

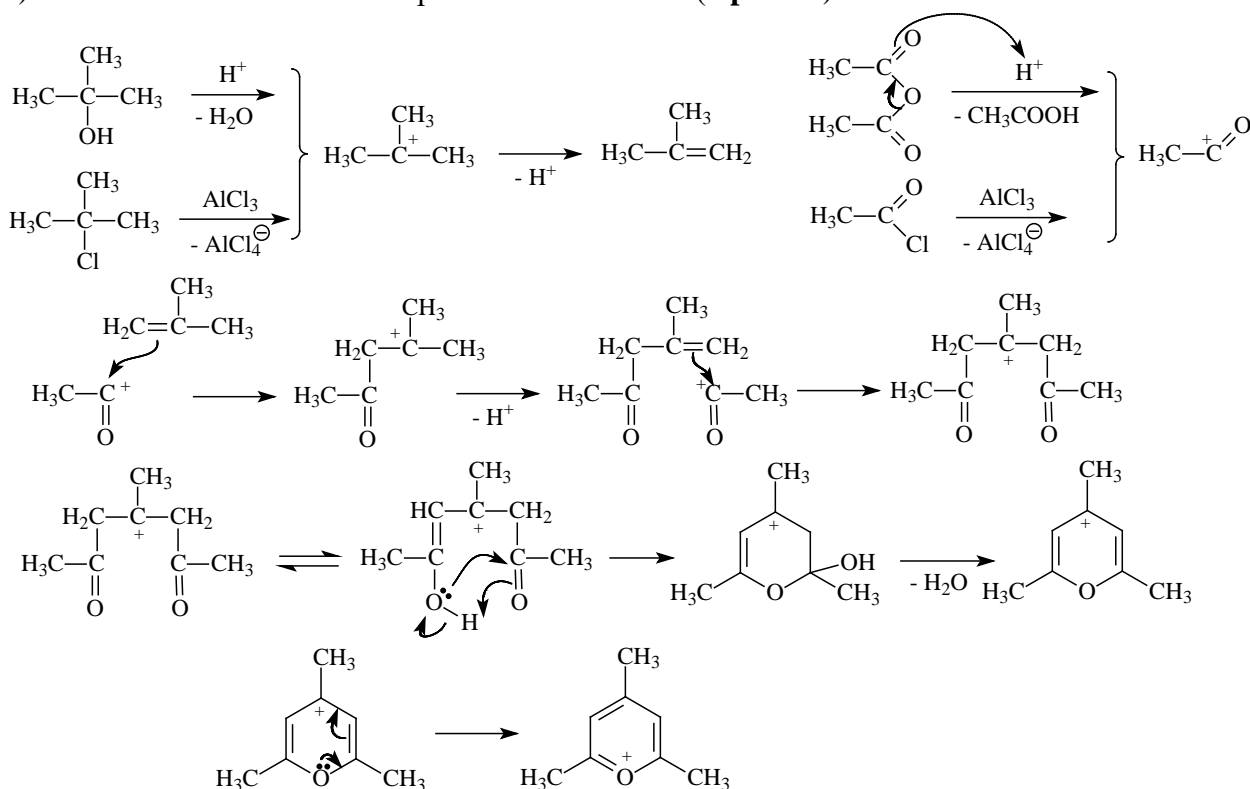
FACULTATEA DE CHIMIE APLICATA
SI STIINTA MATERIALELOR
CONCURSUL NATIONAL DE CHIMIE
"C.D. NENITESCU"

Ediția a XXVII-a - București, 15-16 Noiembrie 2019

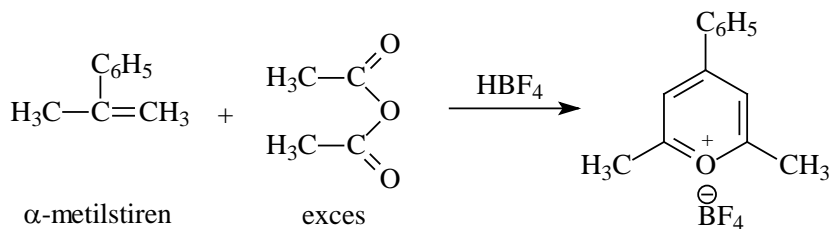
Chimie Organică - Proba Teoretică
Soluții și barem

Subiectul 1.

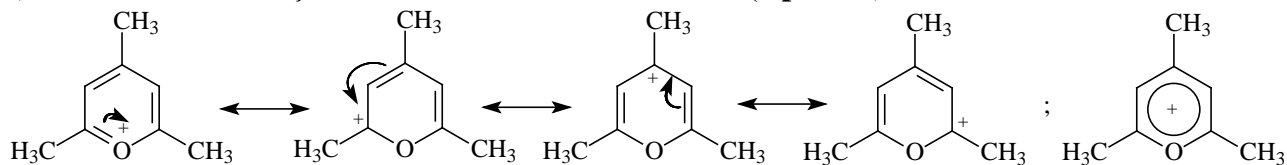
a) Mecanismul formării sării de piriliu este următorul (3 puncte):



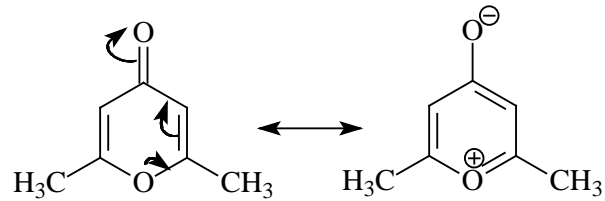
b) Alchena este α -metilstiren (1 punct):



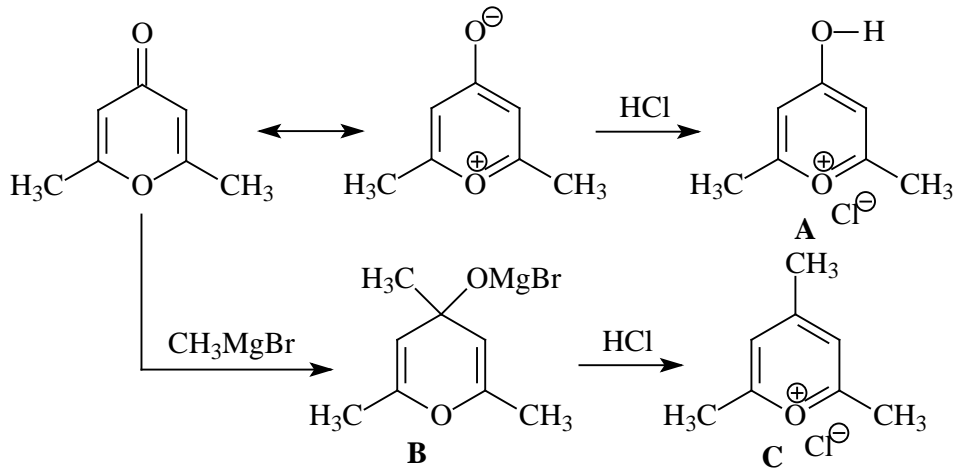
c) Formele mezomere și structura limită sunt următoarele (2 puncte):



d) Momentul de dipol înregistrat, mult mai mare, este datorat structurii amfiionice a 2,6-dimetil-4-pironei (**1 punct**):

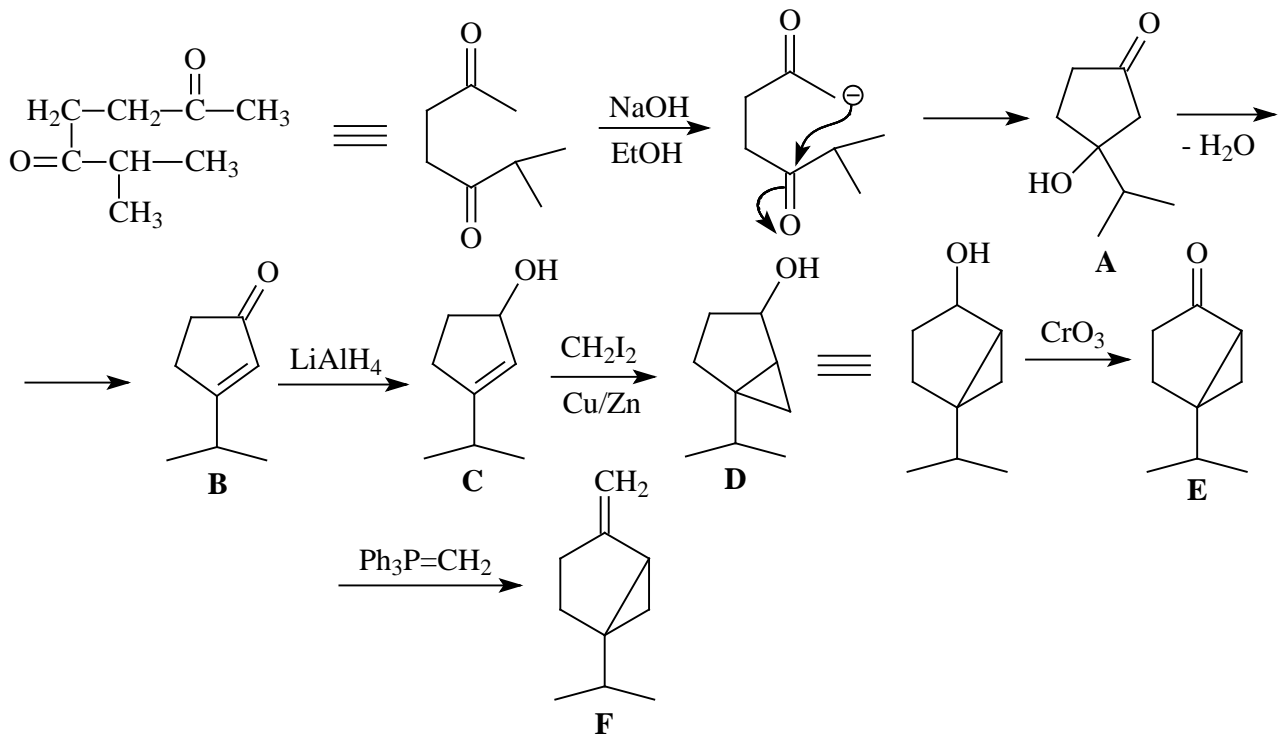


e) Cei trei compuși din schema propusă sunt (**3 puncte**):

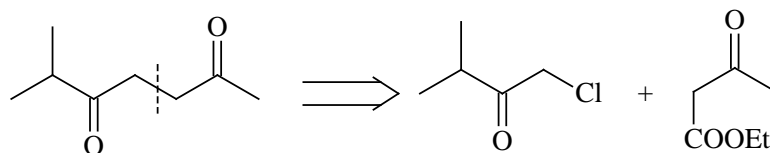


Subiectul 2.

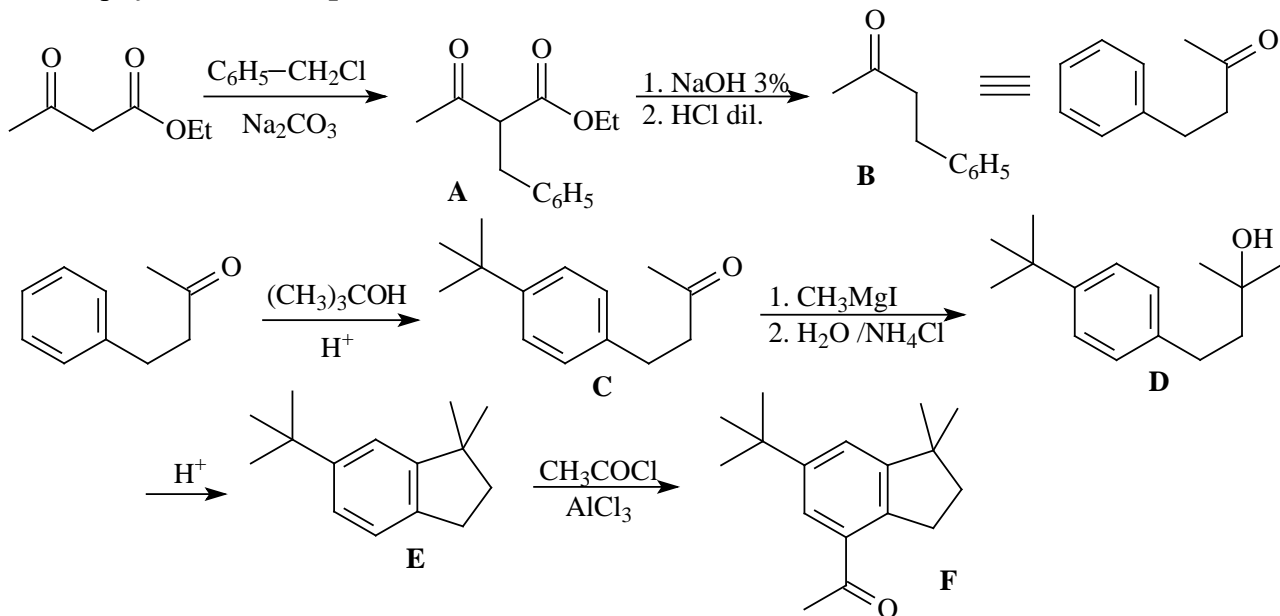
a) Gruparea cea mai acidă este cea metil din poziția 1. Compușii A-F sunt (**3 puncte**):



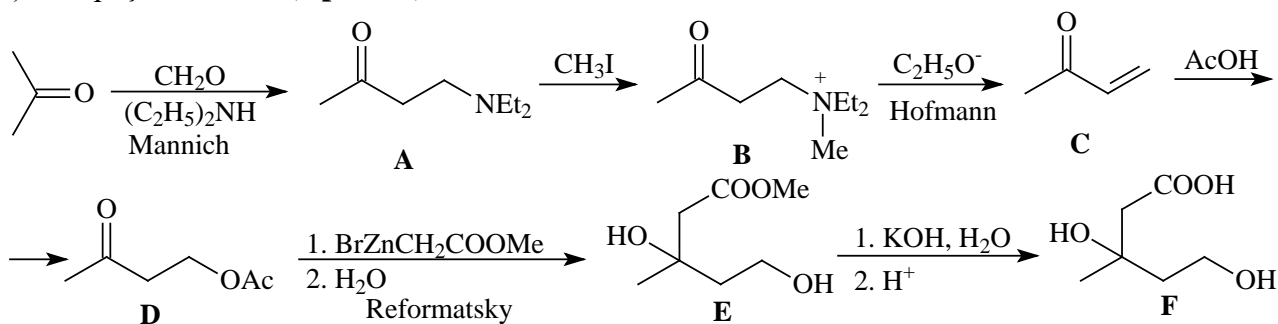
Pentru a obține 6-metil-2,5-heptandiona, esterul acetiletic sodat trebuie să reacționeze mai întâi cu un derivat halogenat, anume clorometil-izopropilcetona, urmând o scindare cetonică, schema de retrosinteză fiind (**1 punct**):



b) Compușii A-F sunt (3 puncte):

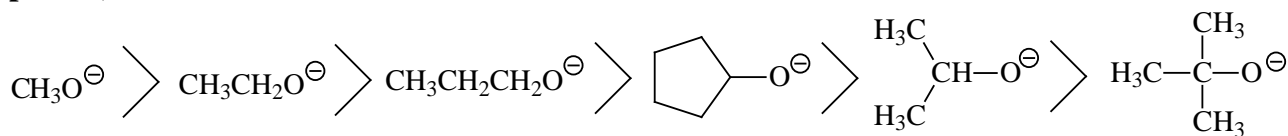


c) Compușii A-F sunt (3 puncte):

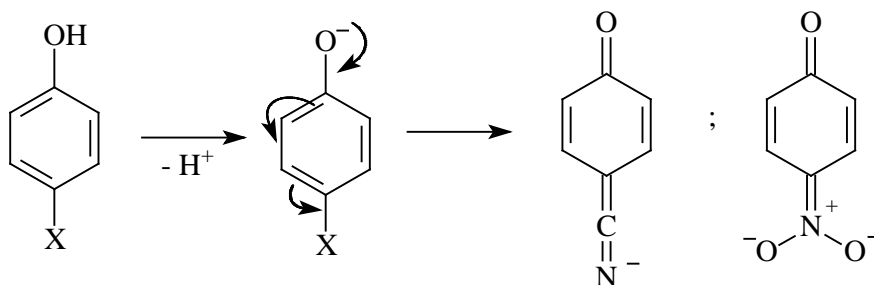


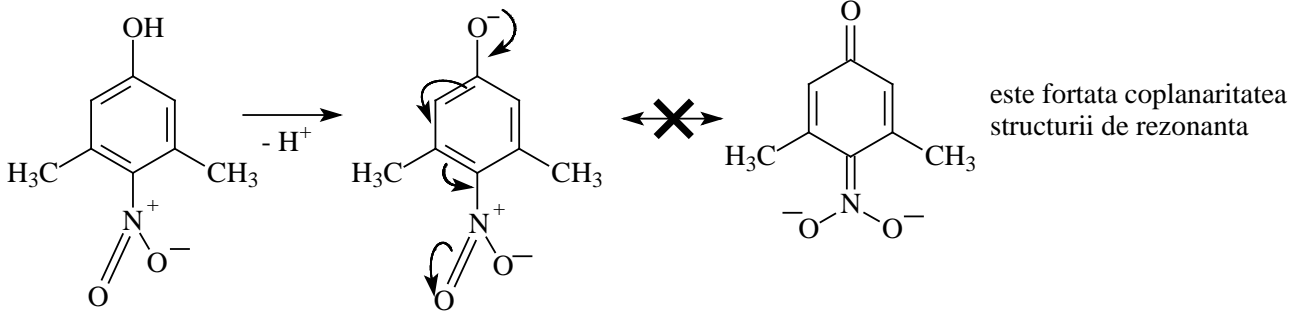
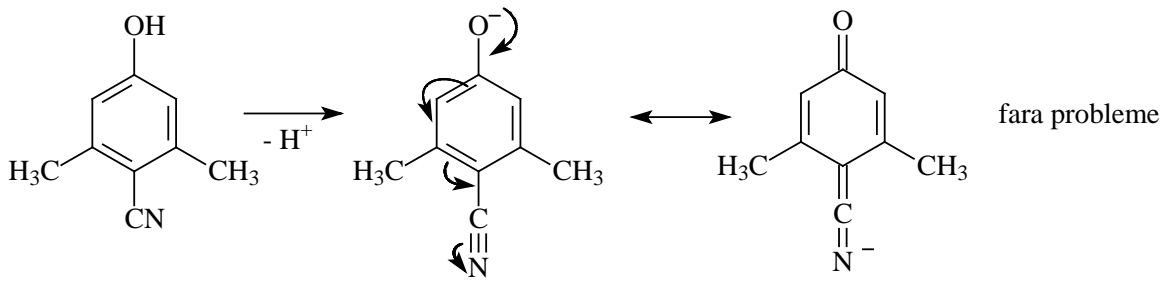
Subiectul 3.

a) Tipul de reacție este de substituție nucleofilă bimoleculară SN2 (1 punct). În baza reactivității (nucleofilicitate, bazicitate) și a efectelor sterice, ordinea de descreștere a vitezelor de reacție este (4 puncte):



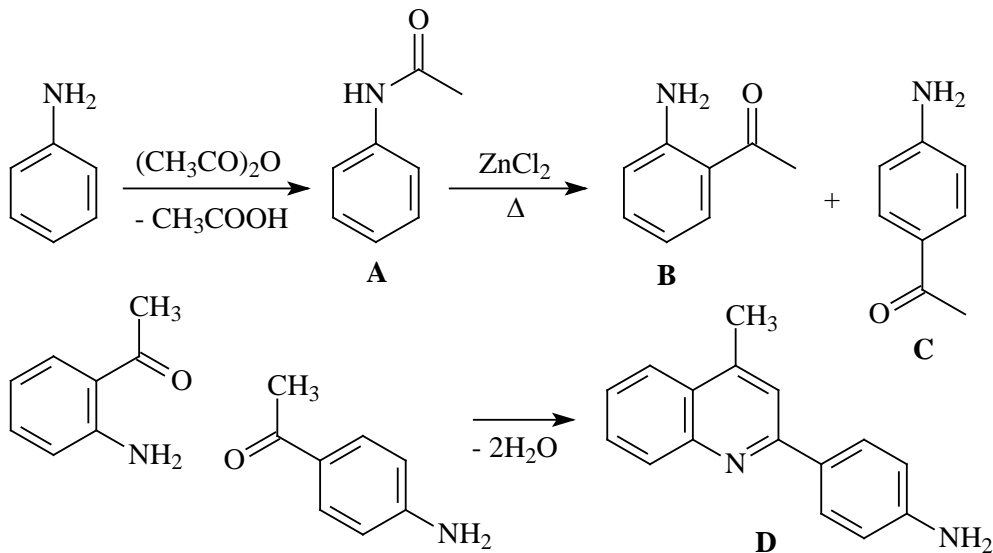
b) Diferența de aciditate este datorată împiedicării sterice (la nivelul grupelor metil, respectiv atomilor de oxigen ale grupei nitro) a stabilizării anionului compusului **2b** prin rezonanță (5 puncte):



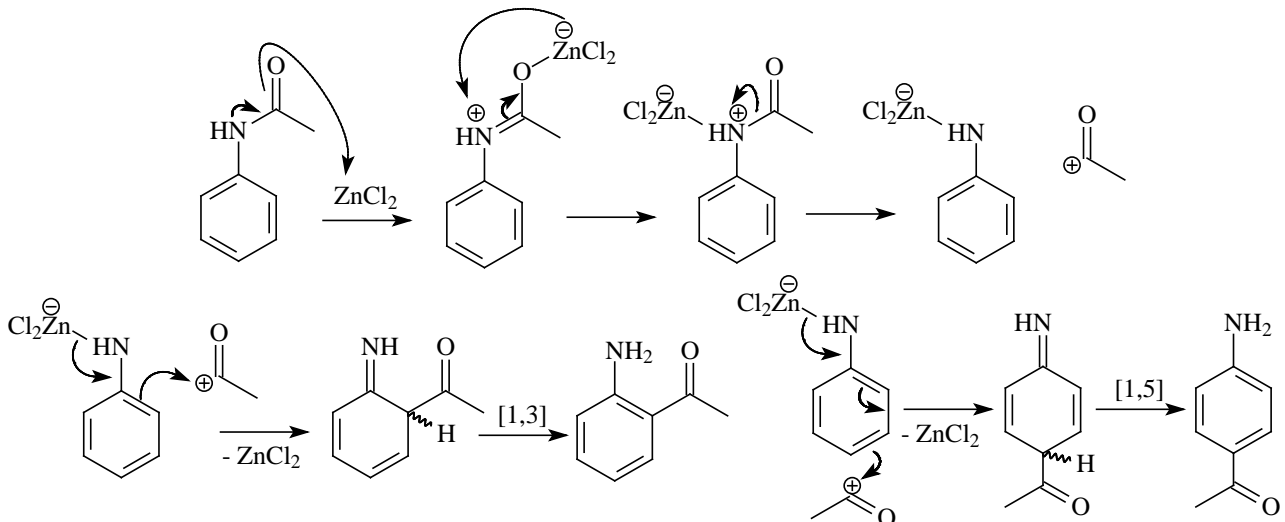


Subiectul 4.

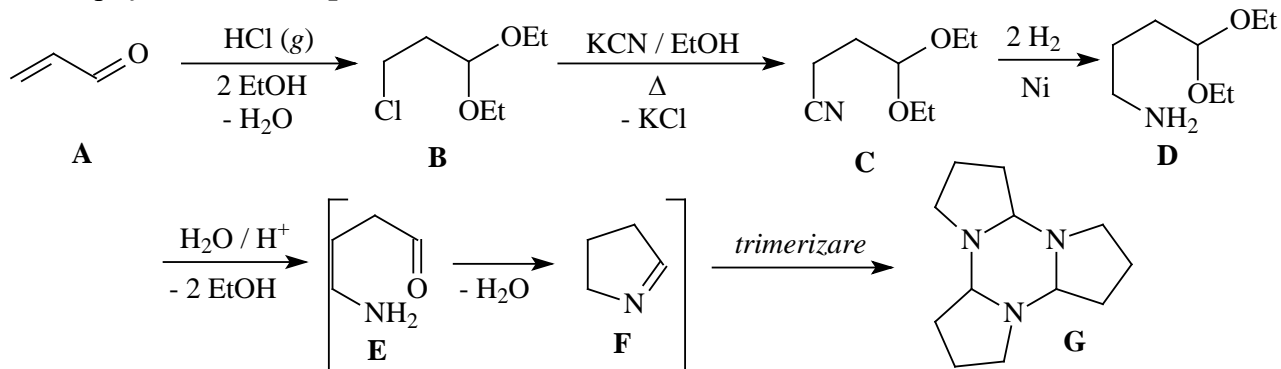
a) Identificarea acetanilidei, a produşilor de transpoziţie Fries – *o*- şi *p*-aminoacetofenona, precum şi a produsului de condensare Friedlander, derivatul de chinolină **D** (3 puncte):



Mecanismul transpoziţiei Fries (2 puncte):

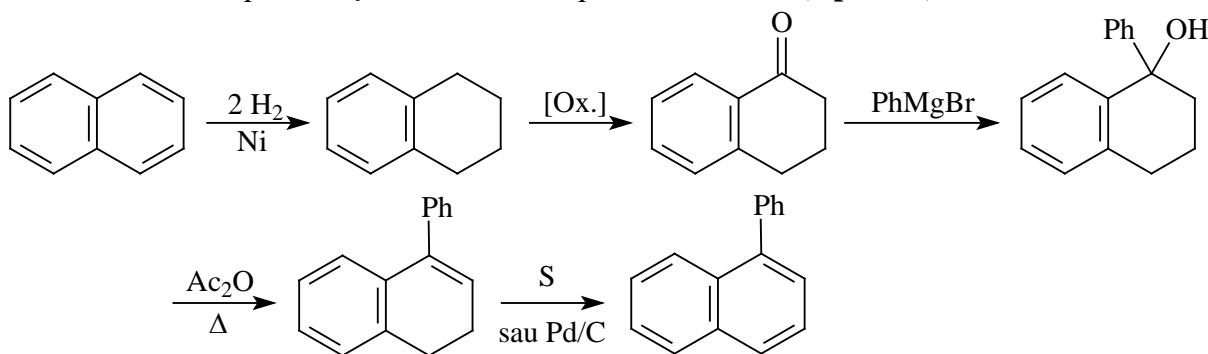


b) Compușii A-G sunt (5 puncte):

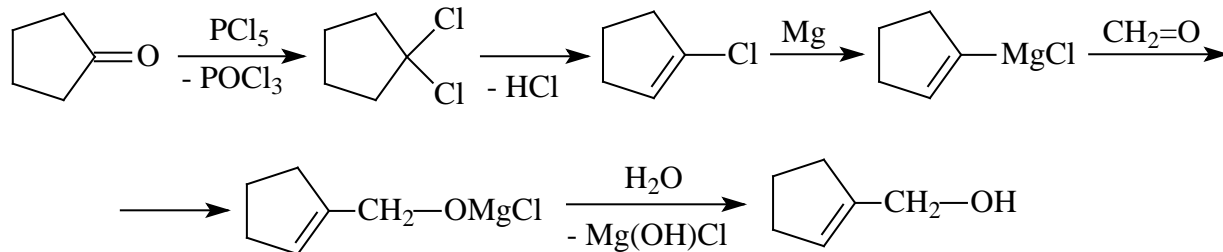


Subiectul 5.

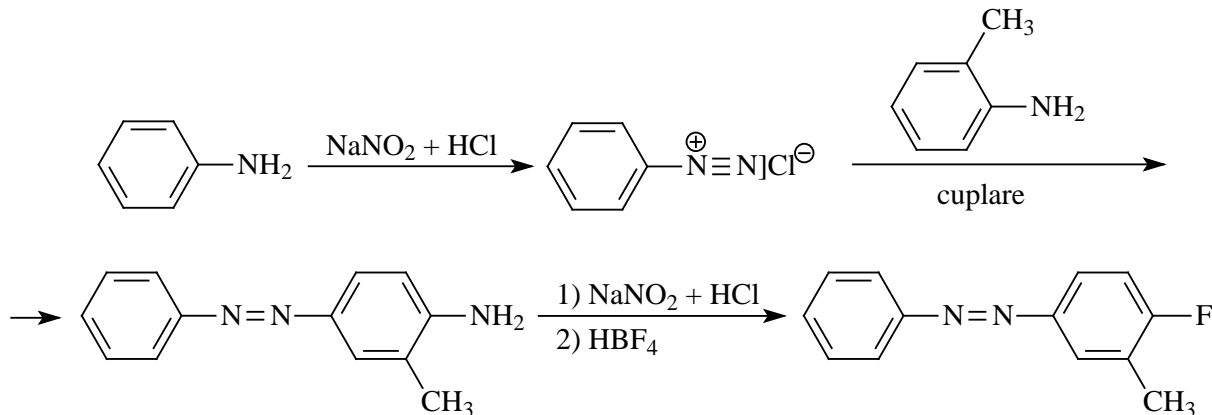
a) 1-Fenilnaftalina se poate obține din naftalină prin succesiunea (3 puncte):



b) 1-Ciclopentenilmetanolul se poate obține prin succesiunea (3 puncte):

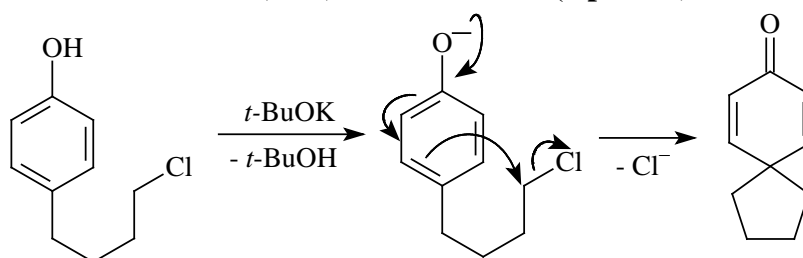


c) 4-Fluoro-3-metilazobenzenul se obține folosind ca materii prime anilina și o-toluidina (4 puncte):

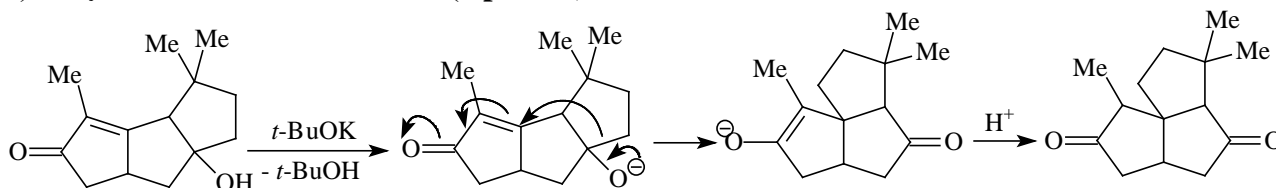


Subiectul 6.

a) Substituție nucleofilă bimoleculară (SN2) intramoleculară (5 puncte):

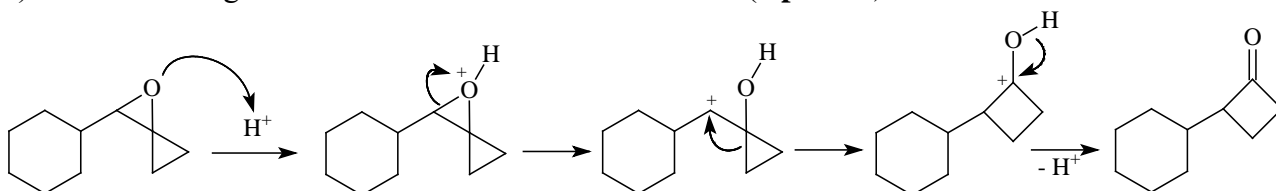


b) Adiție Michael intramoleculară (5 puncte):

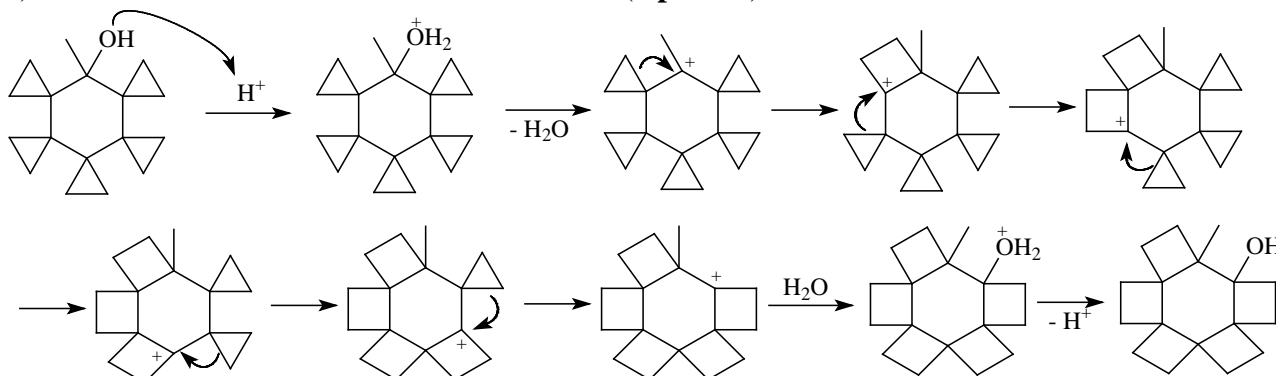


Subiectul 7.

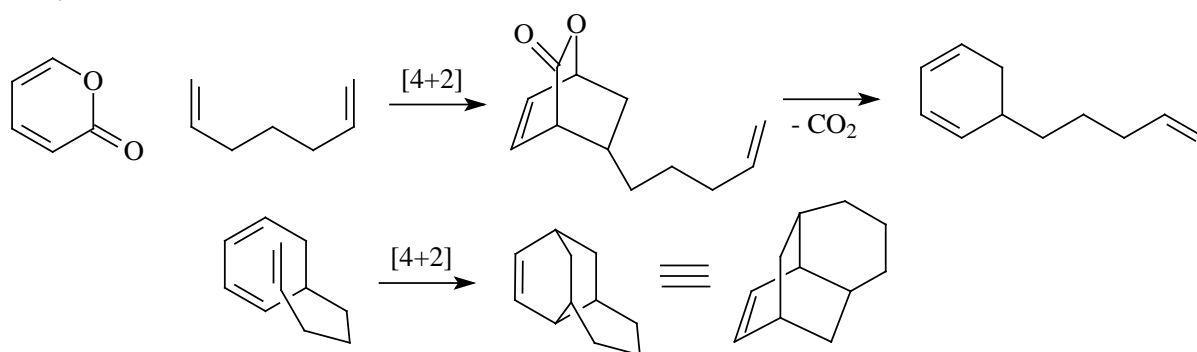
a) Deschidere/lărgire de ciclu cu mecanism carbocationic (3 puncte):

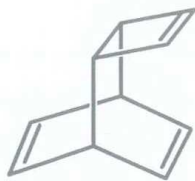


b) Proces “domino” cu mecanism carbocationic (3 puncte):



c) Procese concertate [4+2] intermolecular – retro[4+2] cu decarboxilare – [4+2]intramolecular (4 puncte):





FACULTATEA DE CHIMIE APLICATA
SI STIINTA MATERIALELOR
CONCURSUL NATIONAL DE CHIMIE
"C.D. NENITESCU"

Ediția a XXVII-a - București, 15-16 Noiembrie 2019

Chimie Organică - Proba Practică

Regulament de desfășurare a probei practice

*** Durata probei practice este de 4 ore**

1. *Obiectivele probei practice: efectuarea unei reacții de condensare; analiza produsului prin cromatografie în strat subțire; identificarea materiilor prime și a produsului de reacție pe baza datelor spectrale furnizate*

- realizarea practică a reacției de condensare, conform procedurii descrise la capitolul "Mod de lucru";
- analiza produsului prin cromatografie în strat subțire;
- cântărirea produsului obținut și calculul randamentului;
- identificarea structurii materiilor prime și a produsului de reacție, pe baza datelor spectrale $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ și IR;
- completarea fișei de prezentare a rezultatelor.

2. La începutul lucrării practice fiecare participant primește trusa și un dosar cuprinzând următoarele:

- modul de lucru;
- anexele corespunzătoare spectrelor IR și RMN;
- fișa de prezentare a rezultatelor.

3. În aprecierea finală a activității practice vor fi punctate următoarele:

- acuratețea aplicării tehnicilor de laborator și respectarea normelor de tehnica securității muncii;
- cantitatea de produs obținută;
- corectitudinea calculului randamentului;
- corectitudinea atribuirii datelor spectrale și a structurilor chimice;
- răspunsurile la întrebările din *Fișa de prezentare a rezultatelor*.

Norme de tehnica securității muncii

1. Purtarea halatului în laborator este obligatorie.
2. Orice substanță cu care se lucrează se consideră în principiu toxică și se va evita pătrunderea ei în organism.
3. Nu se ating cu mâna substanțele chimice cu care se lucrează.
4. Pentru măsurarea reactivilor se vor utiliza pipete gradate, aspirarea soluțiilor în pipete se realizează exclusiv cu para de cauciuc!
5. Este recomandată purtarea mănușilor și ochelarilor de protecție la manipularea reactivilor!
6. Se va evita inhalarea de vapori sau gaze degajate în reacțiile efectuate (NH_3 , HCl).
7. Acizii anorganici (acidul clorhidric) sunt corozivi; în caz de contact cu pielea, locul vătămat se spală cu multă apă și apoi se neutralizează cu o soluție de bicarbonat de sodiu 3%
8. Soluțiile concentrate de baze (NaOH , NH_4OH) sunt caustice și produc arsuri grave ale pielii. In cazul contactului accidental cu acestea, locul vătămat se spală cu multă apă și se neutralizează cu soluție diluată de acid acetic (3%).
9. În caz de arsuri la ochi, aceștia se spală cu multă apă și se cere obligatoriu ajutor medical de specialitate.
10. În caz de arsuri termice, locul unde s-a produs aceasta se va tampona cu o soluție slab alcoolică.
11. În caz de tăieturi, se dezinfectează rana cu alcool și apoi se pansează.
12. În caz de inhalare de vapori toxici, vă îndepărtați de sursa de vapori și se recomandă ieșirea la aer curat.

Am luat la cunoștință normele de protecția muncii

Numele și prenumele.....

Semnătura.....

Prezentarea problemei

O aldehidă aromatică **A** reacționează în mediu bazic cu o cetonă **B**, formând un produs de condensare **C**. Spectrele $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ și IR ale compușilor **A**, **B**, și **C** sunt prezentate în anexe.

Mod de lucru

Obiectivul I. Efectuarea reacției de condensare între compușii A și B

Într-un balon cu fund rotund de 100 mL cu două gături, prevăzut cu bară de agitare magnetică și refrigerent, se introduc 3.2 g hidroxid de sodiu și un amestec de 25 mL etanol și 30 mL apă distilată, după care balonul se imersează într-o baie de apă rece. Se pornește agitarea și, după dizolvarea hidroxidului de sodiu, în balon se adaugă cu o pipetă Pasteur aproximativ jumătate din cantitatea de **4.29 g amestec** de aldehidă **A** și cetonă **B**. Se menține agitarea timp de 15 minute, după care se adaugă și restul amestecului și masa de reacție se agită încă 30 de minute. Conținutul balonului se transvazează într-un pahar Berzelius și se introduce într-o baie de gheață unde se menține timp de 10 minute. Produsul de reacție **C** se filtrează la vid și se spală cu 2 porții de 20 mL de apă rece (dintr-o baie de gheață), se tasează bine cu un dop de sticlă, după care se spală cu 2 porții de 2 mL etanol (răcit în baia de gheață) și se tasează din nou. La sfârșit precipitatul se lasă încă 5 minute la vid, după care se transferă pe o sticlă de ceas și se introduce în etuva menținută la 80 °C. După 30 de minute se ia o probă din produsul de reacție pentru analiza prin cromatografie pe strat subțire iar la finalul timpului de lucru se va cântări masa de produs obținută și se va calcula randamentul reacției.

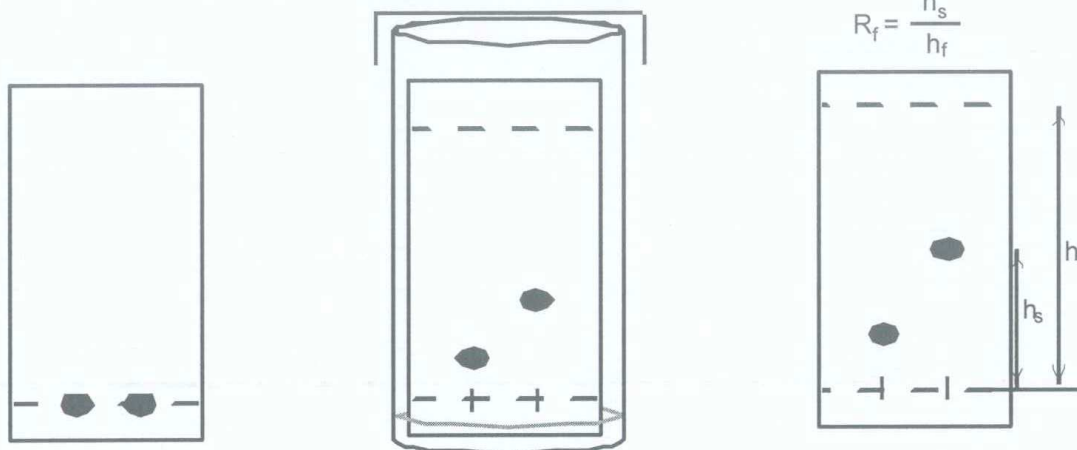
Obiectivul II. Analiza produsului de reacție C prin cromatografie pe strat subțire

Cromatografia reprezintă o metodă de separare a substanțelor organice bazată pe repartiția compușilor dintr-un amestec între o fază staționară și o fază mobilă. În cazul cromatografiei pe strat subțire, faza staționară este un strat subțire de material adsorbant (silicagel, alumină) depus pe un suport plan de sticlă, metal sau material plastic. Faza mobilă (eluent) circulă în sens ascendent, prin capilaritate. Caracteristicile unei plăci cromatografice sunt:

- spoturile (zone aproximativ circulare) corespunzând fiecărui component din amestec;
- vitezele de migrare, diferite pentru fiecare component. Se apreciază după poziția (înălțimea) la care a ajuns centrul spotului respectiv, în raport cu frontul eluentului. Viteza de migrare este caracterizată de factorul $R_f = h_s/h_f$, unde h_s = poziția (înălțimea) spotului în mm și h_f = înălțimea la care a ajuns eluentul, în mm.

Mod de lucru

Pe plăcuța cromatografică (silicagel cu indicator fluorescent F₂₅₄) se trasează ușor, cu creionul, linia de start la 2 cm de marginea inferioară. O cantitate mică din compusul **C** (câteva cristale, ~5 mg) se dizolvă în 1 mL clorură de metilen. Separat se pregătește o soluție de compus **A** în clorură de metilen. Cu ajutorul unui tub capilar se depune pe linia de start câte un spot din cele 2 probe (diametrul spoturilor este de 3-4 mm).



1. Aplicarea spoturilor
2. Eluarea spoturilor
3. Vizualizarea spoturilor și calcularea R_f

Într-un pahar Berzelius a cărei suprafață laterală interioară este acoperită parțial cu hârtie de filtru se introduc 10 mL de amestec eter de petrol / acetat de etil 5 : 1 (eluent), umectându-se totodată și hârtia de filtru. Paharul se acoperă cu o sticlă de ceas pentru a se evita evaporarea solventului. După uscarea spoturilor (5–10 minute), plăcuța cromatografică se introduce în poziție verticală în paharul Berzelius, astfel încât lichidul să nu atingă linia de start. Operația se consideră încheiată atunci când frontul de solvent a ajuns la 1 cm de marginea superioară. Plăcuța cromatografică se scoate din pahar, se marchează rapid cu creionul linia frontului de solvent, se usucă la aer și se vizualizează cu ajutorul lămpii UV; poziția spoturilor se marchează prin încercuire cu creionul. Se calculează valorile R_f pentru compusul **C** și respectiv pentru materia primă **A**.

Obiectivul III. Atribuirea structurilor chimice pentru compușii **A**, **B**, și **C** pe baza datelor spectrale ¹H-RMN, ¹³C-RMN și IR

În figurile anexate sunt prezentate spectrele ¹H-RMN, ¹³C-RMN și IR ale compușilor **A**, **B**, și **C**.

Se cere: identificarea structurilor compușilor **A**, **B**, și **C** pe baza spectrelor furnizate.

FIȘA DE PREZENTARE A REZULTATELOR**Obiectivul I. Efectuarea reacției de condensare dintre compușii A și B****I.1. Cantitatea de produs C obținută este g (6 p)**Cantitatea de produs obținută între 2.5 – 3.5 g. Fiecare abatere cu ± 0.5 g se penalizează cu 1 punct.**I.2. Randamentul*:% (2 p)**

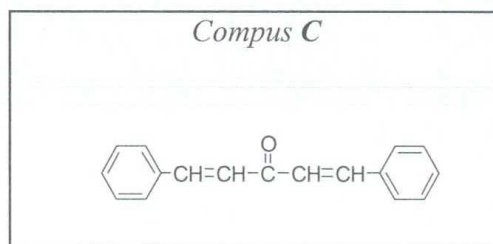
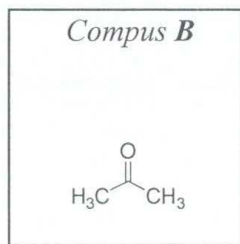
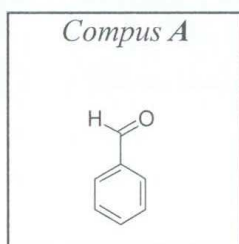
(*Se va calcula după rezolvarea obiectivului III.1. și III.2.a)

Mod de calcul:

Ținând cont că masa totală a amestecului introdus în reacție este de 4.29 g, iar raportul molar benzaldehidă : acetonă = 2 : 1, rezultă 0.95 g (0.0163 moli) acetonă, iar masa teoretică de dibenzilidenacetonă este 3.8 g.

Obiectivul II. Analiza produsului de reacție C prin cromatografie în strat subțire**II.1. Calculați valorile R_f pentru compușii A și C (4 p)**

	Compus A	Compus C
R_f		

Obiectivul III.**III.1. Identificarea structurii compușilor A, B și C pe baza spectrelor** **$^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ și IR****(6 p)**

III.2. Răspundeți la următoarele întrebări:

- a) Determinați raportul molar al reactanților **A** și **B** pe baza valorilor integralelor semnalelor din spectrul $^1\text{H-RMN}$ al amestecului **A + B** (2 p)

Mod de calcul:

Împărțind valoarea integralelor raportate la numărul de protoni corespunzători a 2 semnale din spectrul $^1\text{H-RMN}$ al amestecului **A+B**, unul aparținând benzaldehidei și celălalt acetonei, rezultă un raport molar al reactanților de 2 : 1.

- b) Atribuiți semnalele din spectrul $^1\text{H-RMN}$ al compusului **C**. (2 p)

Semnal	Atribuție
7.09 ppm	=CH-C=O
7.41 ppm	H aromatici (din <i>m</i> -, <i>p</i> -)
7.62 ppm	H aromatici (din <i>o</i> -)
7.75 ppm	Ph-CH=

- c) Calculați constanta de cuplaj J pentru semnalele dublet de la 7.09 și respectiv 7.75 din spectrul compusului **C**, cu ajutorul relației: (2 p)

$$J = (\delta_1 - \delta_2) \times 300$$

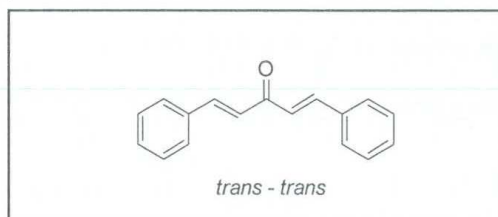
unde J este constanta de cuplaj (în Hz), δ_1 și δ_2 sunt deplasările chimice ale celor două linii care formează dubletul (în ppm), iar 300 este frecvența de lucru a spectrometrului RMN (în MHz).

Mod de calcul:

semnalul de la 7.09: $J = (7.117 - 7.063) \times 300 = 16 \text{ Hz}$ – protonii vinilici sunt *trans*

semnalul de la 7.75: $J = (7.775 - 7.721) \times 300 = 16 \text{ Hz}$

- d) Compusul **C** prezintă 3 izomeri geometrici. Pe baza valorii constantei de cuplaj determinate anterior și a valorilor din tabelul anexat, stabiliți care dintre acești izomeri a rezultat în urma reacției de condensare (desenați structura) (2 p)

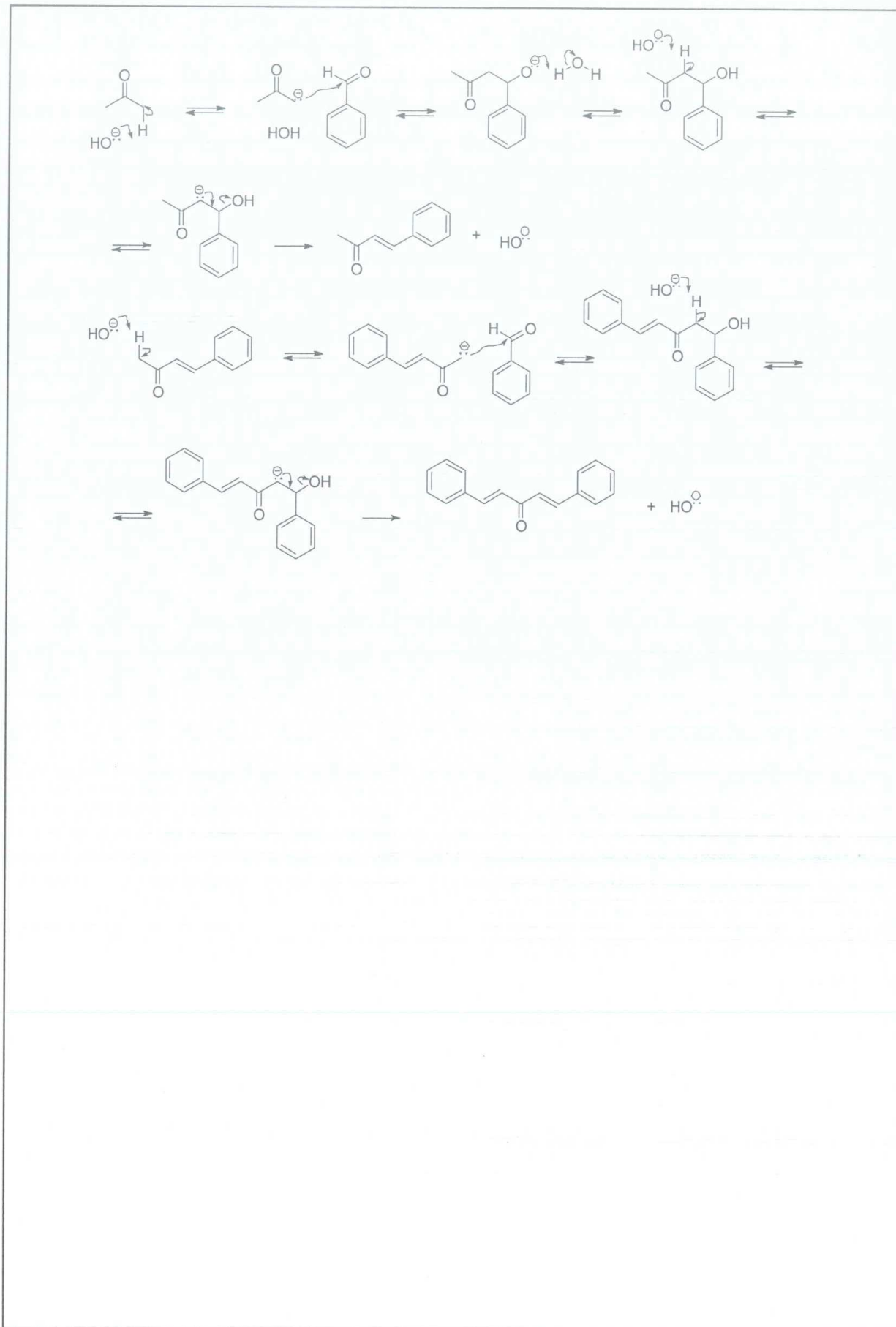


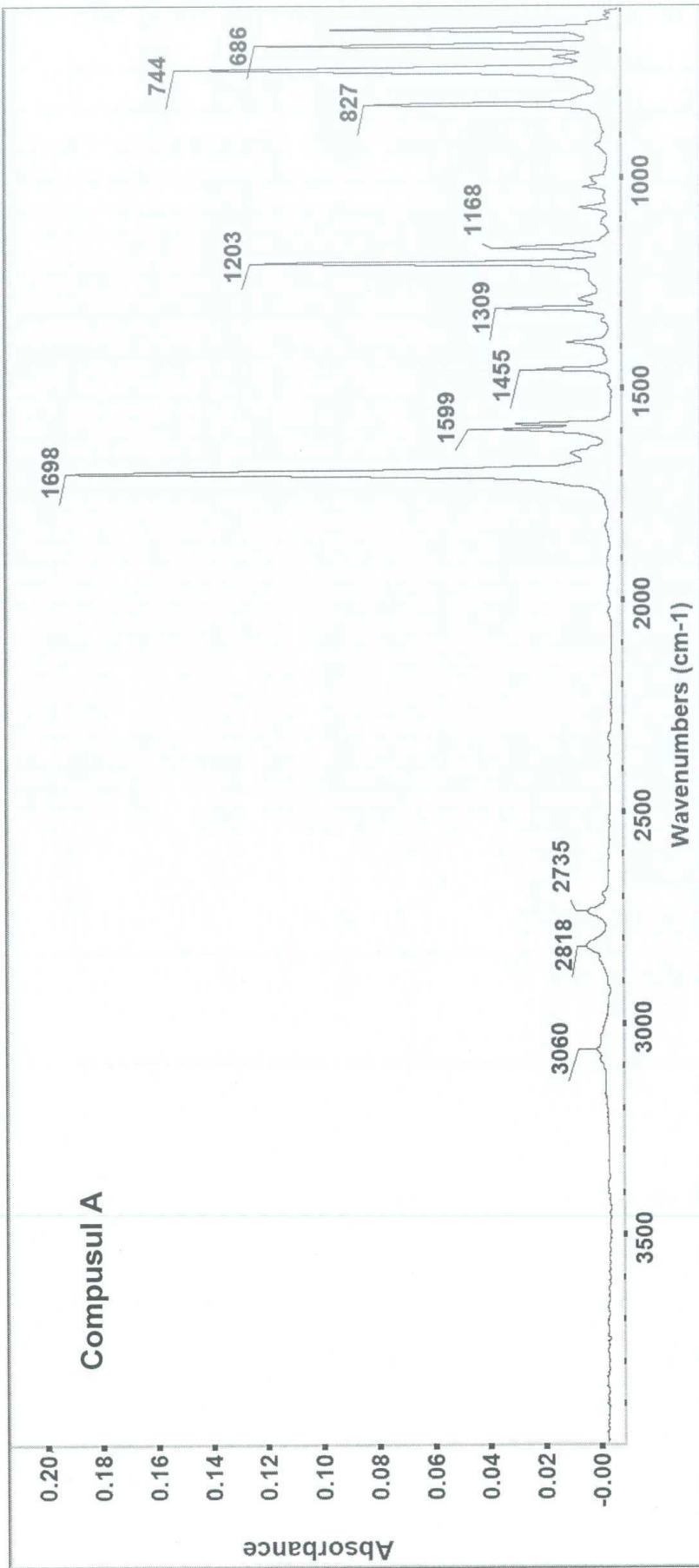
- e) Explicați de ce banda de la 1652 cm^{-1} din spectrul IR al compusului **C** confirmă transformarea **A + B** → **C**? (2 p)

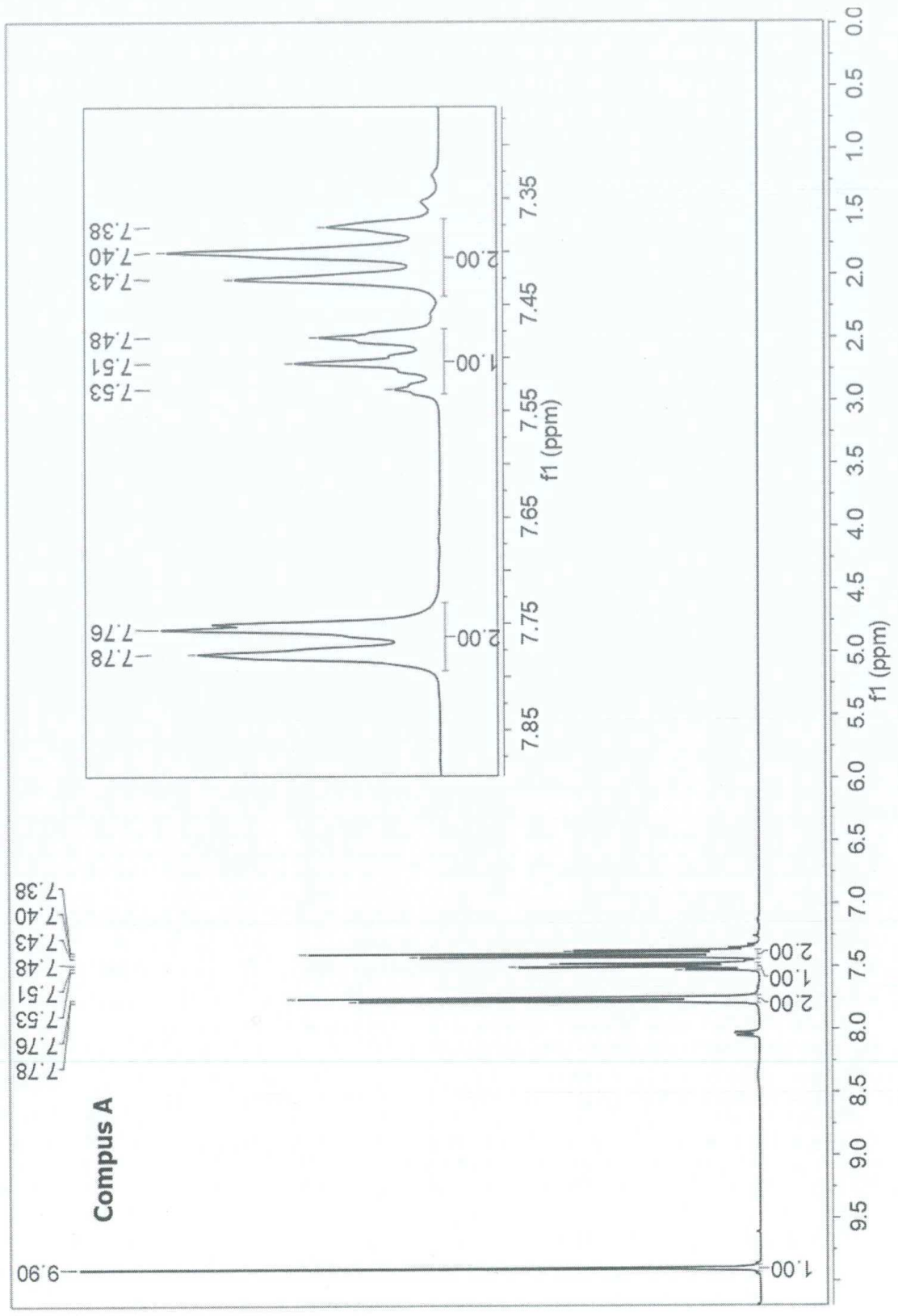
Banda corespunzătoare vibrației $\nu_{\text{C=O}}$, care apare la 1698 cm^{-1} în spectrul compusului **A** (aldehidă aromatică), respectiv la 1712 cm^{-1} în spectrul compusului **B** (cetonă), apare în spectrul compusului **C** la 1652 cm^{-1} , valoare caracteristică pentru compușii carbonilici α,β -nesaturați.

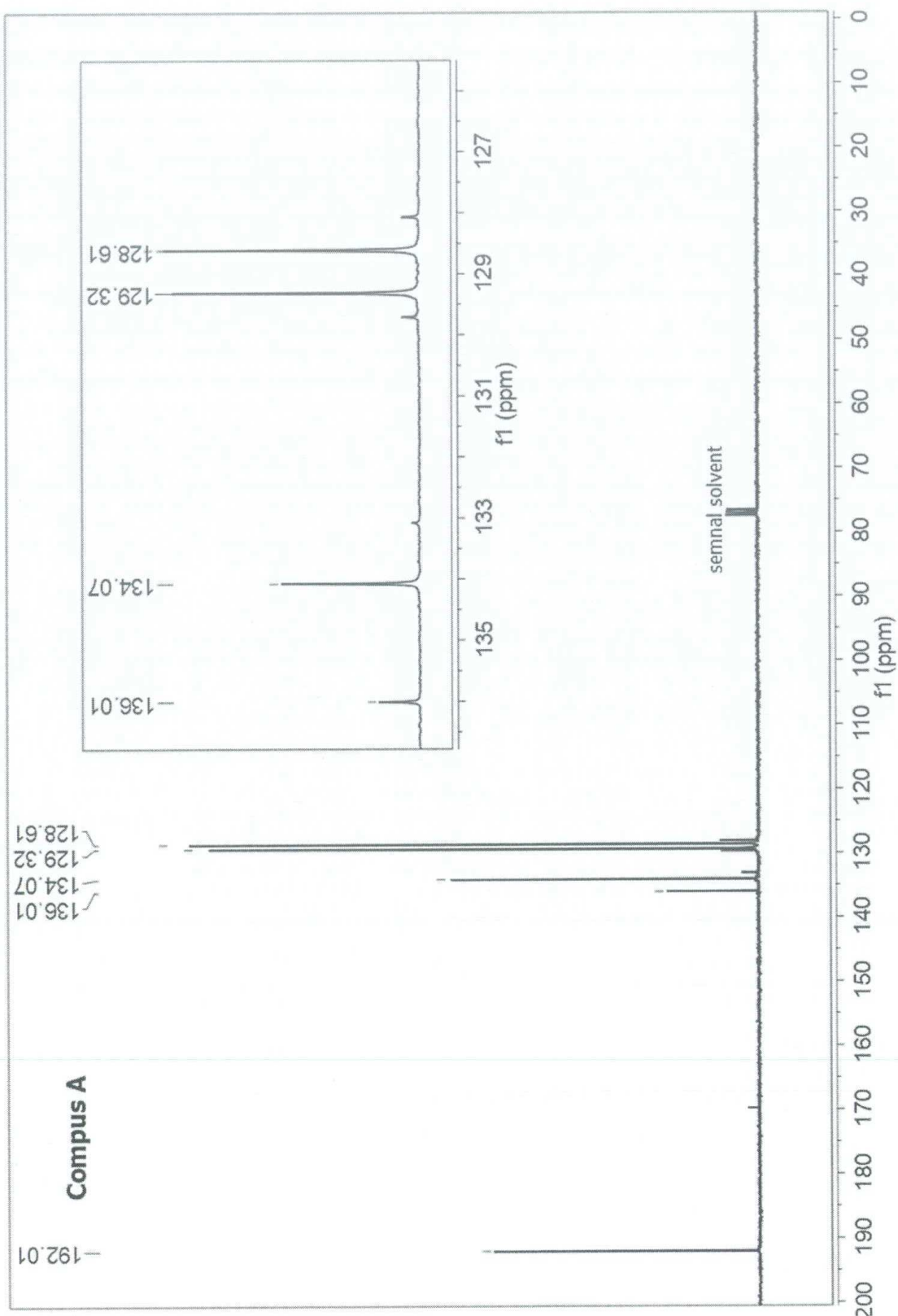
f) Care este mecanismul transformării $A + B \rightarrow C$?

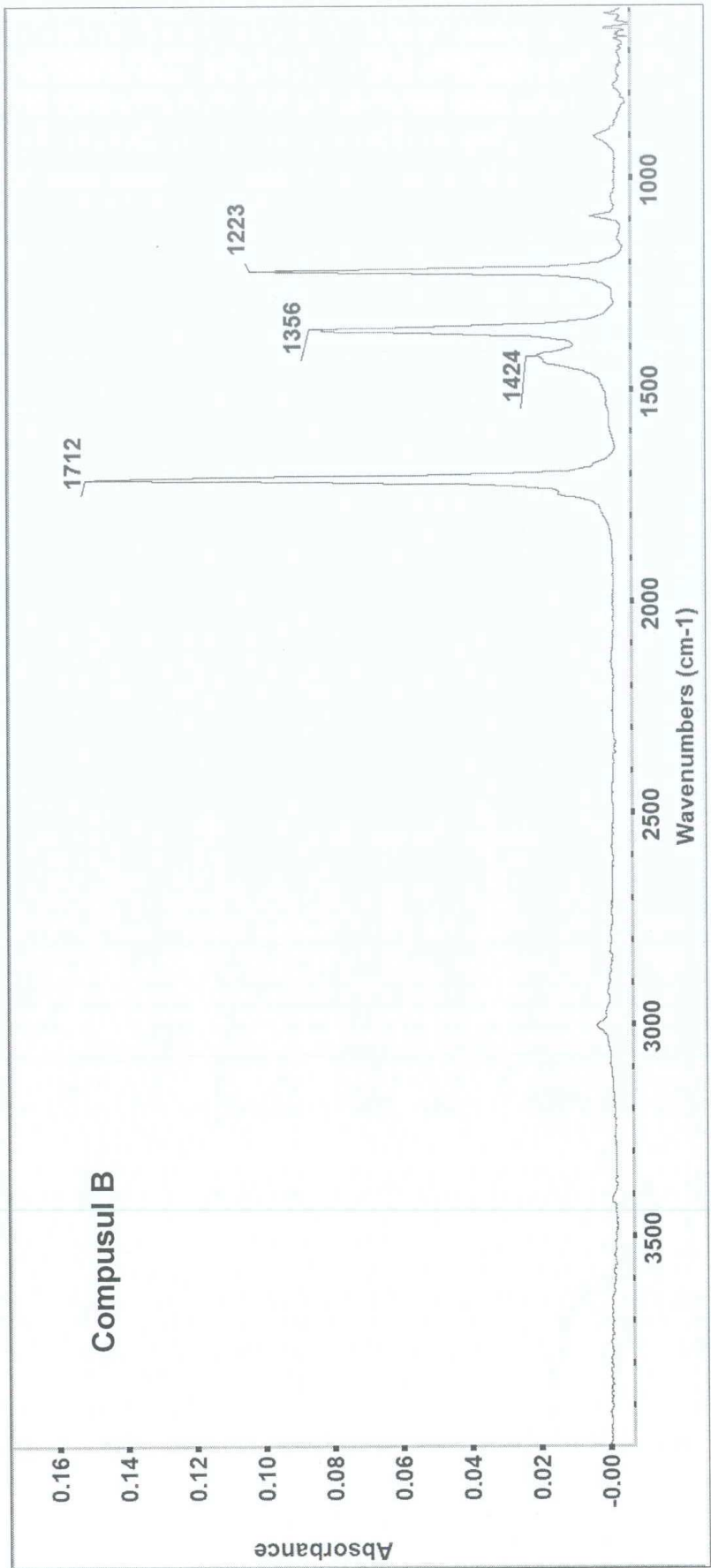
(2 p)



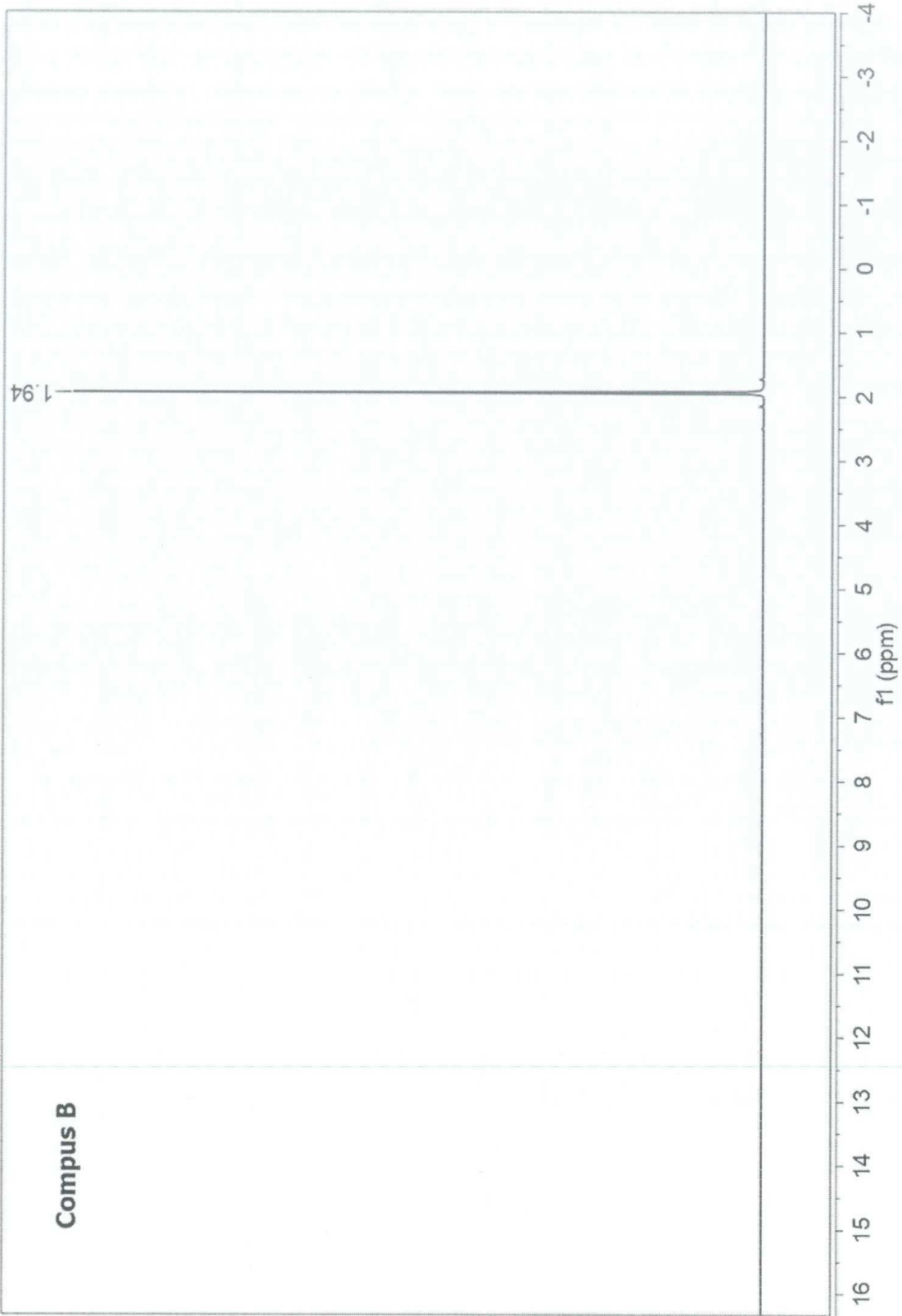


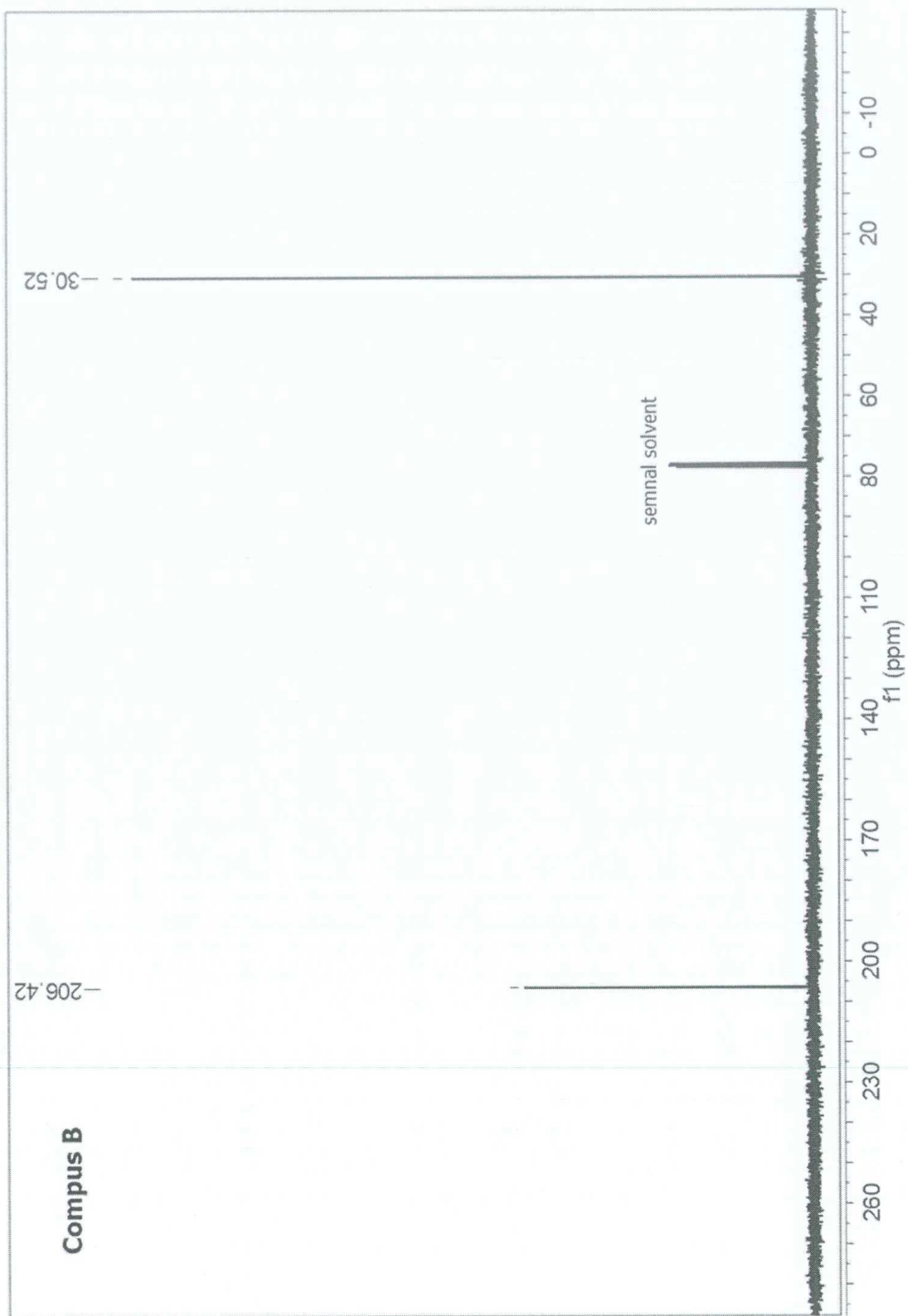


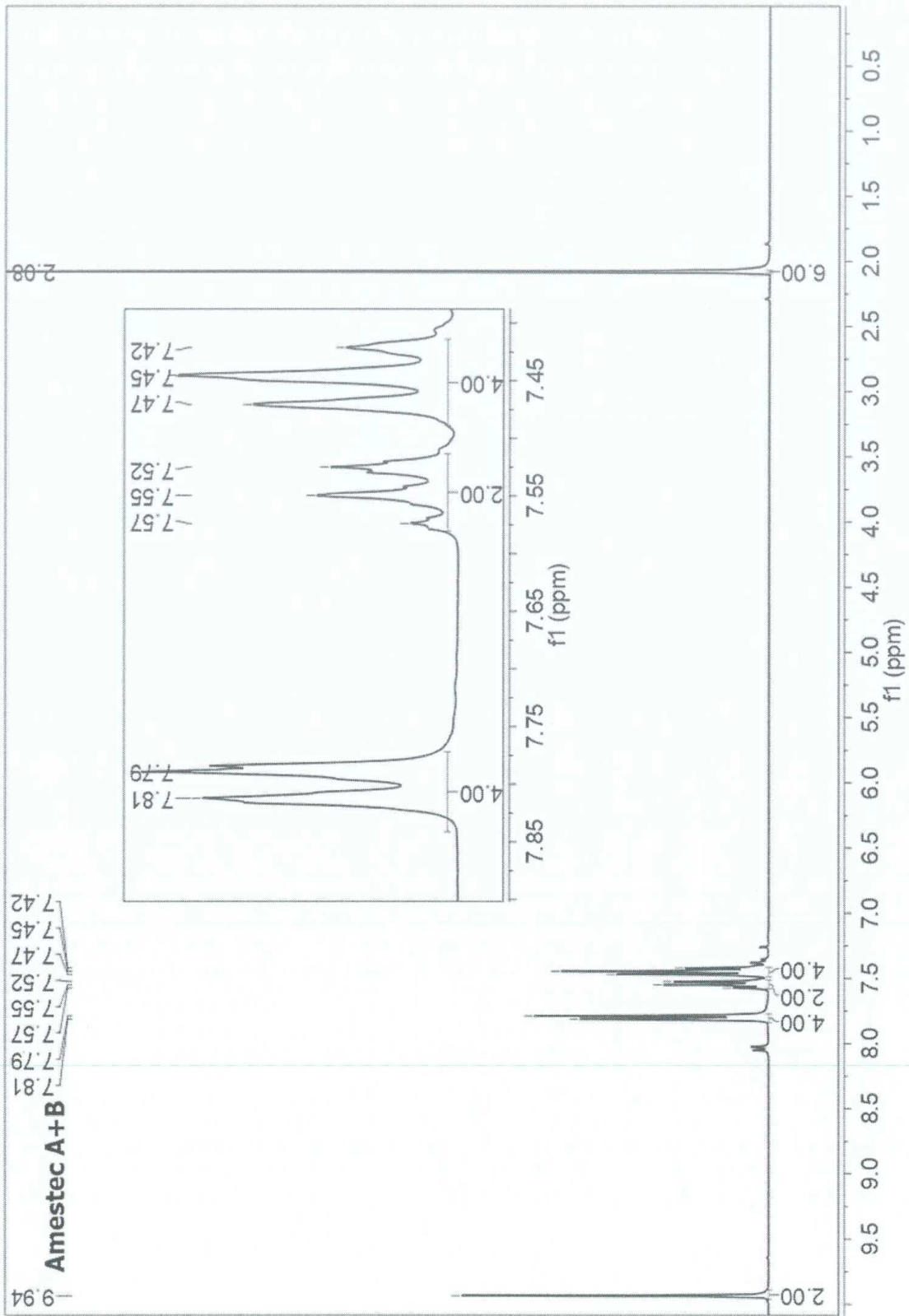


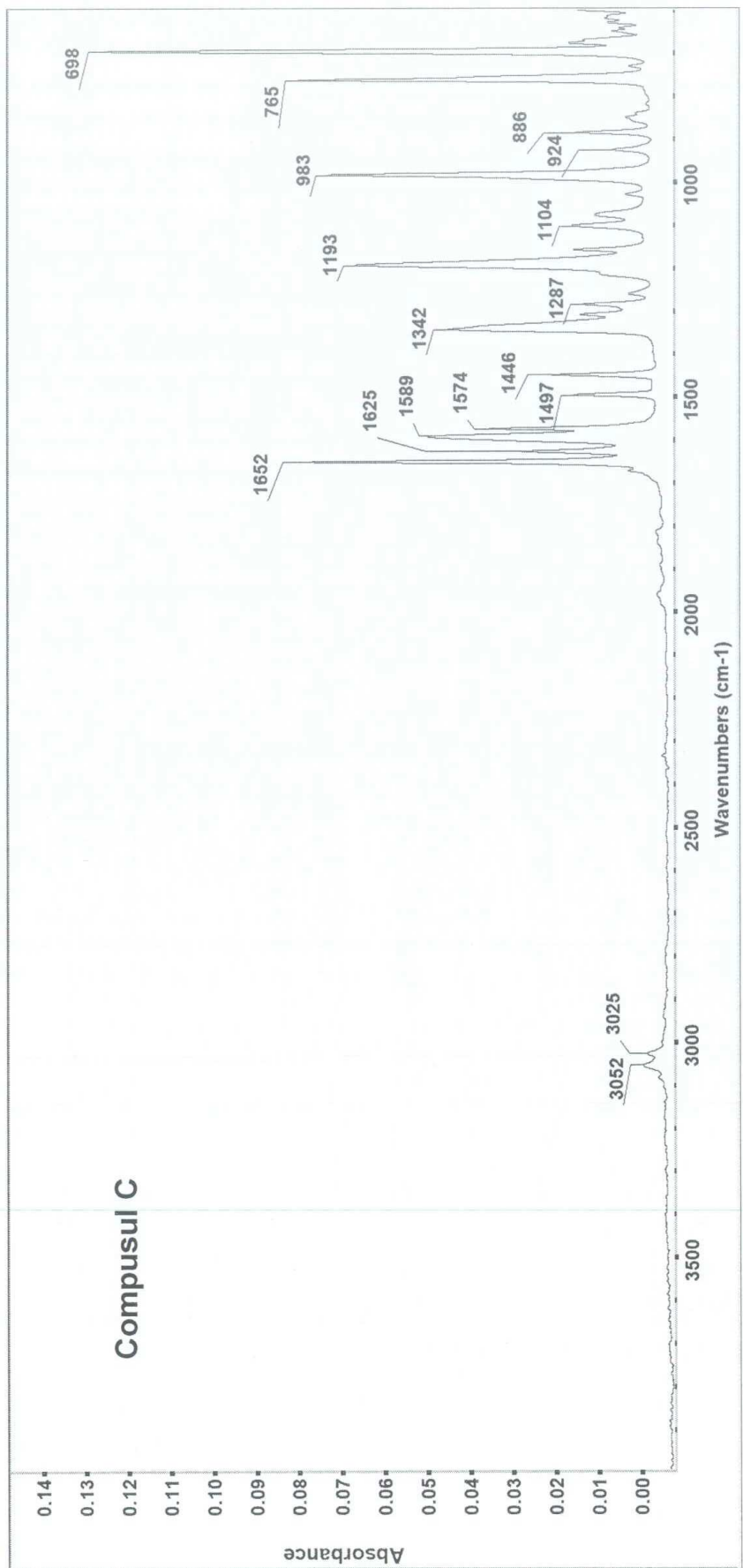


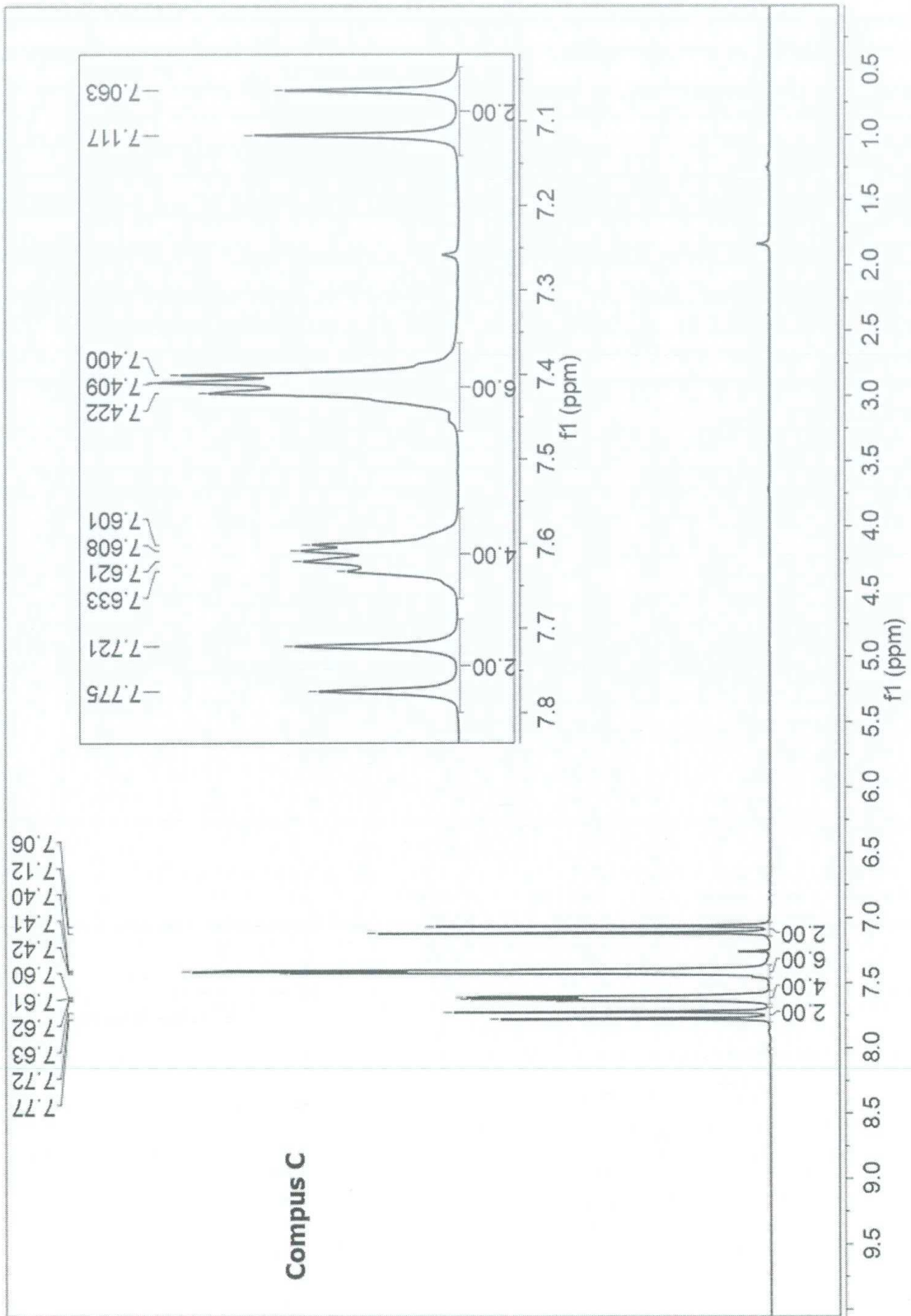
Compus B

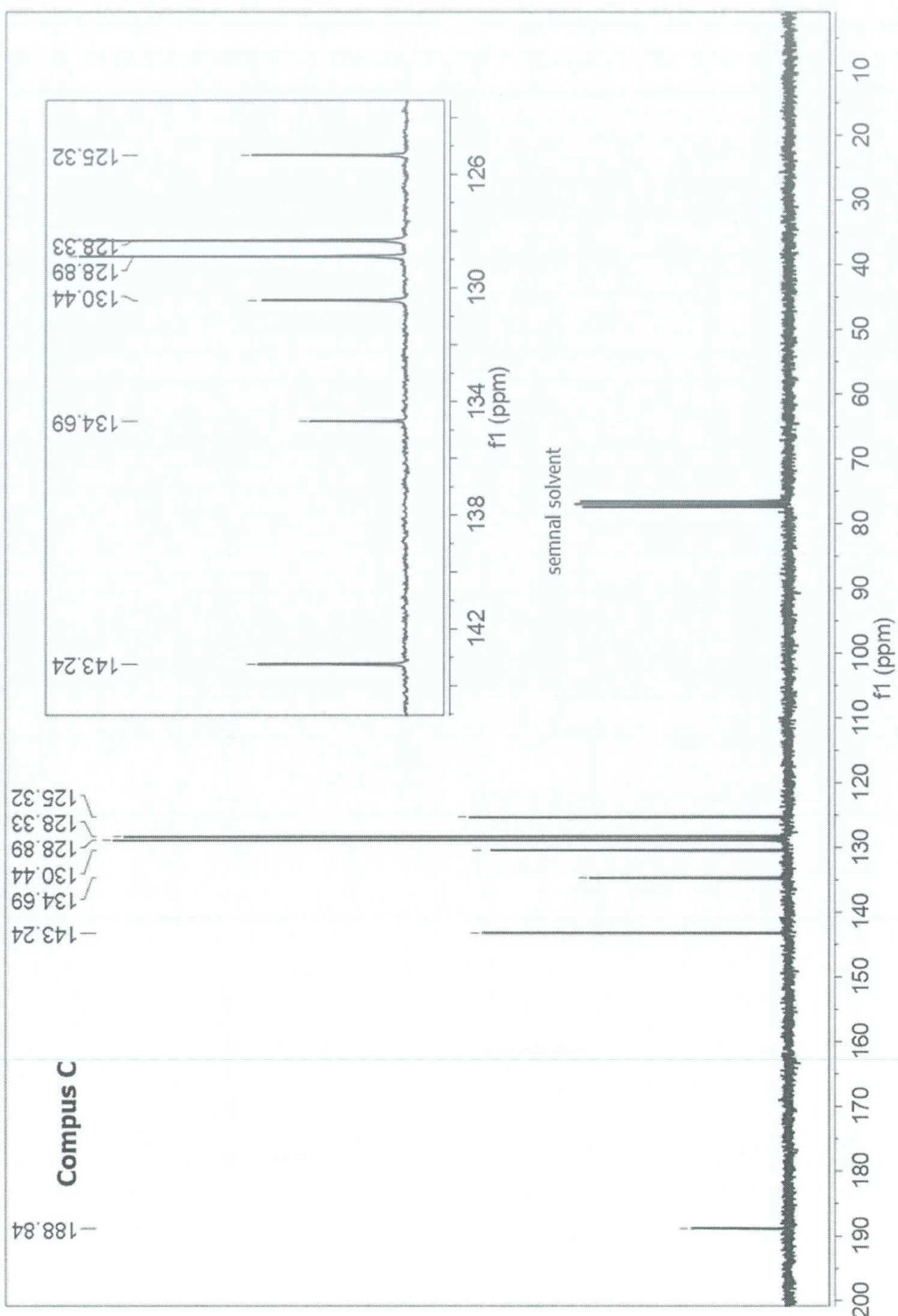












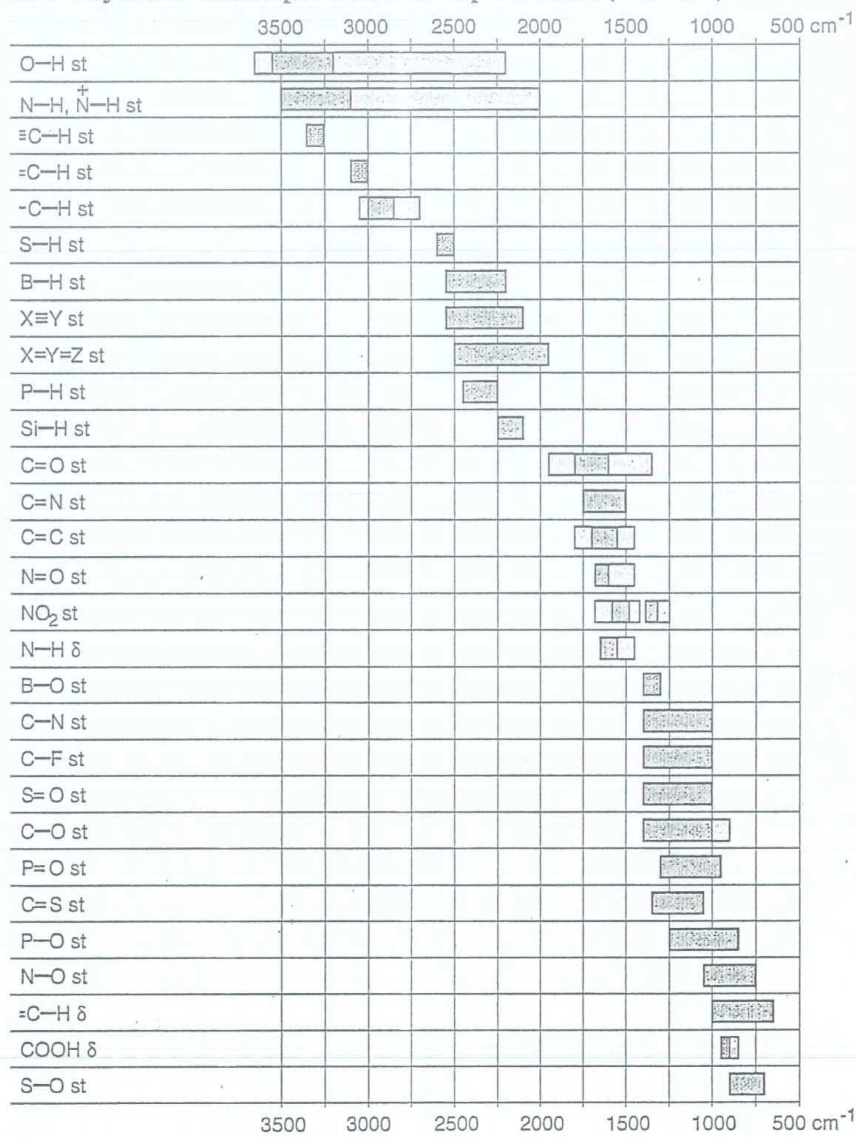
Anexa 1. Valori caracteristice pentru banda $\nu_{C=O}$

(Williamson, K.J.; Masters, K.M. *Macroscopic and Microscopic Organic Experiments*, 6th Ed., Brooks/Cole, 2011, p. 226-227)

Grupa funcțională		Număr de undă (cm^{-1})	Grupa funcțională		Număr de undă (cm^{-1})
	cetone alifatic	1725 - 1705		acizi carboxilici aromatici	1700 - 1680
	cloruri acide	1815 - 1785		esteri alifatici	1740
	cetone α,β -nesaturate	1685 - 1667		esteri α,β -nesaturați	1730 - 1715
	cetone aromatice	1700 - 1680		esteri aromatici	1730 - 1715
	ciclohexanone	1725 - 1705		esteri ai acidului formic	1730 - 1715
	β -dicetone	1640 - 1540		acetat de vinil	1776
	aldehyde alifatic	1740 - 1720		acetat de fenil	1776
	aldehyde α,β -nesaturate	1705 - 1685		anhidride aciclice	1840 - 1800 1780 - 1740
	aldehyde aromatice	1715 - 1695		amide primare	1694 - 1650
	acizi carboxilici alifatici	1725 - 1700		amide secundare	1700 - 1670
	acizi α,β -nesaturați	1700 - 1680		amide terțiare	1670 - 1630

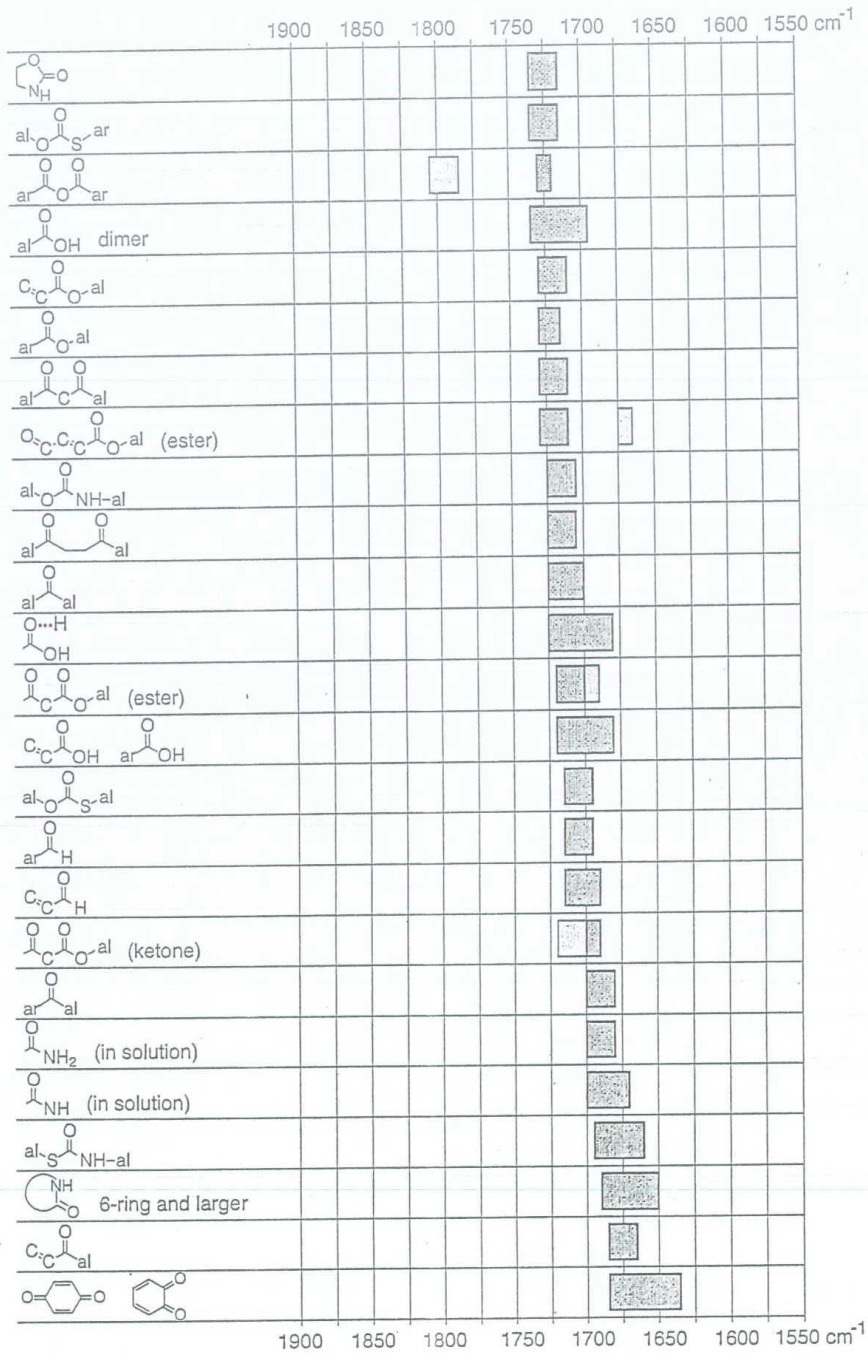
2.4 IR Spectroscopy

Summary of the Most Important IR Absorption Bands ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1})






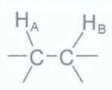
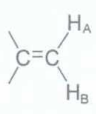
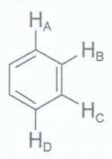
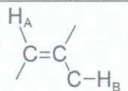
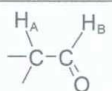
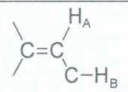
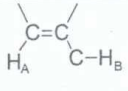
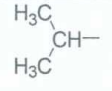
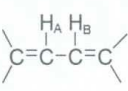
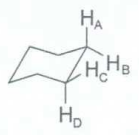
2 Summary Tables

ANEXA 1



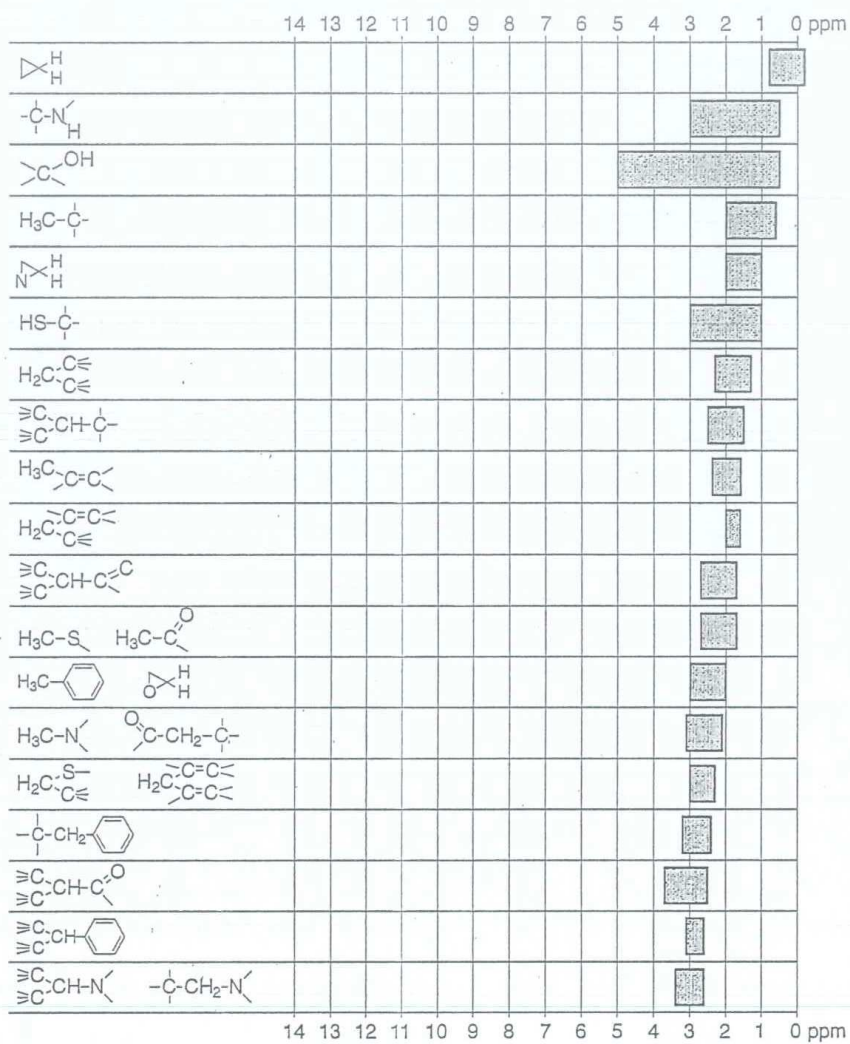
Anexa 2. Constantele de cuplaj (J) ale câtorva tipuri de protoni

(Williamson, K.J.; Masters, K.M. *Macroscale and Microscale Organic Experiments*, 6th Ed., Brooks/Cole, 2011, p. 244)

Protoni	J (Hz)	Protoni	J (Hz)
	7 - 12		12 - 15
	13 - 18		0 - 10
	0.5 - 3		$J_{AB} = 6 - 9$ $J_{AC} = 1 - 3$ $J_{AD} = 0 - 1$
	0.5 - 2.5		1 - 3
	4 - 10	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$	6.5 - 7.5
	0 - 3		5.5 - 7
	9 - 13		$J_{AD} = 5 - 9$ $J_{BC} = 2 - 4$ $J_{BD} = 2 - 4$

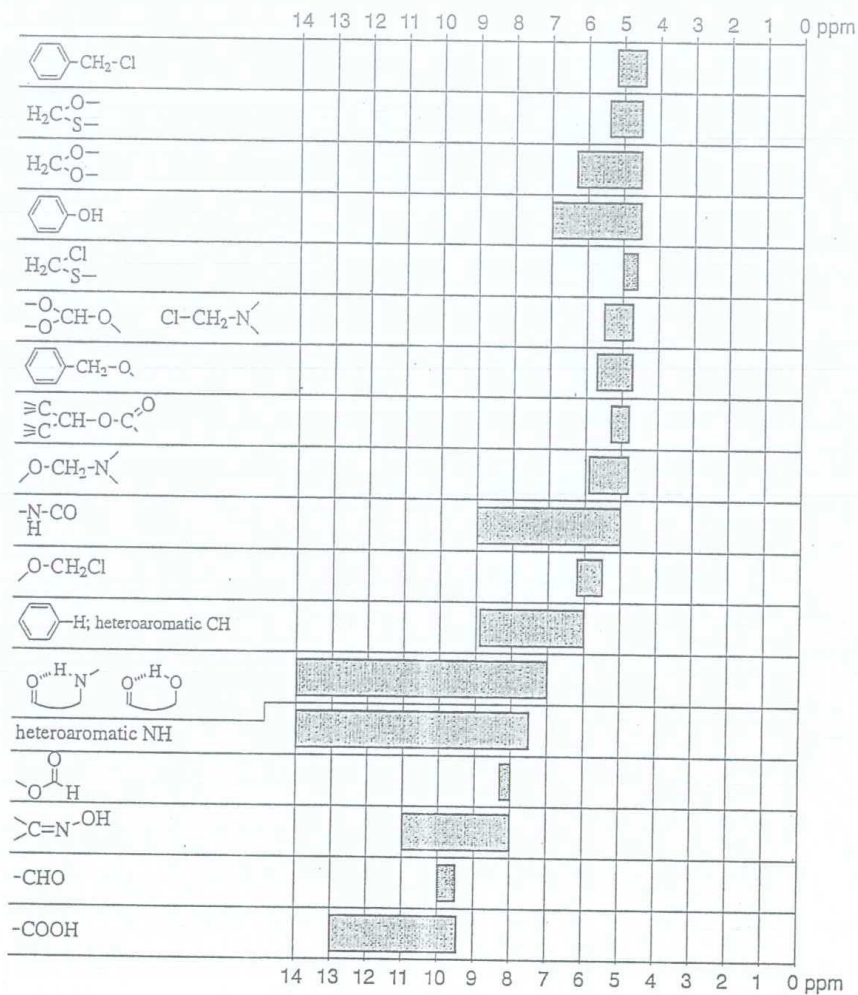
2.3 ^1H NMR Spectroscopy

Summary of the Regions of Chemical Shifts, δ (in ppm), for Hydrogen Atoms in Various Chemical Environments



2 Summary Tables

ANEXA 2)



6.3 SHIELDING AND CHARACTERISTIC CHEMICAL SHIFTS IN ^{13}C NMR SPECTRA

The general trends of ^{13}C chemical shifts somewhat parallel those in ^1H NMR spectra. However, ^{13}C nuclei have access to a greater variety of hybridisation states (bonding geometries and electron distributions) than ^1H nuclei and both hybridisation and changes in electron density have a significantly larger effect on ^{13}C nuclei than ^1H nuclei. As a consequence, the ^{13}C chemical shift scale spans some 250 ppm, *cf.* the 10 ppm range commonly encountered for ^1H chemical shifts (Tables 6.2 and 6.3).

Table 6.2 Typical ^{13}C Chemical Shift Values in Selected Organic Compounds


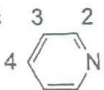
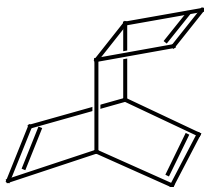
Compound	$\delta, ^{13}\text{C}$ (ppm from TMS)
CH_4	-2.1
CH_3CH_3	7.3
CH_3OH	50.2
CH_3Cl	25.6
CH_2Cl_2	52.9
CHCl_3	77.3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	11.5 (CH_3) 26.5 ($-\text{CH}_2-$) 46.7 ($-\text{CH}_2\text{-Cl}$)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	123.3
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	208.5 ($=\text{C}=\text{}$) 73.9 ($=\text{CH}_2$)
CH_3CHO	31.2 ($-\text{CH}_3$) 200.5 ($-\text{CHO}$)
CH_3COOH	20.6 ($-\text{CH}_3$), 178.1 ($-\text{COOH}$)
CH_3COCH_3	30.7 ($-\text{CH}_3$), 206.7 ($-\text{CO}-$)
	128.5
	149.8 (C-2) 123.7 (C-3) 135.9 (C4)

Table 6.4 ^{13}C Chemical Shifts (δ) for sp^3 Carbons in Alkyl Derivatives

X	CH ₃ -X	CH ₃ CH ₂ -X		(CH ₃) ₂ CH-X	
	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ -	-CH ₃	>CH-
-H	-2.3	7.3	7.3	15.4	15.9
-CH=CH ₂	18.7	13.4	27.4	22.1	32.3
-Ph	21.4	15.8	29.1	24.0	34.3
-Cl	25.6	18.9	39.9	27.3	53.7
-OH	50.2	18.2	57.8	25.3	64.0
-OCH ₃	60.9	14.7	67.7	21.4	72.6
-OCO-CH ₃	51.5	14.4	60.4	21.9	67.5
-CO-CH ₃	30.7	7.0	35.2	18.2	41.6
-CO-OCH ₃	20.6	9.2	27.2	19.1	34.1
-NH ₂	28.3	19.0	36.9	26.5	43.0
-NH-COCH ₃	26.1	14.6	34.1	22.3	40.5
-C≡N	1.7	10.6	10.8	19.9	19.8
-NO ₂	61.2	12.3	70.8	20.8	78.8

Table 6.5 ^{13}C Chemical Shifts (δ) for sp^2 Carbons in Vinyl Derivatives: CH₂=CH-X

X	CH ₂ =	=CH-X
-H	123.3	123.3
-CH ₃	115.9	136.2
-C(CH ₃) ₃	108.9	149.8
-Ph	112.3	135.8
-CH=CH ₂	116.3	136.9
-C≡C-H	129.2	117.3
-CO-CH ₃	128.0	137.1
-CO-OCH ₃	130.3	129.6
-Cl	117.2	126.1
-OCH ₃	84.4	152.7
-OCO-CH ₃	96.6	141.7
-C≡N	137.5	108.2
-NO ₂	122.4	145.6
-N(CH ₃) ₂	91.3	151.3



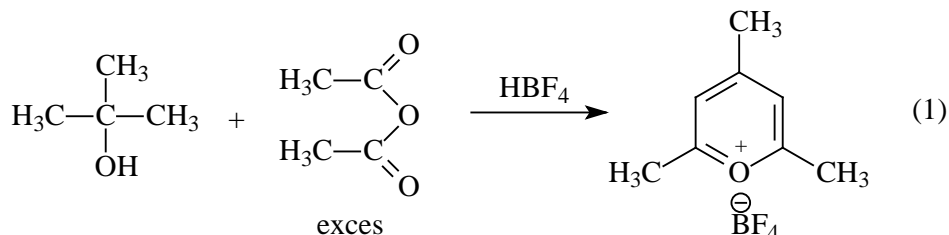
FACULTATEA DE CHIMIE APLICATA
SI STIINTA MATERIALELOR
CONCURSUL NATIONAL DE CHIMIE
"C.D. NENITESCU"

Ediția a XXVII-a - București, 15-16 Noiembrie 2019

Chimie Organică - Proba Teoretică

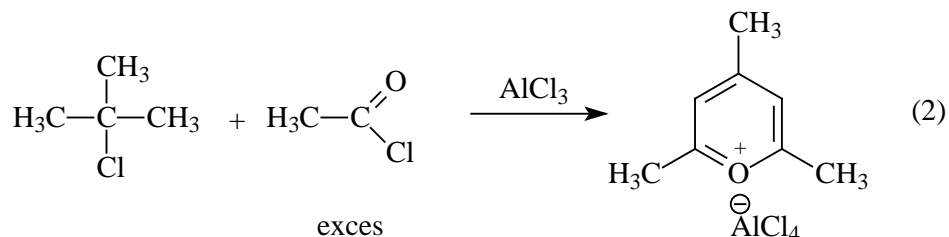
Subiectul 1.

În anul 1961, profesorii Costin Nenițescu și Alexandru Balaban au preparat sarea de 2,4,6-trimetilpiriliu prin următoarea reacție:



A.T. Balaban, C.D. Nenițescu, J.Chem.Soc., 1961, 3553.

Anterior, în 1959, aceiași autori obținuseră același cation de piriliu prin reacția:

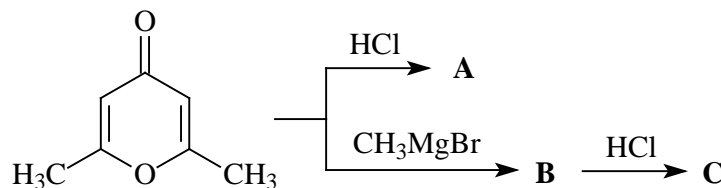
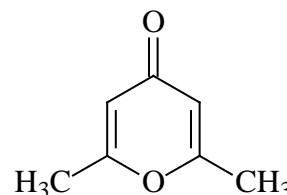


A.T. Balaban, C.D. Nenițescu, Ann., 1959, 625, 74

Ambele variante sunt denumite în literatură "Sinteza sărurilor de piriliu prin diacilarea alchenelor", sinteză care se poate realiza pornind de la o gamă largă de alchene (sau precursorii acestora – alcooli, derivați halogenați), agenții de acilare fiind anhidridele sau clorurile acide.

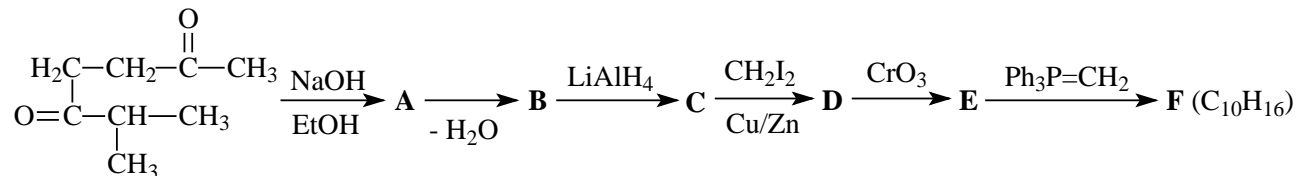
Se cere:

- Scrieți intermediarii care apar în mecanismul de reacție al celor două variante de sinteză anterioare;
- Structura alchenei din care se poate obține sarea de 4-fenil-2,6-dimetilpiriliu;
- Formulați structurile limită ale ionului aromatic de piriliu;
- Explicați de ce momentul electric determinat experimental pentru 2,6-dimetil-4-pirona alăturată este de 4,0 D, o valoare mult mai mare decât cea calculată;
- Identificați compușii A-C din schema de mai jos:



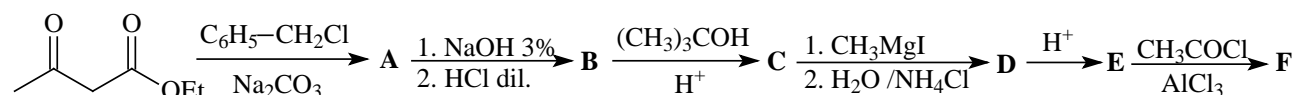
Subiectul 2.

a) Produsul final al sintezei de mai jos a fost izolat din uleiurile esențiale de piper negru sau tei și are o puternică acțiune antiinflamatorie și antibacteriană. Ciclizarea din prima etapă are loc prin eliminarea în mediu bazic a celui mai acid dintre atomii de hidrogen. Identificați gruparea la care apare prima sarcină negativă, precum și intermediarii **A-E**, precum și produsul acestei sinteze, compusul **F** (sabinen: 4-metilen-1-izopropil-biciclo[3.1.0]hexan).



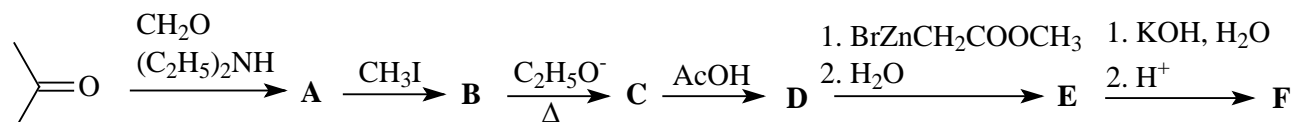
Care este compusul partener al esterului acetilacetic în sinteza 6-metilheptan-2,5-dionei din procesul anterior?

b) *Celestolide* este un compus sintetic cu miros de mosc, folosit pe scară largă în industria parfumurilor. Una dintre căile de sinteză este redată mai jos:



Compusul **F** (C₁₇H₂₄O) are următorul spectru RMN-¹H: δ 1.17 (6H, s), 1.28 (9H, s), 1.78 (2H, ddd), 2.26 (3H, s), 2.98 (2H, ddd), 7.04 (1H, d), 7.46 (1H, d) și prezintă în IR o puternică bandă de absorbție la 1685 cm⁻¹. Identificați compușii **A-F**.

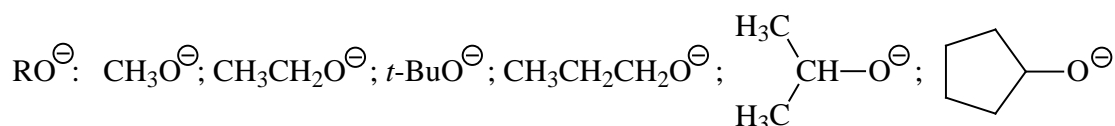
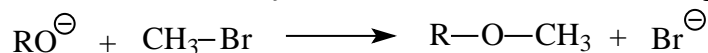
c) Acidul mevalonic **F** (acid 3,5-dihidroxi-3-metilvalerianic) este un intermediar în biosinteza colesterolului. Sinteza sa se poate realiza după succesiunea de reacții:



Identificați compușii **A-F**.

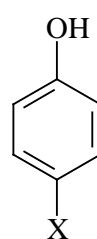
Subiectul 3.

a) Ordonăți alcoxizii următori în sensul creșterii vitezei relative de reacție în procesul:

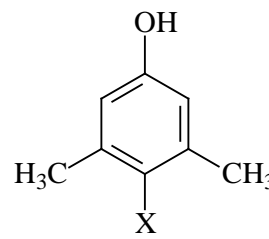


Identificați tipul de reacție și explicați ordinea de reactivitate.

b) Aciditatea nitrilului **1a** este comparabilă cu a nitrilului **2a**. În schimb, nitroderivatul **1b** este mult mai acid decât nitroderivatul **2b**. Cum se poate explica acest lucru?



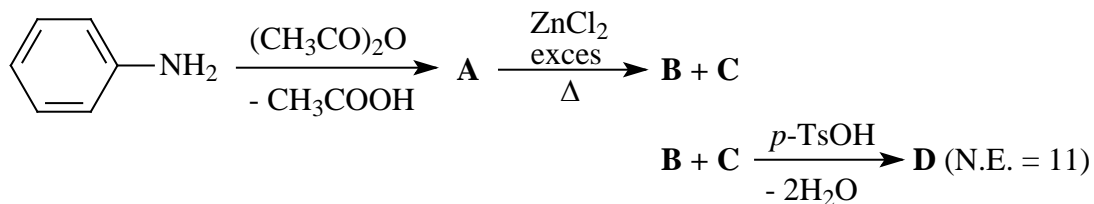
1a X = CN
1b X = NO₂



2a X = CN
2b X = NO₂

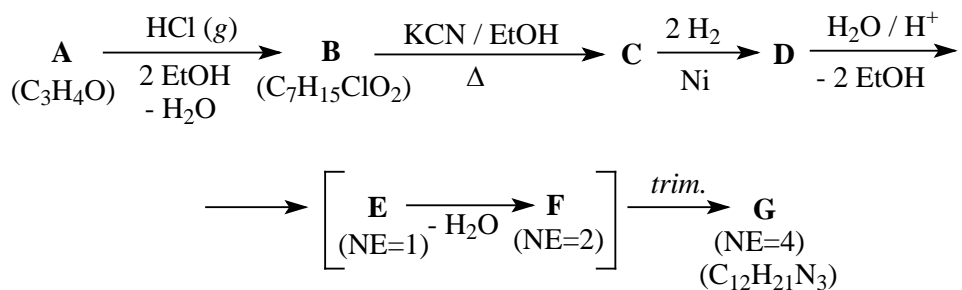
Subiectul 4.

a) Compusul care se formează la finalul procesului de mai jos este rezultatul unei reacții de tip Fries-Friedlander:



Identificați substanțele **A-D** și propuneți un mecanism pentru obținerea compuşilor **B** și **C**.

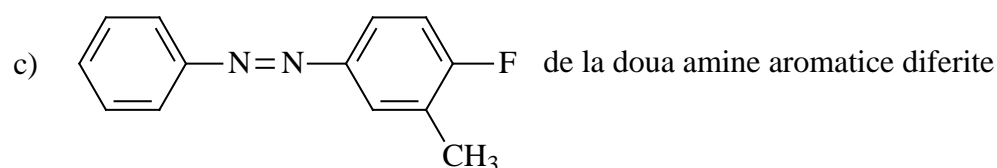
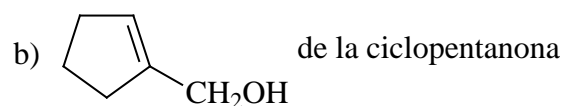
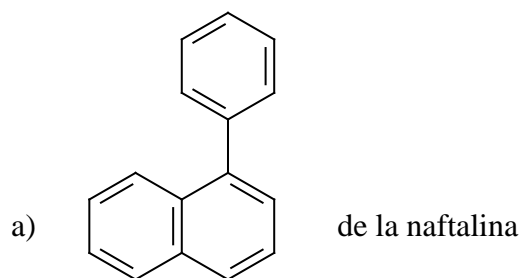
b) Produsul sintezei următoare, o hexahidrotiazină – **G**, a cărei denumire IUPAC este dodecahidrotripirolo[1,2-a:1',2'-c:1'',2''-e][1,3,5]triazină, se obține foarte repede prin trimerizarea bazei Schiff precursoră, **F** (M = 69 g/mol).



Identificați compușii **A-G**.

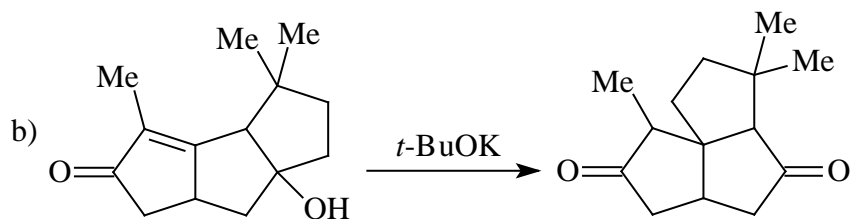
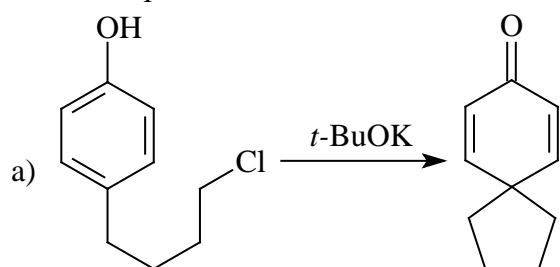
Subiectul 5.

Folosind reactanții potriviți, obțineți compușii următori pornind de la materiile prime indicate:

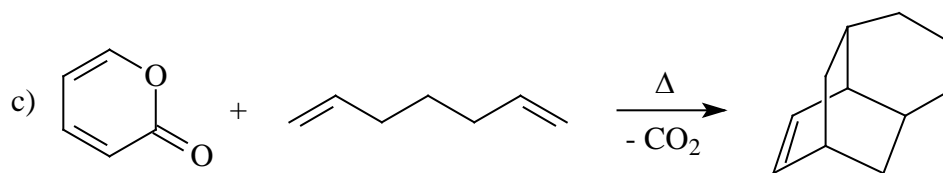
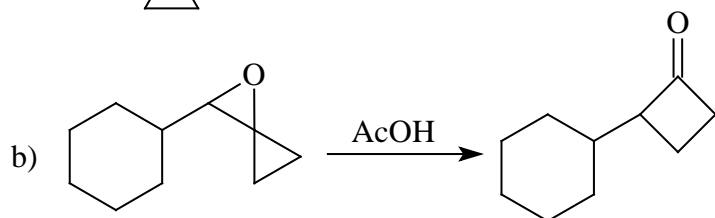
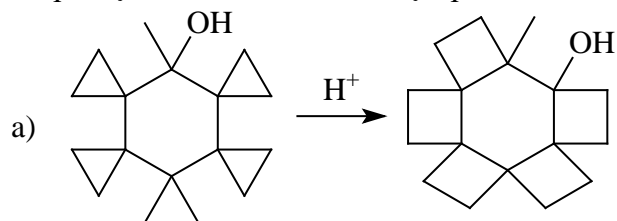


Subiectul 6.

Cum se explică următoarele transformări? Identificați tipul de reacție în fiecare caz.

**Subiectul 7.**

Propuneți un mecanism de reacție pentru următoarele transformări:



Succes !