



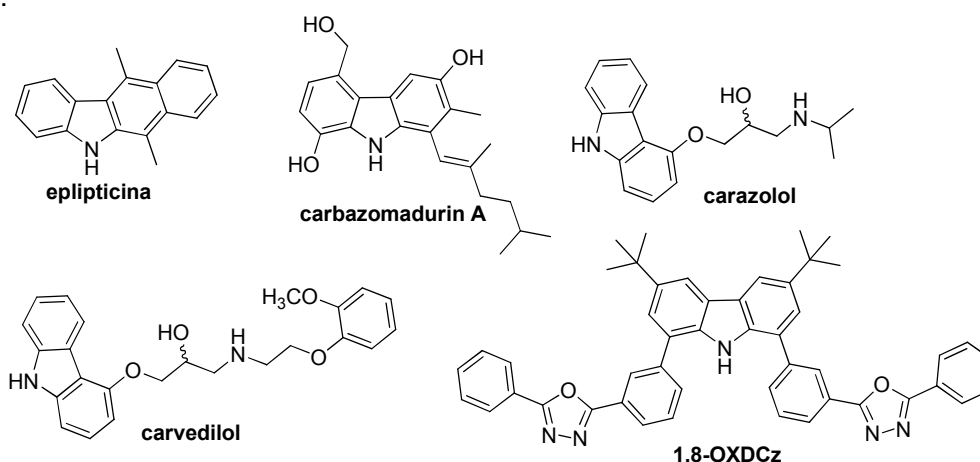
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
PIATRA-NEAMȚ
31.03. – 06.04. 2013

Proba de baraj
Chimie organică 2

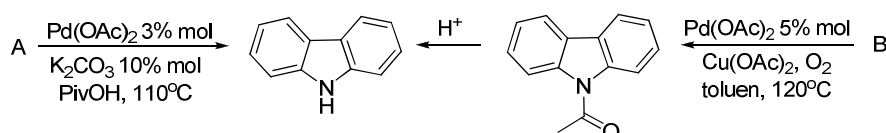
Chimia carbazolilor

(15 de puncte)

Carbazolul este un heterociclu aromatic a cărui structură se regăsește în numeroase molecule bioactive naturale (de exemplu, elipticina și carbazomadurin A) sau sintetice (de exemplu, carazolol și carvedilol cu acțiune antihipertensivă), precum și în scheletul unor materiale cu proprietăți optoelectronice și luminescente deosebite (de exemplu, compusul 1,8-OXDCz este un compus cu o fosforescență albastră cu aplicații în obținerea LED-urilor organice).

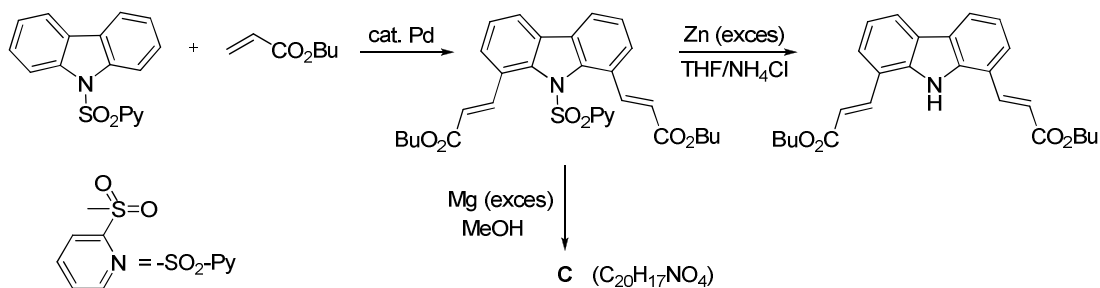


Două dintre cele mai utilizate metode pentru obținerea carbazolului sunt prezentate în schema de mai jos, având ca materii prime compușii **A** (Fagnou et al., *The Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 5022) și **B** (Buchwald et al., *The Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 7603).

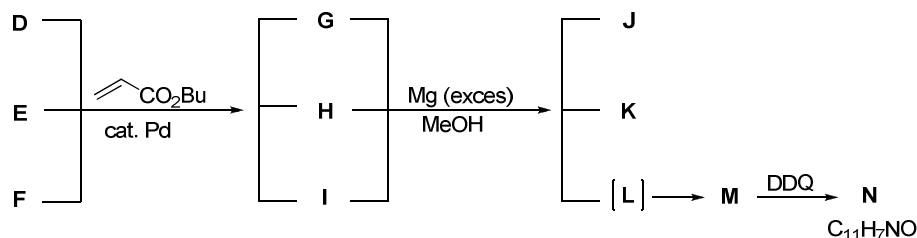


Carbazolii dau reacții specifice heterociclorilor aromatici, constituind importante surse de sinteză pentru compuși biologic activi natural sau sintetici sau cu proprietăți luminescente, așa cum este exemplificat mai sus.

O publicație recentă (Carretero et al., *Organic Letters*, **2013**) descrie reacția de olefinare a carbazolilor protejați la grupa amino cu gruparea 2-piridilsulfonil (-SO₂Py) cu alchene substituite cu grupe atrăgătoare de electroni în prezența unui catalizator de paladiu după cum este prezentat în schema de mai jos. Deprotejarea grupei amino în prezență de zinc/tetrahidrofuran (THF) conduce la derivatul carbazolic neprotejat, iar în prezență de magneziu/metanol (MeOH) la compusul C.



Reacția a fost aplicată și în cazul unor derivați similari ai carbazolului, obținându-se produși de reacție greu accesibili prin metode cunoscute. Spre exemplu, în cazul derivaților 2-piridilsulfonil ai benzo[*b*]carbazolului **D**, hexahidrocarbazolului **E** și indolinului **F** se obțin produșii de olefinare **G**, **H** și **I**, care pot fi transformați în produșii deprotejați **J**, **K**, **L**, conform schemei de mai jos. Compusul **L** este instabil și se transformă rapid în **M**, care prin dehidrogenare cu 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzochinonă (DDQ) formează produsul **N** cu formula moleculară $C_{11}H_7NO$.



Cerințe:

1. Scrieți și denumiți structurile **A** și **B**, știind că aparțin aceleiași clase de compuși organici și au formula moleculară $C_{12}H_{11}N$ pentru **A** și $C_{14}H_{13}NO$ pentru **B**. (2 p)
2. Demonstrați prin structuri de rezonanță unde au loc preponderent reacțiile de substituție electrofilă ale carbazolului. (1,5 p)
3. Scrieți structurile compuşilor **C-M**, știind că formulele moleculare ale benzo[*b*]carbazolului, hexahidrocarbazolului și indolinului sunt $C_{16}H_{11}N$, $C_{12}H_{15}N$ și respectiv C_8H_9N . (11,5 p)

Se dau:

Mase atomice: H-1; C-12, O-16, N-14, S-32



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

Proba de baraj
Chimie organică 2

Chimia carbazolilor

(15 de puncte)

1.	 difenilamina 2-(N-acetilamino)bifenil N-(bifenil-2-il)acetamida	2 p
2.	 SE – preponderent în pozițiile 3/6 față de pozițiile 1/8	1,5 p
3.	 C	3 p
	 D SO ₂ Py E SO ₂ Py F SO ₂ Py	3 x 1 p
	 G R=Bu H R=Bu J R=Me K R=Me	6 x 0,25 p
	 M N	2 x 2 p