

Chimie Générale Avancée II-Partie Organique - Solutions

Mardi 28 juin 2022, examen, 15h15 – 18h15

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 : 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**. 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 :/22

Ex. N°2...../29

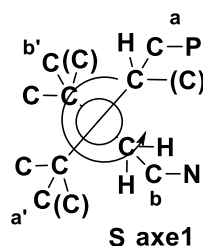
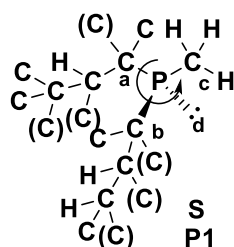
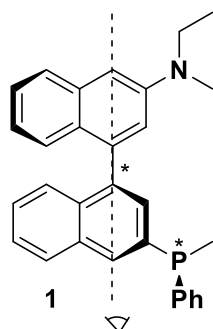
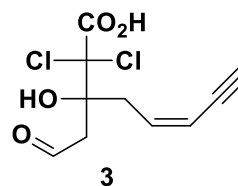
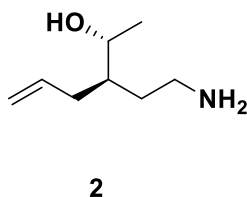
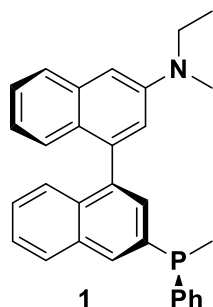
Ex. N°3...../24

Ex N°4 :/30

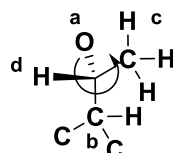
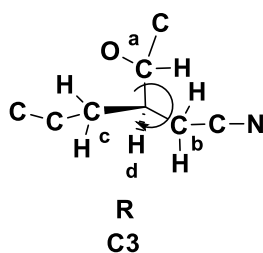
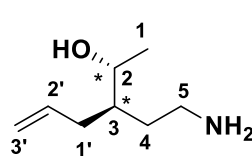
Total :/105

Exercice 1 (22 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 **pour les composés 2 et 3**. Les réponses peuvent être en Français ou en Anglais. (17 points)



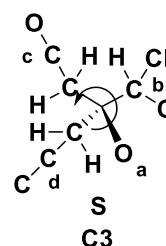
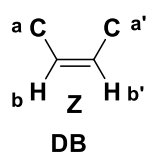
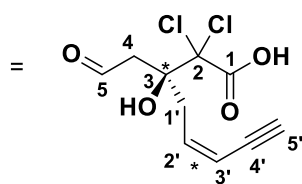
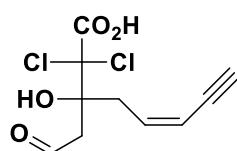
(3 points)



(3 points)

"S" mais H devant = R
C2

(2R, 3R)-5-amino-3-(2-propenyl)-pentan-2-ol (3 points)



(3 points)

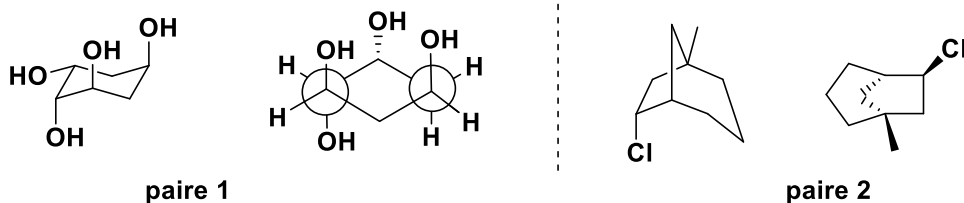
(3S)-2,2-dichloro-3-hydroxy-5-oxo-3-(Z)-(pent-2-en-4-ynyl)-pentanoic acid

Acide (3S)-2,2-dichloro-3-hydroxy-5-oxo-3-(Z)-(pent-2én-4-ynyl)-pentanoïque

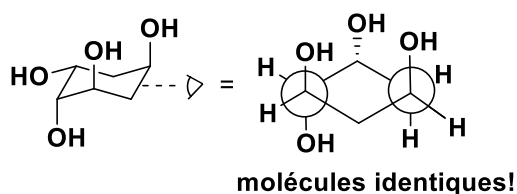
(5 points)

[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]

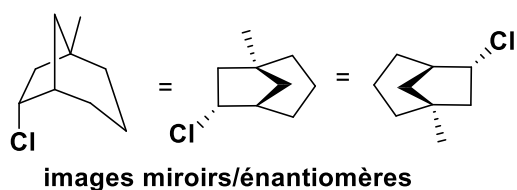
B) Pour les paires de molécules ci-dessous, indiquez la relation stéréochimique existant entre les molécules de la paire (identiques, énantiomères, diastéréoisomères). **Vous devez justifier clairement vos réponses.** (5 points)



Vos réponses



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

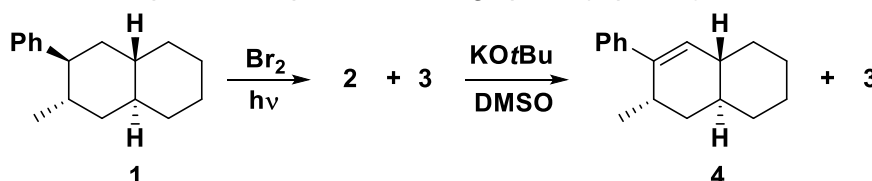


[Barème: points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule (ou pour configuration absolue correcte): 3 centres: 2 points, 2 centres: 1 point, 1 centre: 0.5 points, 0.5 point pour la conclusion correcte]

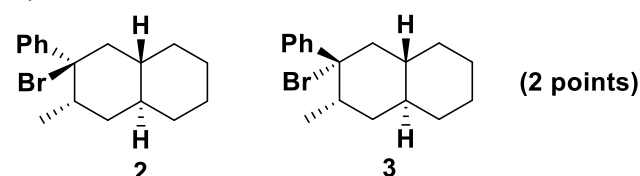
Exercice 2 (29 points)

A) La réaction du composé **1** dans les conditions indiquées donne un mélange de 2 produits **2** et **3**. En présence de potassium *tert*-butoxide, le composé **2** réagit ensuite pour donner l'alcène **4**, tandis que **3** ne réagit pas.

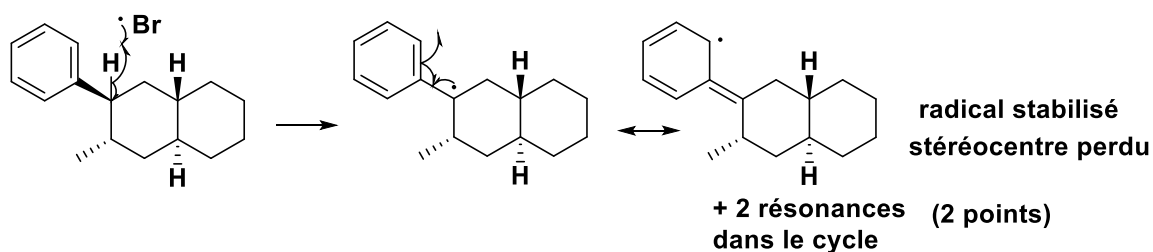
- Donner la structure des produits **2** et **3** et un mécanisme pour leur formation (7 points)
- Dessiner la conformation la plus stable pour les produits **2** et **3**. Lequel des deux produits est le plus stable? (3 points)
- Proposer un mécanisme pour la réaction de **2** pour donner **4**. Dessiner également les interactions orbitales essentielles dans l'état de transition, ainsi qu'un diagramme d'énergie pour les orbitales. Pourquoi le composé **3** ne réagit pas? (6 points)



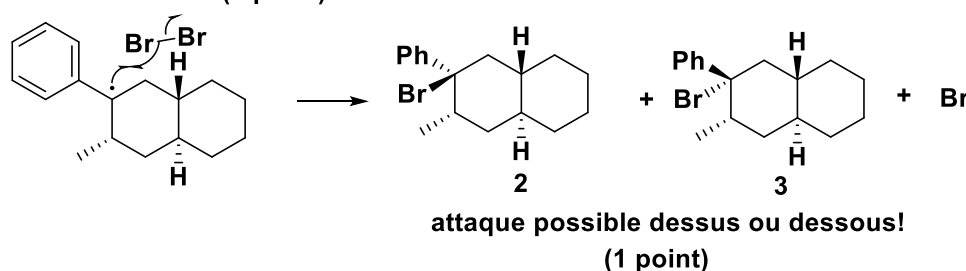
1)



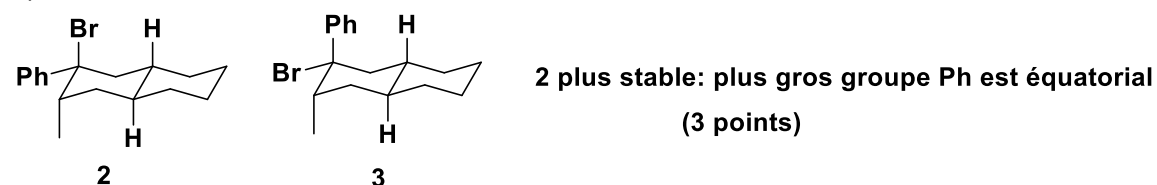
mécanisme:



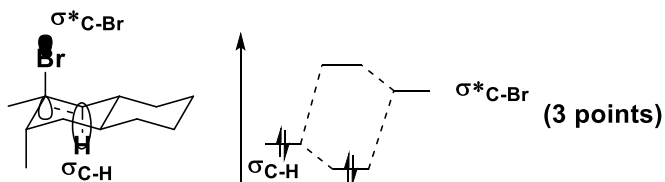
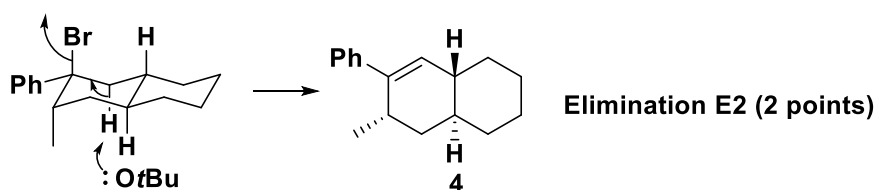
propagation (1 point)



2)



3)

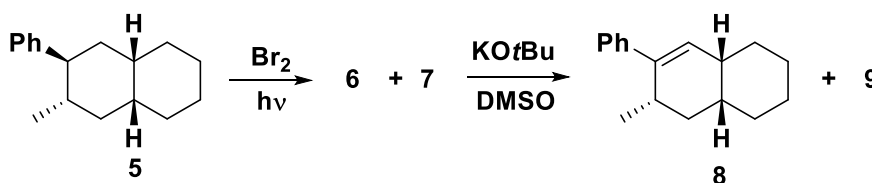


B) La réaction du composé **5** (un diastéréoisomère de **1**) suit le même mécanisme dans les deux étapes. Pourtant le résultat est différent: Les deux produits **6** et **7** obtenus après la première étape réagissent, et un nouveau produit **9** est formé.

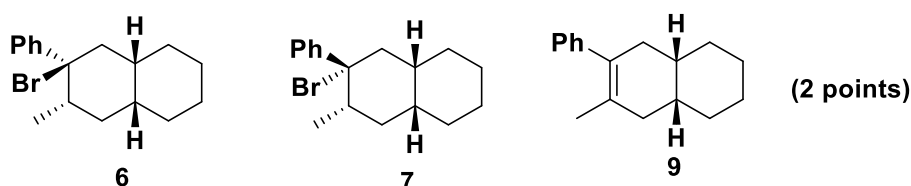
1) Dessiner la structure des produits **6**, **7** et **9**. (2 points)

2) Dessiner les conformations possibles pour les composés **6** et **7**, et indiquer quelles conformations conduisent à la formation des produits **8** et **9**. (5 points)

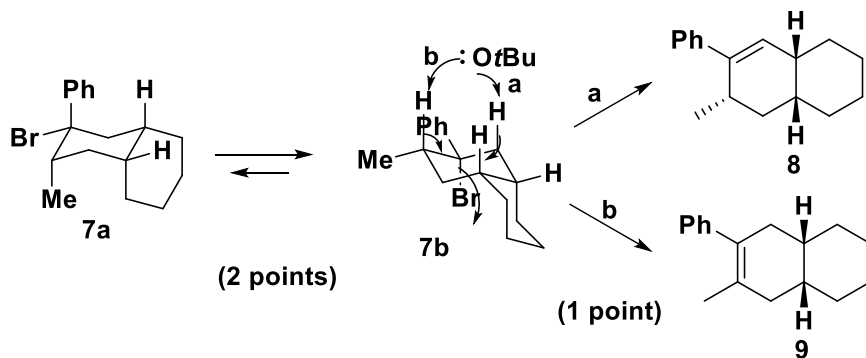
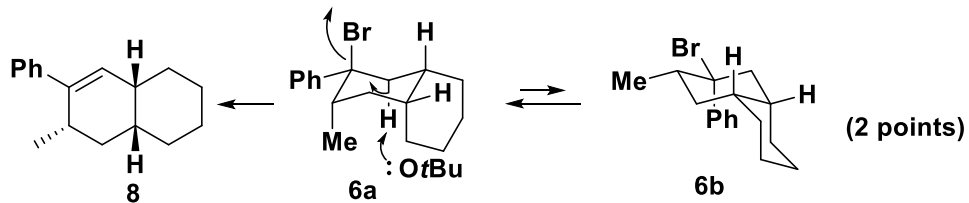
3) Dessiner le profil d'énergie des réactions conduisant des conformations de **6** et **7** aux composés **8** et **9**. Il est important d'avoir les énergies relatives correctes des différentes conformations et de les justifier brièvement. Vous pouvez admettre que les composés **8** et **9** ont la même énergie. Il est important que l'énergie de vos états de transitions reflète vos conclusions de la question précédente. (6 points)



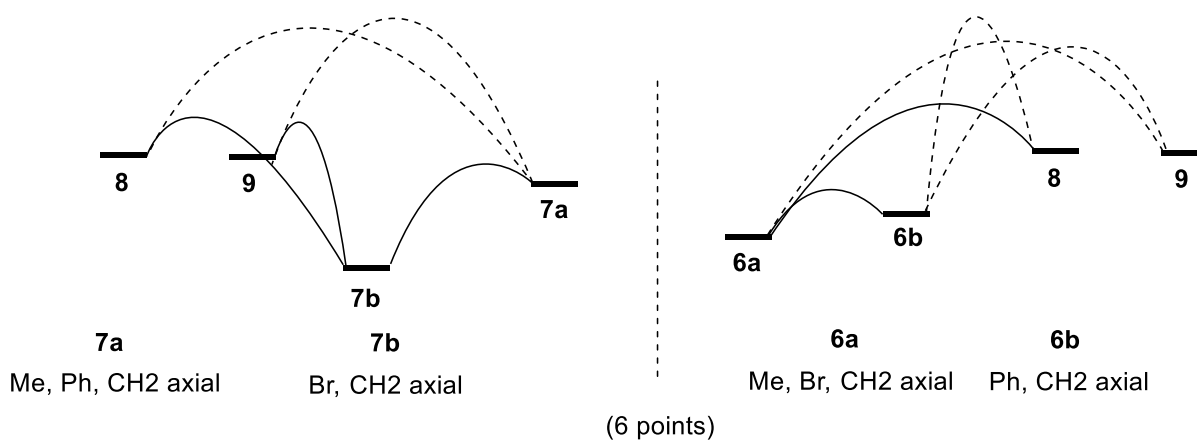
1)



2)

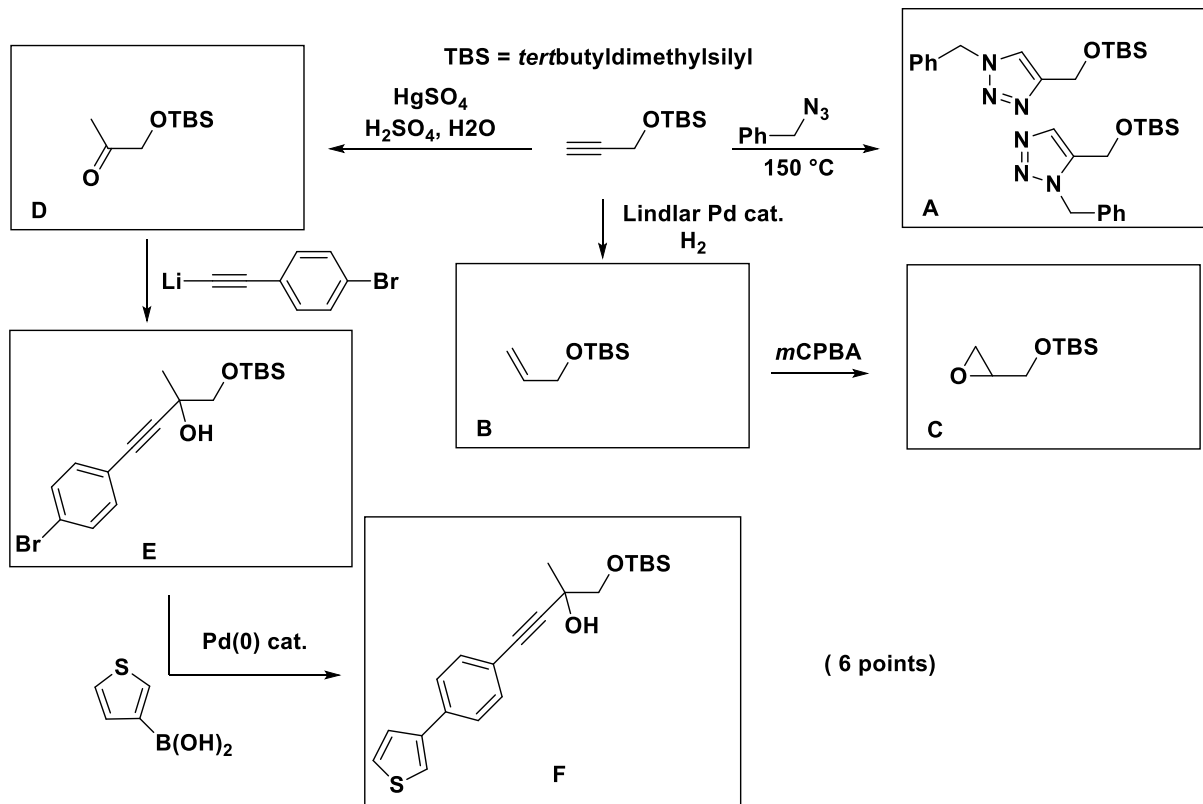


3)

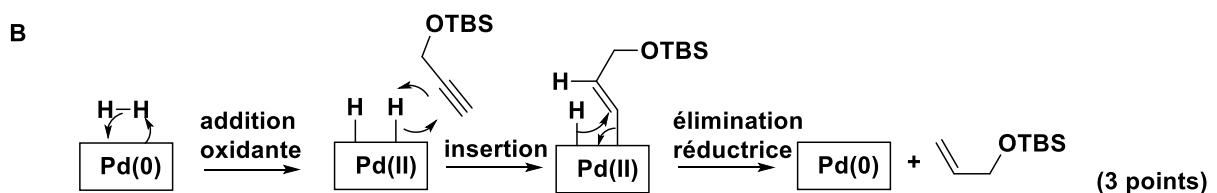
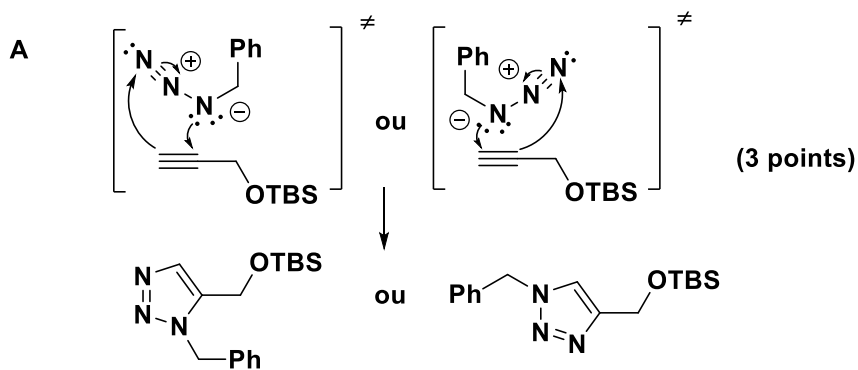


Exercice 3 (24 points)

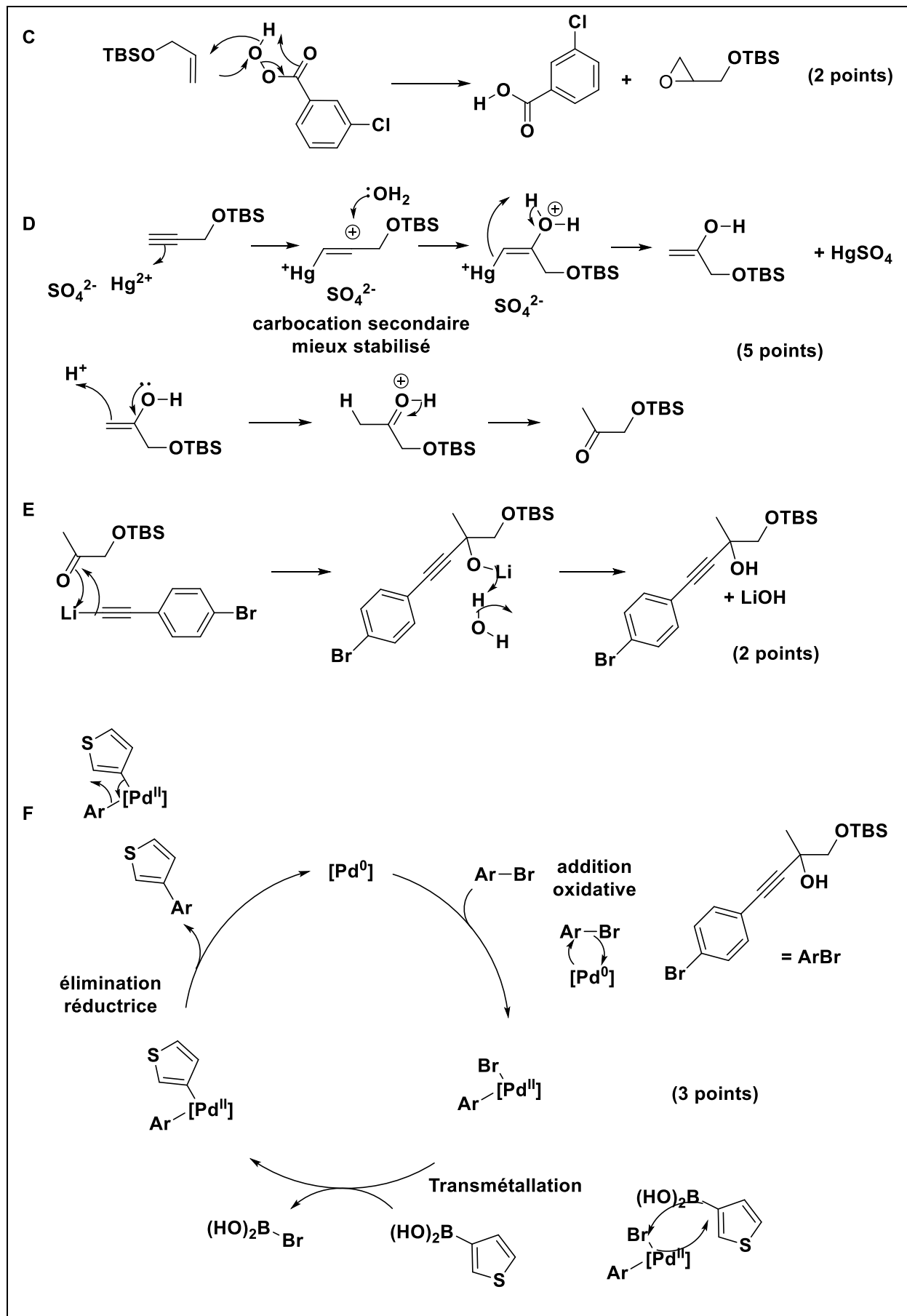
Indiquer les produits obtenus sous les conditions suivantes et proposer un mécanisme pour les transformations. Justifier les sélectivités observées si nécessaire.



Mécanisme

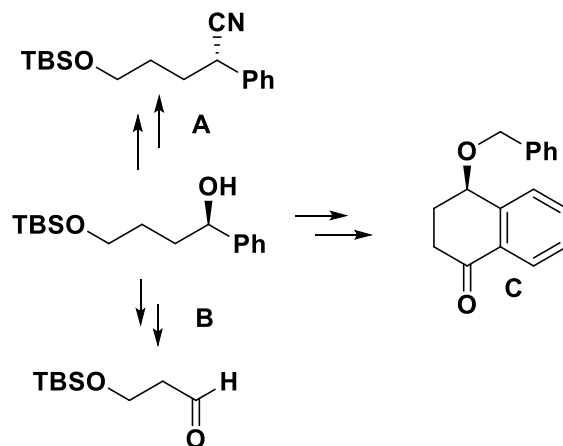
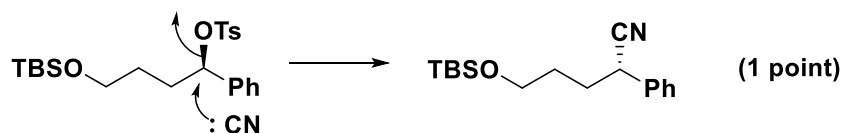
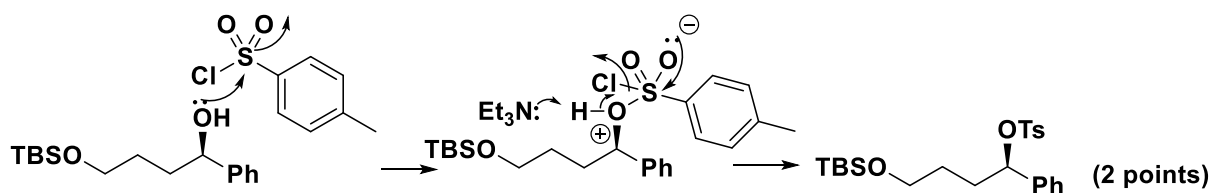
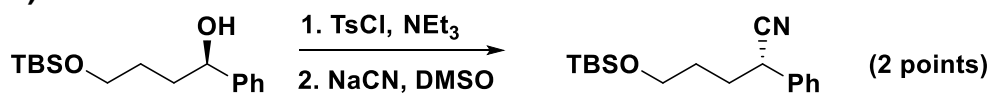


Lindlar stoppe à l'alcène!



Exercice 4 (30 points)

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

**A)****B)**