

# OLIMPIADA DE CHIMIE 2021

## Proba de baraj

### 17 aprilie

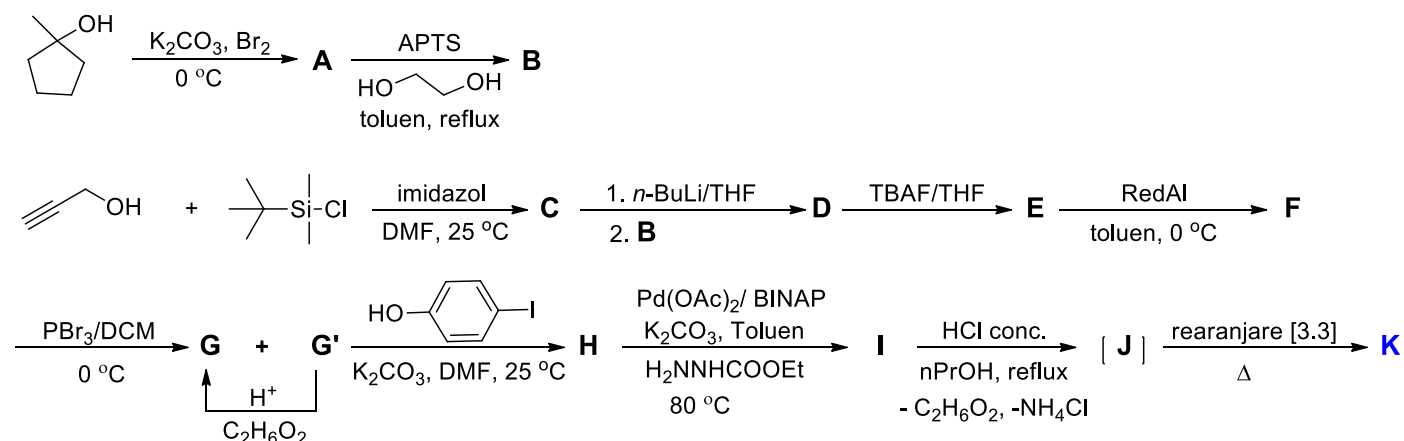
### Chimie organică II

#### Subiectul I

(15 puncte)

Indolul este, fără îndoială, una dintre cele mai privilegiate unități structurale heterociclice în ceea ce privește prezența sa în structura compușilor naturali cu activități biologice variate. Astfel, sinteza compușilor naturali cu unități de indol prezintă un interes deosebit pentru multe grupuri de cercetare.

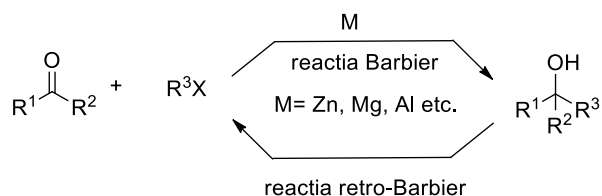
Compusul **K** în schema 1 este un intermediar important în sinteza compușilor naturali care conțin unități indolice.



Schema 1 Sinteza compusului **K**

Știind că:

- Reacția retro-Barbier (sau reacția Barbier inversată) a alcoolilor permite obținerea unor intermediari importanți în sinteza organică (Schema 2), iar compusul **A** în schema 1 se obține în urma unei astfel de reacții.



- Transformarea **E** → **F** este o reacție de reducere caracteristică pentru legătura triplă și are loc cu formarea stereoisomerului cel mai stabil.
- În transformarea **F** → **G** se formează o cantitate mică de produs secundar de reacție **G'** cu formula moleculară  $C_9H_{15}BrO$ .
- Transformarea **H** → **I** are loc cu formarea unei legături C-N.
- Compusul **K** prezintă în spectrul  $^1H$ -RMN următoarele semnale atribuite atomilor de H legați de atomi de carbon hibridizați  $sp^2$ :

$\delta$  (ppm): 7.99 (d,  $J = 8.8$  Hz), 6.81 (d,  $J = 8.8$  Hz), 6.06 (ddd,  $J = 17.2, 10.2, 5.1$  Hz), 5.17 (dd,  $J = 10.2, 1.5$  Hz), 4.86 (dd,  $J = 17.2, 1.5$  Hz).

Se cere:

- Scrieți structurile compușilor **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **G'**, **H**, **I**, **J**, **K** din Schema 1.
- Atribuiți semnalele de la  $\delta=6.06$  ppm,  $\delta=5.17$  ppm și  $\delta=4.86$  ppm pentru compusul **K**.

Abrevieri: APTS=acid *p*-toluensulfonic; DMF=*N,N*-dimetilformamidă; *n*BuLi=*n*-butillitiu; THF=tetrahidrofuran; TBAF=bromură de tetra *n*-butilamoniu; BINAP=1.1'-binaftil-2.2'-difenilfosfina; DCM=diclorometan

Subiectele au fost propuse de:

Conf. dr. Niculina HĂDADE, Universitatea „Babeș-Bolyai” Cluj-Napoca

Lector dr. Mihaela MATAACHE, Universitatea din București, București