



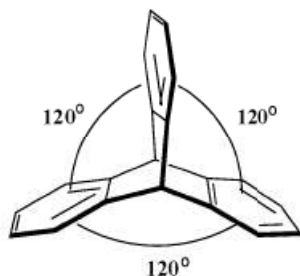
**MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE**  
**OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE**  
**PIATRA-NEAMȚ**  
**31.03. – 06.04. 2013**

**Proba de baraj**  
**CHIMIE ORGANICA I**

**15 puncte**

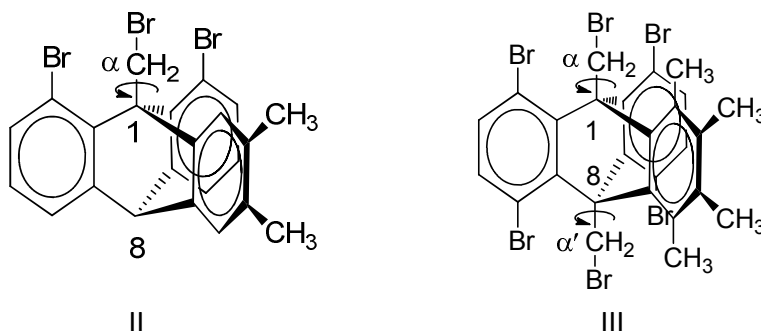
Impiedicarea sterică a rotirii moleculei în jurul unor legături simple poate genera enantiomeri sau diastereoizomeri stabili (separabili fără alterarea configurației). Acești izomeri au fost numiți atropizomeri, cei mai cunoscuți fiind derivații bifenilului sau binaftilului (compuși chirali ai binaftilului sunt utilizați frecvent ca și auxiliari chirali).

Situații spectaculoase au fost studiate în cazul unor derivați ai tripticenului (Schema 1)



Schema 1. Structura tripticenului

Se considera derivații tripticenului II și III din Schema 2.



Schema 2

Atropizomerii acestor compuși sunt generați de împiedicarea rotirii în jurul legăturilor simple care unesc grupările  $-CH_2Br$  (pozițiile  $\alpha$  și  $\alpha'$ ) de unitatea centrală tripticenică (pozițiile 1 și 8). Atomii grupării  $-CH_2Br$  sunt în conformație intercalată în raport cu torsiunea 1- $\alpha$  sau torsiunea 8- $\alpha'$ . Cele 3 poziții ale atomilor de carbon  $\alpha$  și  $\alpha'$  sunt notate cu literele a, b și c (torsiunea 1- $\alpha$ ) și a', b' și c' (torsiunea 8- $\alpha'$ ) (vezi Schema 3)

Se cere:

A. Scrieți ecuația reacției chimice prin care se poate obține tripticenu din benzin ( $C_6H_4$ ). **2 puncte**

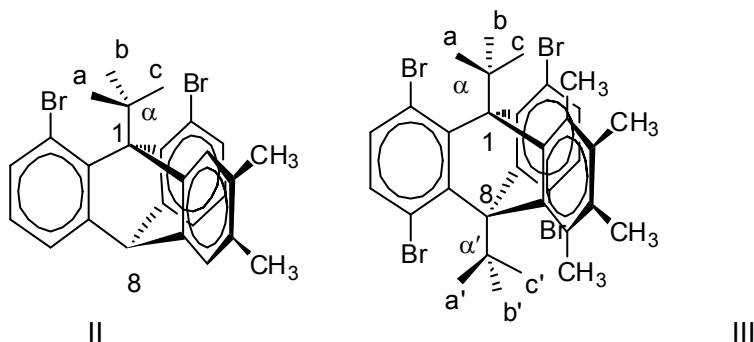
B. Câți atropizomeri prezintă compusul II? Descrieți acești izomeri indicând prezenta atomului de Br în una din pozițiile a, b sau c. Care dintre acești izomeri sunt optic activi și care sunt optic

inactivi? Stabiliți relațiile de stereozomerie dintre aceștia. Precizați câte semnale se obțin pentru atomii de H din grupele  $-CH_2-Br$  în spectrele  $^1H$  RMN și care este multiplicitatea acestor semnale pentru fiecare izomer desemnat. **8 puncte**

C. În ce poziții trebuie să fie atomii de Br în structura III pentru a avea un compus optic inactiv. Câte semnale se obțin pentru protonii grupelor metil în spectrul  $^1H$  RMN al stereozomerului optic inactiv (III1) găsit anterior și în spectrul RMN al stereozomerului III2 în care atomii de brom ocupă pozițiile b (la  $C\alpha$ ) și a' (la  $C\alpha'$ )

**5 puncte**

Formulați răspunsul la punctul B folosind ca model tabelul 1. Dacă două sau mai multe structuri identice sunt prezentate ca izomeri niciuna dintre acestea nu este luată în considerare



Schema 3

Tabelul 1 (Model pentru redactarea răspunsului la punctul B)

Izomer	Poziția ocupată de Br la carbonul $\alpha$	Activitate optica	Enantiomer cu:	Diastereoizomer cu:	Date $^1H$ RMN
					Grupe $CH_2Br$
II1	a (sau b sau c) după caz	Da sau Nu	IIj	-	
II2	.....		-	IIi	
....	.....			-	
IIi	.....			II2	

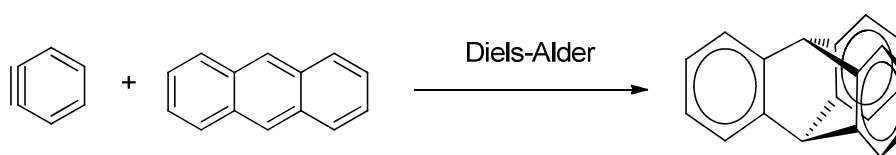
Model de răspuns final: Compusul II prezintă n atropodiestereozomeri dintre care m sunt perechi de enantiomeri



**MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE**  
**OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE**  
**PIATRA-NEAMȚ**  
**31.03. – 06.04. 2013**

**Barem de evaluare și de notare**  
**BARAJ**  
**Chimie organica 1**

A. 2 puncte



B 8 puncte  
 Tabelul 1

Izomer	Pozitia ocupata de Br la carbonul $\alpha$	Activitate optica	Enantiomer cu:	Diastereoisomer cu:	Date 1H RMN
					Grupe CH <sub>2</sub> Br
II1	b	Nu	-	II2 si II3	un singlet (1 punct)
II2	a	Da	II3	II1	Doua dublete (3 puncte)
II3	c	Da	II2	II1	Doua dublete ca si II2

Răspuns final: Compusul II prezintă 3 atropostereoisomeri dintre care o pereche de enantiomeri (4 puncte)

C) - 5 puncte

Forma optic inactiva se obține dacă atomii de Br ocupa pozițiile b și b' (a și a' sau c și c') 2 puncte

III1                      2 singlete

1 punct

III2                      4 singlete

2 puncte