

Licence L2S3

Module: Chimie organique

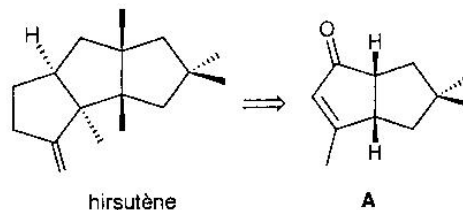
Durée: 1 heure 30

Responsable: P Pale

1.- Stéréochimie

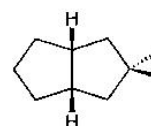
Les polyquinanes (polycyclopentanoïdes) sont des molécules courantes dans la Nature. Comme elles possèdent souvent des activités biologiques, plusieurs voies d'accès (synthèses) à ces molécules ont été et continuent d'être mises au point par les chimistes.

L'hirsutène en est un des exemples. Un de ses précurseurs A est représenté à sa droite.



1.1) Quelle est la conformation la plus stable du cyclopentane?

1.2) Quelle serait alors la conformation la plus stable du bicycle ci-contre : ?



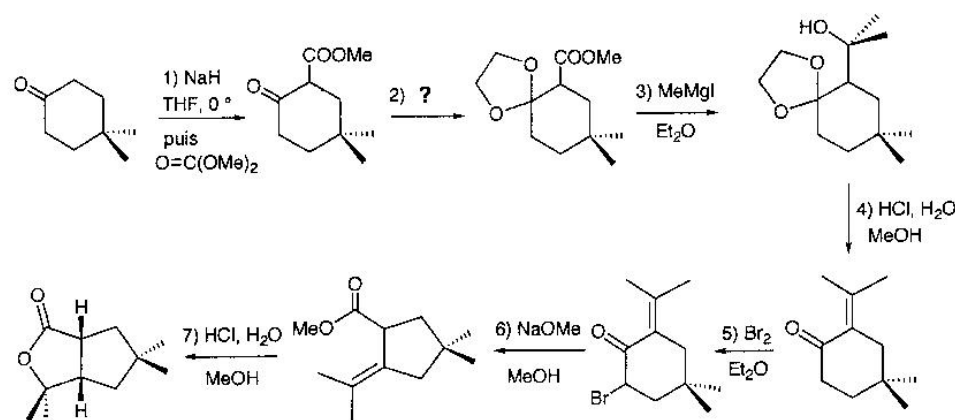
1.3) Comment qualifie-t-on la jonction de cycle dans ce cas ?

1.4) Le précurseur A peut-il avoir un/des stéréoisomère(s) ?
si oui, combien ?

1.5) Si oui, quelle relation (énantiomérie, diastéréoisomérie) existe-t-il entre eux ? dessinez-les.

2)- Synthèse

La synthèse du précurseur A de l'hirsutène démarre par la séquence ci-dessous :



2-1) détailler le mécanisme de l'étape 1. Justifier cette réaction grâce aux valeurs de pKa des couples acide/base respectifs.

2-2) donner les conditions possibles et détailler le mécanisme de l'étape 2.

2-3) détailler les événements (mécanisme de chaque étape) intervenant lors de l'étape 4.

2-4) L'étape 5 donne la bromocétone. Pourquoi n'obtient-on pas de produit résultant de la bromation de l'alcène ?

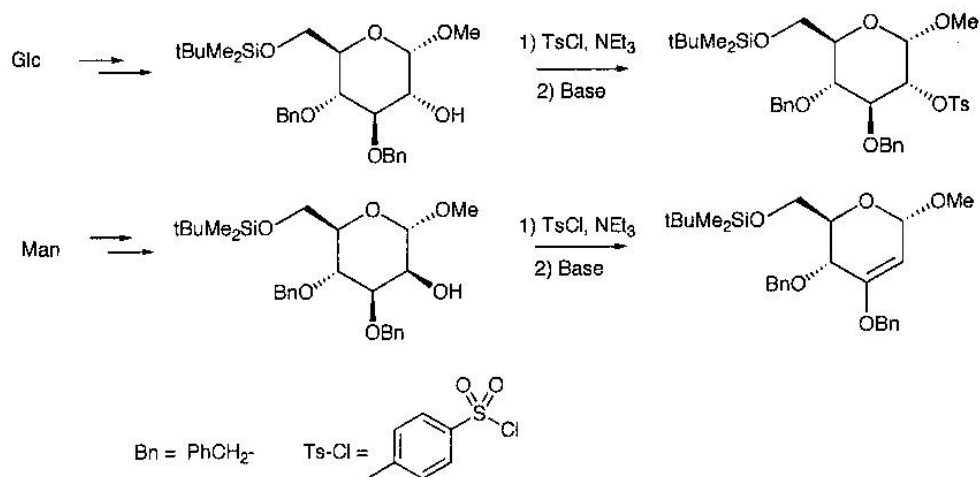
2-6) détailler les événements intervenant lors de l'étape 7.

2-7) (Qu subsidiaire = points bonus) : proposer un mécanisme pour l'étape 6.

3)- Réactivité

Les dérivés de sucres réagissent différemment selon leur stéréochimie.

Le glucose et le mannose, après protection de certaines fonctions alcool, conduisent chacun à un produit de tosylation (cf schéma) ; cependant, le dérivé du glucose n'évolue pas en milieu basique, alors que le dérivé du mannose conduit dans les mêmes conditions à un sucre insaturé.



3-1) Quelle est la relation stéréochimique entre glucose et mannose ?

3-2) détailler le mécanisme de la tosylation.

3-3) quel(s) est/sont le(s) rôle(s) d'une tosylation ?

3-4) Justifier la différence de réactivité en milieu basique.

4)- Nomenclature

Donner le nom officiel de cette molécule.

