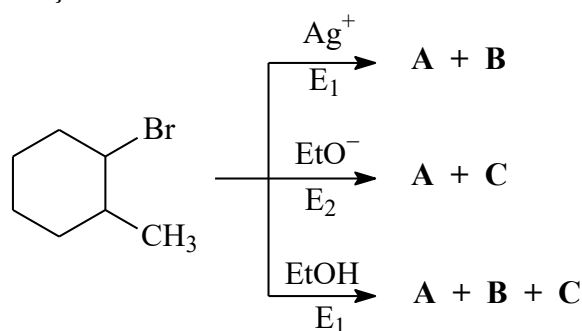


3.3. Identificați procesele periciclice implicate în procesul următor:

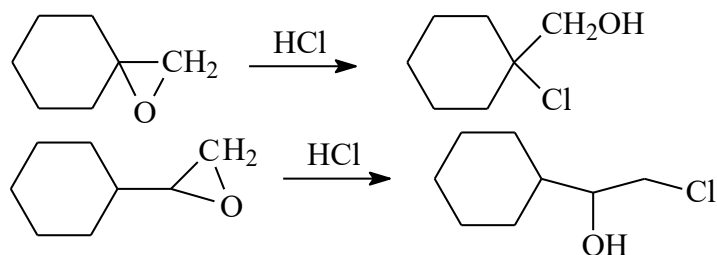


Subiectul 4.

4.1. Identificați produșii formați în fiecare dintre cele 3 cazuri:

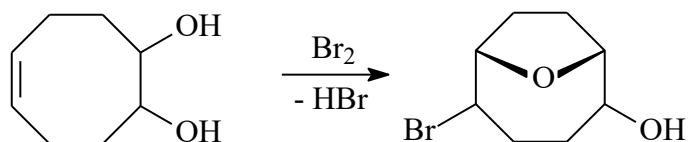


4.2. Explicați următoarele rezultate:



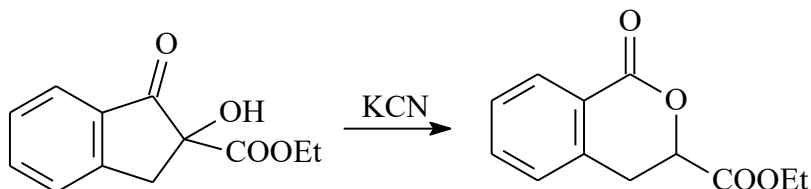
Propuneți o sinteză a 1-oxaspiro[2,5]octanului.

4.3. Cum se poate explica formarea următorului eter ciclic:

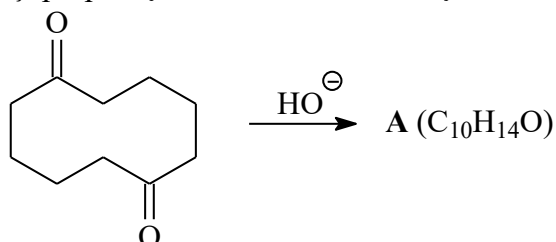


Subiectul 5.

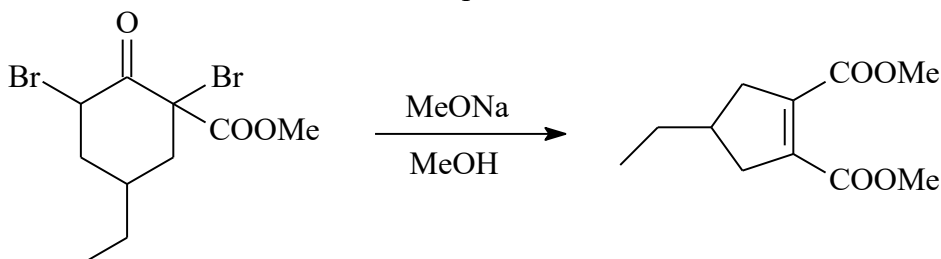
5.1. Propuneți un mecanism pentru transformarea:



5.2. Identificați compusul A și propuneți un mecanism de reacție care să explice formarea acestuia

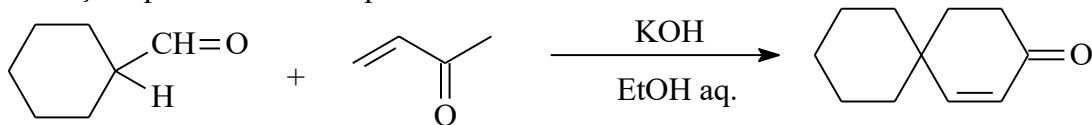


5.3. Propuneți un mecanism de reacție care să explice transformarea următoare:



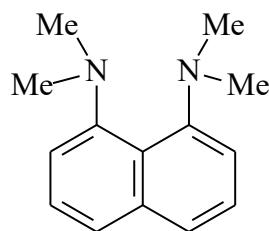
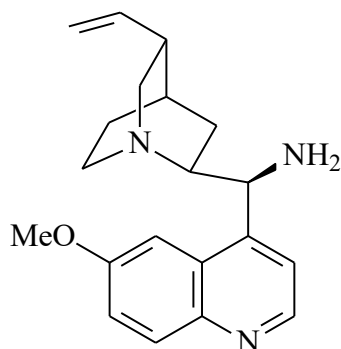
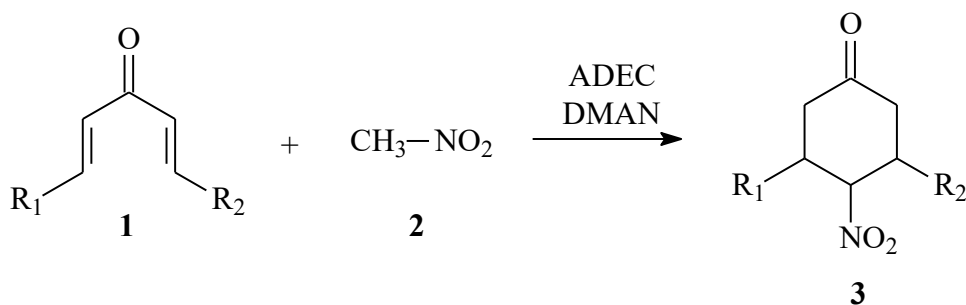
Subiectul 6.

6.1. Formulați etapele următorului proces:



Cum se pot obține cei doi reactanți, pornindu-se de la ciclohexan (pentru ciclohexancarboxaldehidă), respectiv de la acetonă (pentru metilvinilcetonă).

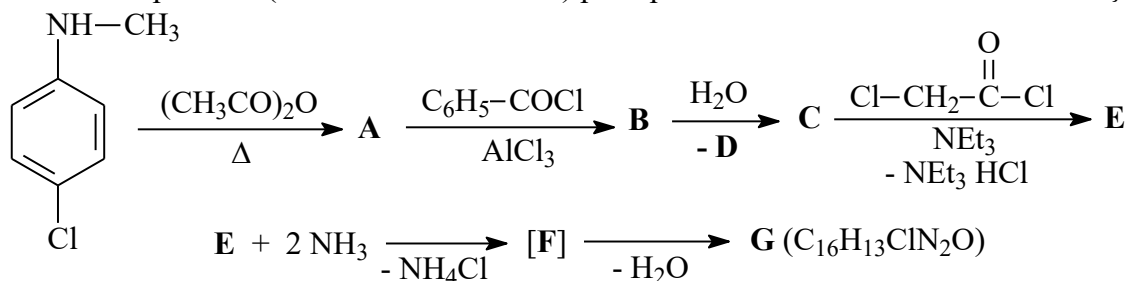
6.2. Divinilcetona **1** reacționează cu nitrometanul **2**, în prezență de 9-amino-9-deoxi-*epi*-chinină (ADEC, care funcționează ca bază) și 1,8-*bis*-dimetilamino-naftalină (DMAN, care funcționează ca “burete de protoni” – “*proton sponge*”), generând compusul **3**:



Se cere:

- Explicați cum are loc ciclizarea la compusul **3**.
- Care este cel mai bazic atom de N al 9-amino-9-deoxy-*epi*-chininei?
- Care sunt atomii de C chirali din 9-amino-9-deoxy-*epi*-chinină?
- Propuneți o modalitate de fixare a unui proton de către 1,8-*bis*-dimetilamino-naftalină.

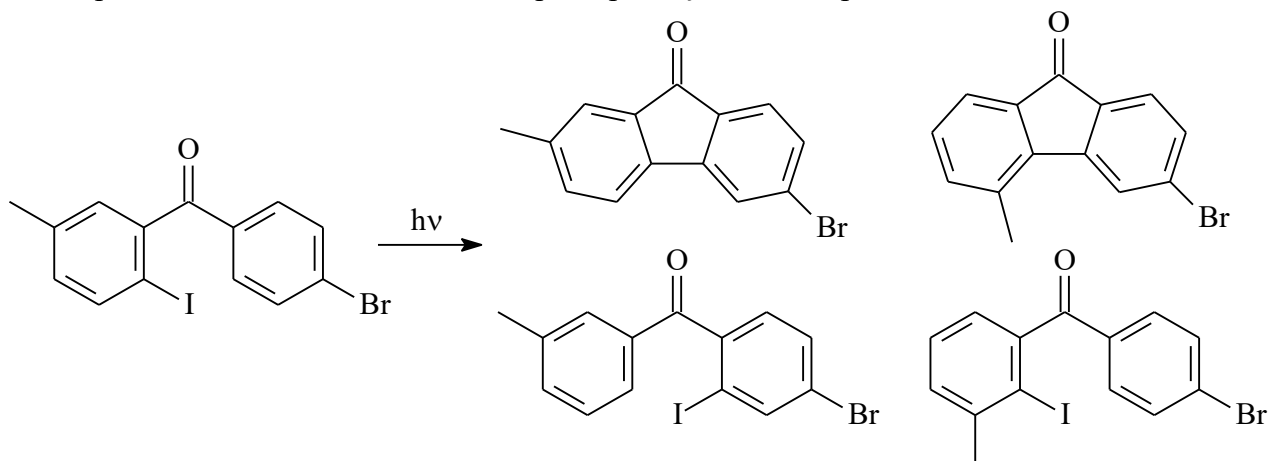
6.3. Sinteza diazepamului (medicament anxiolitic) presupune următoarea succesiune de reacții:



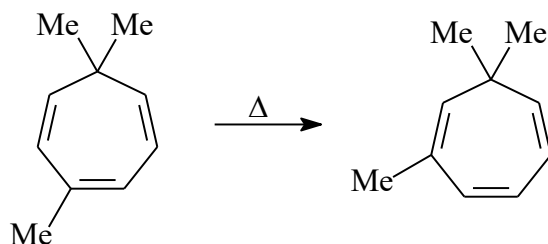
Identificați compușii **A-G**.

Subiectul 7.

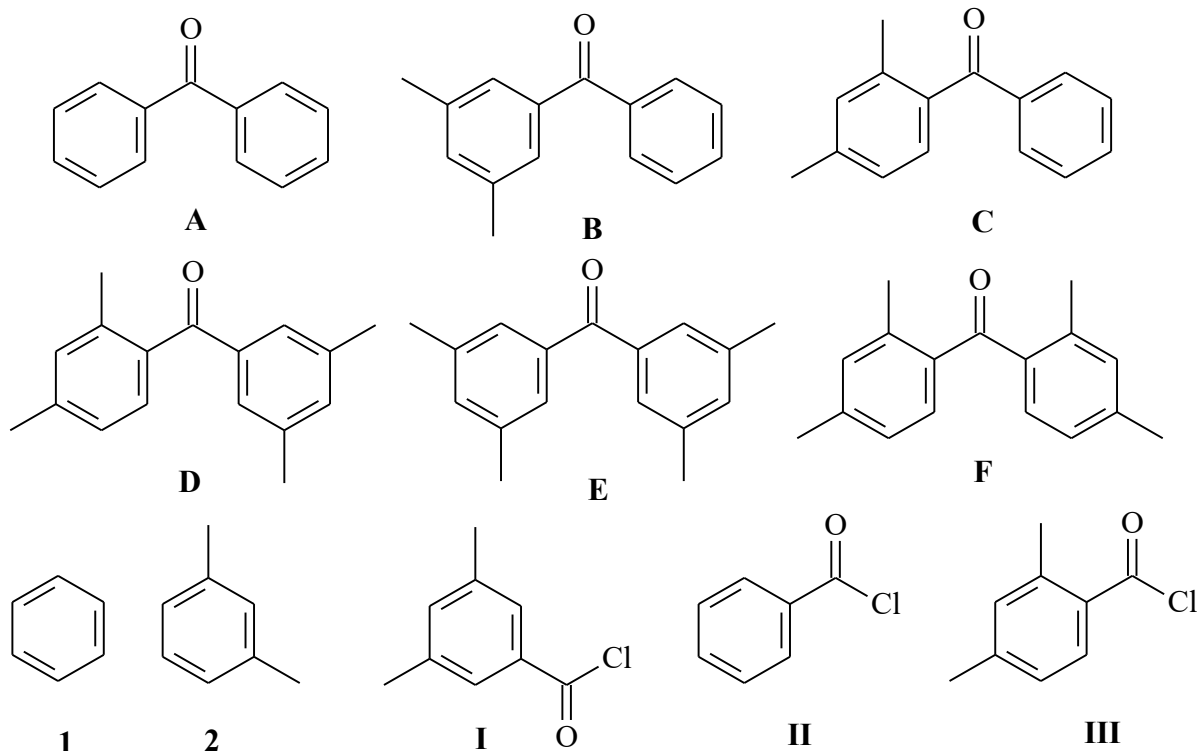
7.1. Explicați cum are loc formarea celor patru produși ai acestui proces radicalic.



7.2. Următoarea aparent simplă migrare a unei grupe metil presupune nu mai puțin de trei transformări periciclice succesive. Identificați care sunt acestea:



7.3. Se dau cetonele A-F, arenele 1 și 2, precum și clorurile acide I, II și III.



Știind că din cele 6 cetone doar 5 se pot obține din materiile prime puse la dispoziție, se cere:

a) Identificați care din cetonele A-F nu se poate obține.

b) Arătați care perechi clorură acidă – arenă generează celelalte 5 cetone.

Indicație: citiți cu atenție fiecare enunț.

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