



OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE BUZĂU, 28 aprilie-02 mai 2024 Ediția a LVII-a

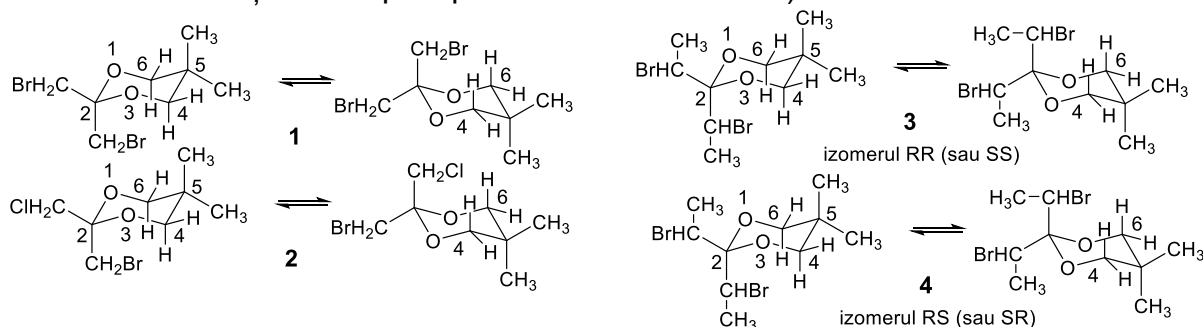
Proba de baraj

Chimie organică I

Subiect _____ (15 puncte)

Problema I (5 puncte)

I. Se consideră compușii **1-4** cu structură flexibilă (la temperatura camerei sunt implicați în echilibrele conformaționale rapide prezentate în schema 1).

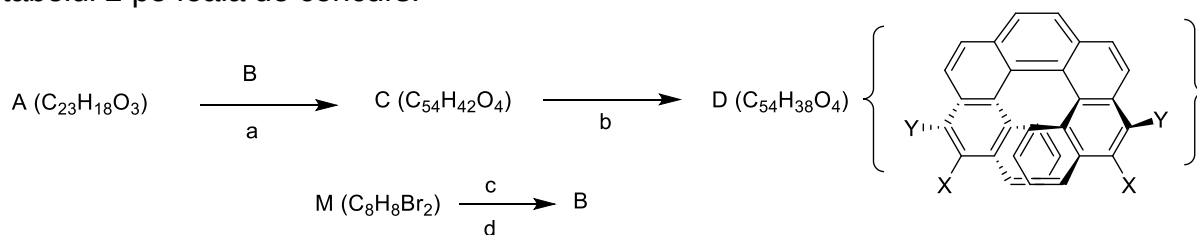


Schema 1

Câte semnale obțineți în spectrele ^1H -RMN (la temperatura camerei) ale acestor compuși pentru atomii de hidrogen din pozițiile 4 și 6? Care este multiplicitatea acestor semnale? Pentru a răspunde la întrebări completați Tabelul 1 pe foaia de concurs.

Problema II (10 puncte)

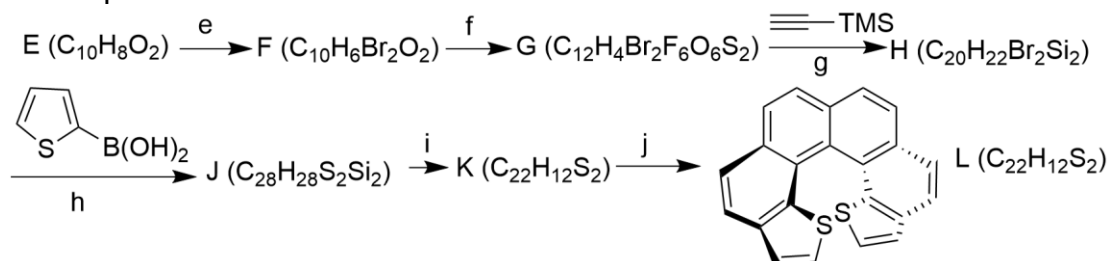
Ila. Heptahelicenul D ($\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{O}_4$; Schema 2) se obține în două etape pornind de la aldehida aromatică chirală A ($\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3$; atropizomeri stabili) și reactivul B, iar compusul B, la rândul său, se obține din M în două etape (Schema 2). Spectrul ^1H RMN al compusului A, la valori $\delta < 6$ ppm, prezintă doar doi singleți apropiați, fiecare corespunzând la 3 atomi de H, iar spectrul ^1H RMN al compusului M prezintă doar doi singleți cu raportul intensității semnalelor de 1:1. Identificați compușii A, B, C, M și grupările X, Y din compusul D și scrieți formulele structurale ale compușilor B, C, M, formulele grupărilor X, Y și formula stereochemică a izomerului R al compusului A. Pentru a răspunde la întrebări completați informațiile solicitate în tabelul 2 pe foaia de concurs.



a = *t*-BuOK, THF, rt; b = I_2 , propilenoxid, $h\nu$ (lampa Hg); c = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ Na_2CO_3 , toluen, d = NaH, DMSO

Schema 2

IIb. Sinteza hexahelicenului L pornind de la difenolul E (nu prezintă legături de hidrogen intramoleculare) este prezentată în schema 3. În zona aromatică a spectrului ^1H RMN al compusului F se găsesc doar două dublete (intensitatea semnalelor 1/1) cu o constantă de cuplaj de 8 Hz. Pe baza acestor date identificați compușii notați cu majuscule și scrieți formulele structurale ale compușilor E, F, G, H și K. Câți stereoizomeri prezintă compusul K? Scrieți formulele stereochemice ale acestora. Pentru a răspunde la întrebări completați în Tabelul 2 pe foaia de concurs.



e = NBS, CHCl_3 , rt; f = Tf_2O , piridina, CH_2Cl_2 ; g = $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}_2$, CuI, DMF/ $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$;
 h = $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$, Cs_2CO_3 , THF; i = K_2CO_3 , CH_2Cl_2 ; j = PtCl_2 , toluen 100°C ;
 NBS = N-bromsuccinimida; DMF = dimetilformamida; Tf = CF_3SO_2^- ; THF = tetrahidrofuran

Schema 3

Autor:

Prof.univ.dr. Ion Grosu

Universitatea Babeș – Bolyai din Cluj-Napoca

Succes!