

## Chimie Générale Avancée II-Partie Organique

Mardi 22 juin 2021, examen, 8h15 – 10h15

### Solutions

#### Conditions d'examen

- Les sacs doivent être fermés et déposés sous votre pupitre.
- Les réponses peuvent être faites en Français ou en Anglais.
- 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.
- Durée de l'examen : 120 min.
- 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**. 105 points sont possibles à la partie organique de l'examen.
- **A la fin de l'examen**: Merci de contrôler votre nom et numéro de place en première page et que vous avez mis votre nom sur les feuilles supplémentaires que vous désirez rendre. Merci d'attendre ensuite à votre place que l'assistant soit venu récupérer votre examen.
- **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
- Tableau périodique donné

NOM : .....

Prénom : .....

N° de place : .....

Ex N°1 : ...../23

Ex. N°2...../26

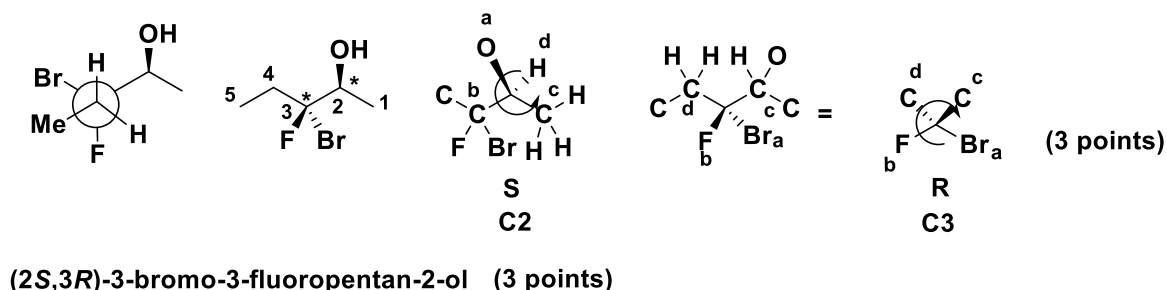
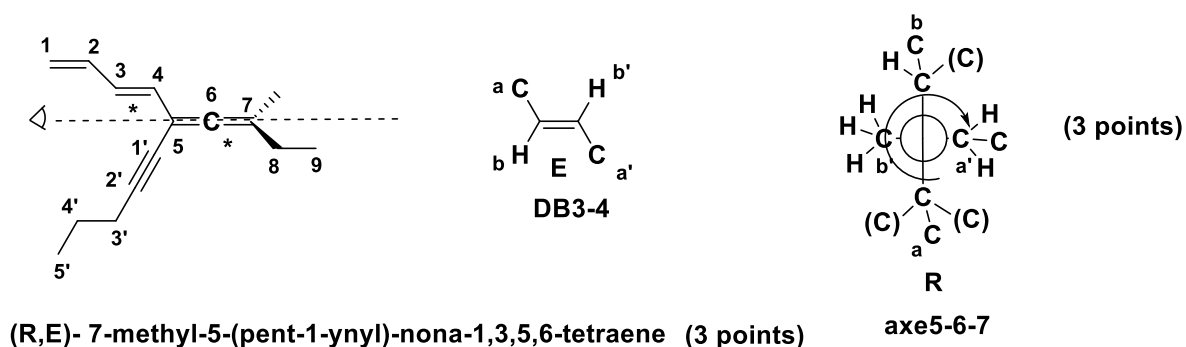
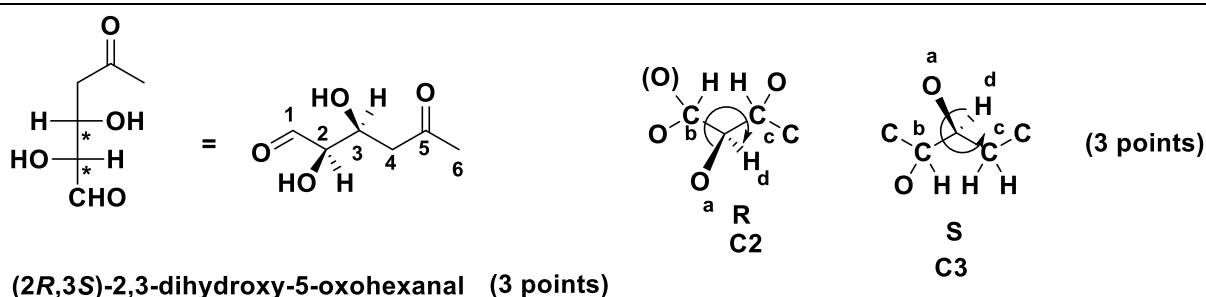
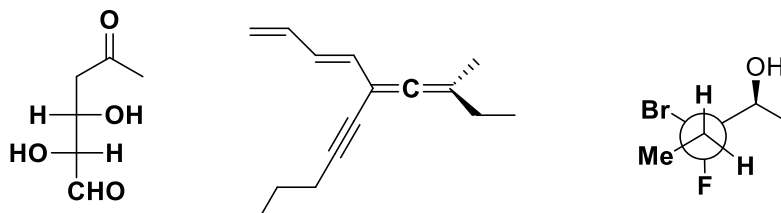
Ex. N°3...../28

Ex N°4 : ...../28

**Total** : ...../105

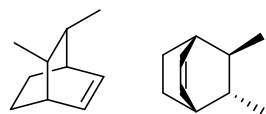
## Exercice 1 (23 points)

A) Dans les molécules suivantes, indiquez par un astérisque les éléments de chiralité et les oléfines de géométrie définie. Donnez la configuration absolue de ces éléments de chiralité en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z et indiquer l'ordre de priorité des substituants. Donner ensuite la nomenclature systématique des composés. Les réponses peuvent être en Français ou en Anglais. (18 points)

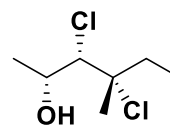
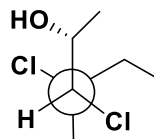


[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte, 1 point pour la chaîne principale, 1 point par substituant]

B) Pour les paires de molécules ci-dessous, indiquez la relation stéréochimique existant entre les molécules de la paire (identiques, énantiomères, diastéréoisomères). **Vous devez justifier clairement vos réponses.** (5 points)

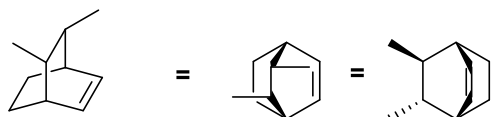


paire 1



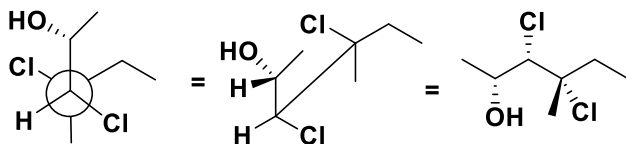
paire 2

### Vos réponses



**images miroirs, énantiomères**  
(2.5 points)

[Barème: points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule : 4 centres corrects : 2 points, 2-3 centres : 1 points, 1 centre: 0.5 point (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]

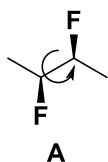


**molécules identiques**  
(2.5 points)

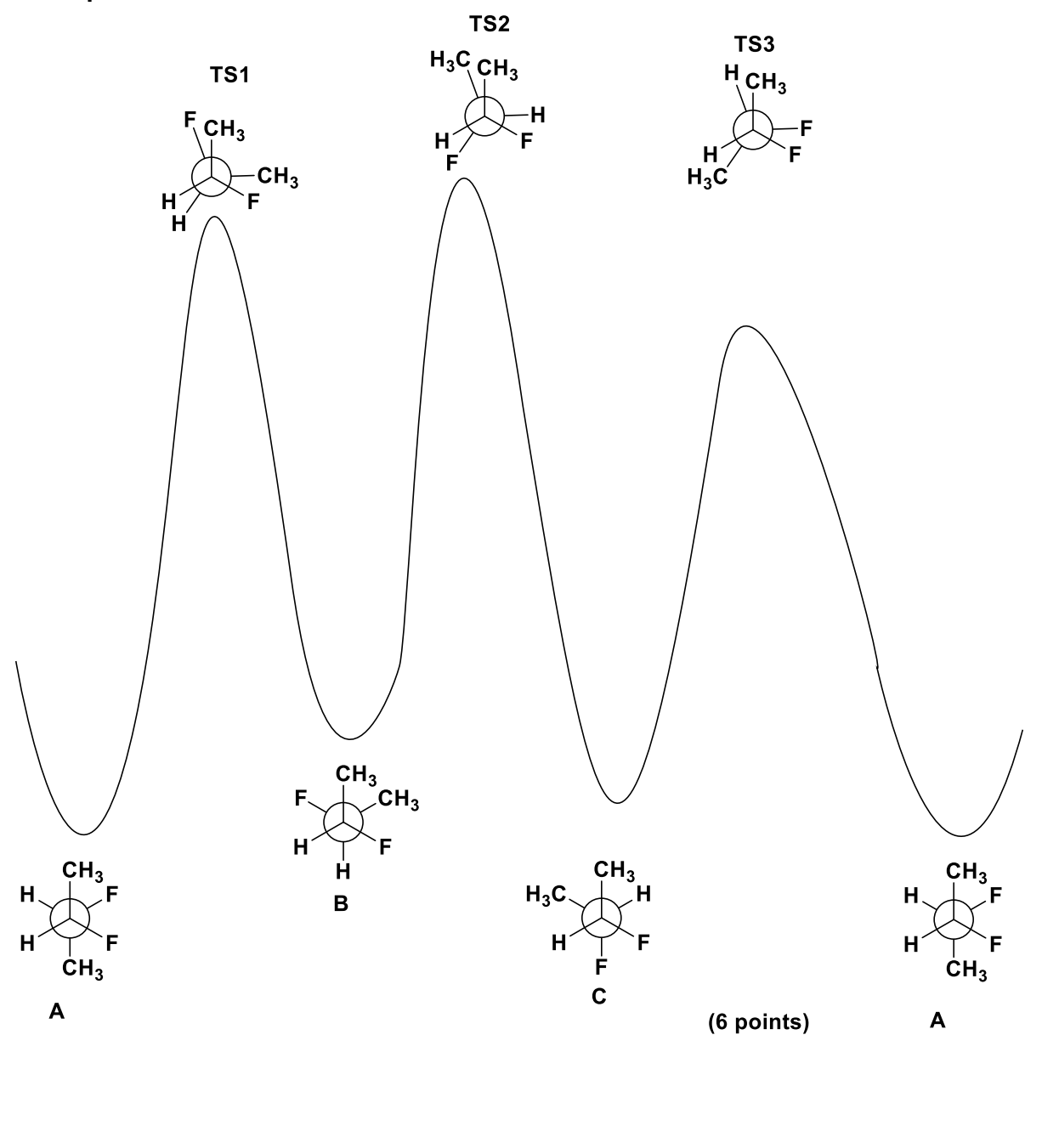
[Barème: points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule : 3 centres corrects : 2 points, 2 centres : 1 points, 1 centre: 0.5 point (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]

## Exercice 2 (26 points)

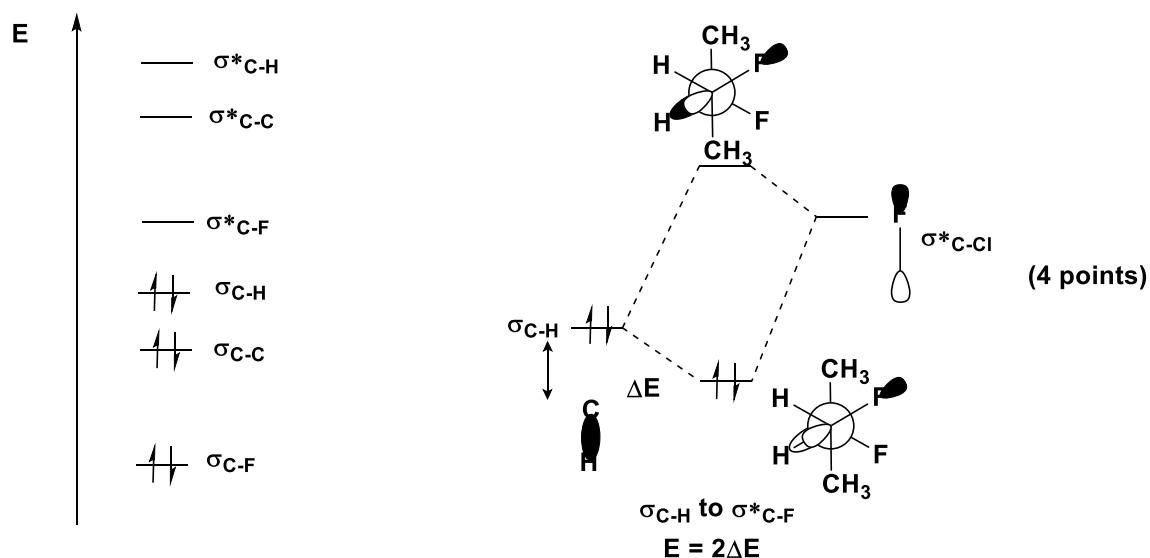
A) Faire une analyse complète des conformères obtenus par rotation autour de la liaison indiquée pour la molécule **A**. Considérer les interactions stériques et orbitales. Pour les interactions orbitales: Ne considérer que **les deux interactions orbitales les plus favorables pour votre analyse** et dessiner les interactions orbitales et le diagramme d'énergie **uniquement pour la plus favorable des interactions**. Dessiner finalement le profil d'énergie complet pour la rotation de la liaison (16 points).



### Vos réponses



2 Interactions orbitales dominantes: 1)  $\sigma_{C-H}$  vers  $\sigma^*_{C-F}$  2)  $\sigma_{C-C}$  vers  $\sigma^*_{C-F}$



**Analyses des énergies:**

**Interactions stériques:**

éclipsée Me-Me > Me-F > F-F > Me-H > F-H > H-H gauche Me-Me > Me-F > F-F

**A:** stérique: 2x gauche Me-F, 1x gauche F-F, orbitales: 2x  $\sigma_{C-H}$  vers  $\sigma^*_{C-F}$

**B:** stérique: 2x gauche Me-F, 1x gauche Me-Me, orbitales: X

**C:** stérique: 1x gauche Me-Me, 1x gauche F-F, orbitales: 2x  $\sigma_{C-C}$  vers  $\sigma^*_{C-F}$

Energies: A < C << B

(6 points)

**TS1:** stérique éclipsé: 2x Me-F, 1x H-H

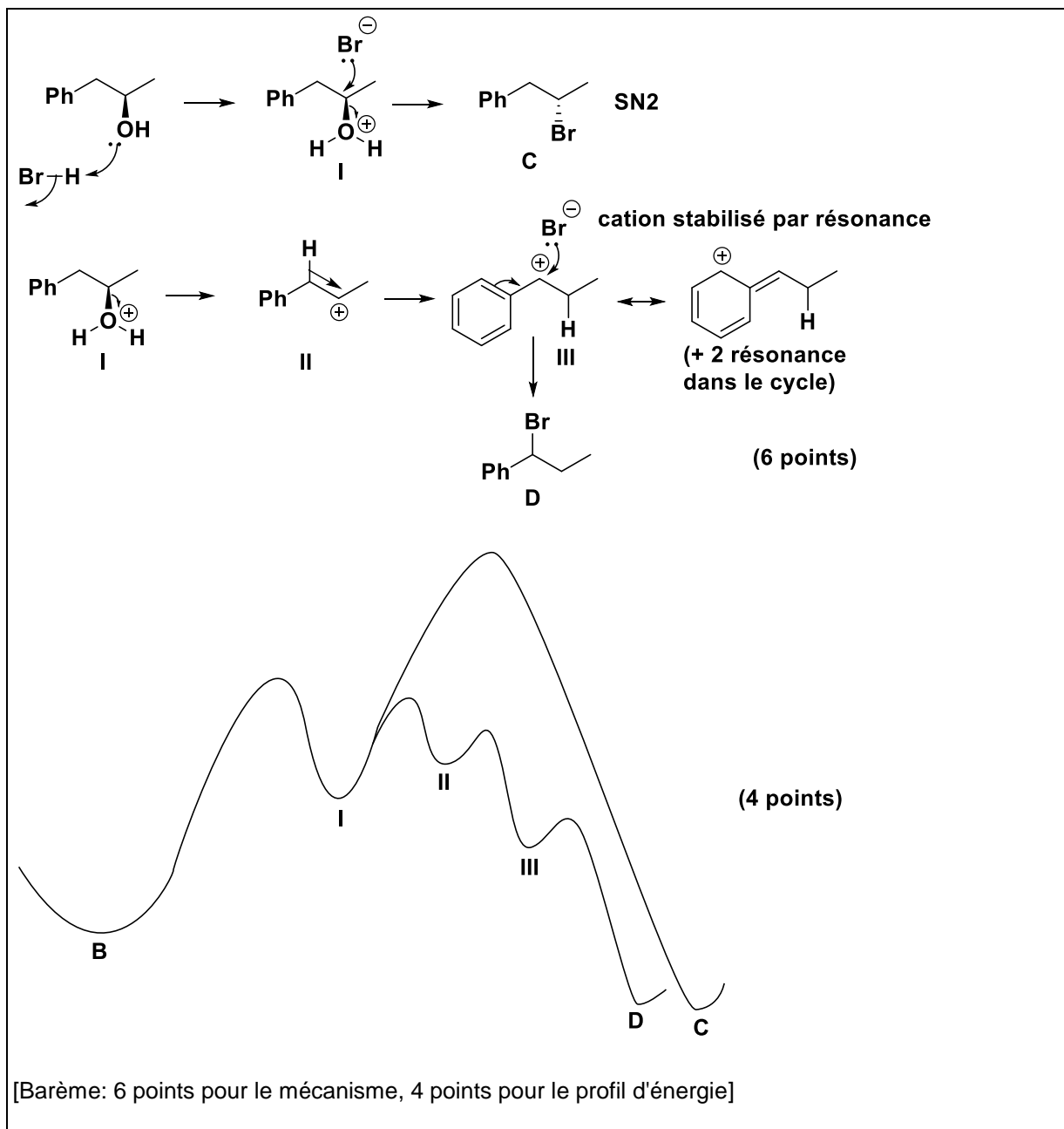
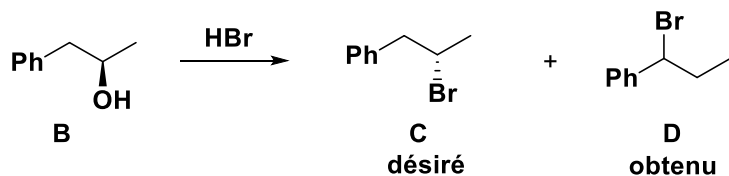
**TS2:** stérique éclipsé: 1x Me-Me, 2x H-F

**TS3:** stérique éclipsé: 2x Me-H, 1x F-F

Energies: TS3 < TS1 <= TS2 (différences pas très grandes)

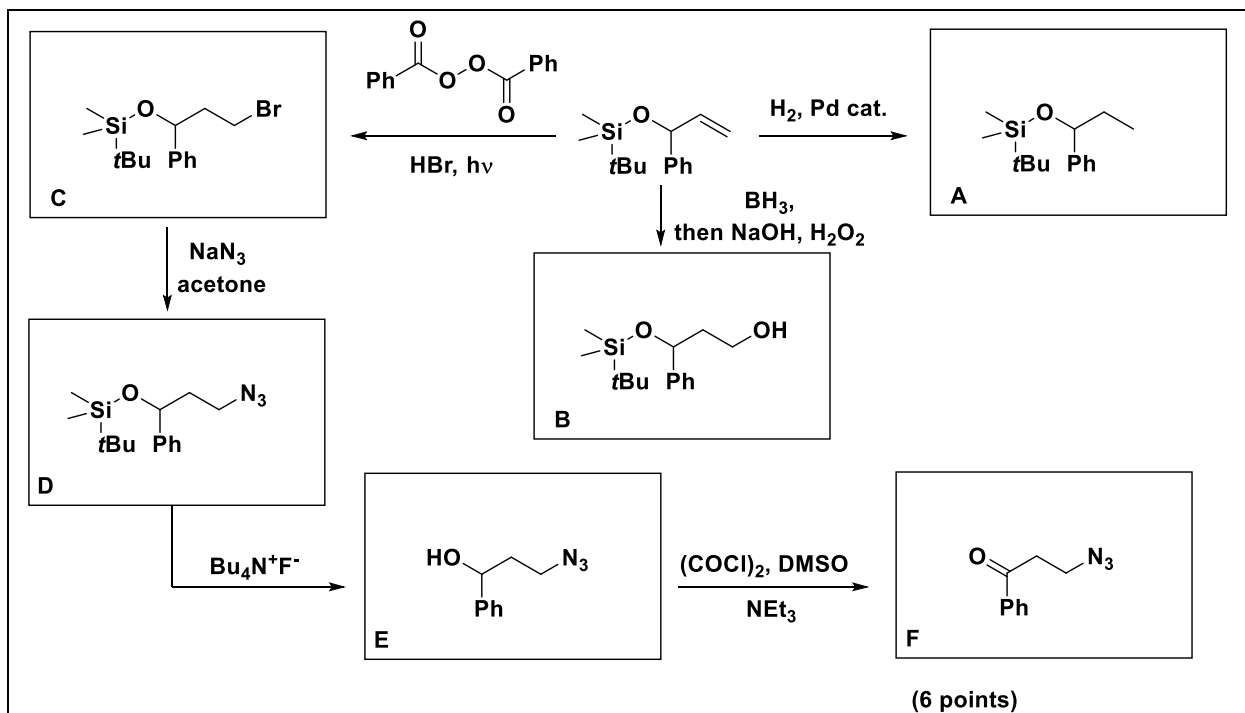
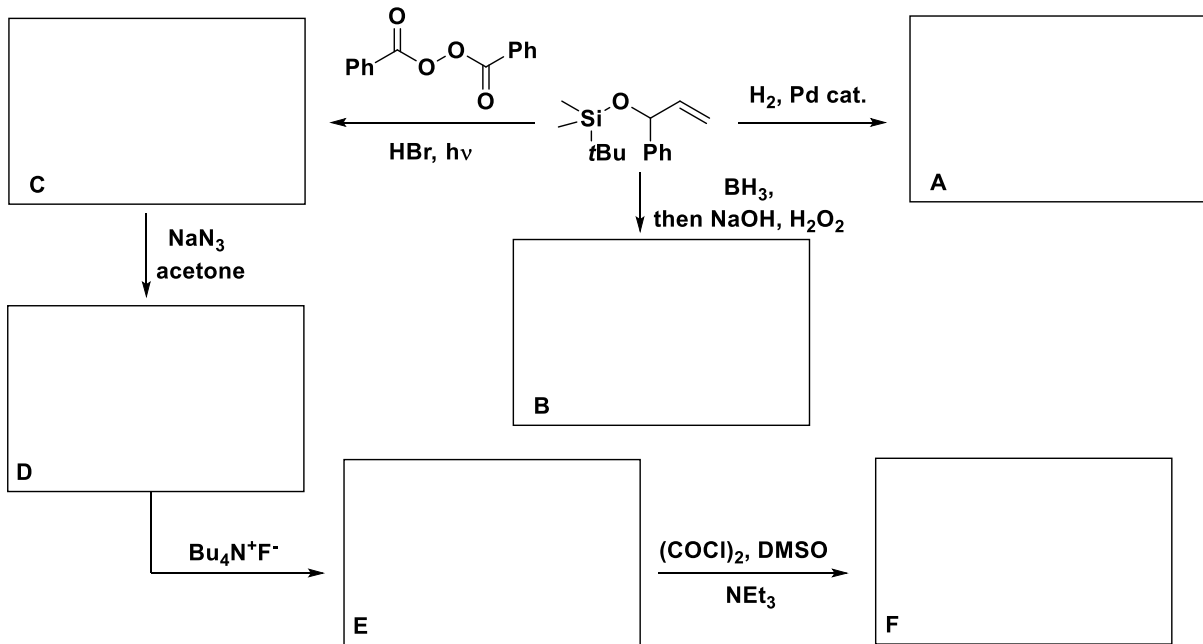
[Barème: 1 point pour la structure de chaque conformère, 4 points pour l'analyse des orbitales avec diagramme, 6 points pour l'analyse des interactions sur les conformères et le diagramme d'énergie en résultant]

B) La synthèse du produit **C** a été tentée depuis l'alcool **B** en utilisant HBr. Cependant, le produit **D** a été obtenu à la place. Proposer un mécanisme détaillé pour la formation des produits **C** et **D** et justifier pourquoi la formation de **D** est favorisée. Dessinez un profil d'énergie complet pour les réactions conduisant à **C** et à **D**. Dans cet exercice, il n'est pas nécessaire d'utiliser des orbitales pour vos justifications. (10 points).



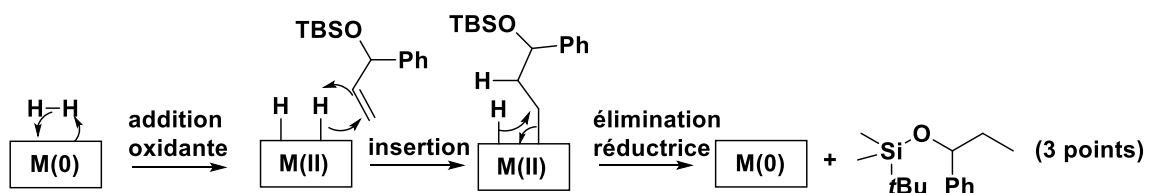
**Exercice 3** (28 points)

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

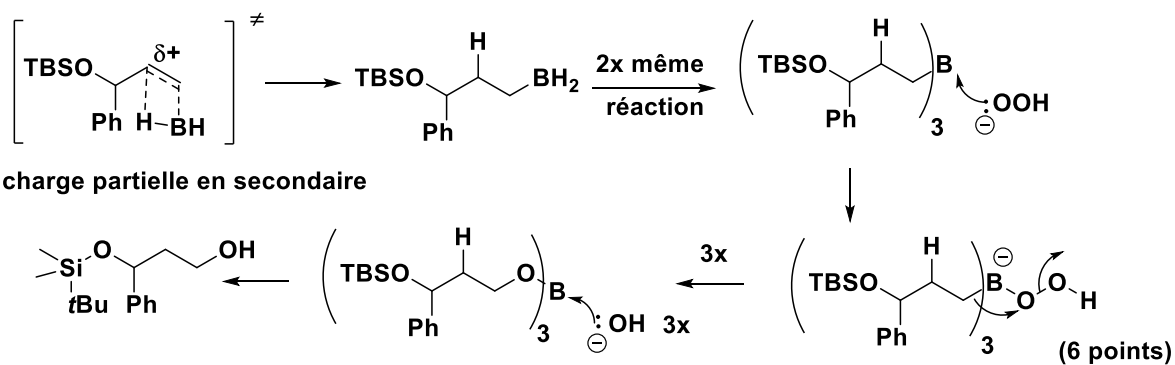
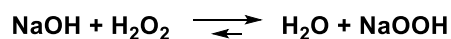


TBS = *tert*butyldimethylsilyl

A

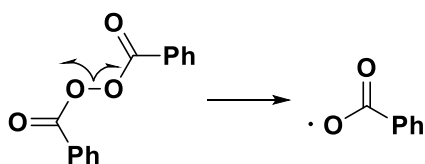


B

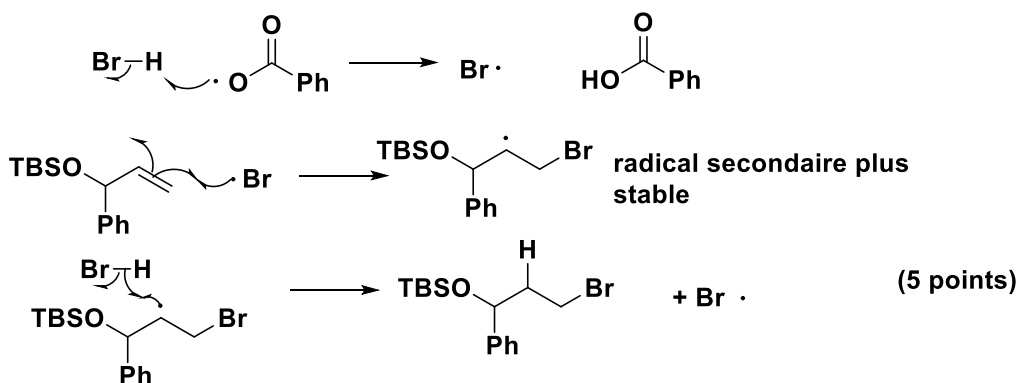


C

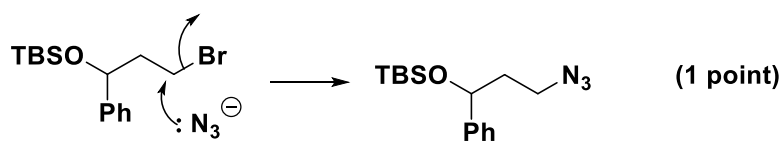
initiation



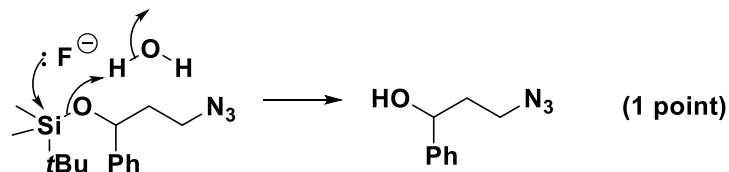
propagation



D



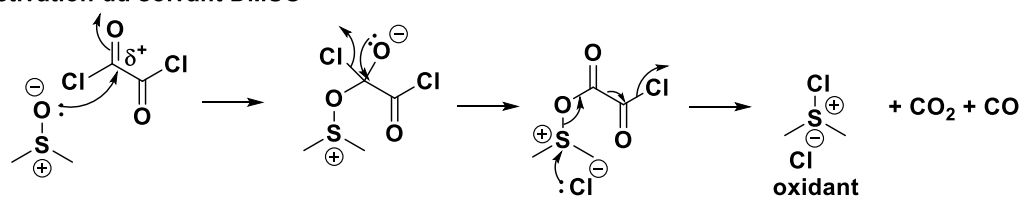
E



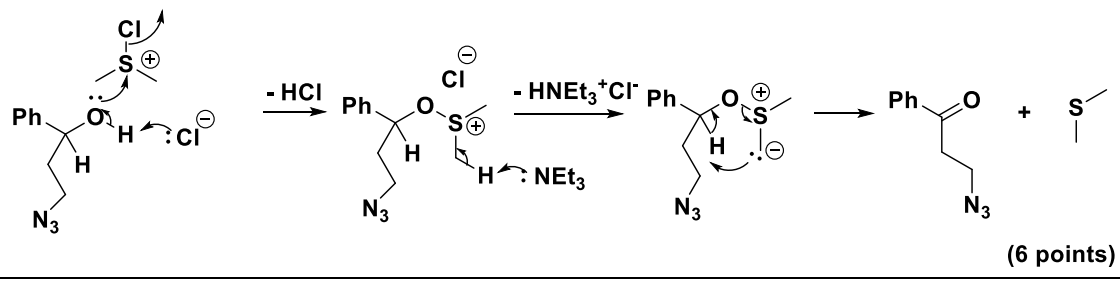


F

1) Activation du solvant DMSO

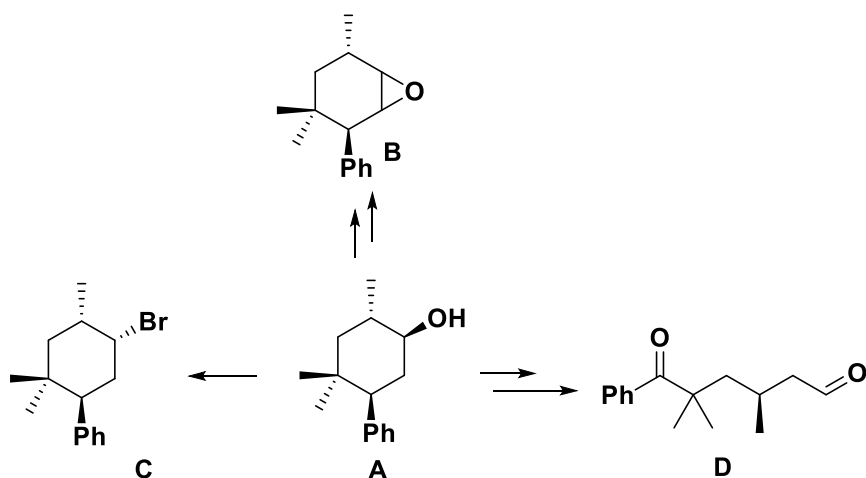


2) oxidation



### Exercice 5 (28 points)

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



**Solution possible:**

