

Chimie Générale Avancée II-Partie Organique

Mardi 27 juin 2023, examen, 15h15 – 18h45, CE 6

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 programmables et les smart phones sont interdits.
- Les candidat(e)s doivent déposer un **document d'identité** comportant une photographie en évidence sur la table. Ils/elles 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 : 210 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**. 104 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
- Calculatrice non programmable

NOM :

Prénom :

N° de place :

Ex N°1 :/26

Ex. N°2...../26

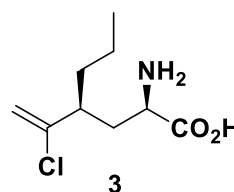
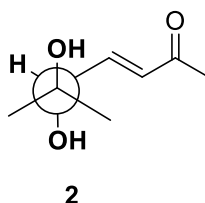
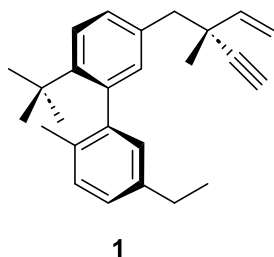
Ex. N°3...../25

Ex N°4 :/27

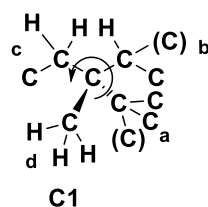
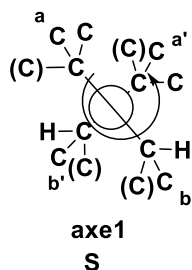
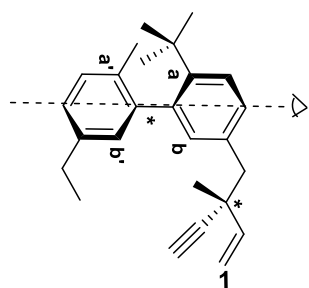
Total :/104

Exercice 1 (26 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 uniquement**. Les réponses peuvent être en Français ou en Anglais. (15 points)

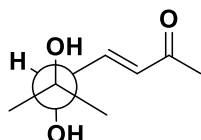


Solutions:

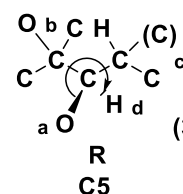
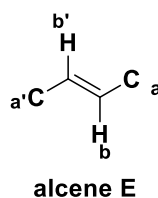
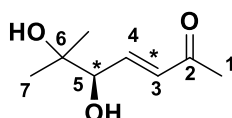


"S" mais d devant:
R

(3 points)

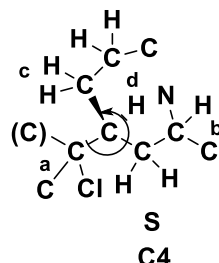
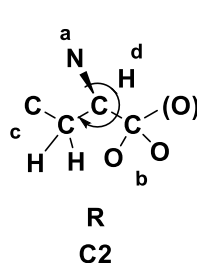
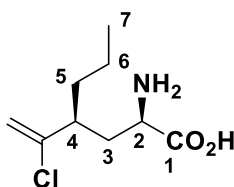


=



(3 points)

(*R,E*)-5,6-dihydroxy-6-methylhept-3-en-2-one (3 points)



(3 points)

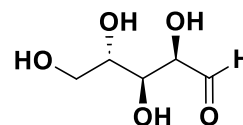
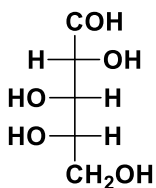
(*2R,4S*)-2-amino-4-(1-(*2R,4S*)-2-amino-4-(1-chloroethenyl)heptanoic acid
chlorovinyl)heptanoic acid (3 points)

[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 existante entre les molécules de chaque paire (identiques, énantiomères, diastéréoisomères). **Vous devez justifier clairement vos réponses.** (5 points)



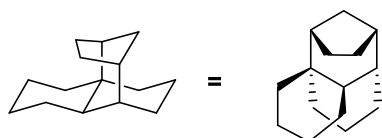
paire 1



paire 2

Solutions

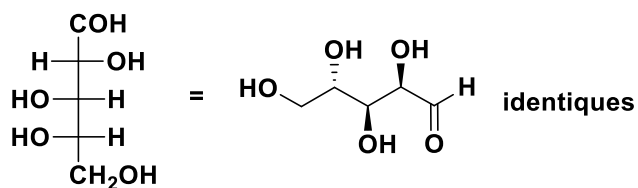
Paire 1



images miroirs: énantiomères

[Barème: 2 points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule (ou pour configuration absolue correcte), 5 centres: 2 points, 4 centres: 1 point, 3 centres: 0.5 points, 0.5 point pour la conclusion correcte]

Paire 2

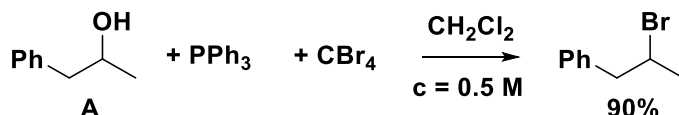


[Barème: 2 points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule (ou pour configuration absolue correcte), 3 centres: 2 points, 2 centres: 1 point, 1 centre: 0.5 points, 0.5 point pour la conclusion correcte]

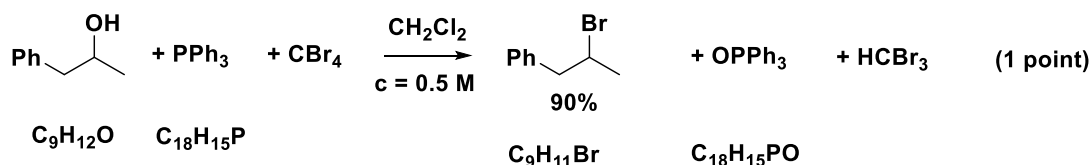
C) Pour la réaction suivante

1) Si nécessaire, complétez l'équation.

2) Calculer l'économie d'atome, le PMI et le facteur E pour cette réaction. Information supplémentaire : Densité du solvant: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1.33 \text{ kg/L}$. La concentration indiquée est celle de la molécule A dans le solvant. Pour les calculs, 4 chiffres significatifs sont suffisants. (6 points)



Solutions



Economie d'atomes:

Produits de départs: 61 atomes

Produit désiré: 21 atomes

économie d'atomes: $21/61 = 34.8\%$

(1 point)

PMI et facteur E

Masse atomique selon tableau périodique: C = 12.01, H = 1.01, O = 16.00, P = 30.97, Br = 79.90

Ce qui donne les masses molaires:

$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	PPh_3	CBr_4	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_3$	OPPh_3	HCBBr_3
136.21 g/mol	262.30 g/mol	331.61 g/mol	199.1 g/mol	278.3 g/mol	252.72 g/mol

(1 point)

On peut maintenant calculer pour une quantité donnée de produit désiré, par exemple 1 Kg = 5.023 mol

$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	PPh_3	CBr_4	CH_2Cl_2	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_3$	OPPh_3	HCBBr_3
5.581 mol 0.761 kg	5.581 mol 1.464 kg	5.581 mol 1.851 kg	11.16 L 14.84 kg	5.023 mol 1.000 kg	5.581 mol 1.553 kg	5.581 mol 1.410 kg

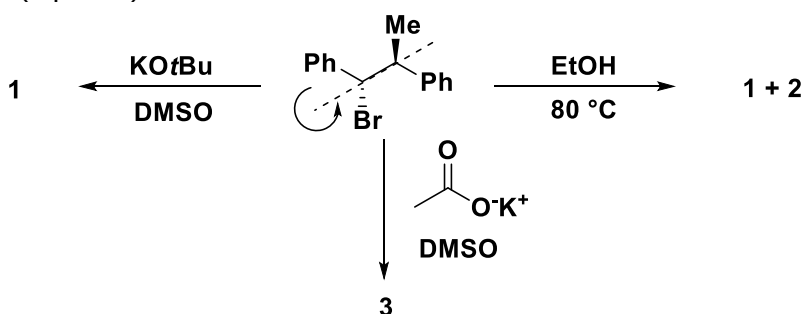
(1 point)

PMI = masse de tous les inputs/masse de produit = $(0.761+1.464+1.851+14.84)/1 = 18.92$ (1 point)

E facteur = Masse des déchets/masse de produit = $(14.84+1.553+1.410)/1 = 17.80$ (1 point)

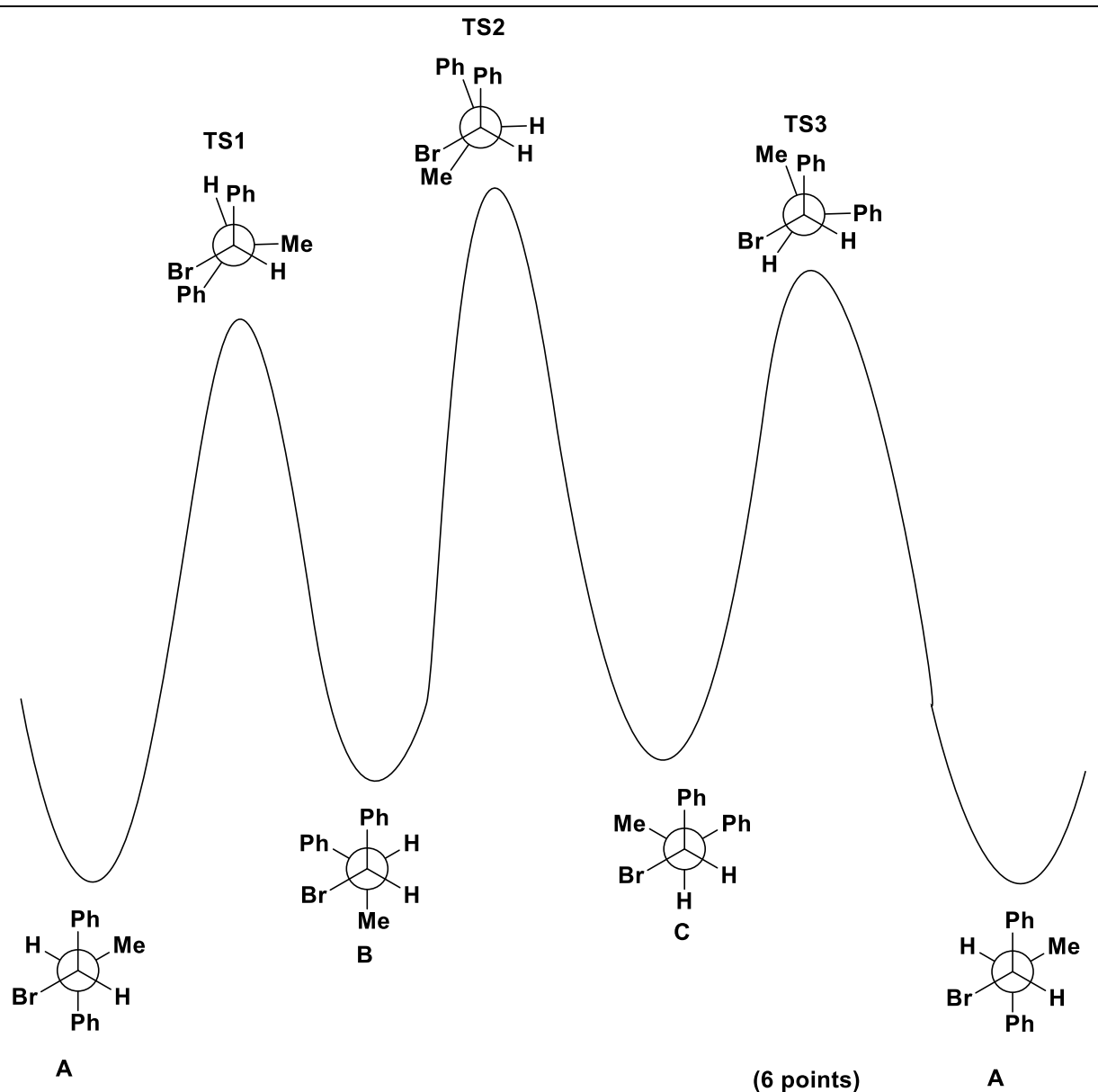
Exercice 2 (26 points)

- 1) Faire une analyse complète des conformères obtenus par rotation autour de la liaison indiquée pour la molécule de départ. Dans ce cas, il suffit de considérer uniquement les interactions stériques. Dessiner finalement le profil d'énergie complet pour la rotation autour de la liaison. (9 points)
- 2) Proposer une structure pour les produits **1**, **2** et **3**. Donner des mécanismes détaillés pour la formation des produits (sans utiliser les orbitales) et justifier la sélectivité observée dans les conditions données. Indication: les composés **1** et **2** ont la même masse moléculaire. (11 points)
- 3) Pour les réactions sélectives conduisant aux produits **1** et **3**, justifier la sélectivité observée par des interactions orbitales et dessiner les différents diagrammes d'énergie correspondants. (6 points)



Solutions

1)



Analyses des énergies basée sur la stérique
 $\text{Ph} > \text{Me} > \text{Br} > \text{H}$

A: gauche Me-Ph, gauche Ph-Br

B: gauche Ph-Ph, gauche Ph-Br, gauche Me-Br

C: gauche Ph-Ph, gauche Ph-Me, Gauche Me-Br

Energies: $A \ll B < C$

TS1: éclipsé: Br-Ph, Ph-H, Me-H

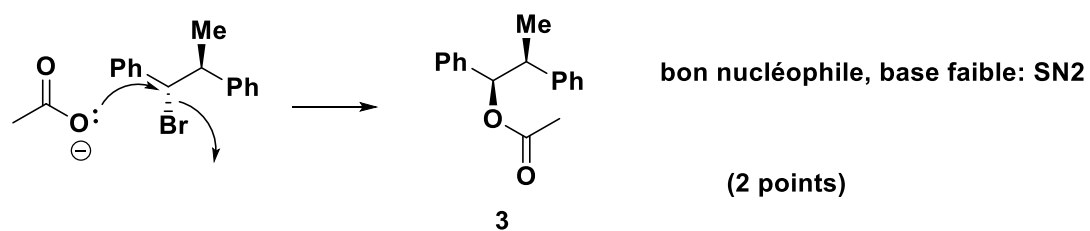
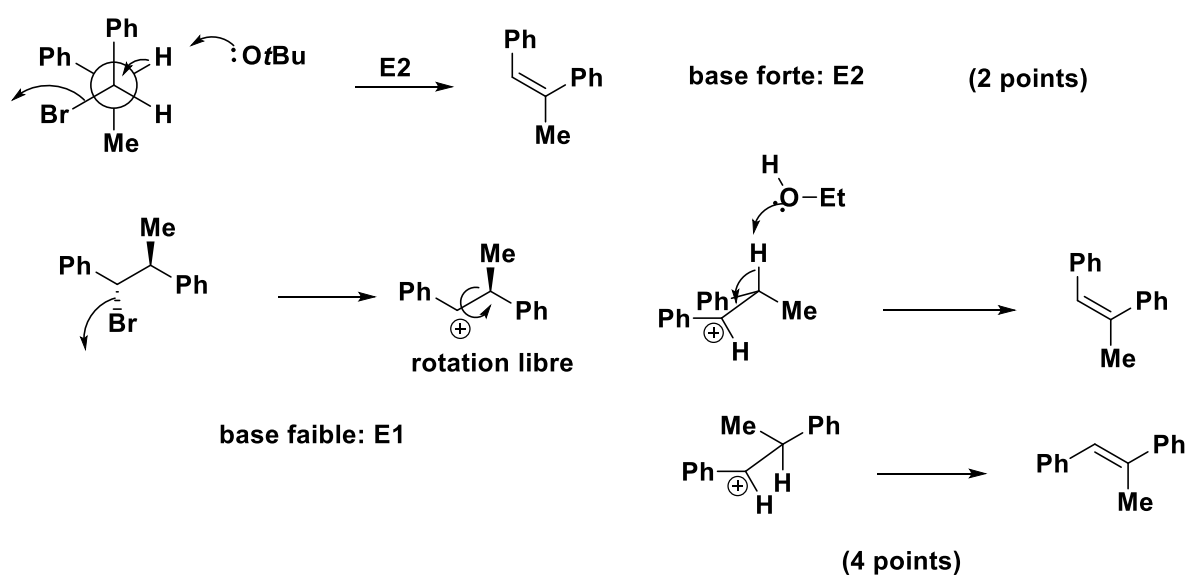
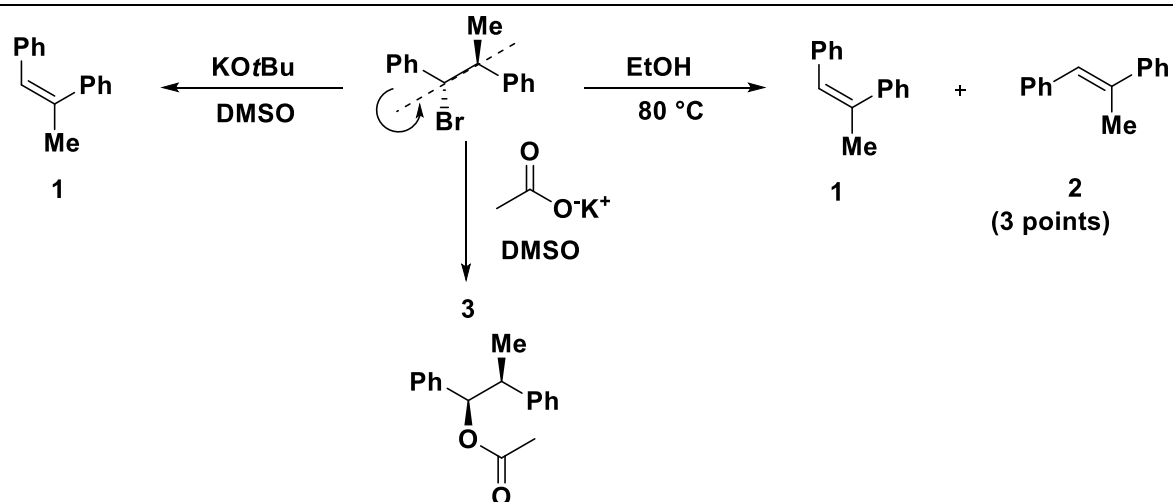
TS2: éclipsé: Ph-Ph, Br-Me, H-H

TS3: éclipsé: Br-H, Me-Ph, Ph-H

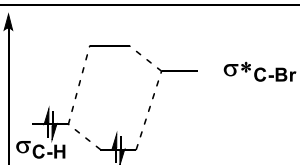
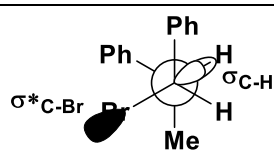
Energies: $\text{TS1} < \text{TS3} < \text{TS2}$ (différences pas très grandes)

(3 points)

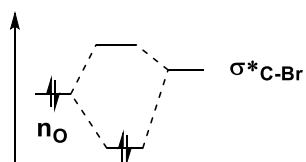
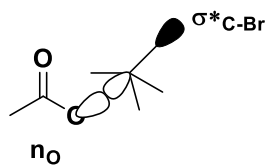
2)



3)



(3 points)

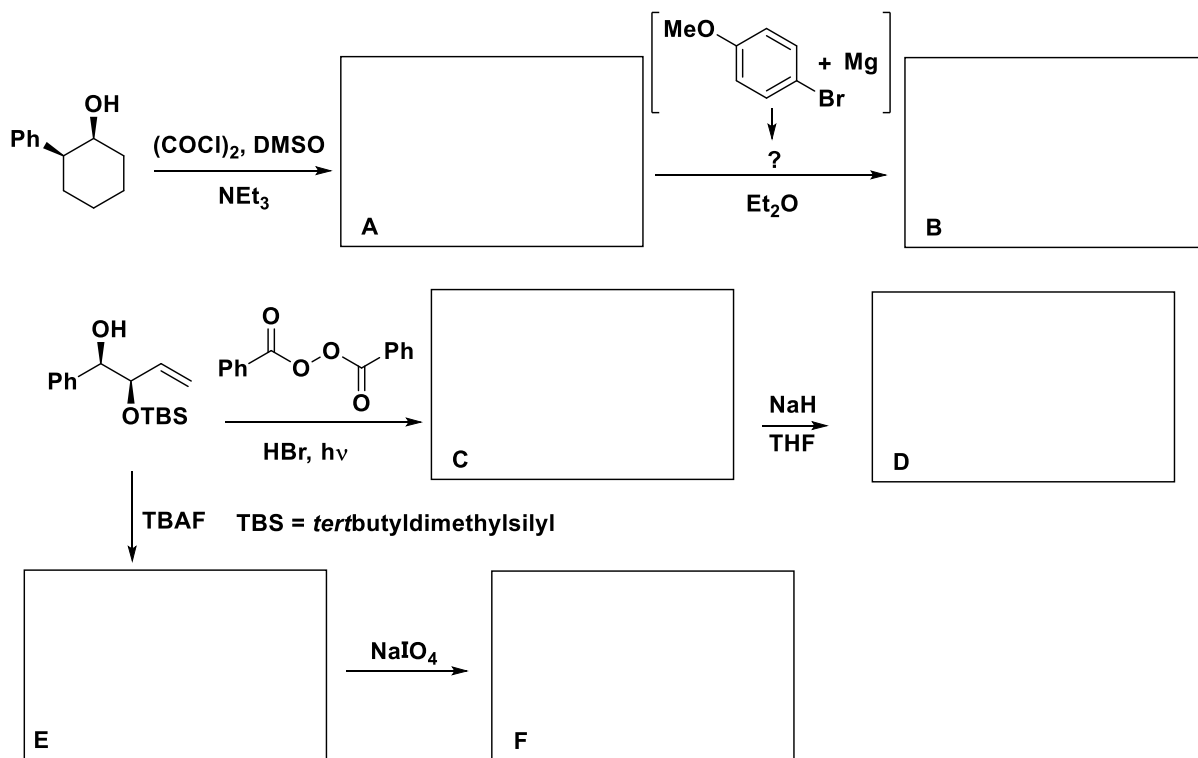
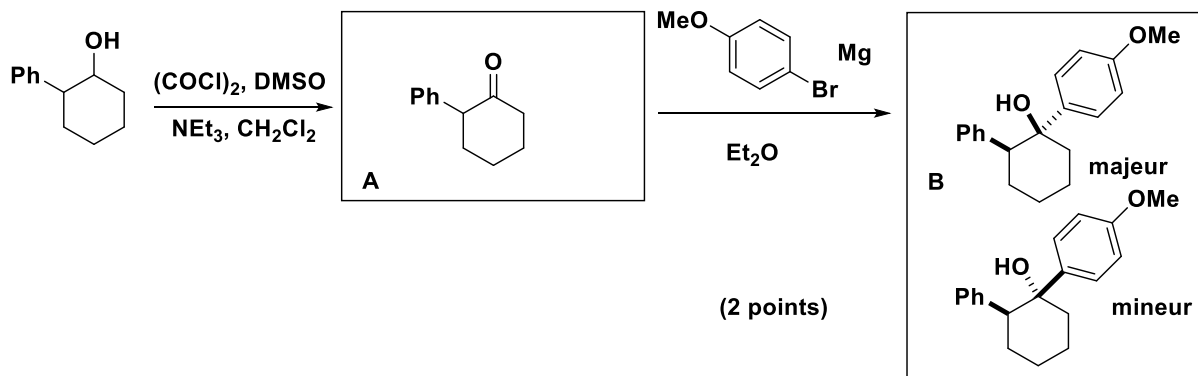


(3 points)

(aussi correct: p_O ou Sp^2_O)

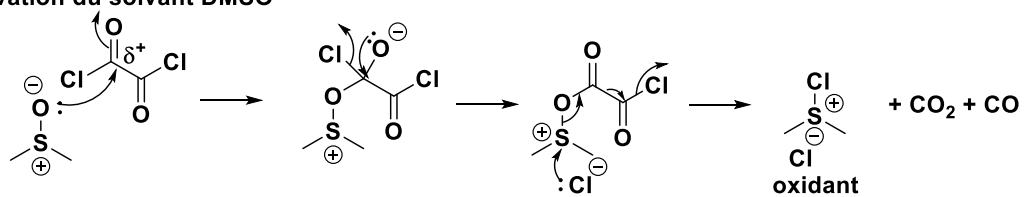
Exercice 3 (25 points)

Indiquer le ou les produit(s) obtenus sous les conditions suivantes et proposer un mécanisme pour chaque transformation. Justifier les sélectivités observées si nécessaire. Les « work-up », s'ils sont nécessaires, ne sont pas mentionnés.

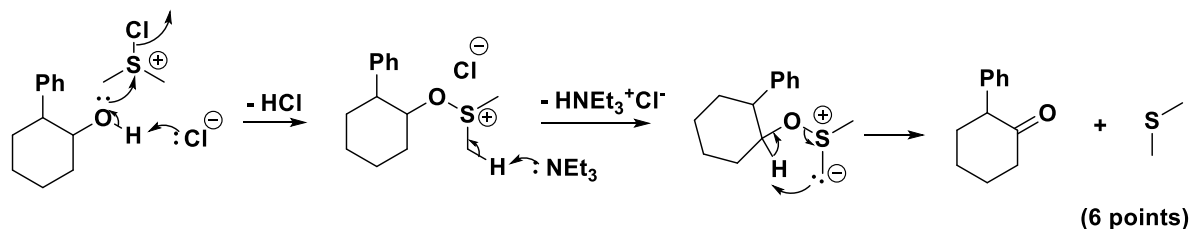
**Solutions**

A

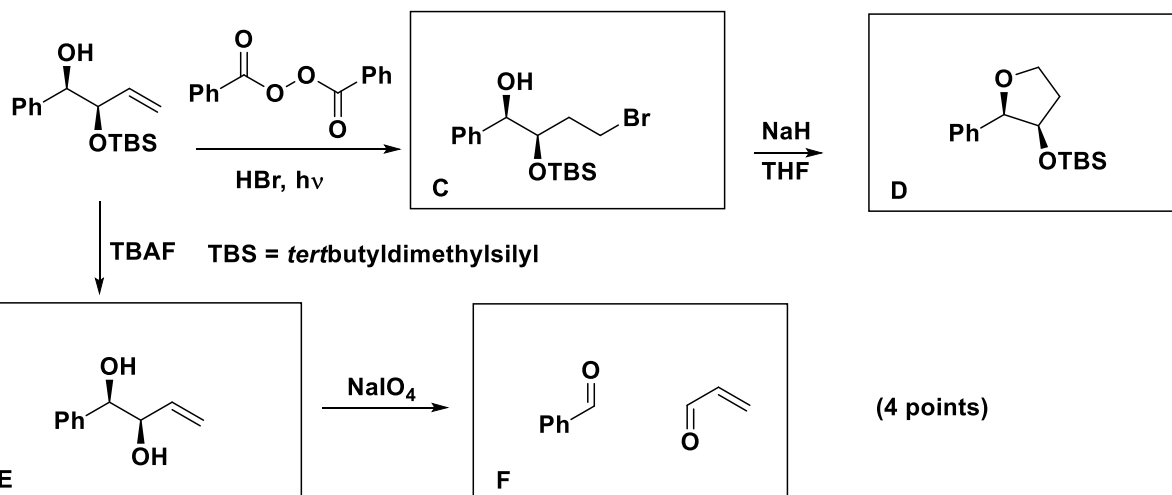
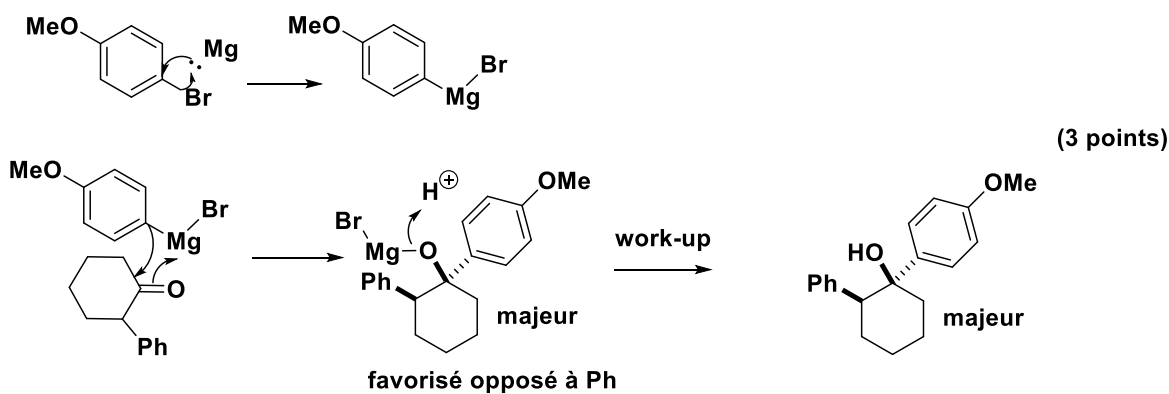
1) Activation du solvant DMSO



2) oxidation

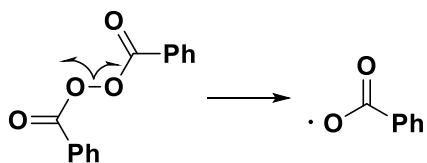


B

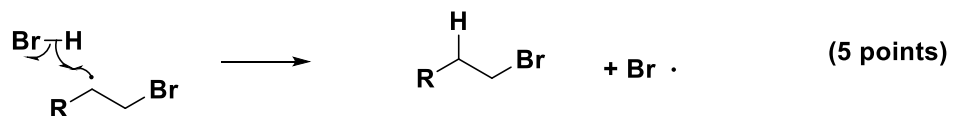
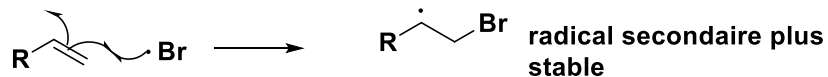
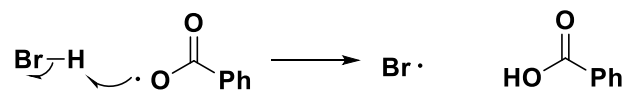


C

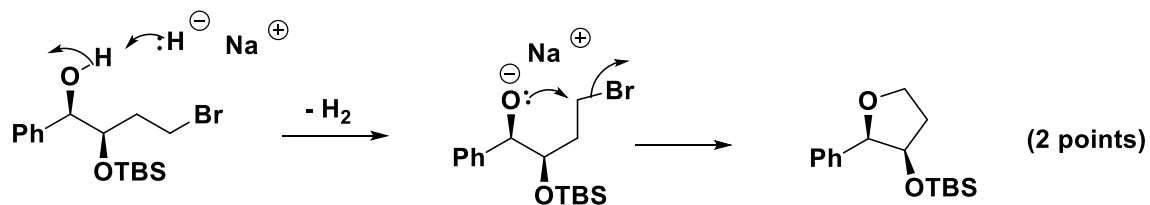
initiation



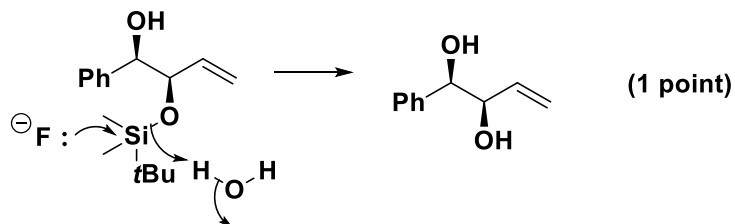
propagation



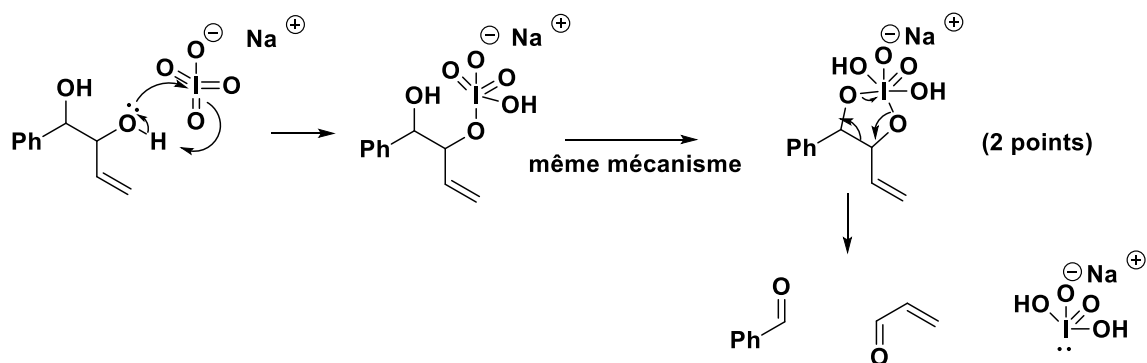
D



E

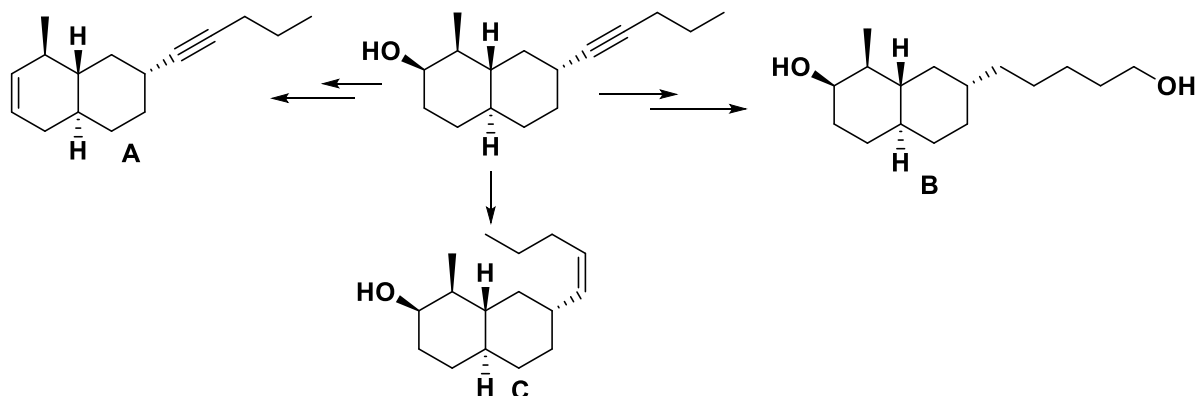
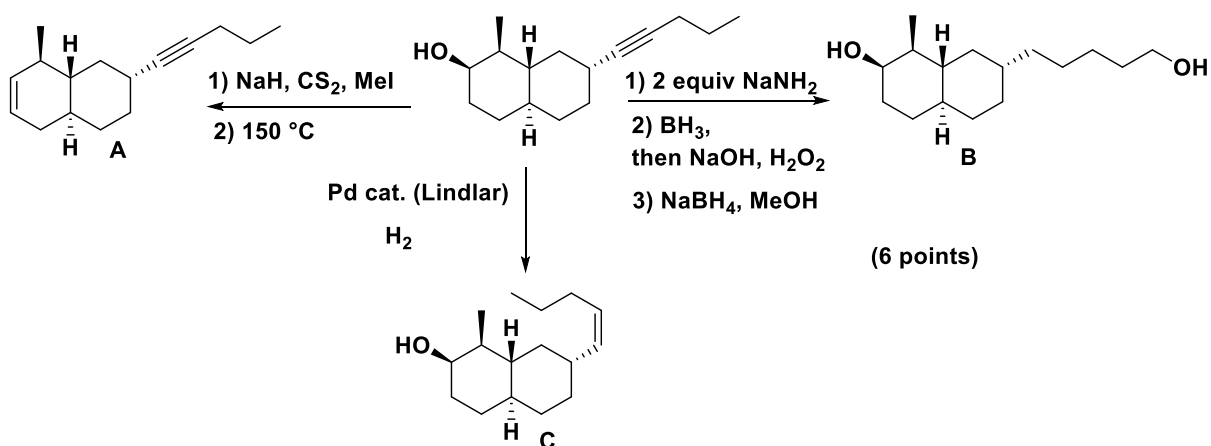


F

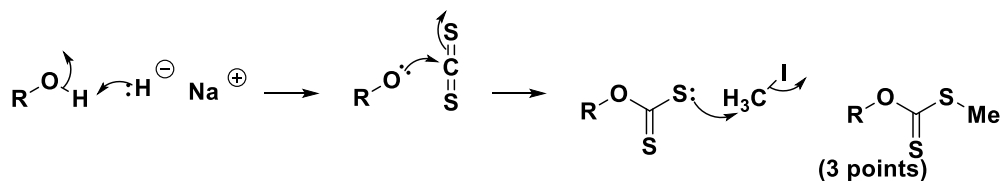


Exercice 4 (27 points)

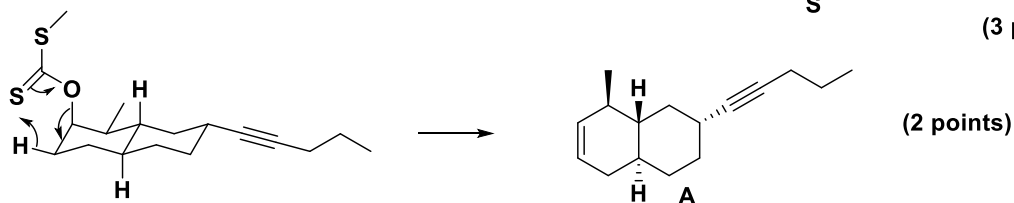
Proposer des conditions pour les transformations suivantes et donner le mécanisme pour chaque transformation. Justifier les sélectivités proposées si nécessaire.

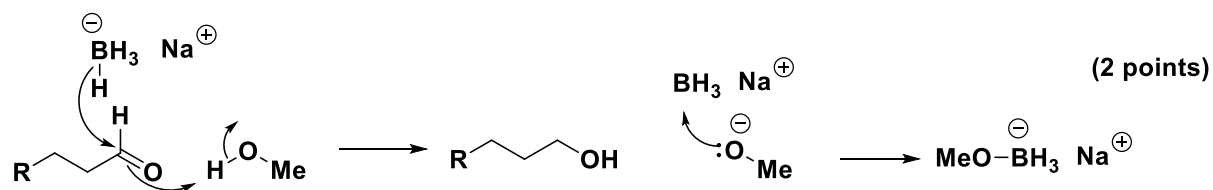
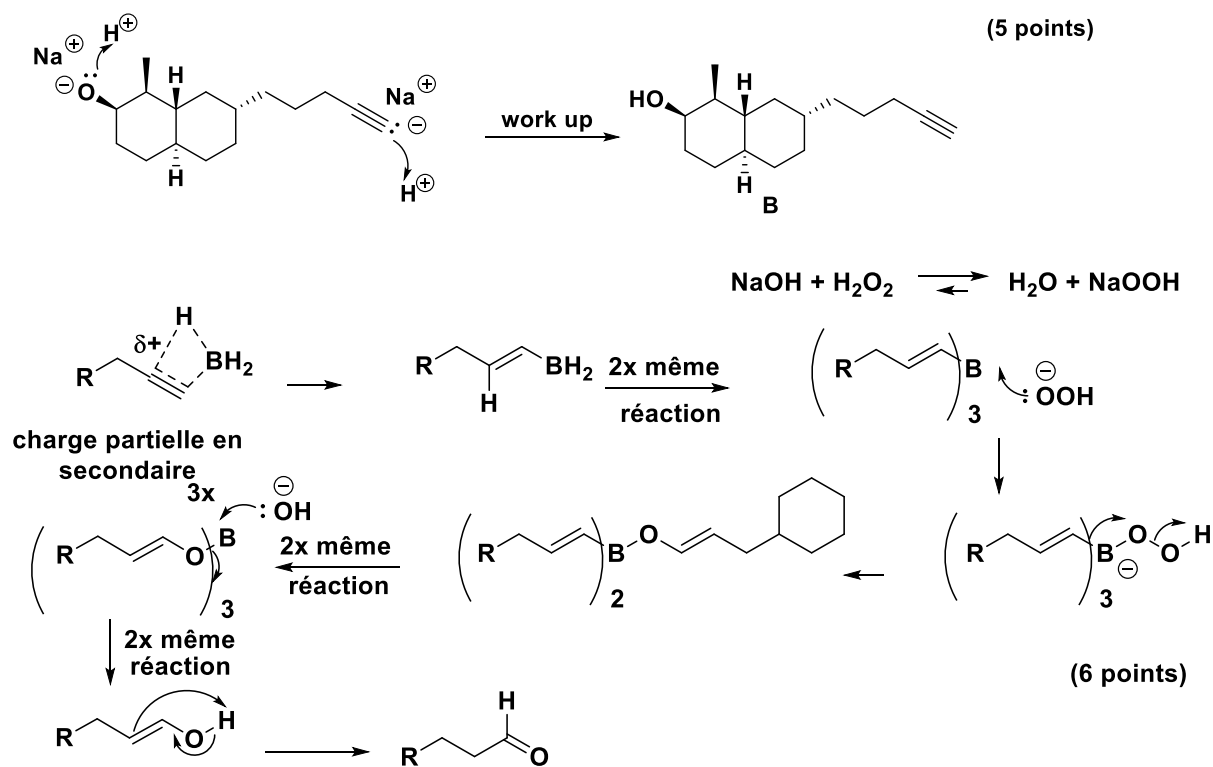
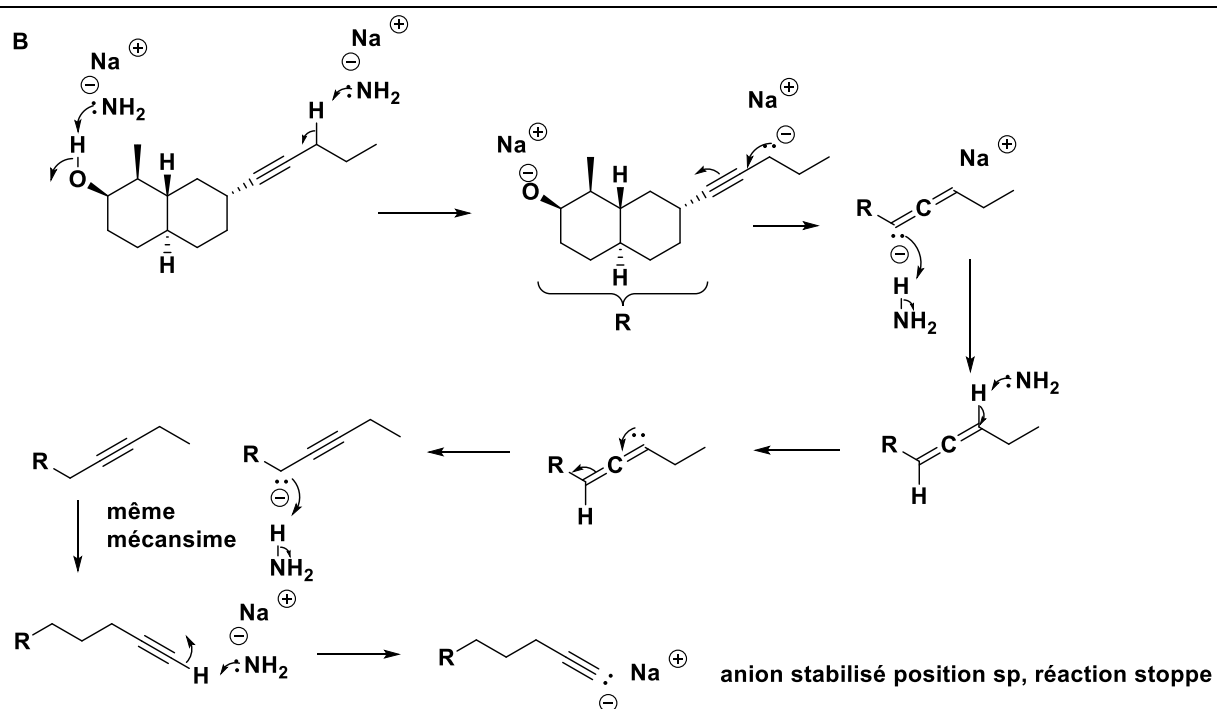
**Solutions possibles:****A Chugaev (Burgess also OK)**

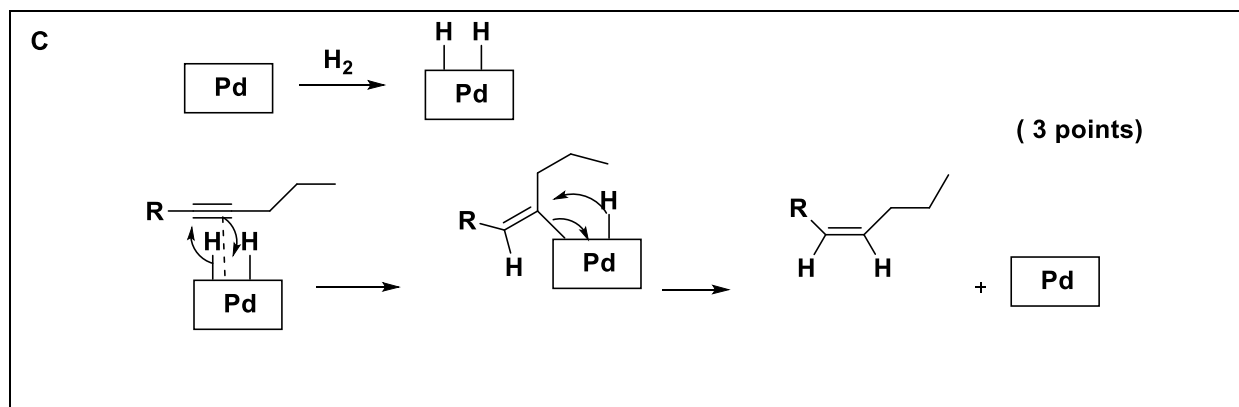
1) activation:



2) élimination







Autres rétrosynthèses acceptées :

A : 1) TsCl/MsCl NEt₃

2) KO^tBu.

E2 non selective, 5 points maximum.

B: 1) NaNH₂

2) Reduction de la triple liaison en double liaison : Na, NH₃ liq ou Pd Lindlar H₂.

3) BH₃, puis H₂O₂ NaOH.