

北京化工大学

攻读硕士学位研究生入学考试

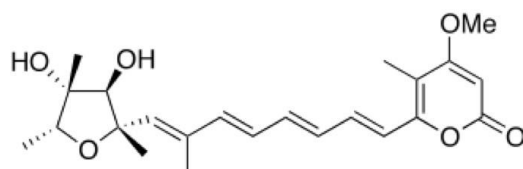
《有机化学》样题

注意事项

- 1) Les réponses doivent être rédigées sous forme de phrases, de façon claire et concise.
- 2) Les réponses doivent être justifiées.
- 3) **Aucun document** n'est autorisé. **La calculatrice** est autorisée.

Partie I. Synthèse de la citréoviridine

Les intoxications alimentaires sont provoquées par des moisissures toxiques. La toxine citréoviridine se forme sur le riz, sa structure est proposée ci-dessous (Figure 1):



citréoviridine

Figure 1

Nous étudions la synthèse asymétrique de la citréoviridine décrite par le groupe de Williams (The Journal of Organic Chemistry 1987, 52, 5067–5079) à partir du précurseur chiral **1** via les intermédiaires **9** et **16** (Figure 2):

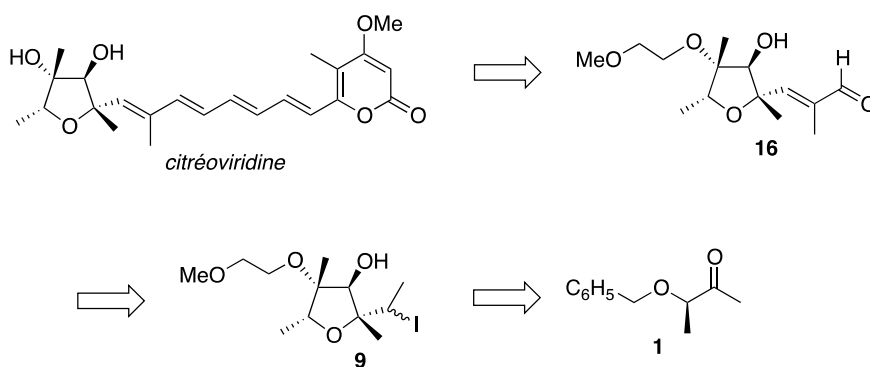


Figure 2

Le précurseur **1**

Q1. Identifier et classer (par ordre de priorité) les groupes fonctionnels portés par le précurseur **1**.

Q2. Définir le mot chiral.

Q3. Déterminer la configuration absolue R ou S du centre stéréogène présent dans le précurseur **1**. Justifier la réponse.

Synthèse de l'intermédiaire **16**

La synthèse de l'intermédiaire **16** est effectuée à partir du composé **9** en six étapes représentées sur la Figure 3 :

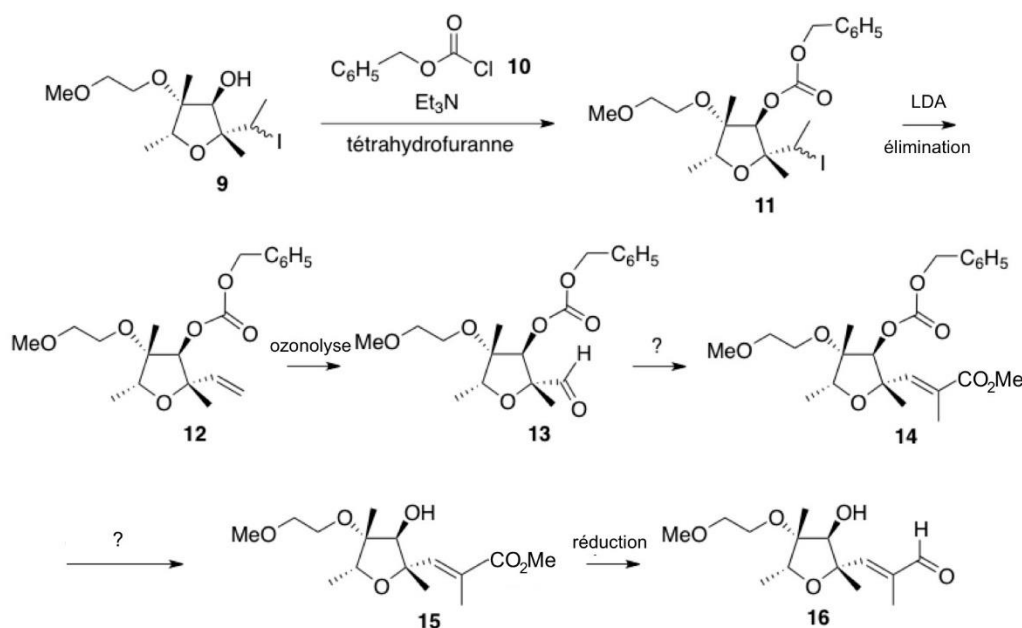


Figure 3

Le composé **9** réagit avec le chlorure de benzyloxyméthanoyle **10** en présence de triéthylamine (Et_3N) dans le THF et conduit à la formation du produit **11**. Le composé **11** réagit avec LDA (base forte non nucléophile) pour former le produit **12**. Le composé **12** subit une ozonolyse pour former le produit **13**. Formation du produit **11**

Q4. Justifier le choix du chlorure d'acide **10** pour préparer le produit **11** à partir du composé **9**.

Q5. Indiquer le rôle joué par Et_3N et THF dans cette transformation.

Q6. Écrire le mécanisme réactionnel de la formation du produit **11**.

Formation du produit **14**

Q7. Nommer la réaction qui permet de former le composé **14** à partir de l'aldéhyde **13**.

Q8. Proposer un réactif pour cette réaction. **Justifier** son caractère nucléophile.

Q9. Donner une méthode de préparation de ce réactif.

Formation du produit **15**

Q10. Proposer une méthode pour former le produit **15** à partir du composé **14**.

Q11. Nommer cette étape.

Formation du produit **16**

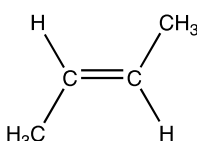
La réduction de la fonction ester **15** conduit à former l'intermédiaire **16**.

Q12. Expliquer la stratégie de synthèse organique pour former l'intermédiaire **16** à partir du composé **9**.

Partie II. Époxydation – Hydrolyse Basique

Formation de l'époxyde

On réalise dans l'étape 1 l'époxydation du (E) but-2-ène et on obtient un mélange d'époxydes.



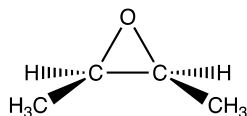
Q13. Indiquer les conditions expérimentales pour la synthèse d'un époxyde à partir d'un alcène.

Q14. Expliquer pourquoi le mélange d'époxydes ne contient pas tous les stéréoisomères.

Q15. Représenter les stéréoisomères formés et indiquer la relation de stéréoisomérisie entre eux.

Formation du diol

On réalise dans l'étape 2 l'hydrolyse basique de l'époxyde suivant :



Q16. Préciser la chiralité (chiral ou achiral) de cet époxycyclohexane. **Justifier** la réponse.

Q17. Déterminer le nombre de pics, l'intégration et la multiplicité observés sur le spectre RMN ^1H de cet époxycyclohexane.

Q18. Expliquer la différence principale observée entre le spectre IR (infrarouge) de l'époxyde et du diol.

Q19. Proposer un mécanisme pour former le diol.

Q20. Représenter les produits formés et déterminer la configuration des centres stéréogènes.

Q21. Conclure sur la stéréospécificité de l'étape 2.