

Chimie Générale Avancée II-Partie Organique

Lundi 17 aout 2020 examen, 8h15 – 11h15

Conditions d'examen

- Les sacs doivent être déposés en bas de l'auditoire au début de l'examen.
- Les ordinateurs, les traducteurs électroniques, les calculatrices et les smart phones sont interdits.
- Les candidats doivent déposer un **document d'identité** comportant une photographie en évidence sur la table. Ils devront signer une **feuille de présence** en rendant leur examen.
- Prière **de ne pas rédiger vos réponses au crayon à papier**.
- Merci de donner vos réponses sur les feuilles prévues à cet effet dans ce document. Il est autorisé de mettre une partie de la réponse sur la question elle-même. Des feuilles de brouillons seront mises à disposition. Si les feuilles de brouillon sont rendues avec l'examen, leur contenu sera considéré comme réponse à part entière.
- Prière de rendre ce document séparément de l'examen du Dr. Patiny
- Durée de l'examen : 180 min (pour les deux parties)
- Les dessins/explications illisibles seront considérées comme fausses. Si vous vous rendez compte qu'une partie de votre réponse est incorrecte, vous devez impérativement la tracer et écrire "FAUX" à côté. Cette partie ne sera alors pas considérée.
- La partie organique compte pour **deux tiers de la note finale**. 108 points sont possibles à la partie organique de l'examen.
- **A la fin de l'examen**: Merci de contrôler votre nom en première page, descendre apporter vos copies complètes en bas de la salle, les deux parties séparément et signer pour confirmer, reprendre vos affaires et remplir la feuille d'évaluation.
- **Pour la partie organique**: Des explications basées sur les orbitales sont nécessaires seulement si demandées spécifiquement. Les flèches indiquant le flot des électrons **doivent impérativement être dessinées** dans la description des mécanismes. Pour les composés contenant un/des centre(s) de chiralité, merci d'indiquer s'il s'agit d'un seul composé ou un mélange racémique/de diastéréoisomères.

Matériel autorisé

- Modèles moléculaires
- Le formulaire qui sera mis à disposition pour la partie analytique

NOM :

Prénom :

Section :

N° de place :

Ex N°1 :/15

Ex. N°2...../22

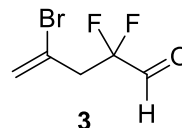
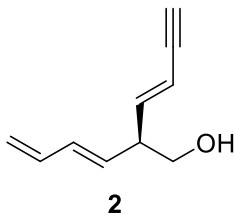
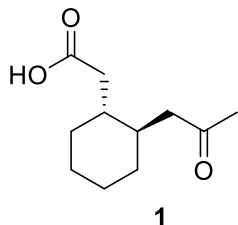
Ex. N°3...../38

Ex N°4 :/33

Total :/108

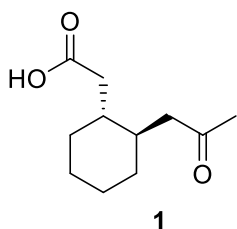
Exercice 1 (15 points)

Donner la nomenclature systématique des composés suivants. Les réponses peuvent être en Français ou en Anglais



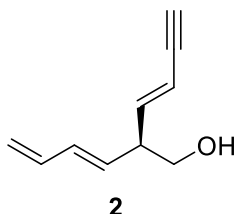
Vos réponses

1



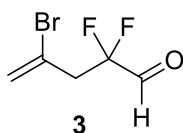
2-((1*R*,2*R*)-2-(2-oxopropyl)cyclohexyl)ethanoic acid
 2-((1*R*,2*R*)-2-(2-oxopropyl)cyclohexyl)acetic acid (6 points)
 acide 2-((1*R*,2*R*)-2-(2-oxopropyl)cyclohexyl)acétique
 acide 2-((1*R*,2*R*)-2-(2-oxopropyl)cyclohexyl)éthanoïque

2



(*S,E*)-2-((*E*)-but-1-en-3-yn-1-yl)hexa-3,5-dien-1-ol (6 points)

3



4-bromo-2,2-difluoropent-4-enal (3 points)

[barème: 1 point pour la chaîne principale, 1 point par substituant, 1 point par élément de chiralité ou géométrie. Réponse partiellement correcte: 0.5 point (par exemple erreur d'ordre, de numérotation, ou stéréocentre identifié mais incorrect)]

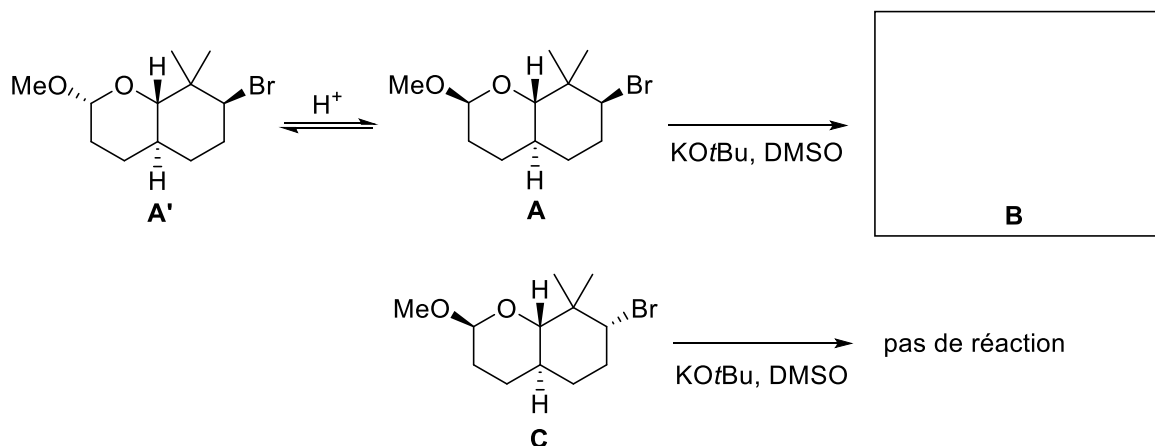
Exercice 2 (22 points)

Pour les transformations suivantes:

A) Dessiner la conformation la plus favorable pour A et A' et justifier votre choix. Donner le mécanisme qui permet de transformer A en A' en milieu acide. (8 points)

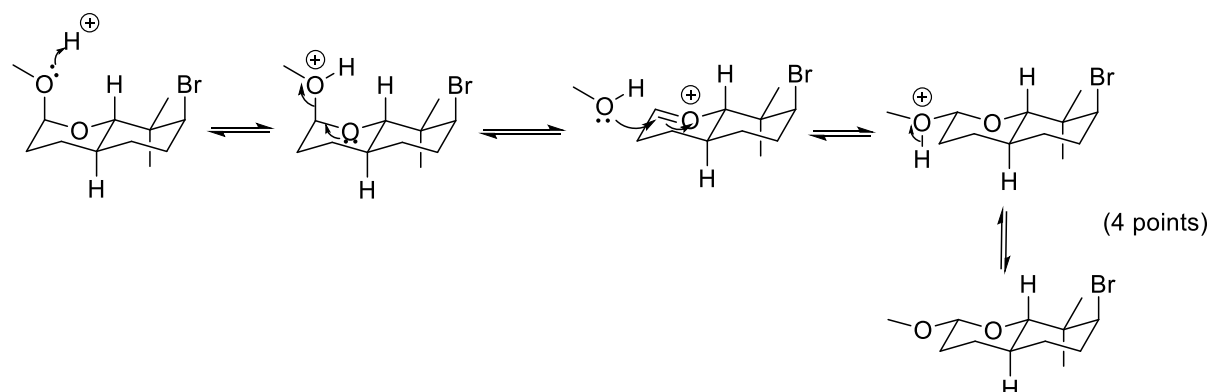
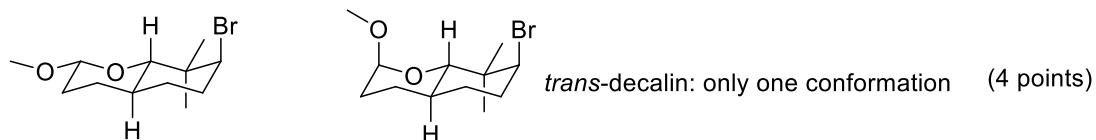
B) A est plus stable que A'. Pourquoi? Justifier votre réponse en vous reposant sur une analyse de la stérique et des interactions entre orbitales. Pour les orbitales, dessiner les interactions orbitales et les diagrammes d'énergie. (8 points).

C) Quelle est la structure du produit B? Donner le mécanisme pour cette réaction et dessiner les interactions orbitales et les diagrammes d'énergie pour l'état de transition. Pourquoi le produit C très similaire ne réagit pas? (6 points)



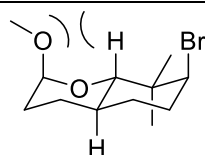
Vos réponses

A)



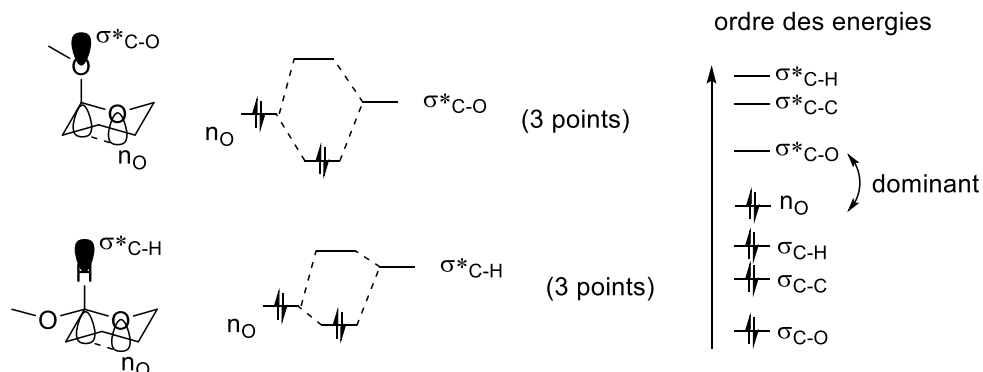
[barème: Structure: 2 points pour la décaline, 2 points pour les substituants (-0.5 points pour chaque erreur): Mécanisme: 1 point par étape, réponse partiellement correcte: 0.5 points]

B)



position axiale défavorisée stériquement (1 point)

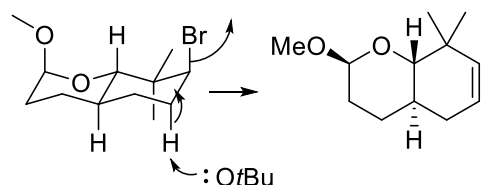
Analyse des orbitales:



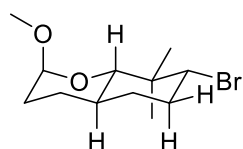
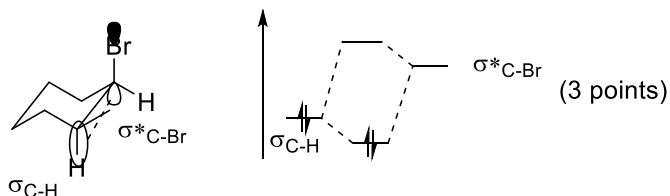
L'interaction dominante $n_O \sigma^*_{C-O}$ favorise la position axiale, l'effet domine sur la stérique! (1 point)

[barème: 1 point pour l'effet stérique, Orbitales: 1.5 point pour les interactions, 1.5 points pour les énergies. 1 point pour la justification finale]

C)



Elimination E2 (2 points)

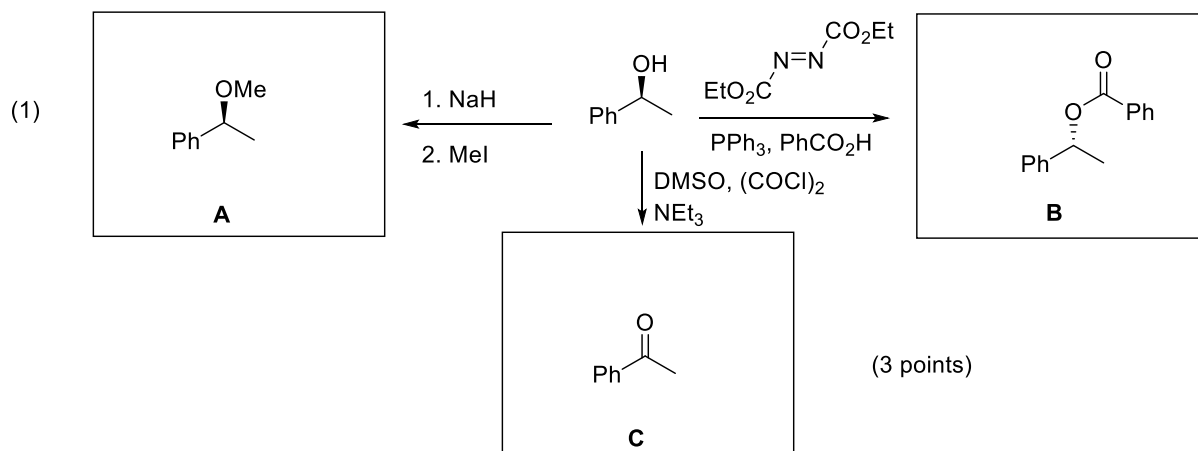
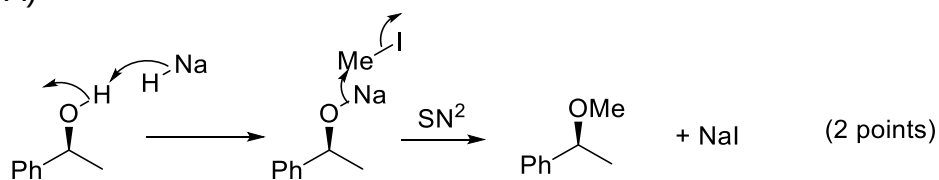
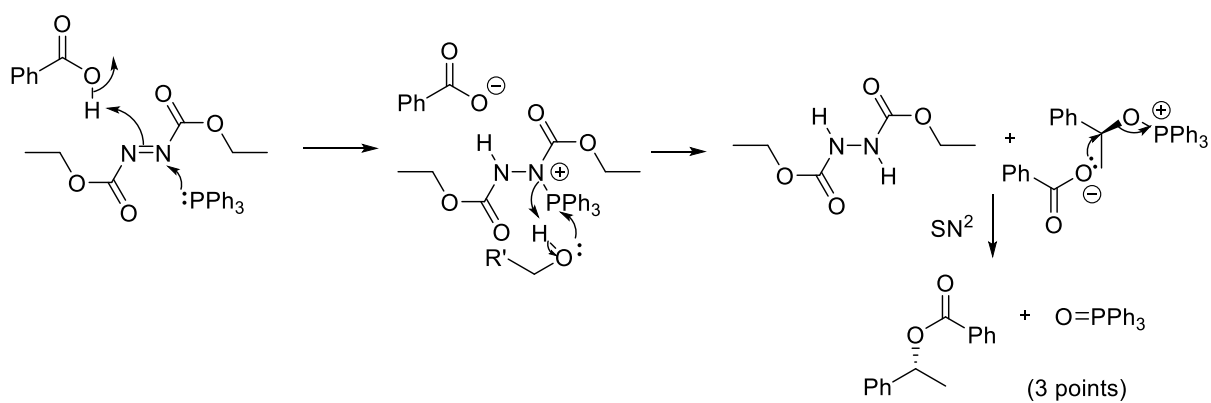


pas de H en anti, impossible (1 point)

[barème: 1 point pour le mécanisme, 1 point pour la géométrie anti, 1.5 points pour les interactions orbitalaires, 1.5 points pour les énergies, 1 point pour la justification]

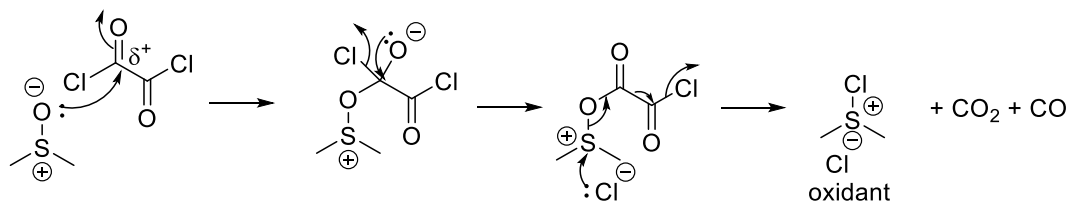
Exercice 3 (38 points)

Indiquer les produits obtenus sous les conditions suivantes et proposer un mécanisme pour les transformations. Justifier les sélectivités observées si nécessaire.

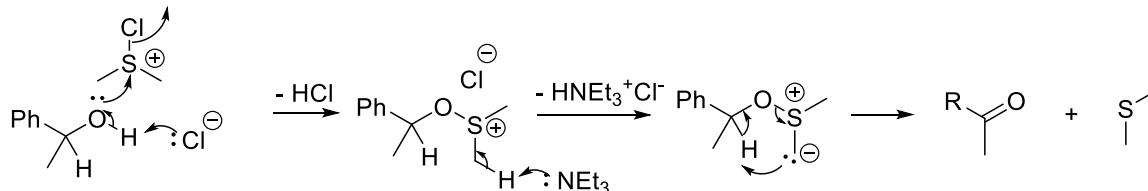
**Mécanisme****A)****B)**

C)

1) Activation du solvant DMSO

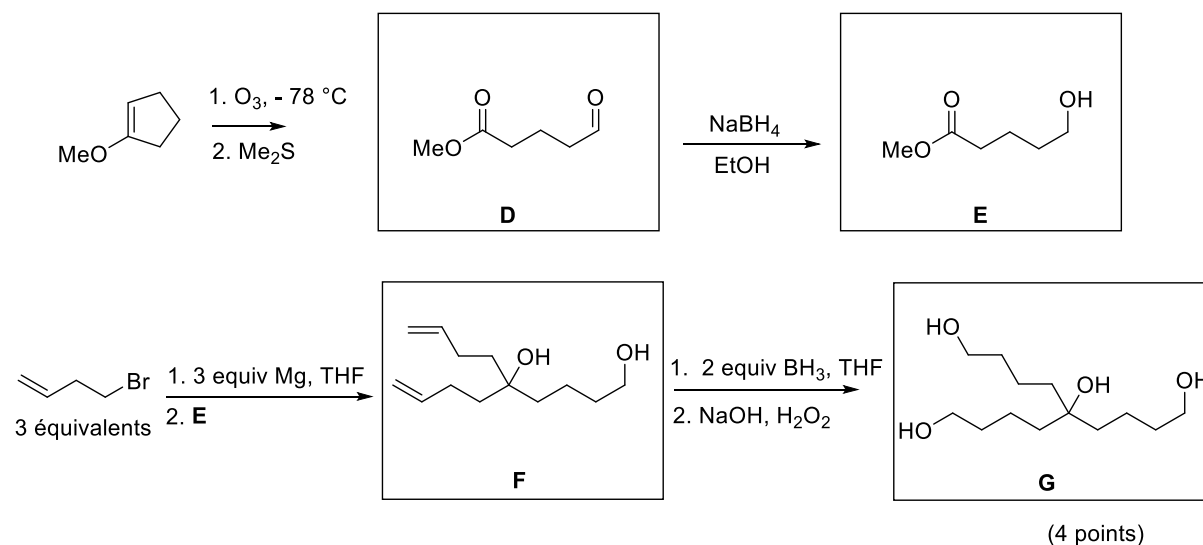


2) oxidation



(6 points)

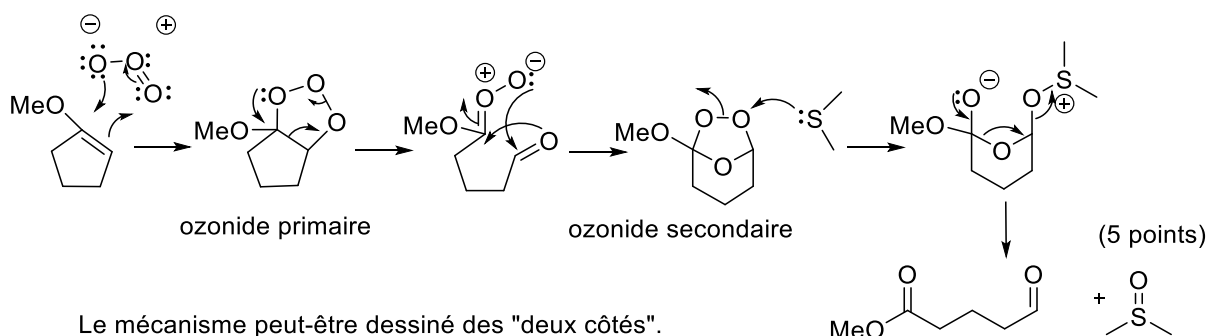
[barème: 1 point par réponse correcte, la stéréochimie compte pour 0.5 points pour A et B. 1 point par étape du mécanisme. 0.5 point possible pour réponses partiellement correctes.]



(4 points)

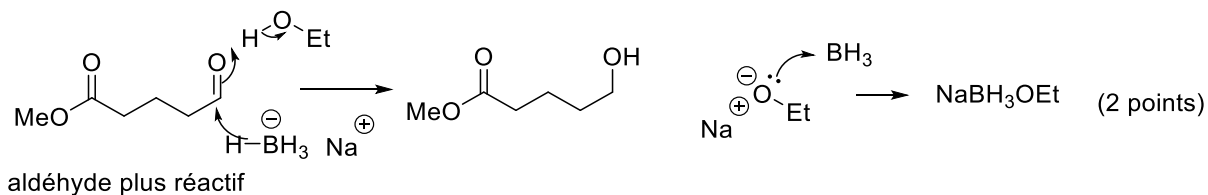
Mécanisme

D)

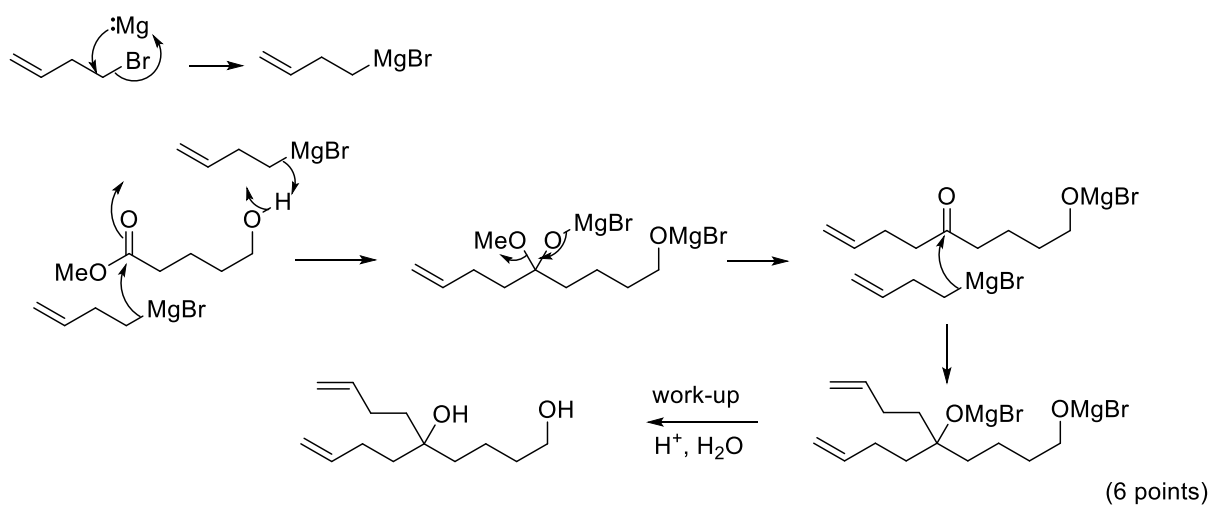


(5 points)

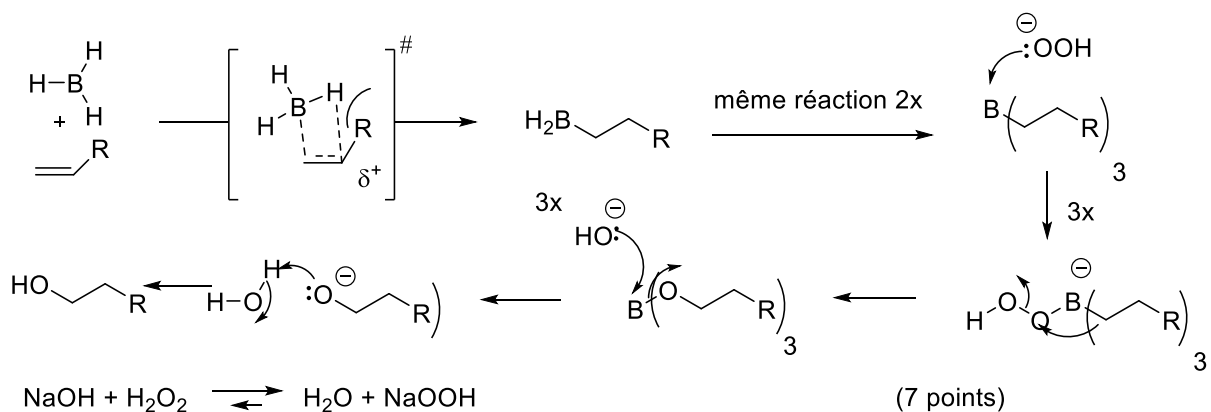
E)



F)



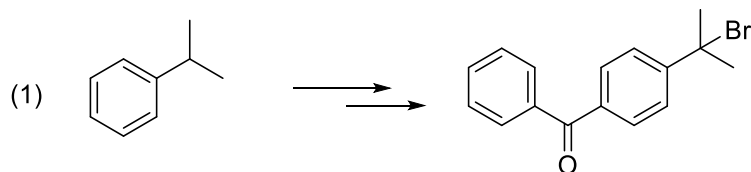
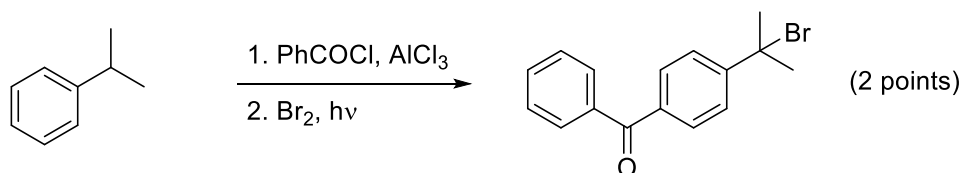
G)



[barème: 1 point par réponse correcte B. 1 point par étape du mécanisme. 0.5 point possible pour réponses partiellement correctes. 1 point pour la sélectivité pour l'hydroboration]

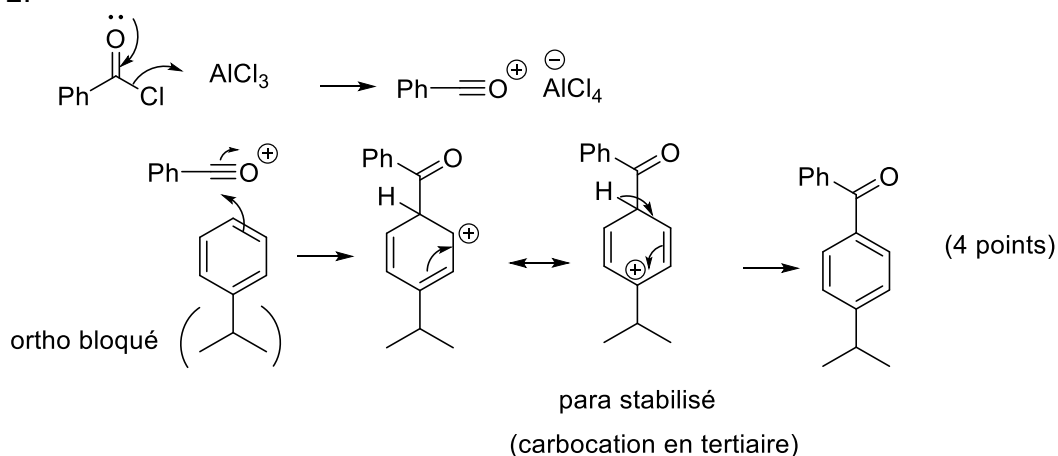
Exercice 4 (33 points)

Proposer des conditions pour les transformations suivantes et donner le mécanisme pour les transformations. Justifier les sélectivités observées si nécessaire.

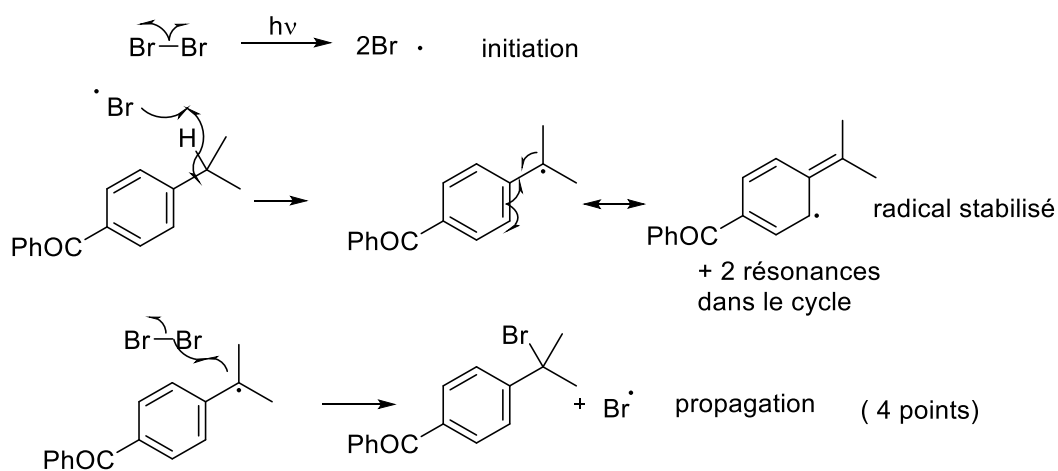
**Vos réponses**

(ordre inverse aussi OK)

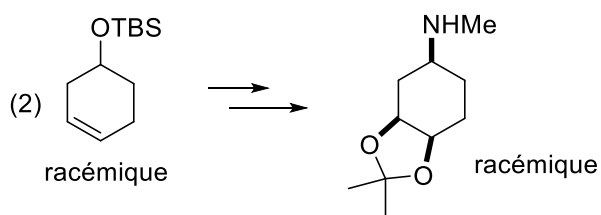
1.



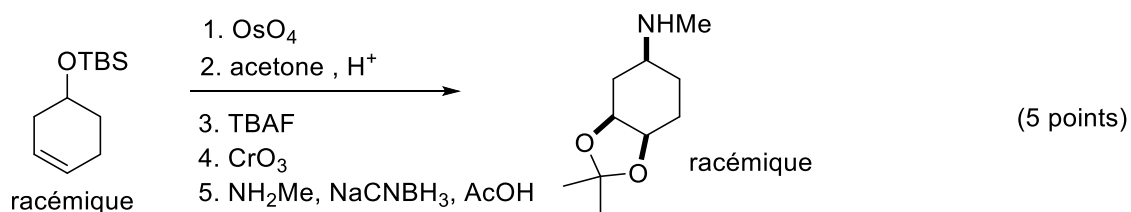
2.



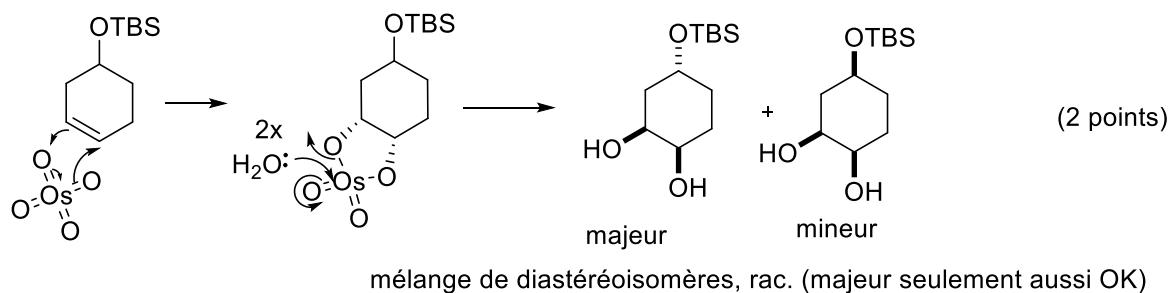
[barème: 1 point par étape correcte. 1 point par étape du mécanisme. 1 point pour la justification de la sélectivité par la stabilisation du radical ou du carbocation.]



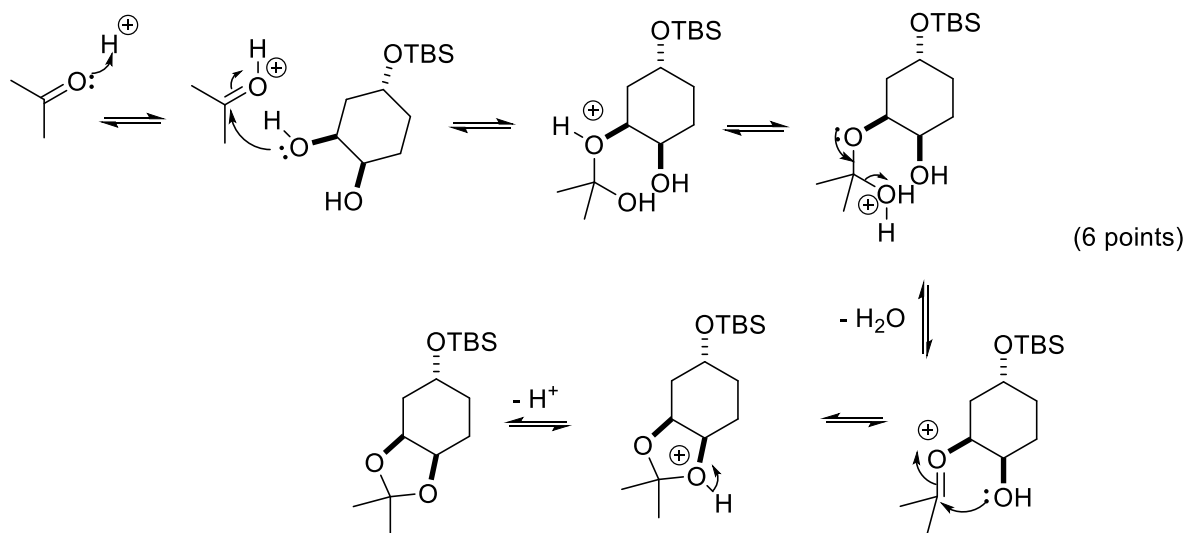
Vos réponses



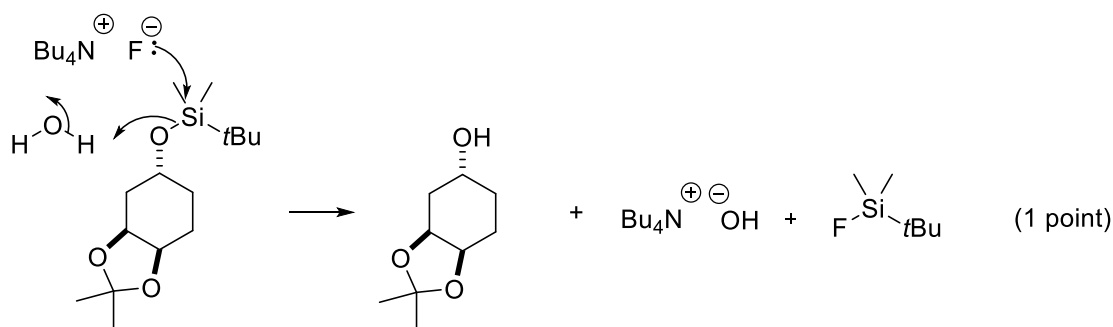
1.



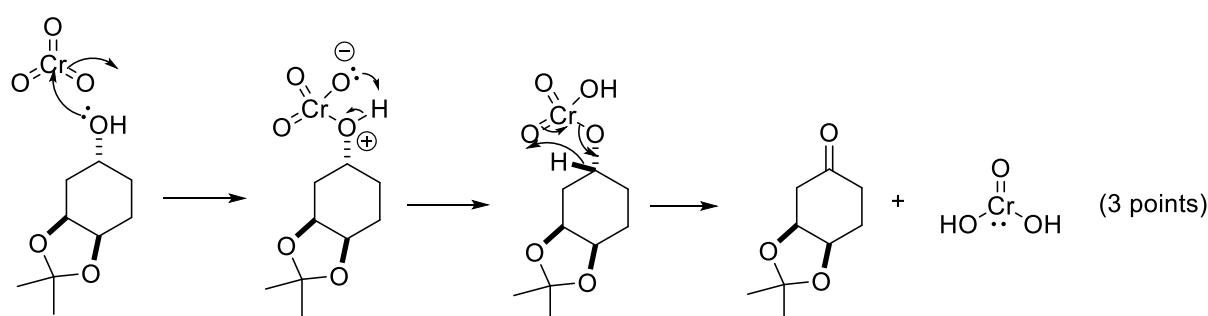
2.



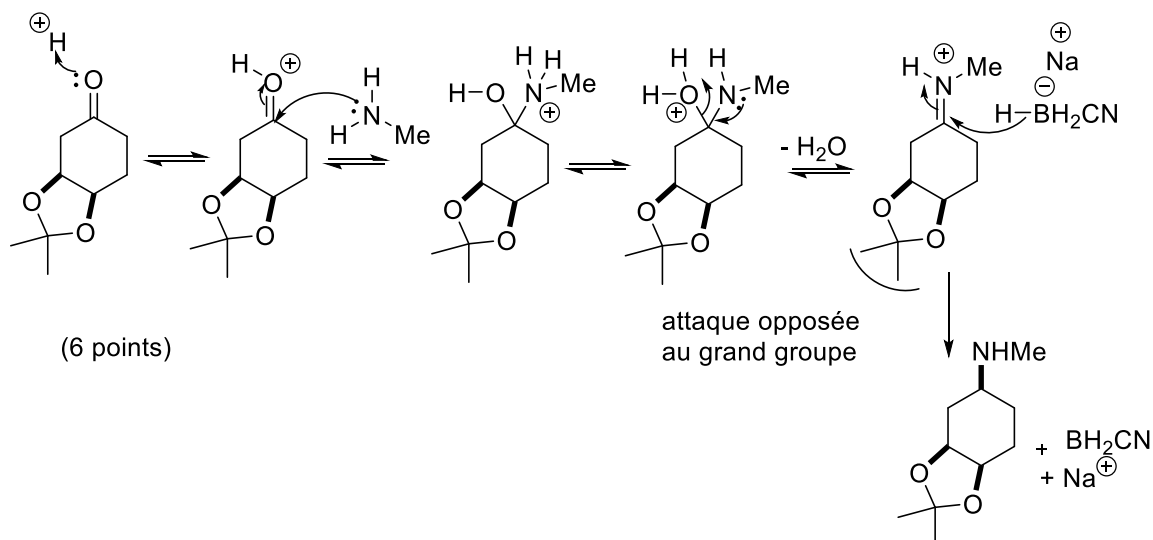
3.



4.



5.



[barème: 5 points pour la proposition d'étapes. 1 point par étape du mécanisme. 0.5 point possible pour réponses partiellement correctes. 1 point pour rationaliser la stéréochimie observée]

[barème pour autre solutions possibles: la solution est corrigée en mode négatif en partant du même maximum de point, pour l'étape si un autre réactif est proposé, pour l'exercice complet si une autre stratégie de synthèse a été choisie, seules les étapes rapprochant du produit désiré comptent.]