

1		/ 20		a	/ 8							
2	a	/ 8	/ 28	3	b	/ 4	/ 37	4	a	/ 6	/ 15	/ 100
	b	/ 4			c	/ 6			b	/ 6		
	c	/ 4			d	/ 7			c	/ 3		
	d	/ 12			e	/ 8						
				f	/ 4							

COR 306

Chimie Organique

Professeur : Yves Dory

Examen : FINAL

Date : Mercredi 14 Avril 2010

Documentation permise : Aucune

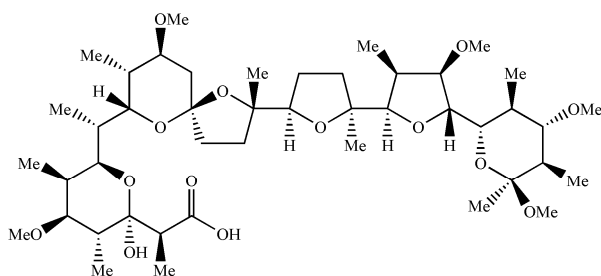
Durée : 9h00 à 12h00

NOM: _____

Matricule: _____

Ce questionnaire comprend 4 questions réparties sur 12 pages pour un total de 100 points.

Question 1 (20 points)



Lonomycline A

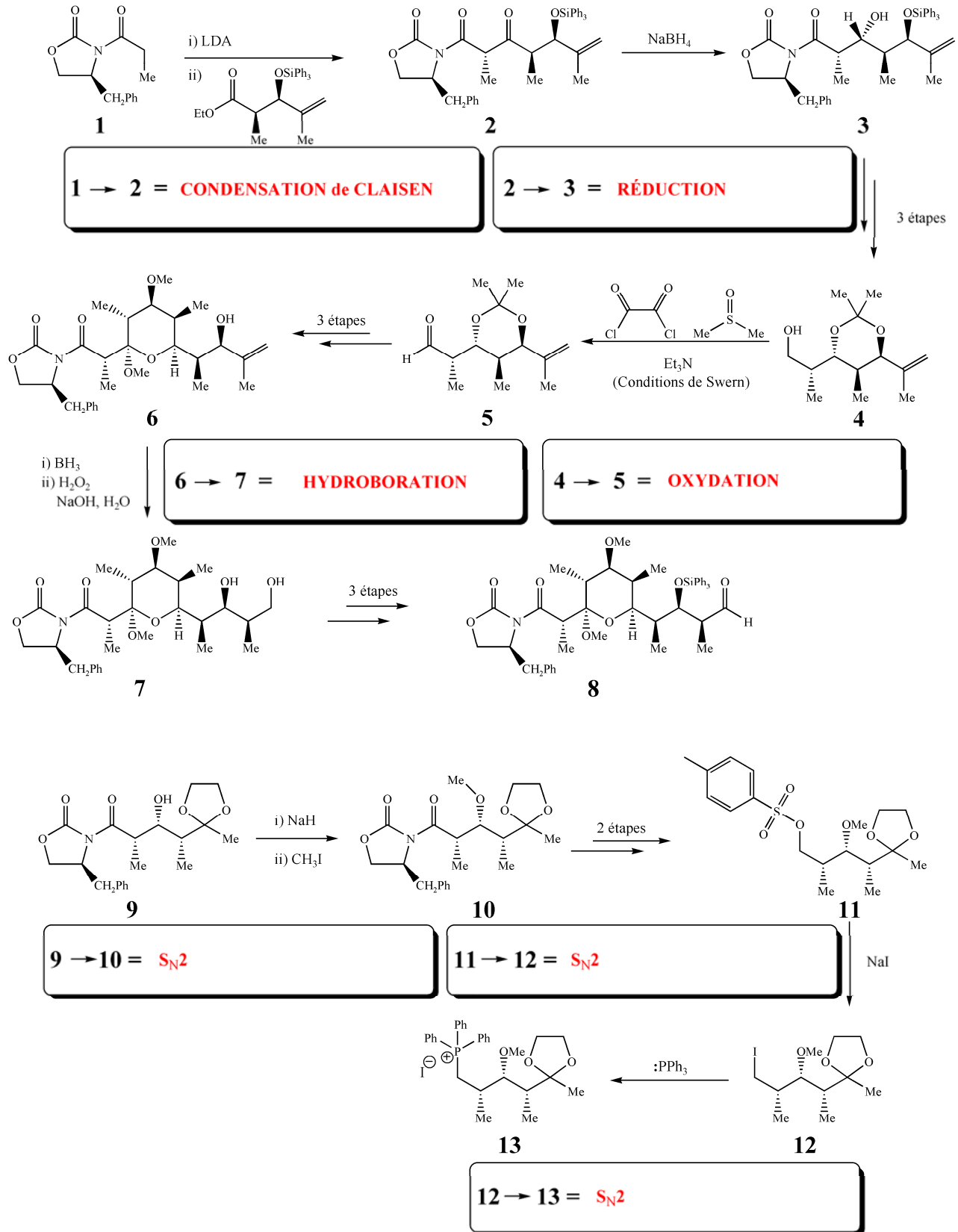
La synthèse de la **Lonomycline A** contient plusieurs étapes tirées des réactions vues dans le cours COR-306. Dans chacune des cases vides, indiquez le type de transformation dont il s'agit.

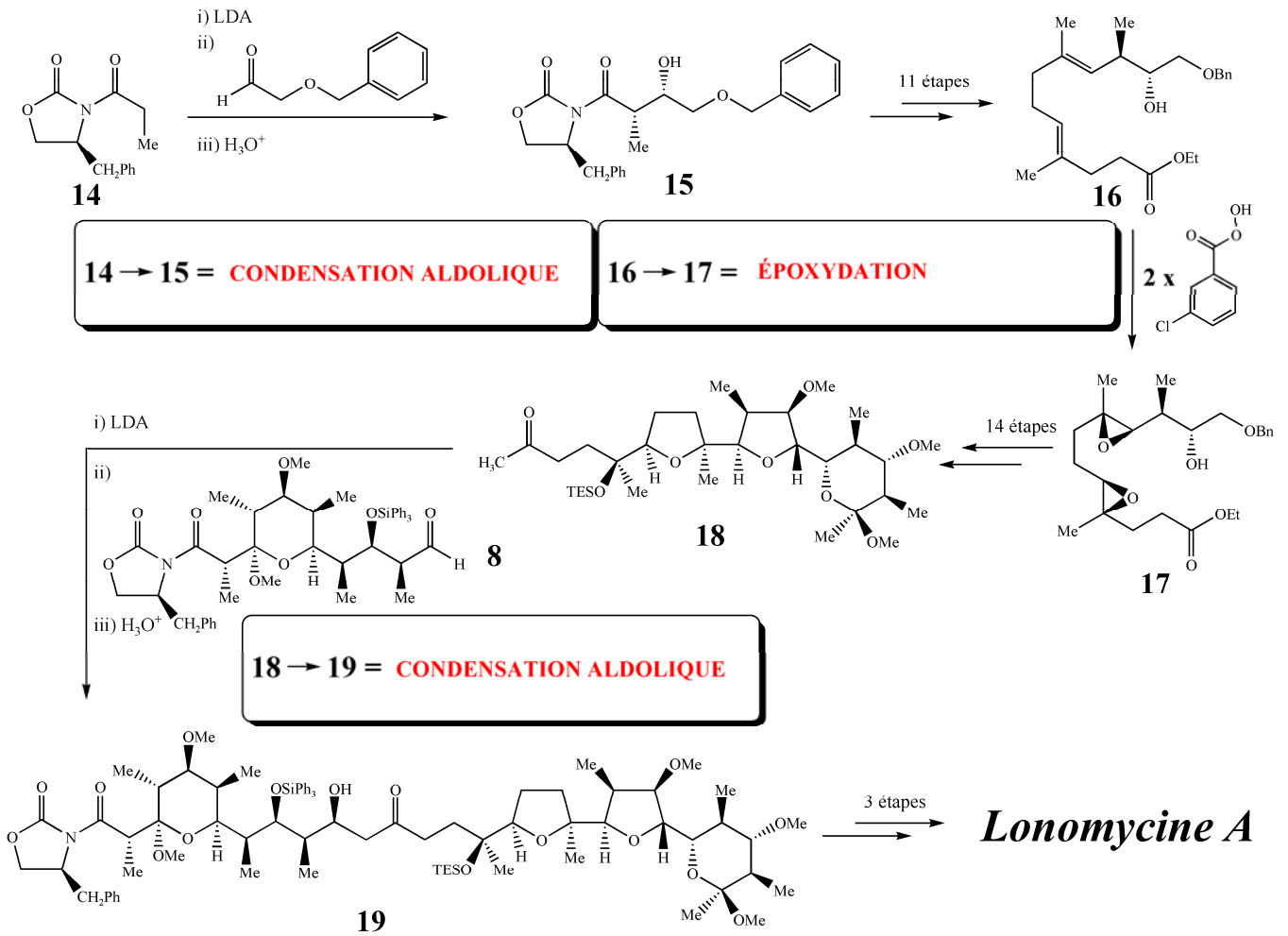
Ne vous laissez-pas impressionner par la taille des molécules, la plupart des atomes sont des spectateurs.

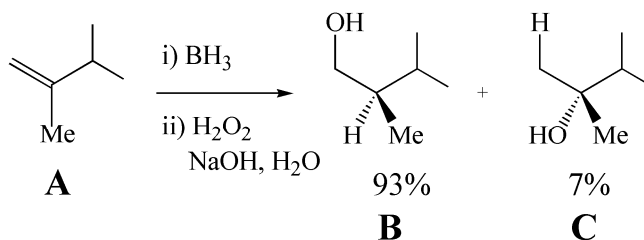
Voici les réponses possibles :

Substitution nucléophile unimoléculaire (S _N 1)	Oxymercuration
Substitution nucléophile bimoléculaire (S _N 2)	Hydroboration
Élimination unimoléculaire (E1)	Époxydation
Élimination bimoléculaire (E2)	Hydrogénation catalytique
Élimination unimoléculaire par base conjuguée (E1 _{cb})	Alkylation d'énolate
Oxydation	Condensation aldolique
Réduction	Condensation de Claisen
Halogénéation d'alcènes	Décarboxylation

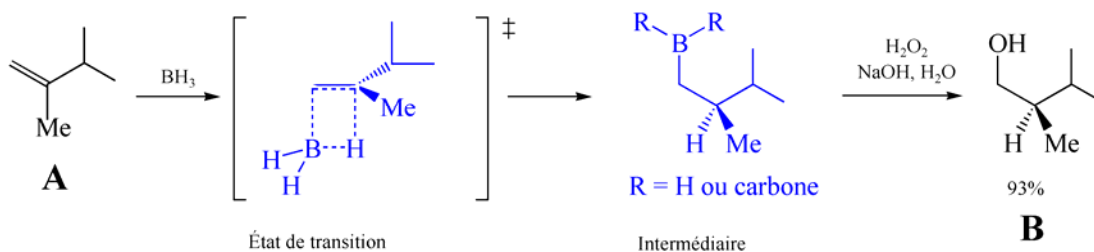
N.B. : Un choix de réponse peut revenir plus d'une fois et les choix de réponses ne sont pas tous utilisés.
Portez votre attention sur les liaisons qui se brisent et qui se forment.



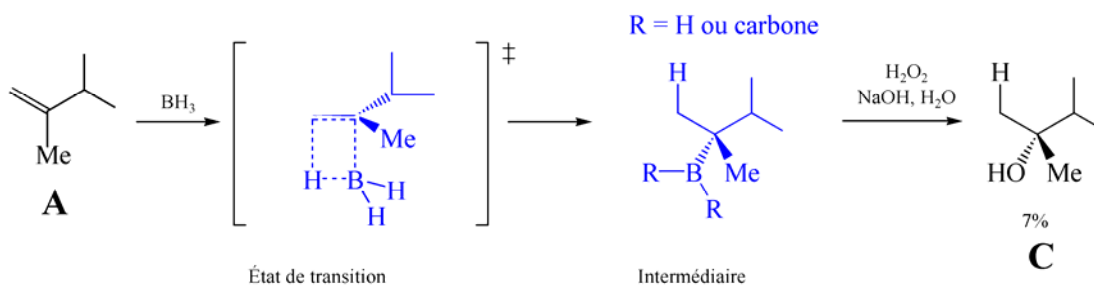


Question 2 (28 points)Soit la transformation **A** → **B** + **C** :

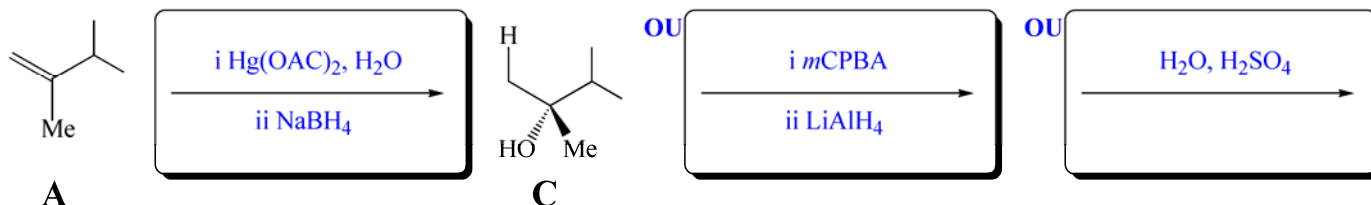
- a) Dessinez l'état de transition de l'addition électrophile de BH_3 sur l'alcène **A** ainsi que l'intermédiaire (avant l'addition de H_2O_2 , NaOH et H_2O) menant au produit **B**. Faites la même chose pour le produit **C**. (8 points)



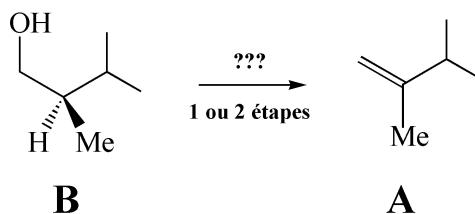
2 points / structure



- b) Donnez une façon (les conditions de réaction ainsi que le nom de la réaction) de former l'alcool **C** majoritairement à partir de **A**. (4 points)

Nom de la réaction : **Oxymercuration** ou **Époxydation** ou **Hydratation d'alcène**

- c) Proposez une réaction **ou** deux réactions successives qui permettent de faire la réaction inverse, c'est-à-dire de former **A** à partir de **B**. (4 points)



Conditions de la réaction 1 : PBr_3 ou autre transformation en halogénure

Conditions de la réaction 2 (si nécessaire) : DBU ou autre base non nucléophile (– 1 point si RO^-)

Ou

Conditions de la réaction 1 : TsCl , pyridine

Conditions de la réaction 2 (si nécessaire) : DBU ou autre base non nucléophile (– 1 point si RO^-)

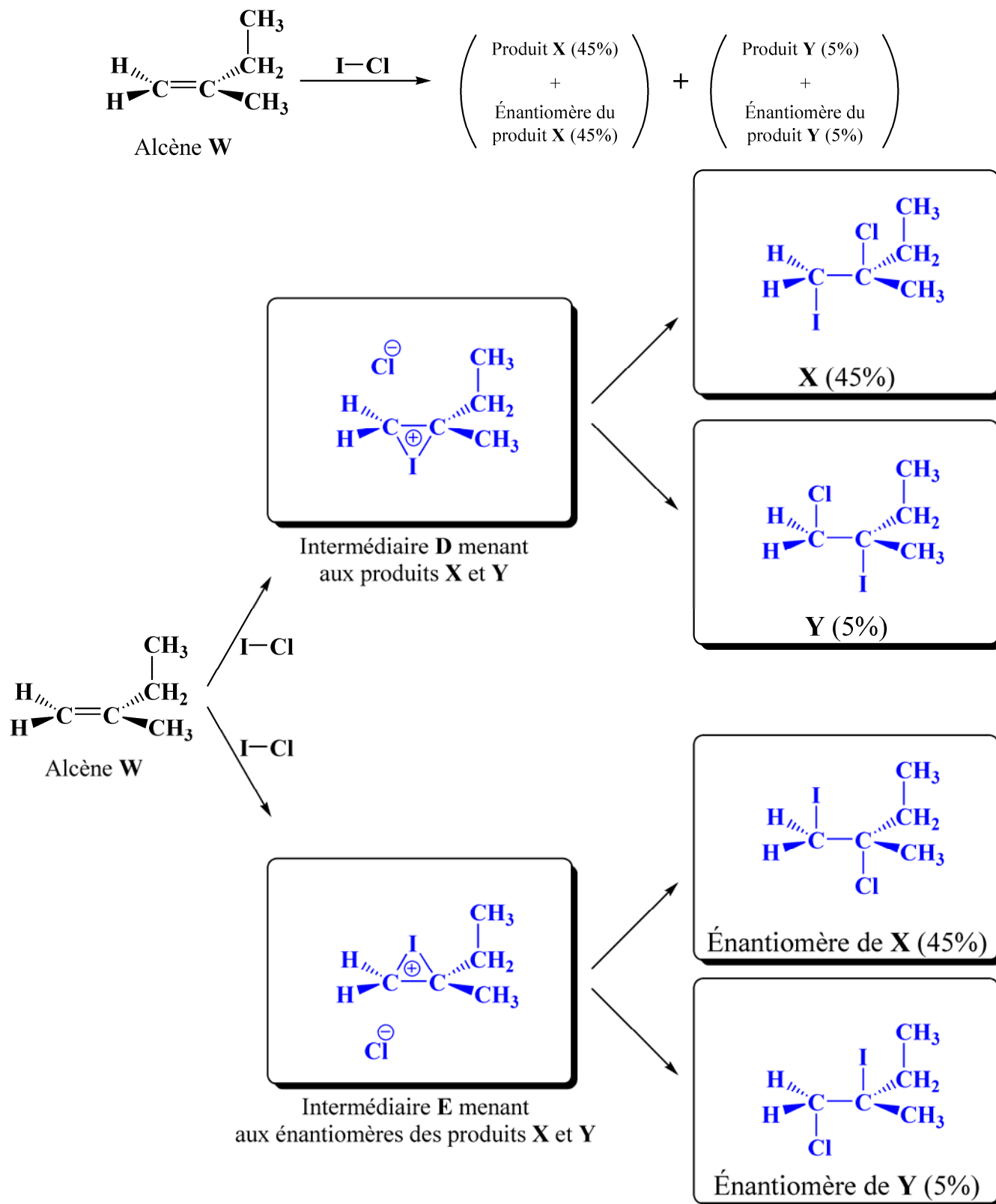
Si

Conditions de la réaction 1 : H^+

Conditions de la réaction 2 (si nécessaire) : Base

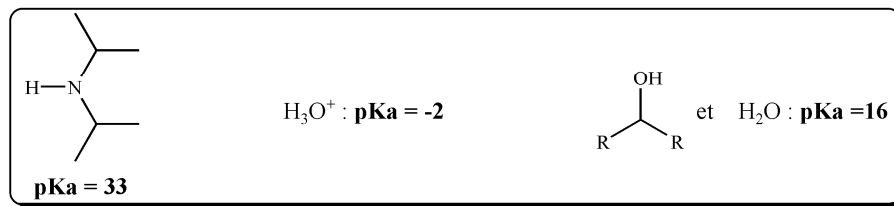
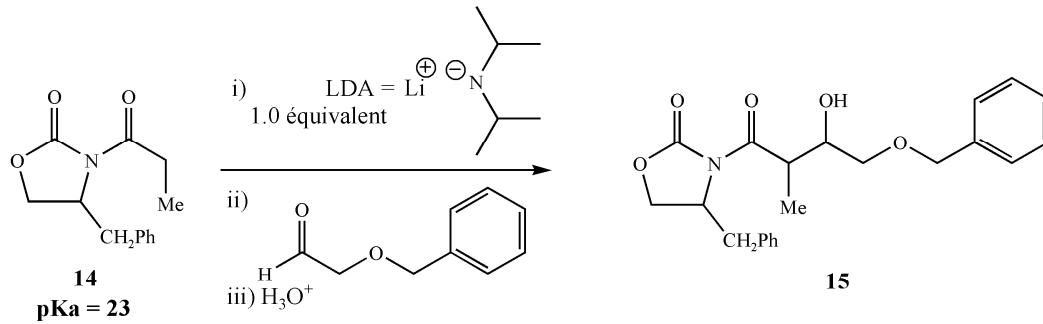
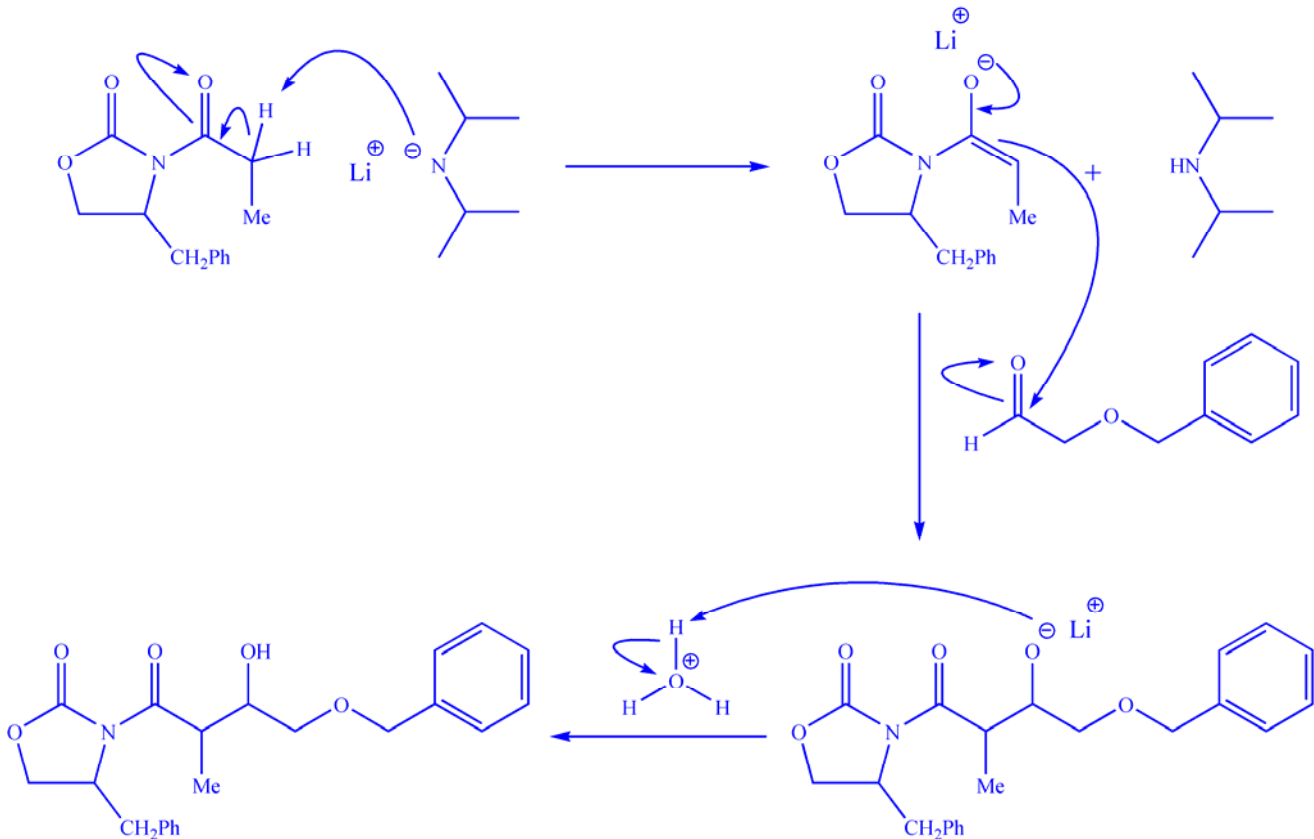
Alors 1 seul point

- d) La réaction de l'alcène **W** avec **I-Cl** forme 4 produits. Donnez leurs structures ainsi que celles des 2 intermédiaires. Respectez la valeur des pourcentages pour assigner les 4 produits. (12 points)

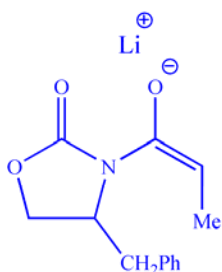


Question 3 (37 points)

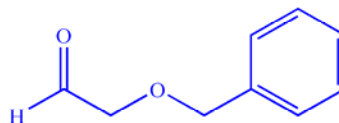
Soit la réaction suivante :

a) Proposez un mécanisme complet et électriquement neutre pour la réaction **14** → **15**. (8 points)

- b) Pour la réaction de **14** → **15** dont vous venez de faire le mécanisme, dessinez l'espèce (ou l'intermédiaire) qui agit comme nucléophile et l'espèce (ou l'intermédiaire) qui agit comme électrophile. N'oubliez pas les contre-ions s'il y a lieu. (4 points)

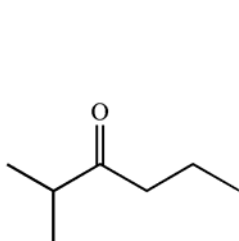


Nucléophile

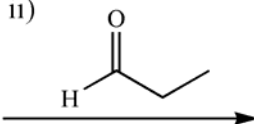
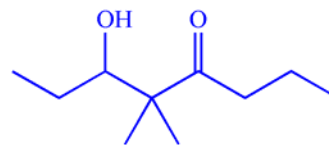


Électrophile

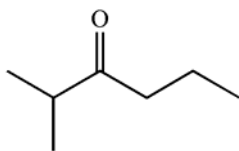
- c) Donnez le produit majoritaire pour chacune des 2 conditions de réaction suivantes. (6 points)

Conditions A :i) Ph₃CLi (0.95 éq.)

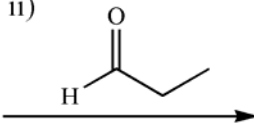
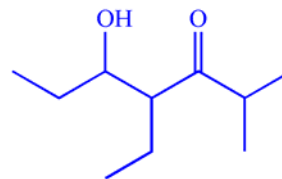
ii)

iii) H₃O⁺

Produit 1

Conditions B :i) Ph₃CLi (1.1 éq.)

ii)

iii) H₃O⁺

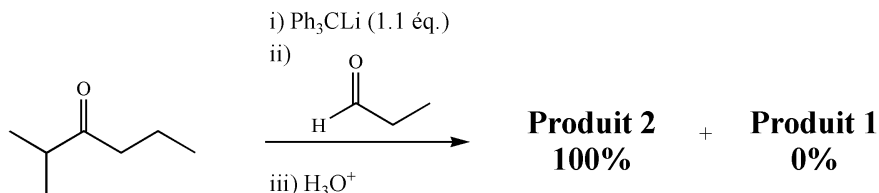
Produit 2

- d) Dans les **Conditions B** de la question précédente (c), expliquez, à l'aide d'un diagramme d'énergie, pourquoi on forme exclusivement le **Produit 2** et pourquoi on ne forme pas le **Produit 1**. Indiquez également quel est le type de contrôle de la réaction, c'est-à-dire un contrôle thermodynamique ou un contrôle cinétique. (7 points)

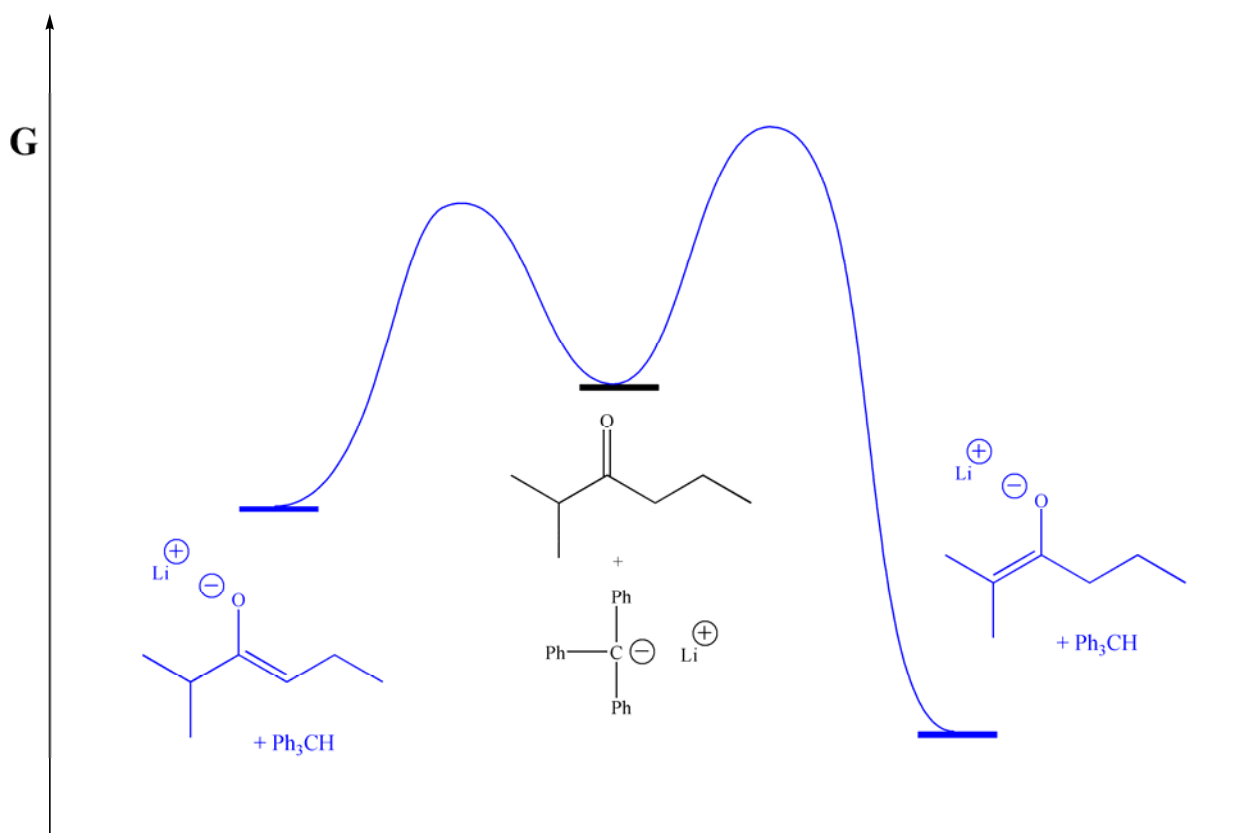
****Indice****

La formation préférentielle du **Produit 2** se décide à la première étape (i).
Vous devez donc considérer uniquement l'étape (i) dans votre diagramme.

Conditions B :

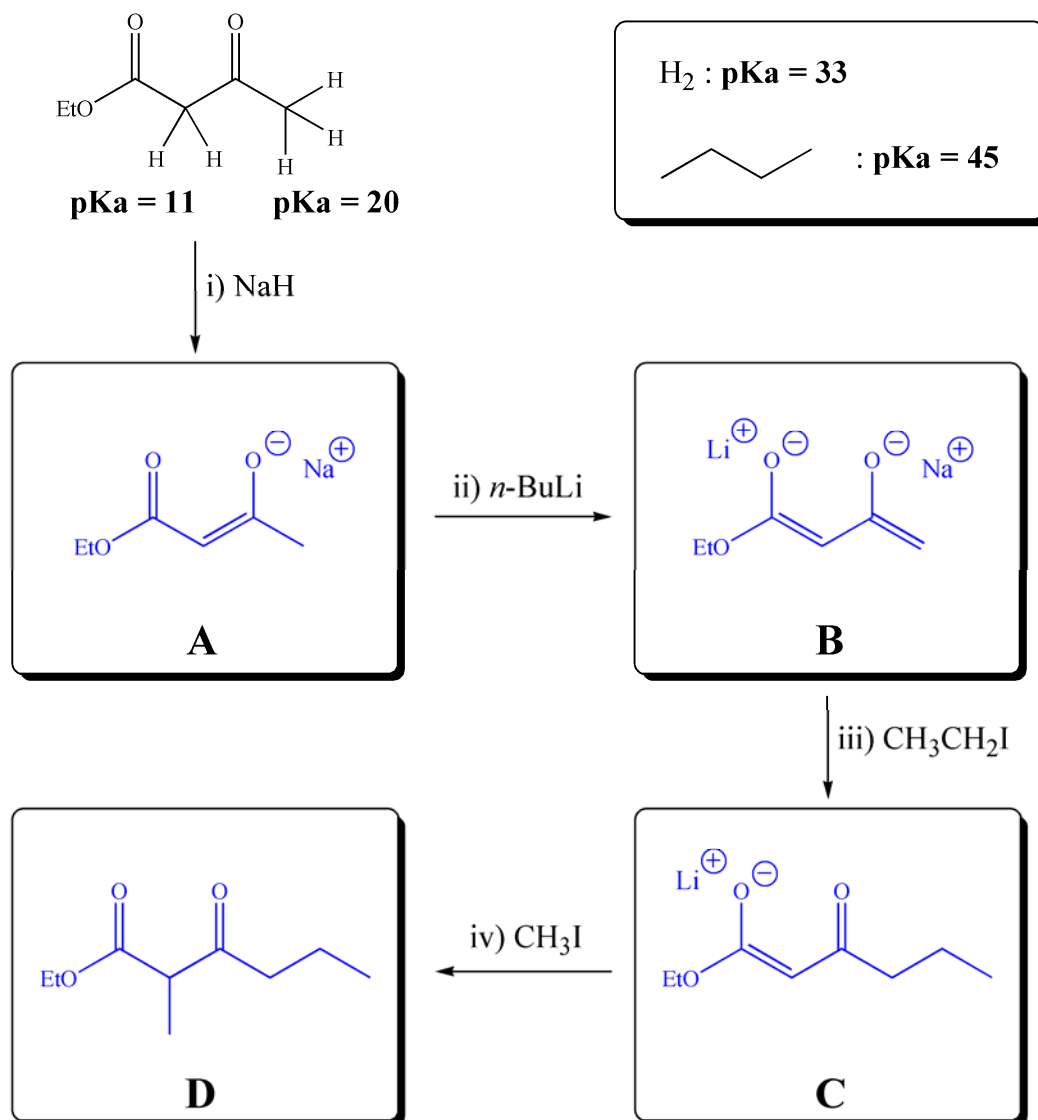


- Consignes :** a) Indiquez clairement la structure et la stabilité relative de chacun des intermédiaires, i.e. la hauteur relative des intermédiaires. N'oubliez pas les contre-ions.
b) N'indiquez pas la structure des états de transition.

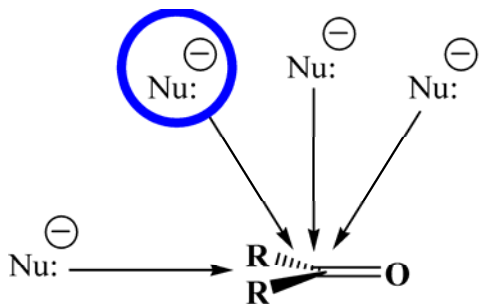


Type de contrôle de la réaction = Cinétique

- e) Pour la réaction suivante, dessinez les structures des intermédiaires **A-C** et celle du produit final **D**. (8 points)



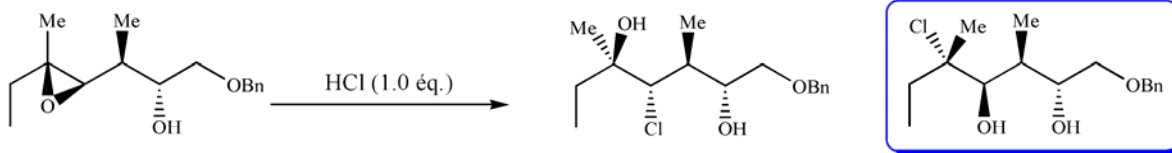
- f) Parmi les quatre flèches qui suivent, encerclez celle qui correspond à la trajectoire que doit prendre un nucléophile lors de l'attaque nucléophile sur un carbonyle. Encerclez également l'orbitale moléculaire qui accepte les électrons du nucléophile. (4 points)



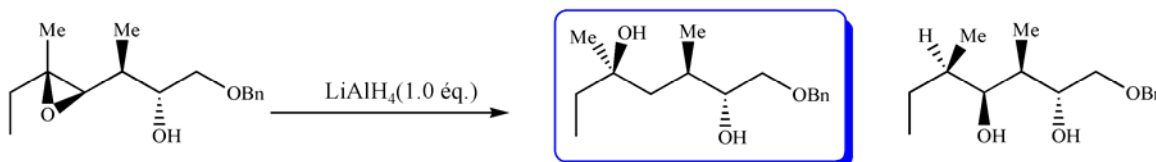
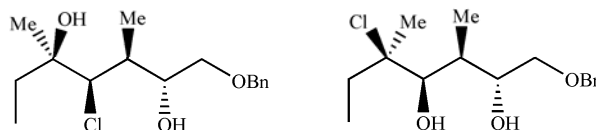
- a) L'orbitale sigma liante (σ)
- b) L'orbitale sigma anti-liante (σ^*)
- c) L'orbitale pi liante (π)
- d) L'orbitale pi anti-liante (π^*)**

Question 4 (15 points)

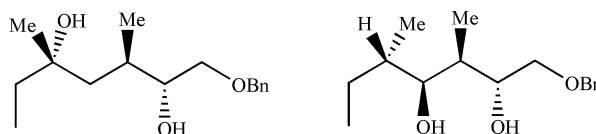
a) Pour les deux réactions qui suivent, encerclez le produit majoritaire qui se forme dans les conditions indiquées. (6 points)



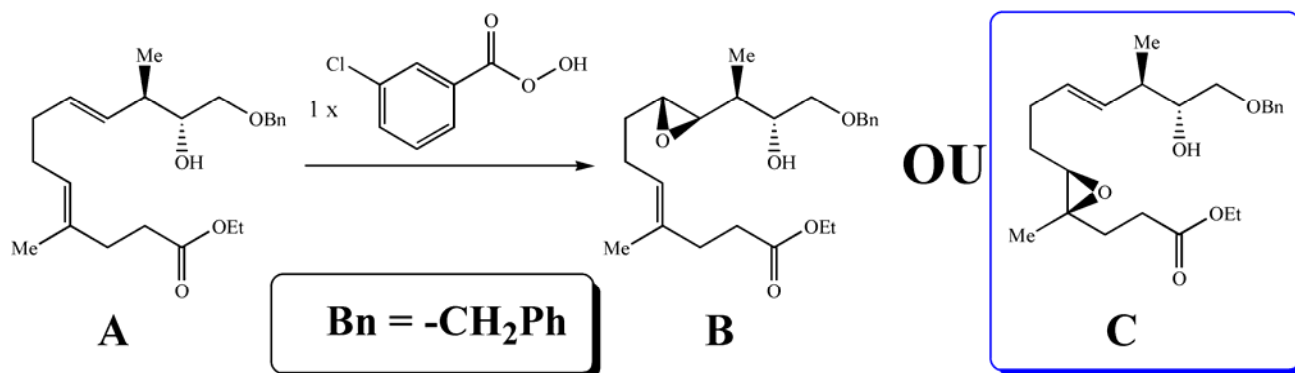
Optiquement pur



Optiquement pur



- b) Si on traite la molécule **A** avec un seul équivalent d'acide *m*éta-chloroperbenzoïque (*m*CPBA), quel sera le produit de la réaction? Encerclez la réponse et expliquez en brièvement la raison(1 ou 2 phrases). (6 points)



Explication :

L'alcène le plus riche (le plus substitué) est le plus réactif (plus nucléophile).

- c) Donnez le produit **D** de la réaction suivante. La formule brute du produit de départ et celle du produit final sont là pour vous aidez. La stéréochimie du produit **D** n'est pas nécessaire. (3 points)

