

北京化工大学 2019 — 2020 学年第2学期 《有机化学II》期末考试试卷

课程代码	C	H	M	1	3	2	0	0	T
------	---	---	---	---	---	---	---	---	---

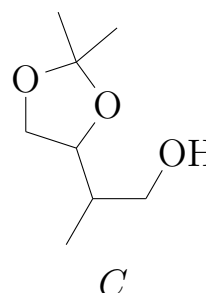
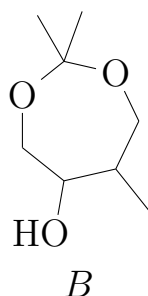
班级 : _____ 姓名 : _____ 学号 : _____ 任课教师 : _____

题号	Exercice 1	Exercice 2	总分	阅卷教师
得分				

Les réponses doivent être rédigées sous forme de **phrases**, de façon **claire et concise**. Les réponses doivent être **justifiées**. Aucun document n'est autorisé.

1 Synthèse d'un hydroxycétal

- (5 points) **Rappeler l'équation-bilan** entre la propanone et le méthanol en excès.
- (5 points) **Proposer un mécanisme** pour cette transformation.
- (5 points) **Donner la formule** du composé cyclique obtenu par réaction entre la propanone et le (Z)-but-2-ène-1,4-diol en milieu acide. Le produit obtenu est noté *A*.
- (5 points) Cette réaction **est-elle possible** à partir du (E)-but-2-ène-1,4-diol ? **Justifier**.



Le composé *A* est transformé en *B* par une synthèse non décrite. En milieu acide, le composé *B* subit une évolution en son isomère *C*.

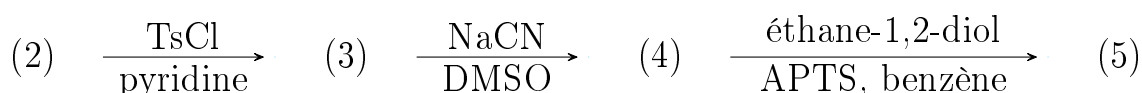
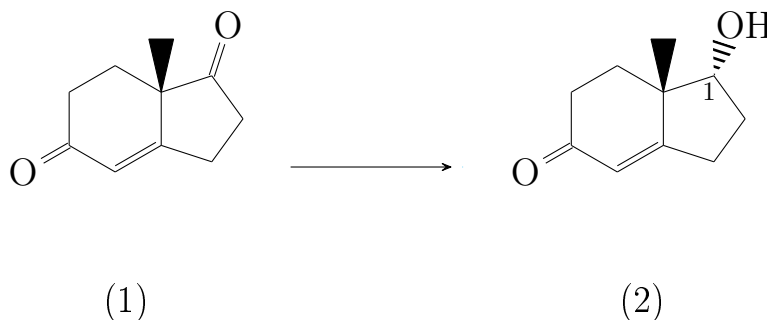
- (5 points) **Rappeler la définition** d'un isomère.
- (5 points) **Identifier** les carbones électrophiles sur la molécule *B*.
- (5 points) **Proposer un mécanisme** pour la réaction de transformation de *B* en *C* (passant par l'ouverture du cétal *B*).
- (5 points) **Identifier** les centres stéréogènes sur les molécules *B* et *C*, combien de stéréoisomères de configuration peut-on attendre au maximum pour chaque molécule ?
- (5 points) **Quel produit** (contenant un cycle à 6 atomes) aurait-on aussi pu obtenir lors de cette transformation ?

Le spectre RMN ^1H du composé *C* fait apparaître les signaux suivants :

- Un doublet d'intégration 3 H de déplacement chimique $\delta = 0,96$ ppm.
 - Un singulet d'intégration 6H de déplacement chimique $\delta = 1,36$ ppm.
 - Un multiplet mal résolu d'intégration 1H de déplacement chimique $\delta = 1,85$ ppm.
 - Un multiplet mal résolu d'intégration 1H de déplacement chimique $\delta = 4,12$ ppm.
10. (5 points) **Identifier les protons** correspondant à ces quatre signaux dans la molécule *C*. Nous rappelons les déplacements chimiques caractéristiques : $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ (1 ppm environ) et $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$ (4 ppm environ).

2 Quelques étapes de la synthèse de l'ouabaine

La séquence réactionnelle étudiée est la suivante :



1. (5 points) **Proposer un réactif** permettant le passage de (1) à (2) (sans tenir compte de la stéréochimie). **Quel** est le **nom** de la fonction chimique obtenue?
2. (5 points) **Rappeler la définition** d'une molécule **chirale**. Dessiner l'énantiomère de la molécule (2).
3. (5 points) Le composé (2) est ensuite transformée en dérive (3) par action du chlorure de tosylo noté TsCl en présence de pyridine. **Donner la structure** de (3) ($\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{SO}_4$).
4. (5 points) **Déterminer le descripteur stéréochimique** du carbone 1 dans la molécule (3).
5. (2½ points) **Donner la structure** du chlorure de tosylo. **À quelle famille** de composé appartient cette molécule?
6. (5 points) **Proposer un mécanisme** pour cette réaction en utilisant l'écriture simplifiée R–OH pour le composé (2).
7. (5 points) Le composé (3) est traité par une solution de NaCN dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) pour conduire à (4) ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$). **Donner la structure** du composé (4).
8. (5 points) Sachant que le composé (4) est optiquement actif, **déterminer le mécanisme** de cette réaction. **Justifier la stéréochimie** du carbone 1 dans le composé (4) obtenu.
9. (5 points) **Quel est l'intérêt** de l'étape (2)→(3)?
10. (2½ points) **Donner la structure** de la molécule d'APTS, quel est son rôle?
11. (5 points) **Donner la structure** du composé (5).