

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°1 – 23 Février 2024

Exercice 1 (23 points)

Pour les 3 réactions suivantes:

1) Si nécessaire, complétez les équations

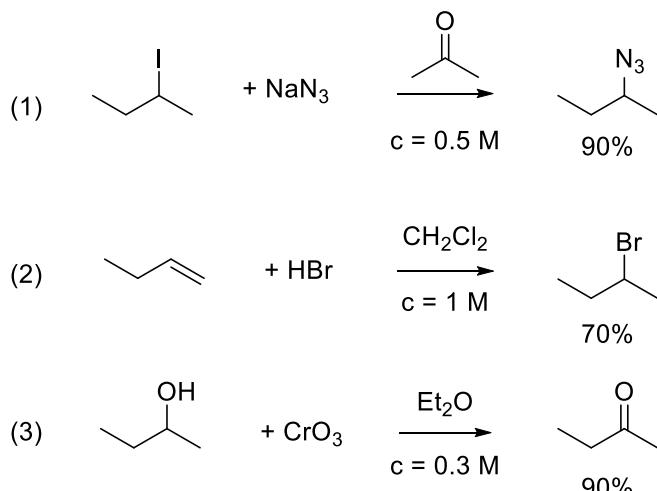
2) Calculer l'économie d'atome, le PMI et le facteur E pour chaque réaction. Information supplémentaire: Densité des solvants: acétone: $d = 0.78 \text{ kg/L}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2: d = 1.33 \text{ kg/L}$, $\text{Et}_2\text{O}: 0.73 \text{ kg/L}$, eau: 1.0 kg/L . La concentration indiquée est celle du produit de départ organique. Pour les calculs 4 chiffres significatifs sont suffisants.

3) Quels sont les PMI et facteurs E finaux après les procédés de purification suivants:

Réaction 1: Extraction avec de l'eau (5x le volume initial d'acétone) et du Et_2O (5x le volume initial d'acétone).

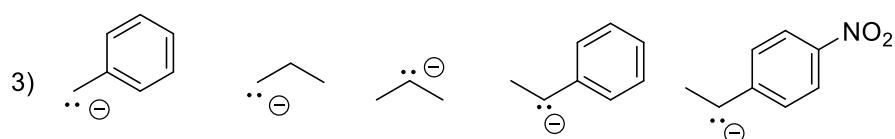
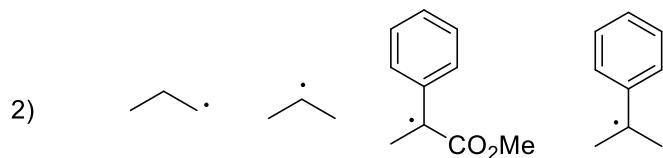
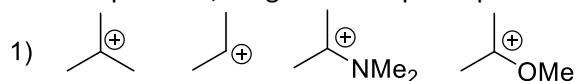
Réaction 2: Chromatographie utilisant 50x le volume initial de CH_2Cl_2 et 50 kg de SiO_2 par kg de produit de départ.

Réaction 3: Distillation fractionnée du mélange réactionnel



Exercice 2 (16 points)

Pour chaque série, ranger les composés par ordre de stabilité croissante. Justifiez vos réponses.



Exercice 3 (12 points)

1) Dessiner les interactions orbitalaires secondaires stabilisantes avec les diagrammes d'orbitales complets pour les intermédiaires réactifs ci-dessous. Comparer les niveaux d'énergie et l'énergie de stabilisation des 2 systèmes. Vous pouvez admettre que les atomes concernés ont une hybridation SP^2 . (10 points)

2) Pour l'une des catégories d'intermédiaires réactifs, le choix d'une hybridation SP^2 n'est probablement pas adéquat: Laquelle est pourquoi? (2 points)



Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°1 – 23 Février 2024 - Solutions

Exercice 1 (23 points)

Pour les 3 réactions suivantes:

1) Si nécessaire, complétez les équations

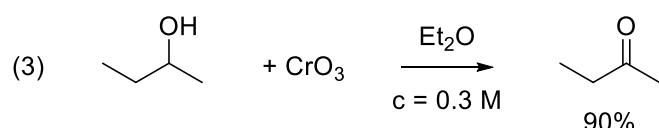
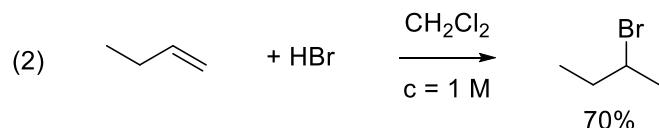
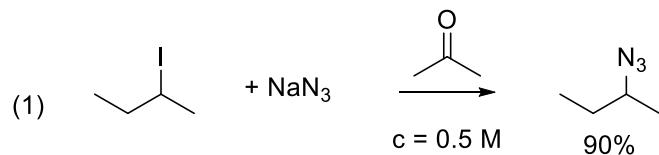
2) Calculer l'économie d'atome, le PMI et le facteur E pour chaque réaction. Information supplémentaire: Densité des solvants: acétone: $d = 0.78 \text{ kg/L}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2: d = 1.33 \text{ kg/L}$, $\text{Et}_2\text{O}: 0.73 \text{ kg/L}$, eau: 1.0 kg/L . La concentration indiquée est celle du produit de départ organique. Pour les calculs 4 chiffres significatifs sont suffisants.

3) Quels sont les PMI et facteurs E finaux après les procédés de purification suivants:

Réaction 1: Extraction avec de l'eau (5x le volume initial d'acétone) et du Et_2O (5x le volume initial d'acétone).

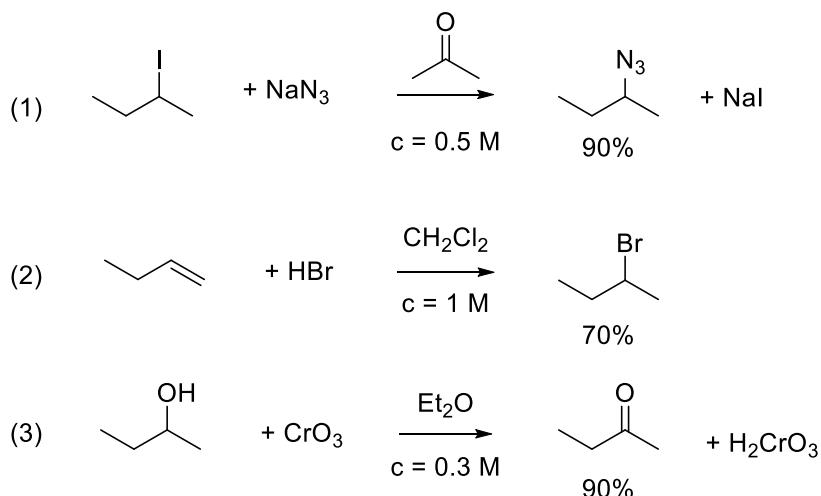
Réaction 2: Chromatographie utilisant 50x le volume initial de CH_2Cl_2 et 50 kg de SiO_2 par kg de produit de départ.

Réaction 3: Distillation fractionnée du mélange réactionnel

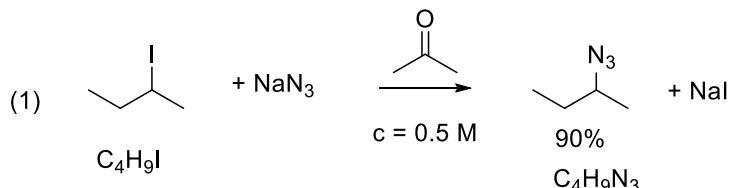


1) Equations complètes (3 points):





2) (15 points)

**Economie d'atomes:**

Produits de départs: 18 atomes

Produit désiré: 16 atomes

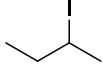
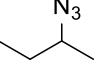
économie d'atomes: $16/18 = 89\%$

(1 point)

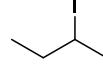
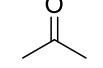
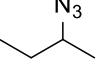
PMI et facteur E

Masse atomique selon tableau périodique: C = 12.01, H = 1.01, N = 14.01, I = 126.90, Na = 22.99

Ce qui donne les masses molaires:

	NaN_3		NaI	
184.03 g/mol	65.02 g/mol	99.16 g/mol	149.89 g/mol	(1 point)

On peut maintenant calculer pour une quantité donnée de produit désiré, par exemple 1 Kg = 10.08 mol

	NaN_3			NaI	
11.20 mol	11.20 mol	22.4 l	10.08 mol	11.2 mmol	(1 point)
2.061 kg	0.728 kg	17.47 kg	1.000 kg	1.679 Kg	

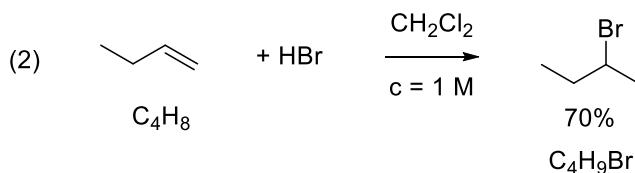
PMI = masse de tous les inputs/masse de produit = $(2.061+0.728+17.47)/1 = 20.26$

(1 point)

E facteur = Masse des déchets/masse de produit = $(17.47+1.679)/1 = 19.1$

(1 point)



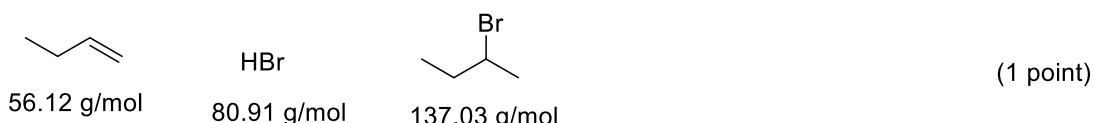


(1 point)

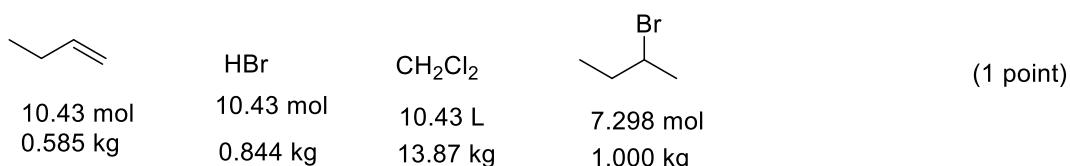
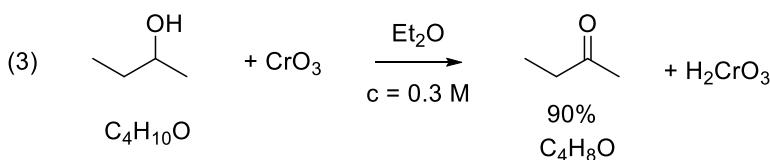
PMI et facteur E

Masse atomique selon tableau périodique: C = 12.01, H = 1.01, Br = 79.90

Ce qui donne les masse molaires:



On peut maintenant calculer pour une quantité donnée de produit désiré, par exemple 1 Kg = 7.298 mol

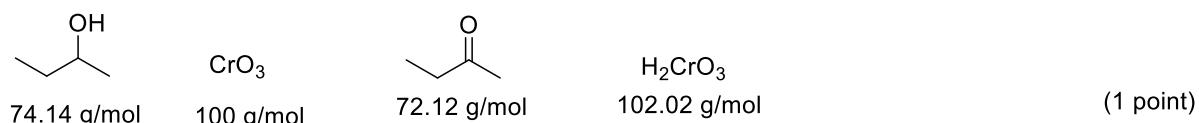
PMI = masse de tous les inputs/masse de produit = $(0.585+0.844+13.87)/1 = 15.3$ (1 point)E facteur = Masse des déchets/masse de produit = $(13.87)/1 = 13.9$ (1 point)**Economie d'atomes:**Produits de départs: 19 atomes Produit désiré: 13 atomes économie d'atomes: $13/19 = 68\%$

(1 point)

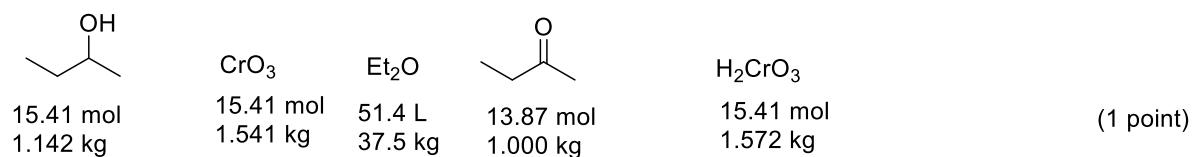
PMI et facteur E

Masse atomique selon tableau périodique: C = 12.01, H = 1.01, O = 16.00, Cr = 52.00

Ce qui donne les masse molaires:



On peut maintenant calculer pour une quantité donnée de produit désiré, par exemple 1 Kg = 13.87 mol

PMI = masse de tous les inputs/masse de produit = $(1.142+1.541+37.5)/1 = 40.2$ (1 point)E facteur = Masse des déchets/masse de produit = $(1.572+37.5)/1 = 39.1$ (1 point)

3) (5 points)



3)

(1)

eau: $22.4 * 5 \text{ L} = 112 \text{ L} = 112 \text{ Kg}$ $\text{Et}_2\text{O}: 112 \text{ L} = 81.8 \text{ Kg}$ PMI = masse de tous les inputs/masse de produit = $(2.061+0.728+17.47+112+81.8)/1 = 214$

(2 points)

E facteur = Masse des déchets/masse de produit = $(17.47+1.679+112+81.8)/1 = 212.9$

(2)

 $\text{CH}_2\text{Cl}_2: 50 * 10.43 \text{ L} = 521.5 \text{ L} = 693.6 \text{ kg}$ $\text{SiO}_2: 50 \text{ kg} * 0.585 \text{ kg} = 29.25 \text{ kg}$ PMI = masse de tous les inputs/masse de produit = $(0.585+0.844+13.87+693.6+29.25)/1 = 738$

(2 points)

E facteur = Masse des déchets/masse de produit = $(13.87+693.6+29.25)/1 = 737$

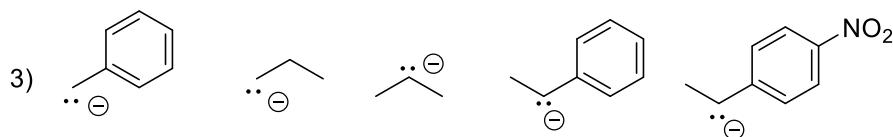
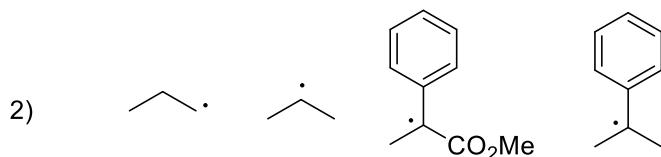
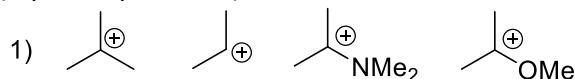
(3): Pas de changement

(1 point)

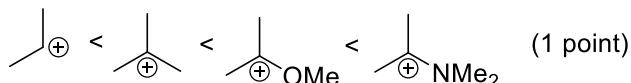
Exercice 2 (16 points)

Pour chaque série, ranger les composés par ordre de stabilité croissante. Justifiez vos réponses.

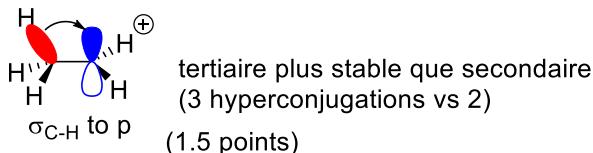
(4 points par série)



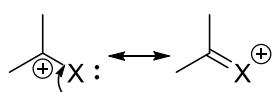
stabilité:



stabilisation par hyperconjugation:



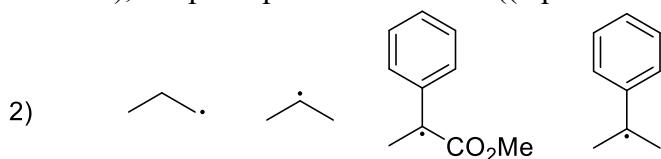
stabilisation par résonance:



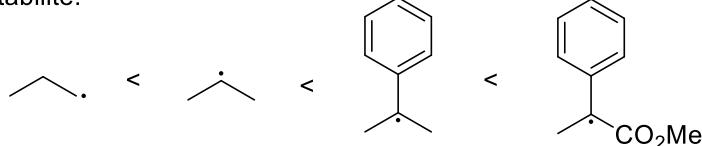
effet plus fort que hyperconjugation
plus favorable avec + sur N (élément électropositif)
(1.5 points)



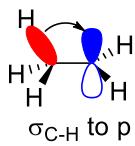
[barème: 1 point pour la réponse, 1.5 point pour l'hyperconjugation (1 point dessin, 0.5 point justification), 1.5 point pour la résonance ((1 point dessin, 0.5 point justification)]



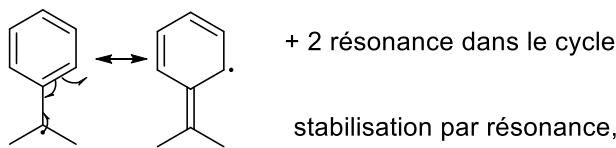
stabilité:



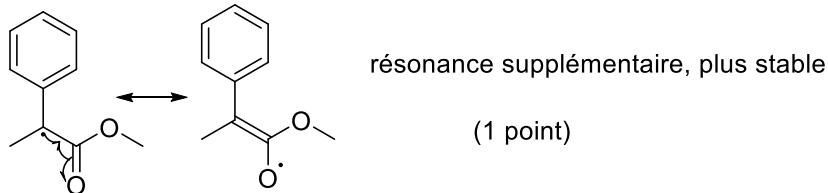
stabilisation par hyperconjugation:



secondaire plus stable que primaire
(2 hyperconjugations vs 1)
(1 point)



stabilisation par résonance, radical plus stable
(1 point)

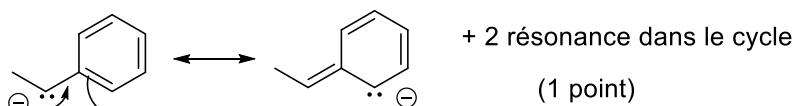
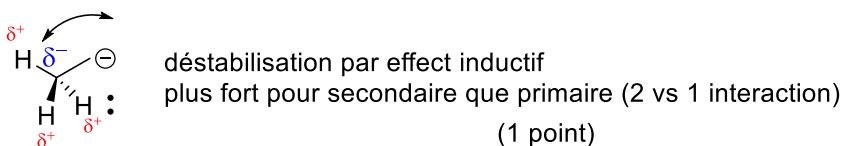
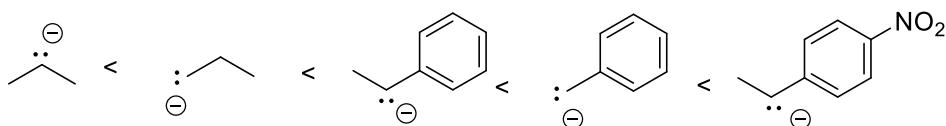


[barème: 1 point pour la réponse, 1 point pour l'hyperconjugation 2 points pour les résonances]

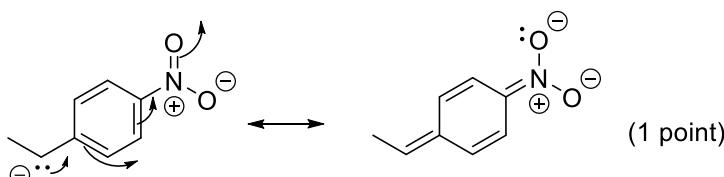


3)

stabilité:



stabilisation par résonance, plus forte que effet inductif

résonance supplémentaire, plus stable
[Barème : 1 point pour la réponse, 1 point pour l'effet inductif, 2 points pour les résonances]**Exercice 3 (12 points)**

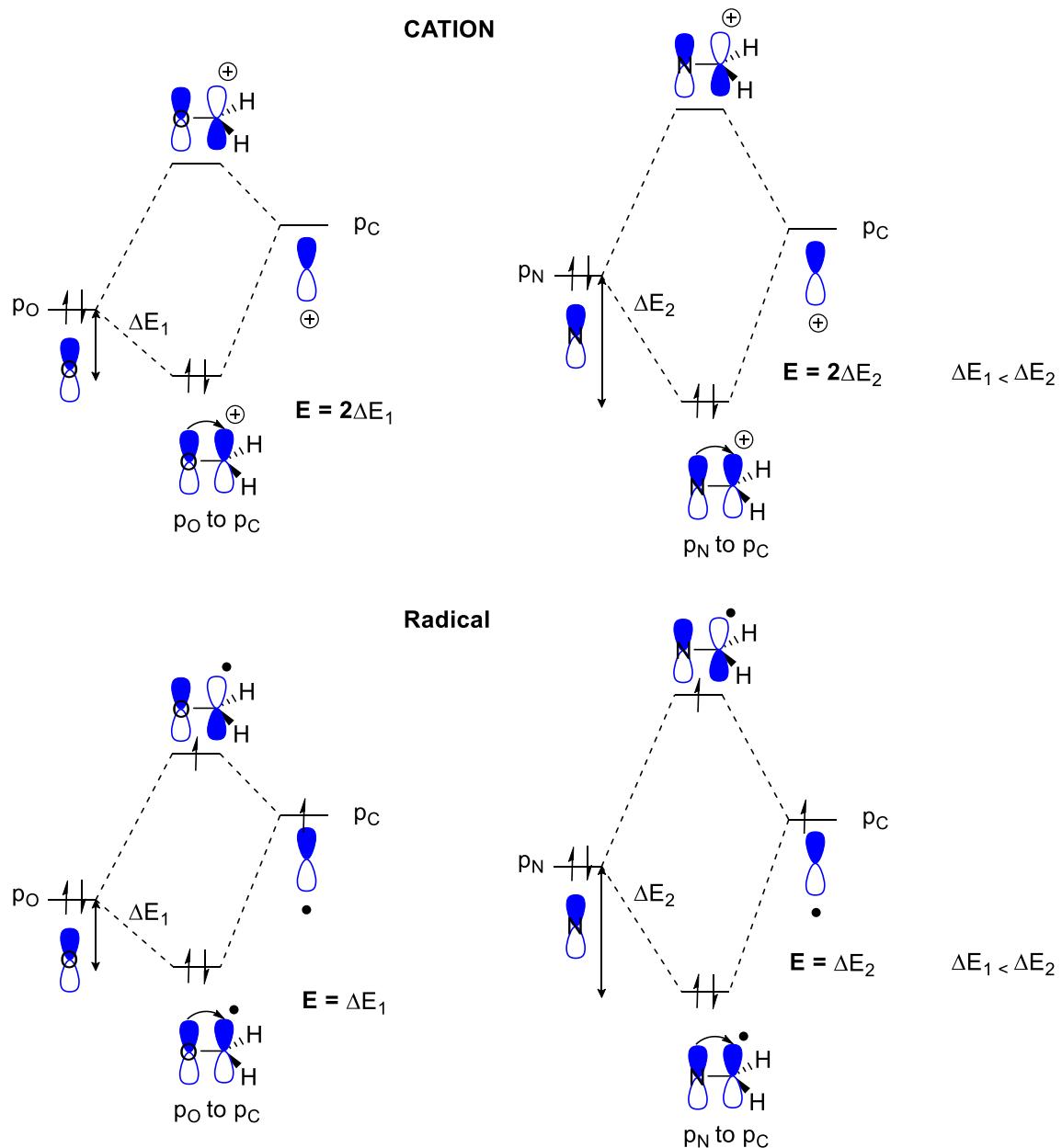
1) Dessiner les interactions orbitalaires secondaires stabilisantes avec les diagrammes d'orbitales complètes pour les intermédiaires réactifs ci-dessous. Comparer les niveaux d'énergie et l'énergie de stabilisation des 2 systèmes. Vous pouvez admettre que les atomes concernés ont une hybridation SP^2 . (10 points)

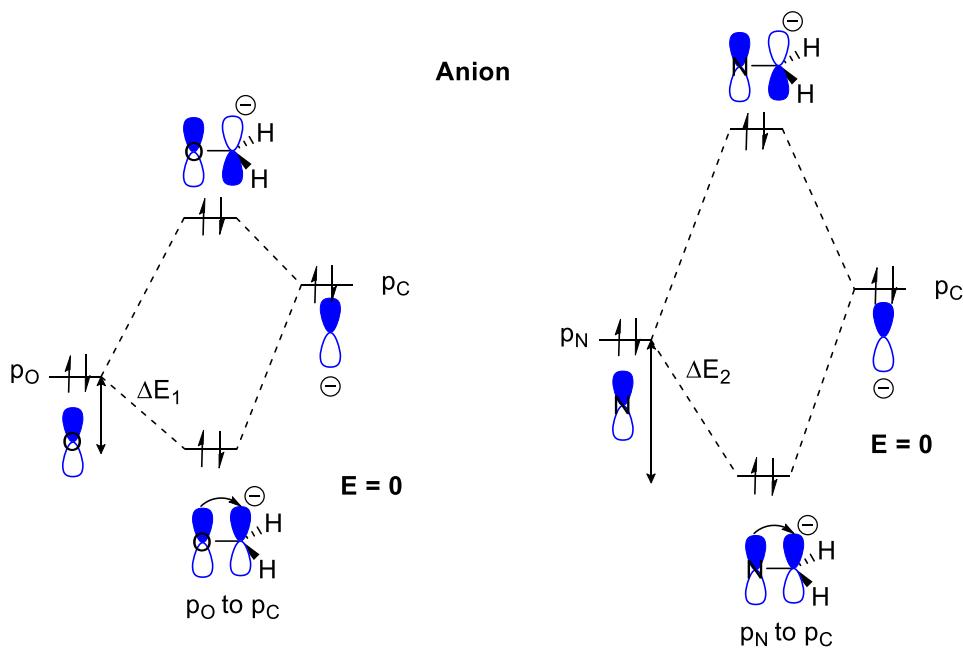
2) Pour l'une des catégories d'intermédiaires réactifs, le choix d'une hybridation SP^2 n'est probablement pas adéquat: Laquelle est pourquoi? (2 points)



1)







2) Dans le cas de l'anion, il n'y a pas de stabilisation car toutes les orbitales sont pleines. Dans ce cas-là, il n'y a aucun avantage à passer à une hybridation SP^2 et une hybridation SP^3 sera favorisée.

[Barème : 6 points pour les diagrammes d'orbitales, 4 points pour les électrons et la comparaison des énergies, 2 points pour l'hybridation des anions.]

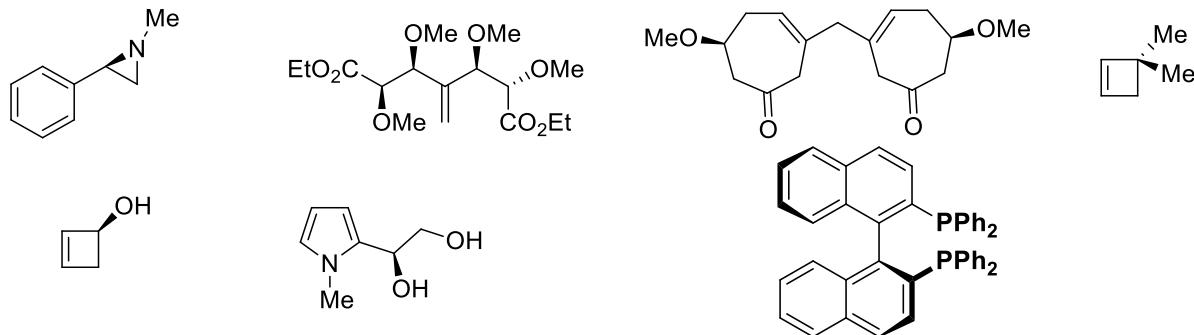


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°2 – 1 Mars 2024

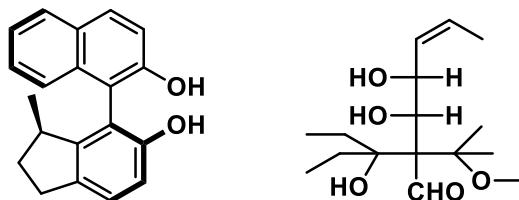
Exercice 1 (20 points)

Pour chaque molécule ci-dessous indiquez si elle est chirale ou non chirale. **Justifiez vos réponses.** Si la molécule est chirale, donnez la configuration absolue du/des éléments de chiralité. (20 points)



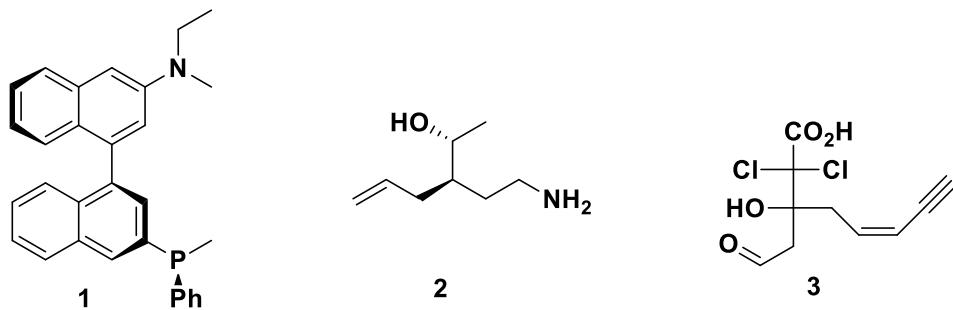
Exercice 2 (9 points, examen 2019)

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. (9 points)



Exercice 3 (9 points, examen 2022)

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. (9 points)

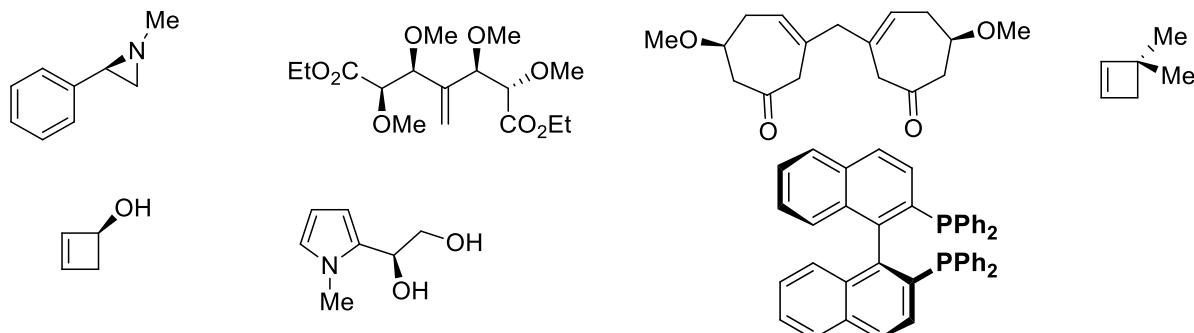


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

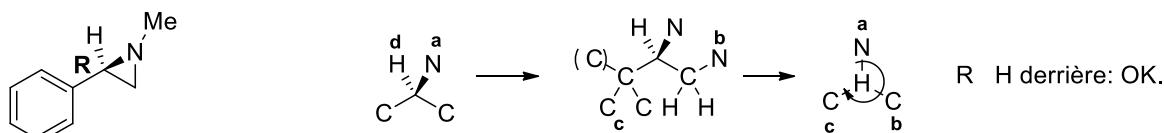
Exercices - Séance n°2 – 1 Mars 2024 - Solutions

Exercice 1 (20 points)

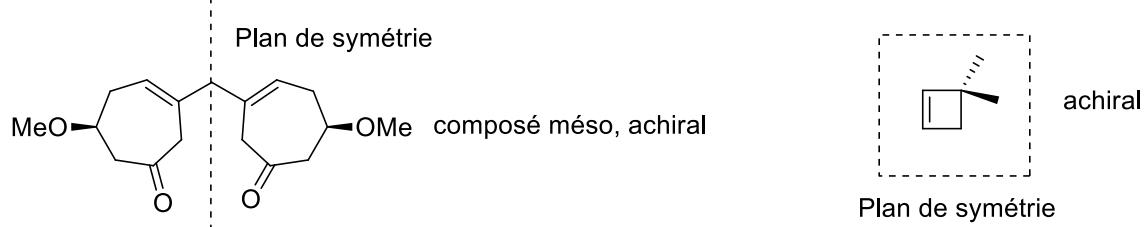
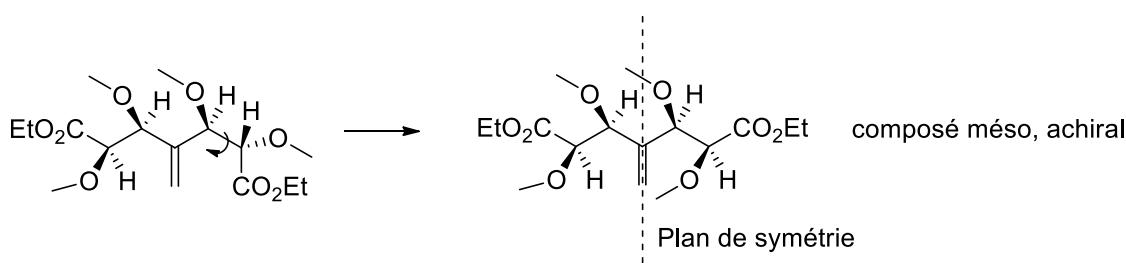
Pour chaque molécule ci-dessous indiquez si elle est chirale ou non chirale. **Justifiez vos réponses.** Si la molécule est chirale, donnez la configuration absolue du/des éléments de chiralité. (20 points)

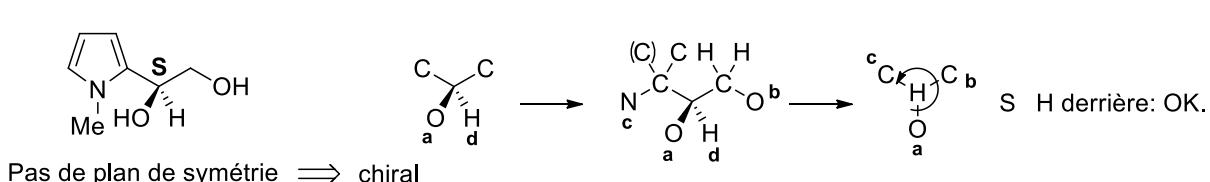
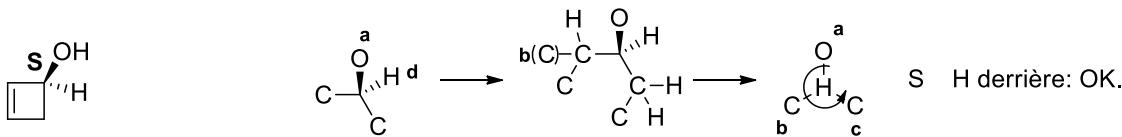


Pour être chirale, une molécule ne doit pas être identique à son image miroir. Un critère de symétrie est que si la molécule contient un plan de symétrie qui la transforme en elle-même, elle n'est pas chirale. Ce critère est souvent utilisé pour déterminer si une molécule est chirale ou non. La configuration absolue est ensuite déterminée comme pour l'exercice 1.

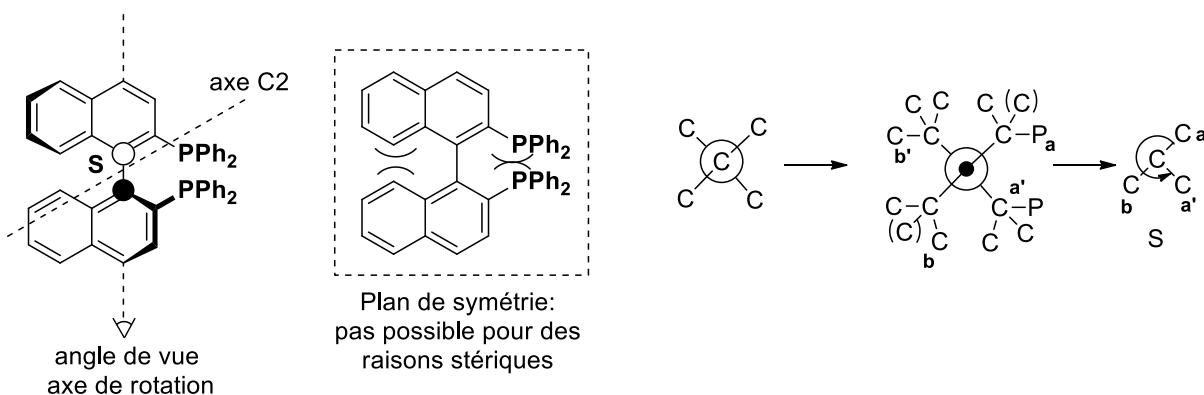


Pas de plan de symétrie \implies chiral





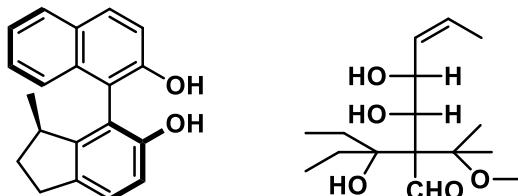
La dernière molécule (Le BINAP, un ligand souvent utilisé en catalyse) est un cas particulier: la structure planaire contenant un plan de symétrie n'est pas possible pour des raisons de stériques (les groupes adjacents se repoussent), du moins à température ambiante. Nous avons donc un axe de symétrie. Pour des raisons de définitions, il faut prendre l'axe de rotation de la liaison simple et considérer les premiers atomes différents le long de cet axe (Cet axe n'est pas l'axe de symétrie C2 contenu dans la molécule!). On utilise alors les règles CIP pour classifier les substituants, en commençant du côté du plus gros substituants qui est placé devant (ici, le plus gros substituants est identique devant ou derrière, donc les deux sont corrects). On classifie ensuite les groupes devant selon CIP en a et b et les groupes derrières en a' et b'. On met b' derrière et le sens de rotation a-b-a' donne la configuration absolue R ou S.



[barème: 1 point pour la réponse, 1 point pour la justification, 1.5 points par configuration absolue comme pour exercice 1]

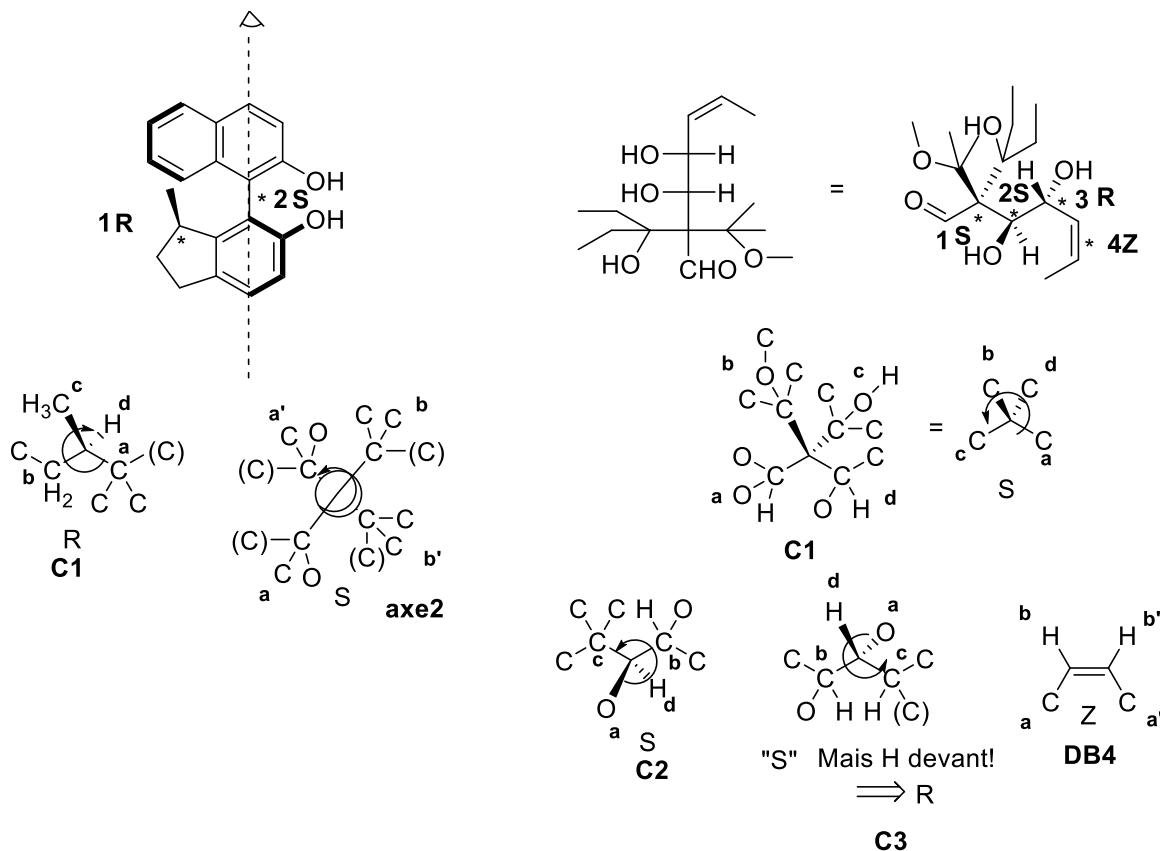
Exercice 2 (9 points, examen 2019)

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. (9 points)



Solutions

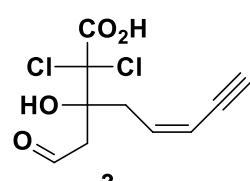
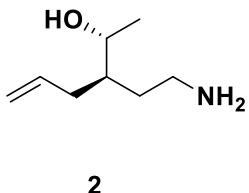
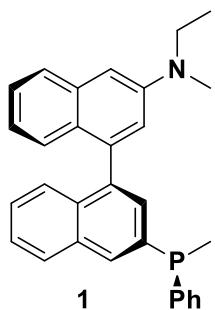


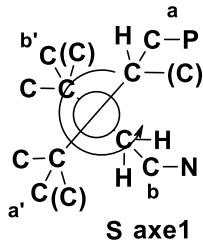
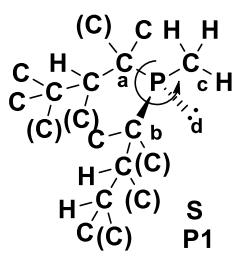
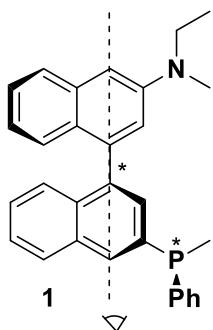


[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

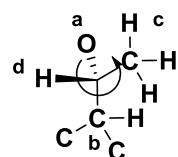
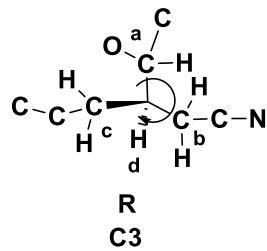
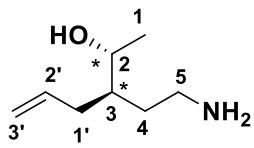
Exercice 3 (9 points, examen 2022)

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. (9 points)



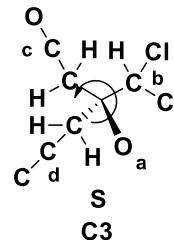
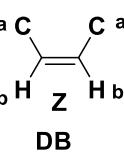
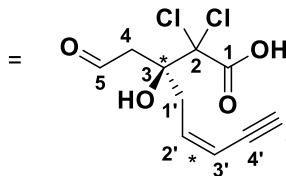
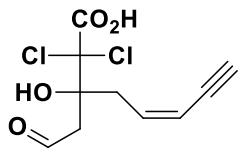


(3 points)



(3 points)

"S" mais H devant = R
C2



(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]

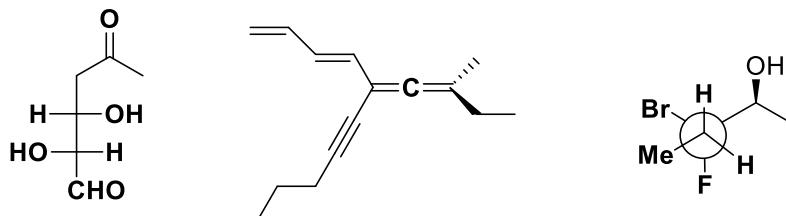


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°3 – 8 Mars 2024

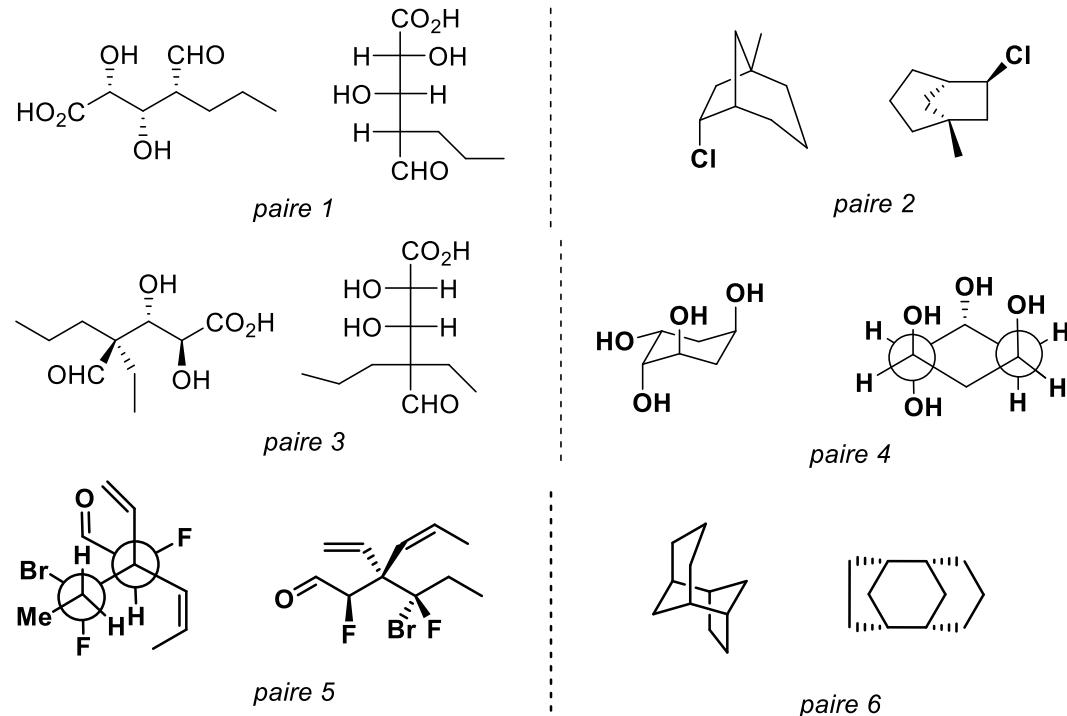
Exercice 1 (9 points, examen 2021)

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. (9 points)



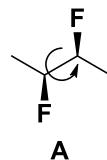
Exercice 2 (15 points, examens 2017-2022)

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



Exercice 3 (16 points, examen 2021)

Faire une analyse complètes des conformères obtenus par rotation autour de la liaison indiquée pour la molécule A. Considérer les interactions stériques et orbitalaires. Pour les interactions orbitalaires: Ne considérer que **les deux interactions orbitalaires les plus favorables pour votre analyse** et dessiner les interactions orbitalaires 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).

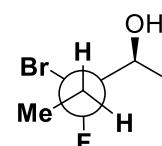
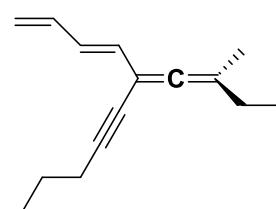
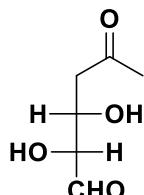


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

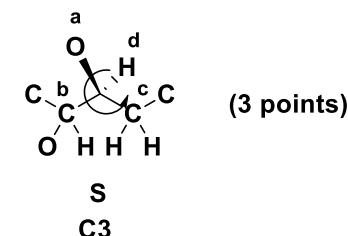
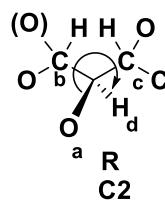
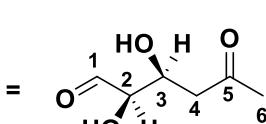
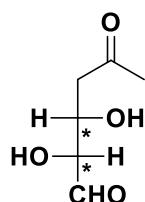
Exercices - Séance n°3 – 8 Mars 2024 - Solutions

Exercice 1 (9 points, examen 2021)

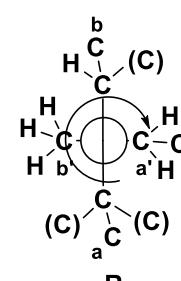
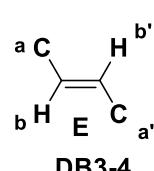
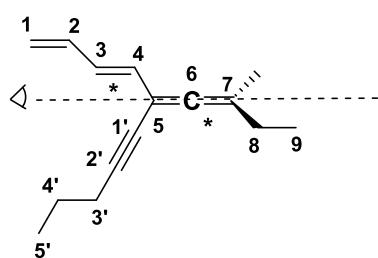
A) Dans les molécules suivantes, indiquez par un astérisque les éléments de chiralité et les oléfines de géométrie définie. Donnez la configuration absolue de ces éléments de chiralité en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z et indiquer l'ordre de priorité des substituants. (9 points)



Solutions

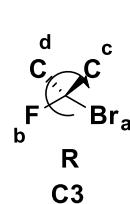
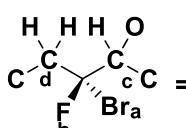
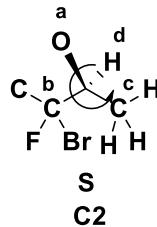
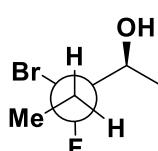


(3 points)



(3 points)

axe5-6-7



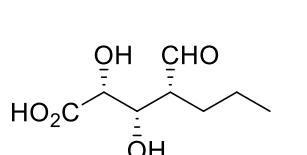
(3 points)

[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]

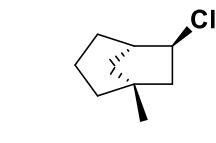
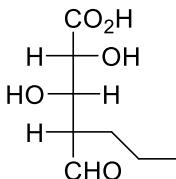


Exercice 2 (15 points, 2017/2018/2019/2021)

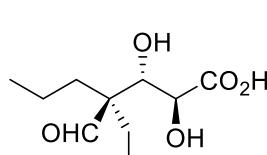
Pour les paires de molécules ci-dessous, indiquez la relation stéréochimique existant entre les molécules de la paire (identiques, énantiomères, diastéréoisomères). **Vous devez justifier clairement vos réponses.**



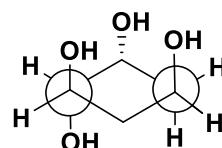
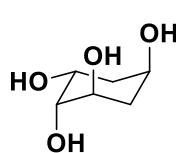
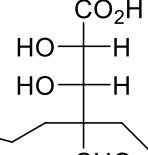
paire 1



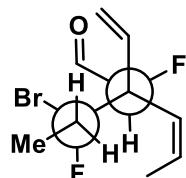
paire 2



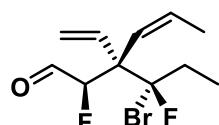
paire 3



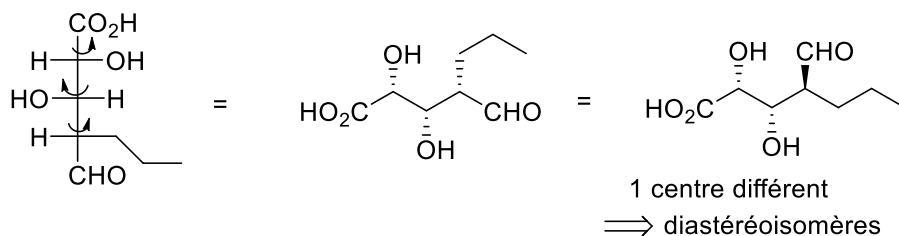
paire 4



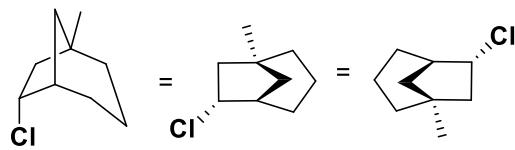
paire 5



paire 6

Paire 1:

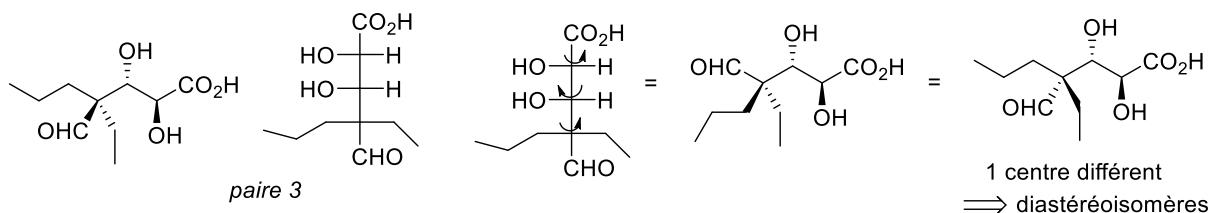
[Barème: 2 points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule : 3 centres corrects : 2 points, 2 centres : 1 points, 1 centre: 0.5 point (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]

Paire 2:

images miroirs/énantiomères

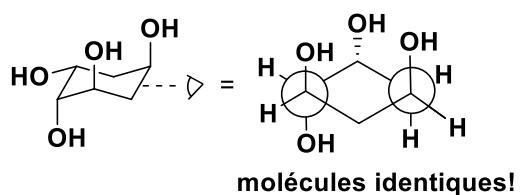
[Barème: points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule (ou pour configuration absolue correcte): 3 centres: 2 points, 2 centres: 1 point, 1 centre: 0.5 points, 0.5 point pour la conclusion correcte]

Paire 3:



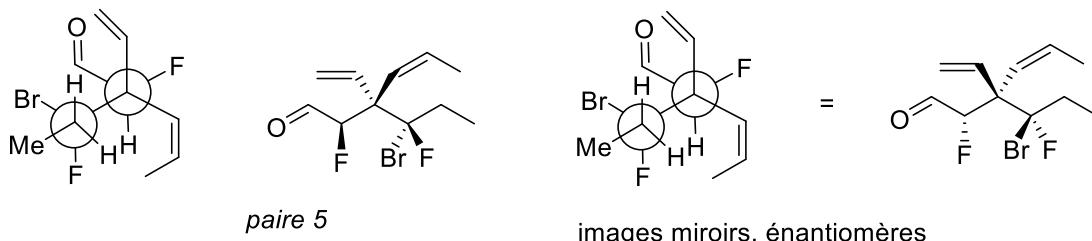
[Barème: points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule : 3 centres corrects : 2 points, 2 centres : 1 points, 1 centre: 0.5 point (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]

Paire 4:



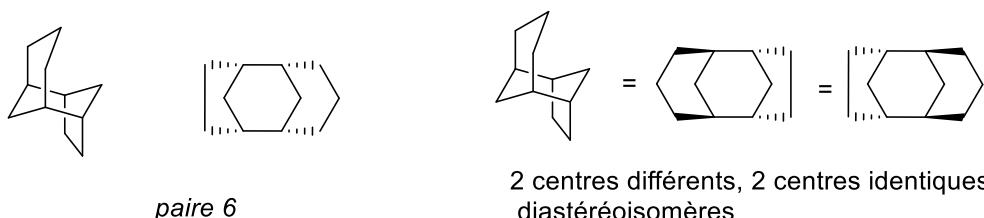
[Barème: points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule (ou pour configuration absolue correcte), 4 centres: 2 points, 3 centres: 1 point, 2 centres: 0.5 points, 0.5 point pour la conclusion correcte]

Paire 5:



[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]

Paire 6:

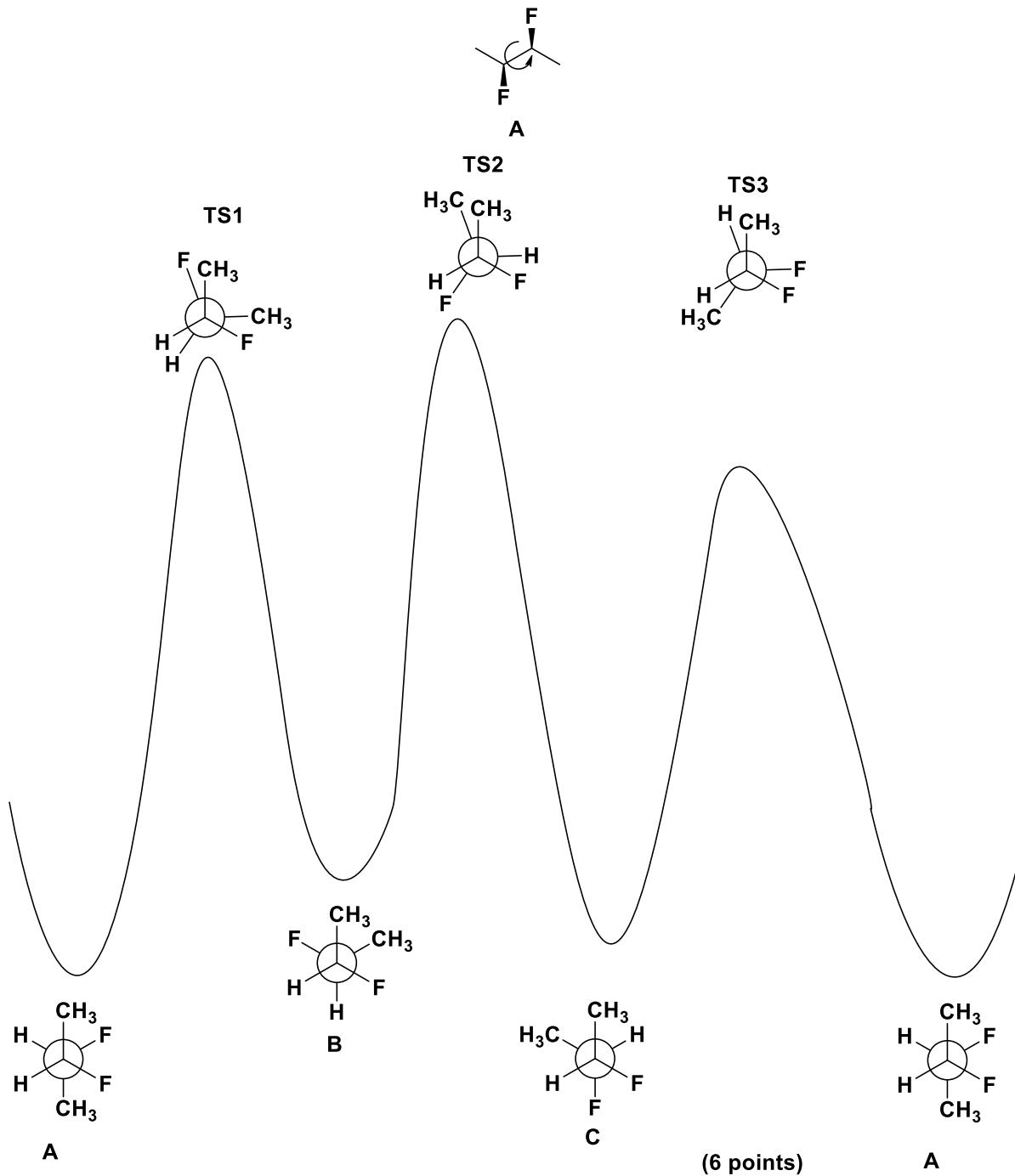


[Barème: points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule : 0. 5 point par centre correct (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]

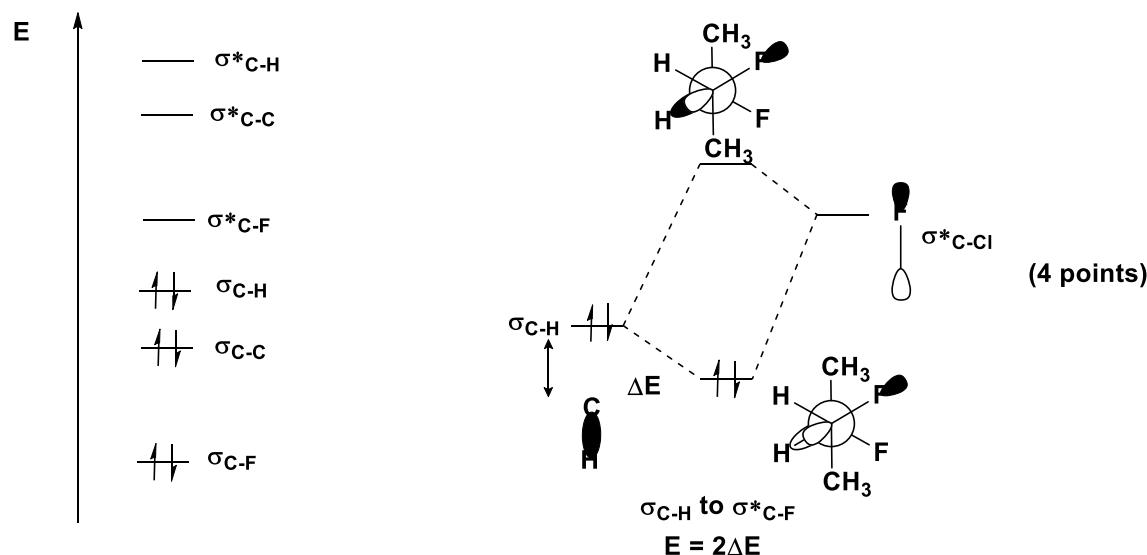


Exercice 3 (16 points, examen 2021)

Faire une analyse complètes des conformères obtenus par rotation autour de la liaison indiquée pour la molécule A. Considérer les interactions stériques et orbitalaires. Pour les interactions orbitalaires: Ne considérer que **les deux interactions orbitalaires les plus favorables pour votre analyse** et dessiner les interactions orbitalaires 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).



2 Interactions orbitalaires dominantes: 1) σ_{C-H} vers σ^*_{C-F} 2) σ_{C-C} vers σ^*_{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 σ_{C-H} vers σ^*_{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 σ_{C-C} vers σ^*_{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]

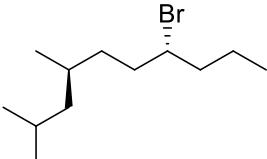
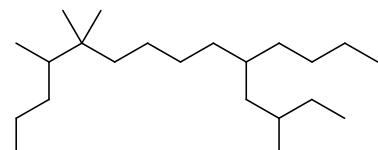
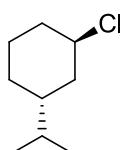
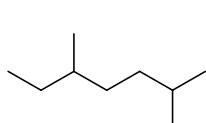


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°4 - 15 mars 2024

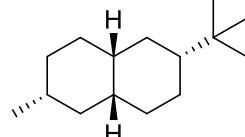
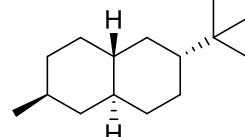
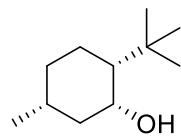
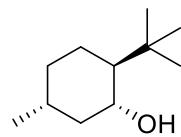
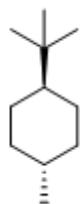
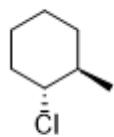
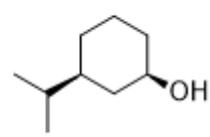
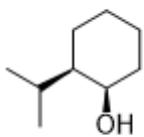
Exercice 1 (19 points)

Donner la nomenclature des composés suivants.



Exercice 2 (20 points)

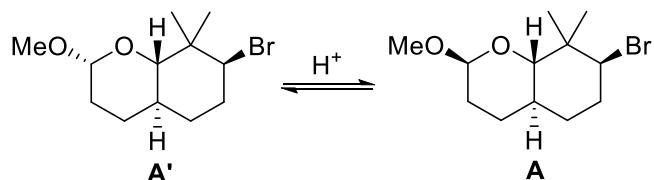
Représenter les conformations favorisées pour les composés suivants. Justifier votre réponse.



Exercice 3 (12 points, examen 2020)

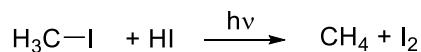
Dessiner la conformation la plus favorable pour A et A' et justifier votre choix.

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 orbitalaires et les diagrammes d'énergie.



Exercice 4 (8 points)

Proposez un mécanisme détaillé pour la réaction suivante

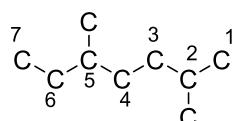
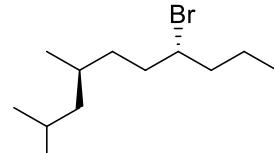
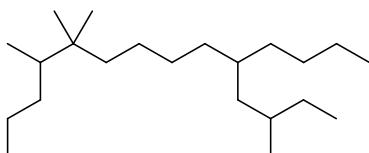
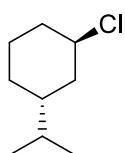
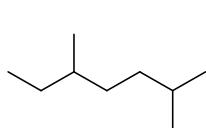


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

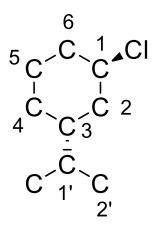
Exercices - Séance n°4 - 15 mars 2024 - Solutions

Exercice 1 (19 points)

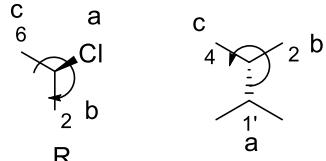
Donner la nomenclature des composés suivants.



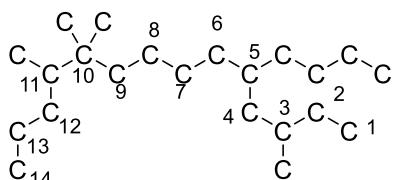
2,5-diméthylheptane (3 points)



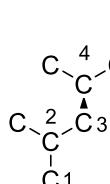
(1*R*, 3*R*)-*trans*-1-chloro-3-(1-méthyléthyl)cyclohexane (6 points)



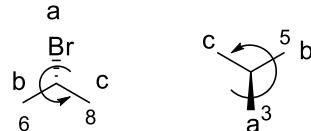
"S" mais H devant: R



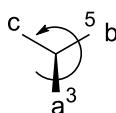
5-butyl-3,10,10,11-tetraméthyltetradécane (4 points)



(4*S*, 7*R*)-7-bromo-2,4-diméthyldécane (6 points)



"S" mais H devant: R

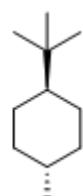
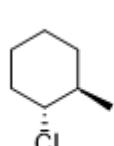
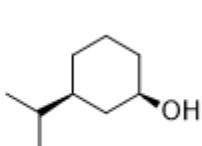
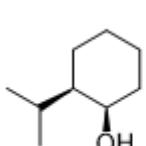


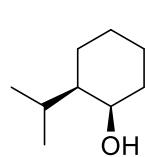
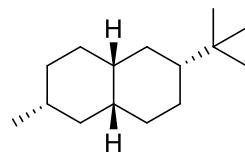
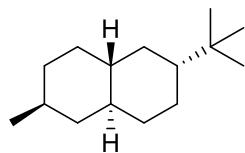
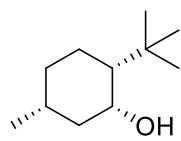
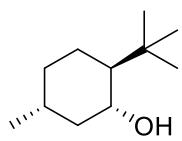
S

[barème: 1 point pour la chaîne principale, 1 point pour la numérotation, 1 point par substituant, 1 point par stéréocentre]

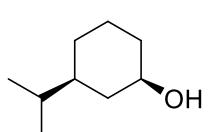
Exercice 2 (16 points, examen 2021)

Représenter les conformations favorisées pour les composés suivants. Justifier votre réponse.

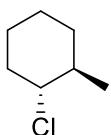




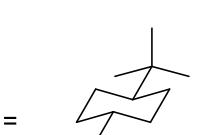
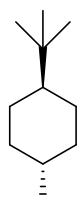
plus grand groupe isopropyle
en position équatorial favorisé
(2.5 points)



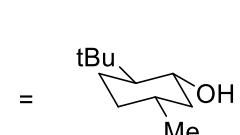
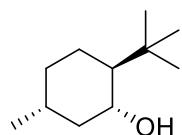
Les 2 groupes en équatorial favorisé
(2.5 points)



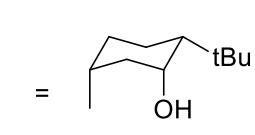
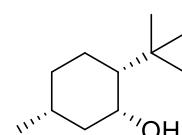
Les 2 groupes en équatorial favorisé
(2.5 points)



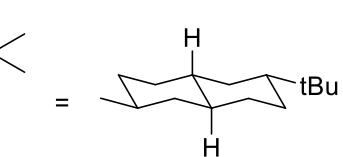
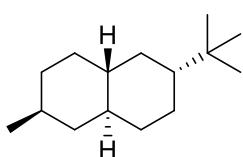
Les 2 groupes en équatorial favorisé
(2.5 points)



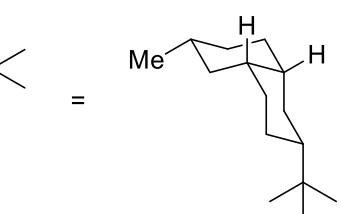
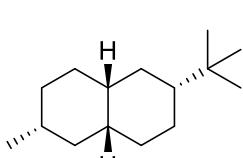
Les 3 groupes en équatorial favorisé
(2.5 points)



Le plus grand groupe tert-butyl est en équatorial
(2.5 points)



une seule géométrie possible à cause de la trans-décaline
(2.5 points)



Conformation avec le tert-butyl en équatorial favorisée.
(2.5 points)

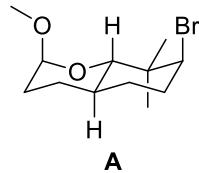
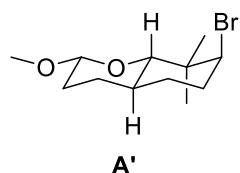
[barème: 1 point par centre correct + 0.5 point pour la justification]

Exercice 3 (12 points, examen 2020)

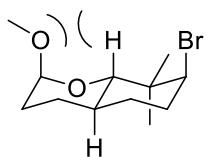
Dessiner la conformation la plus favorable pour A et A' et justifier votre choix.



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 orbitalaires et les diagrammes d'énergie.

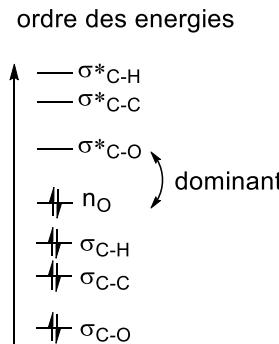
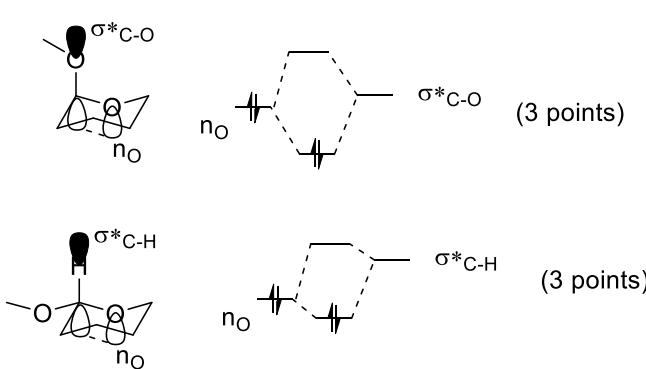


trans-decalin: only one conformation (4 points)



position axiale défavorisée stériquement (1 point)

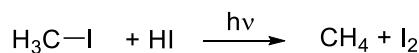
Analyse des orbitales:



L'interaction dominante $n_O \sigma^*_{C-O}$ favorise la position axiale, l'effet domine sur la stérique! (1 point)
 [Barème: Structure: 2 points pour la décaline, 2 points pour les substituants (-0.5 points pour chaque erreur. Stabilité: 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)]

Exercice 4 (8 points)

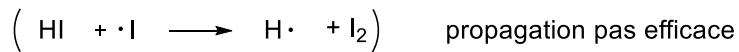
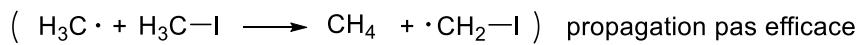
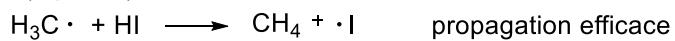
Proposez un mécanisme détaillé pour la réaction suivante



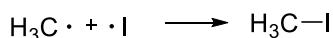
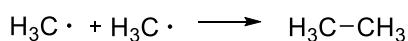
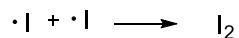
initiation (1 point)



propagation (4 points)



terminaison (3 points)



[barème: 1 point par équation chimique. Remarque: une initiation démarrant par le clivage de HI est également possible, mais moins facile à cause de la liaison plus forte]

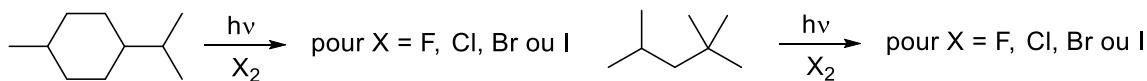


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°5 - 22 mars 2024

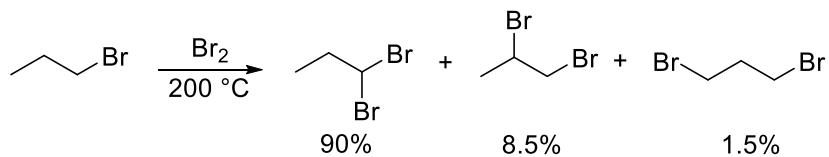
Exercice 1 (11 points)

Quels sont les produits des réactions suivantes. Estimer leurs proportions. Indication: ces réactions sont faites en présence d'un large excès d'alcane, les multi-halogénations sont donc peu probables.



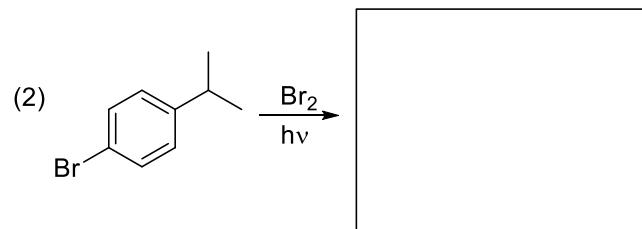
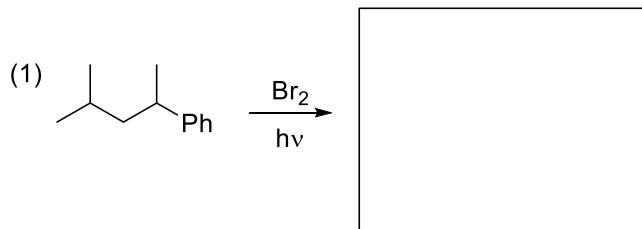
Exercice 2 (11 points)

Pour la bromination du 1-bromopropane ci-dessous, calculez la réactivité relative de chaque atome d'hydrogène. Rationalisez la réactivité observée en dessinant le profil d'énergie des réactions et des diagrammes d'orbitales pour justifier la stabilité relative des intermédiaires.



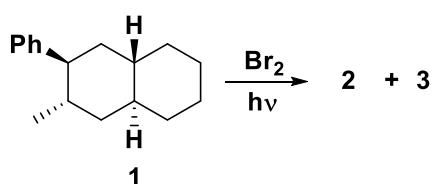
Exercice 3 (10 points, examen 2019 essai et final)

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



Exercice 4 (10 points, examen 2022)

- 1) Donner la structure des produits **2** et **3** et un mécanisme pour leur formation (7 points)
- 2) Dessiner la conformation la plus stable pour les produits **2** et **3**. Lequel des deux produits est le plus stable? (3 points)

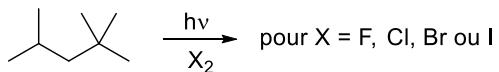
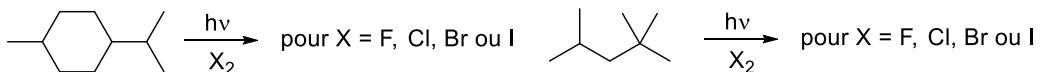


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°5 - 22 mars 2024 - Solutions

Exercice 1 (11 points)

Quels sont les produits des réactions suivantes. Estimer leurs proportions. Indication: ces réactions sont faites en présence d'un large excès d'alkane, les multi-halogénations sont donc peu probables.



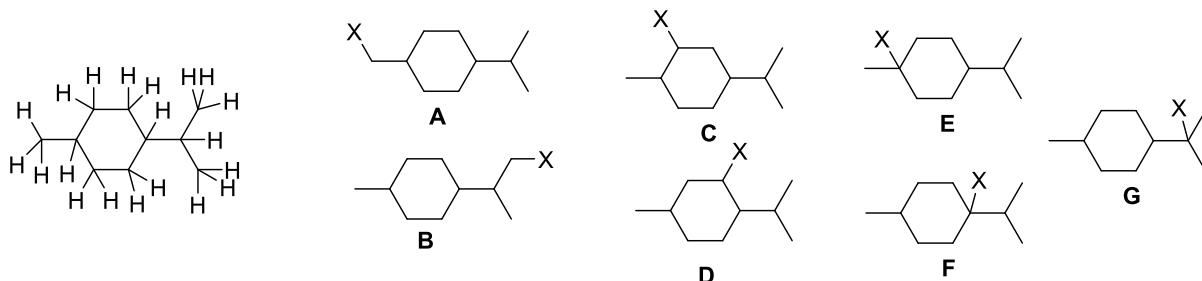
réactivité relative très approximative pour les différents halogènes:

F: primaire = secondaire = tertiaire: le résultat est statistique

Cl: primaire = 1, secondaire = 4, tertiaire = 5

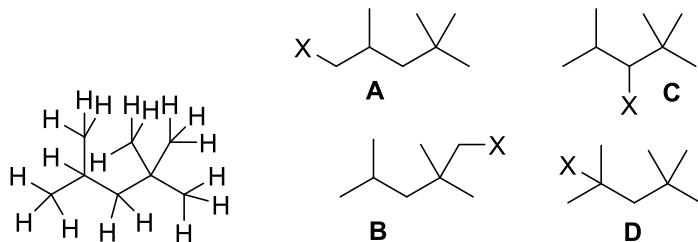
Br: primaire << secondaire << tertiaire

I: réactivité pas suffisante, pas de réaction



produits	nombre de H	réactivité relative				proportion			
		F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
A	3	1	1	0	0	15%	5%	0%	0%
B	6	1	1	0	0	30%	11%	0%	0%
C	4	1	4	0	0	20%	29%	0%	0%
D	4	1	4	0	0	20%	29%	0%	0%
E	1	1	5	1	0	5%	9%	33%	0%
F	1	1	5	1	0	5%	9%	33%	0%
G	1	1	5	1	0	5%	9%	33%	0%
total		20	56	3	0				(7 points)





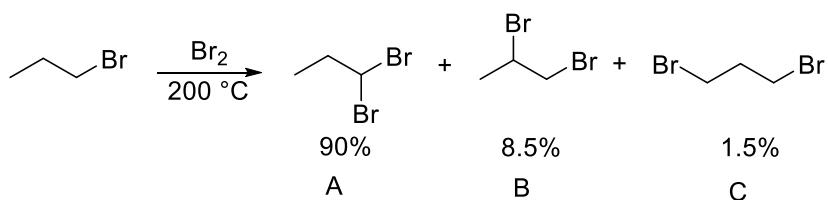
produits	nombre de H	réactivité relative				proportion			
		F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
A	6	1	1	0	0	33%	21%	0%	0%
B	9	1	1	0	0	50%	32%	0%	0%
C	2	1	4	0	0	11%	29%	0%	0%
D	1	1	5	1	0	6%	18%	100%	0%
total		18	28	1	0				

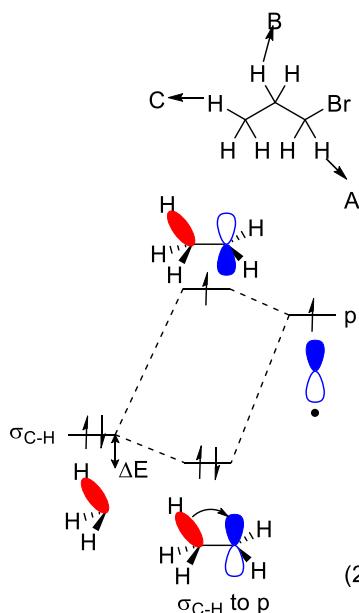
(4 points)

[barème: 1 points par produit: 0.5 point pour la structure et 0.5 point pour les proportions]

Exercice 2 (11 points)

Pour la bromination du 1-bromopropane ci-dessous, calculez la réactivité relative de chaque atome d'hydrogène. Rationalisez la réactivité observée en dessinant le profil d'énergie des réactions et des diagrammes d'orbitales pour justifier la stabilité relative des intermédiaires.

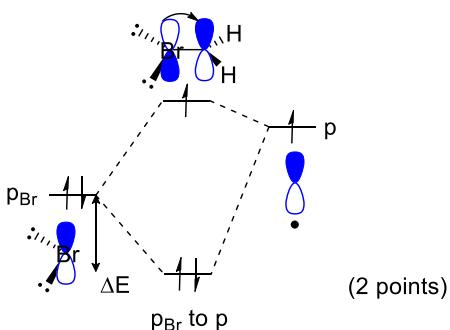
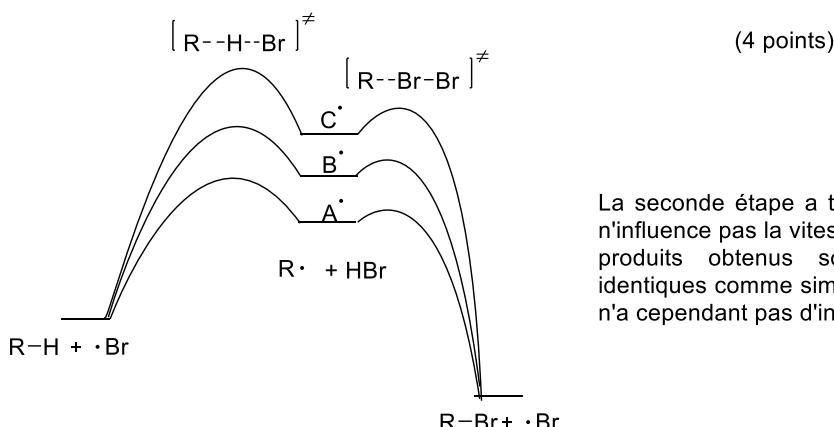
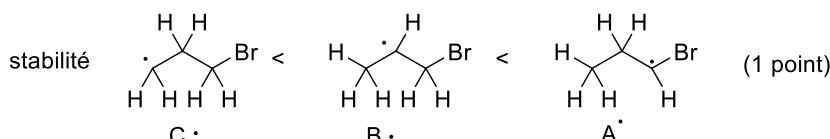




réactivité relative: C = 1

$$B = \frac{8.5/2}{1.5/3} = 8.5 \quad A = \frac{90/2}{1.5/3} = 90$$

(2 points)

**Délocalisation de la paire d'électron**stabilisation par délocalisation,
plus forte que hyperconjugation

La seconde étape a très peu d'énergie d'activation et n'influence pas la vitesse de réaction. Les énergies des produits obtenus sont très proches, mais pas identiques comme simplifié ici. La stabilité des produits n'a cependant pas d'influence sur la sélectivité.

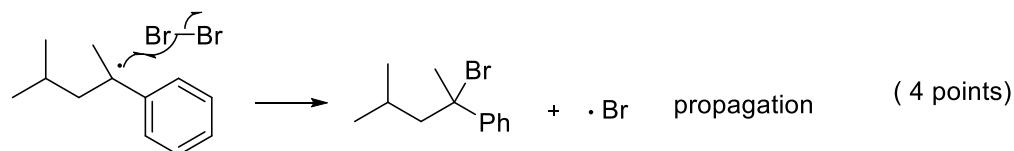
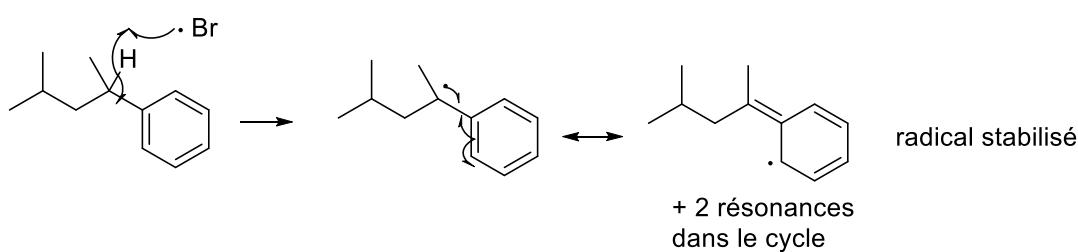
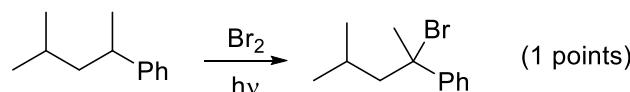
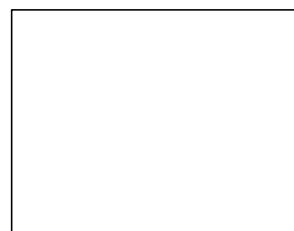
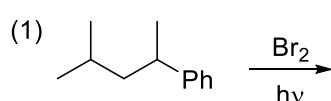
postulat de Hammond: comme l'abstraction de l'atome d'hydrogène est endothermique, la stabilisation du radical va accélérer la réaction

[Barème: 2 points pour la réactivité relative, 2 points pour l'hyperconjugation, 2 points pour la délocalisation de la paire d'électron, 1 point pour la conclusion sur la sélectivité des radicaux, 3 points pour les profils d'énergie et 1 point pour le postulat de Hammond]

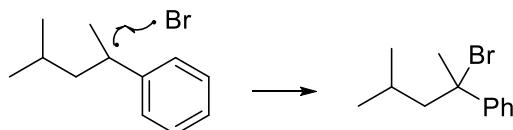
Exercice 3 (10 points)

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

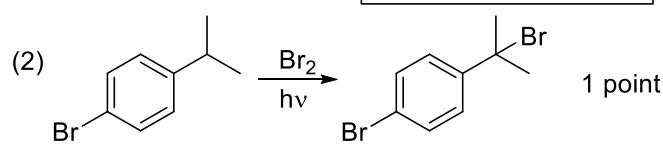
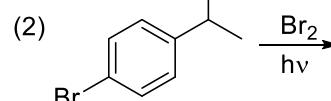


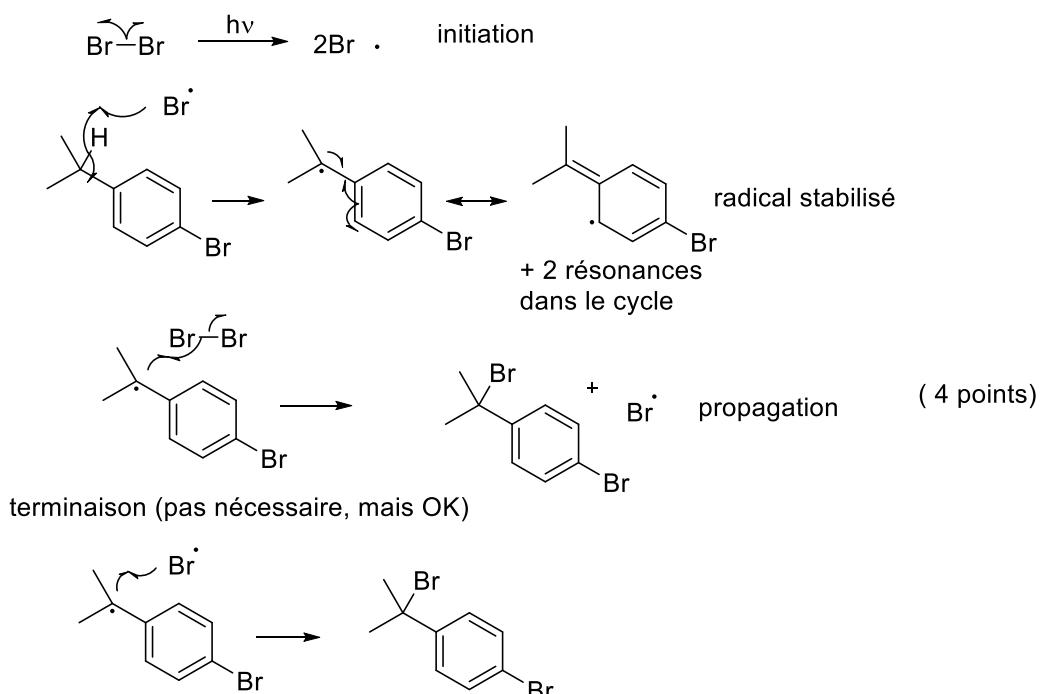


terminaison (pas nécessaire, mais OK)



[Barème: 1 point pour la solution, 1 point par étape du mécanisme, 1 point pour la structure de résonance. La formation du produit est déjà expliquée par l'étape de propagation, donc on a pas absolument besoin de décrire la terminaison]

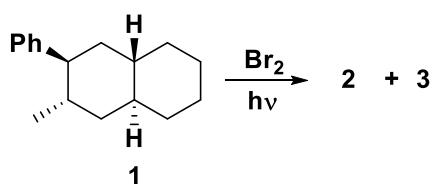




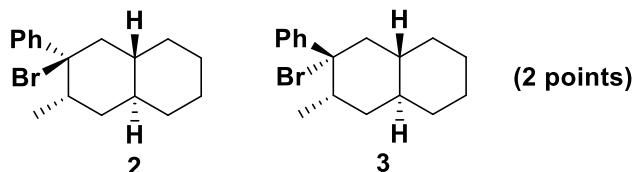
[Barème: 1 point pour la solution, 1 point par étape du mécanisme, 1 point pour la structure de résonance. La formation du produit est déjà expliquée par l'étape de propagation, donc on a pas absolument besoin de décrire la terminaison]

Exercice 4 (15 points)

- 1) Donner la structure des produits **2** et **3** et un mécanisme pour leur formation (7 points)
- 2) Dessiner la conformation la plus stable pour les produits **2** et **3**. Lequel des deux produits est le plus stable? (3 points)

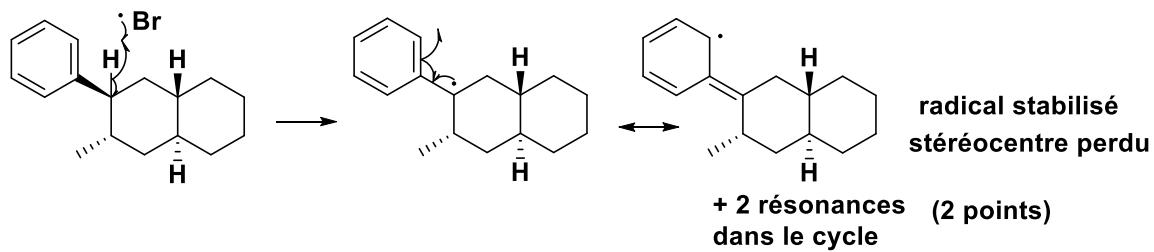


1)

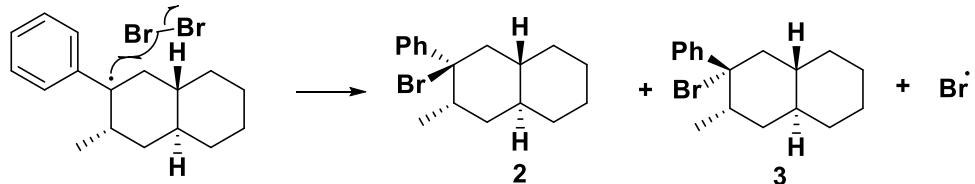


mécanisme:



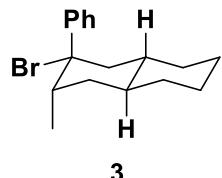
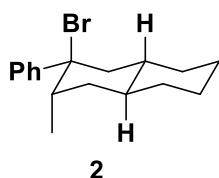


propagation (1 point)



attaque possible dessus ou dessous!
(1 point)

2)



2 plus stable: plus gros groupe Ph est équatorial
(3 points)

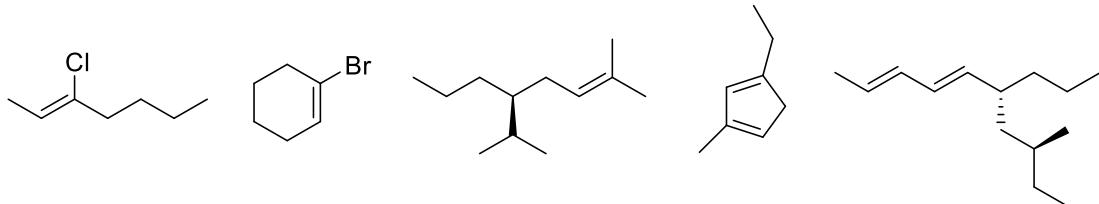


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°6 – 12 avril 2024

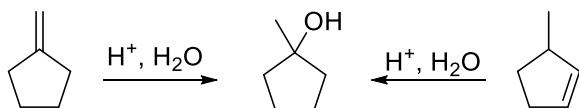
Exercice 1 (11 points)

Donner la nomenclature systématique des composés suivants.



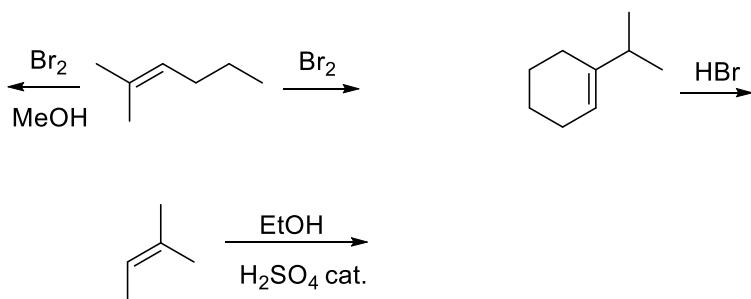
Exercice 2 (18 points)

Expliquer la formation d'un seul alcool à partir des deux alcènes différents par un mécanisme détaillé incluant tous les autres isomères de constitution qui aurait pu être formés. Justifier la stabilisation d'intermédiaires importants par des diagrammes d'orbitales. Dessiner un profil d'énergie pour les deux réactions correspondant à votre mécanisme: votre profil doit clairement montrer pourquoi seulement le produit indiqué est formé dans les deux réactions.



Exercice 3 (17 points)

Donner les produits des réactions suivantes et les mécanismes conduisant au produit principal. Justifier la sélectivité observée (l'utilisation de diagramme d'orbitales n'est pas nécessaire).



Exercice 4 (14 points)

Proposer des conditions de réaction et un mécanisme pour convertir le 3-méthylbut-1-ène en:

- 1) 1-bromo-3-méthylbutane
- 2) un mélange de 2-bromo-3-méthylbutane et 2-bromo-2-méthylbutane

Justifier votre choix de conditions sur la base des mécanismes proposés.

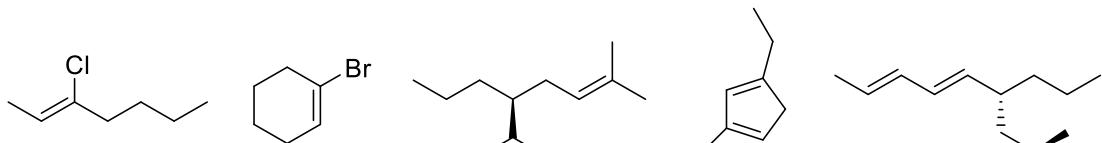


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°6 – 12 avril 2024- Solutions

Exercice 1 (11 points)

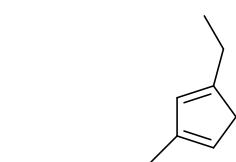
Donner la nomenclature systématique des composés suivants.



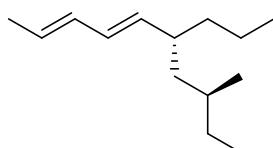
(Z)-3-chlorohept-2-ène
(2 points)

1-bromocyclohex-1-ène
(1.5 points)

(S)-5-isopropyl-2-méthyoct-2-ène
(2 points)



1-éthyl-3-méthylcyclopenta-1,3-diène
(1.5 points)

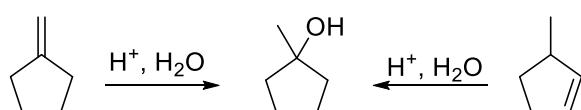


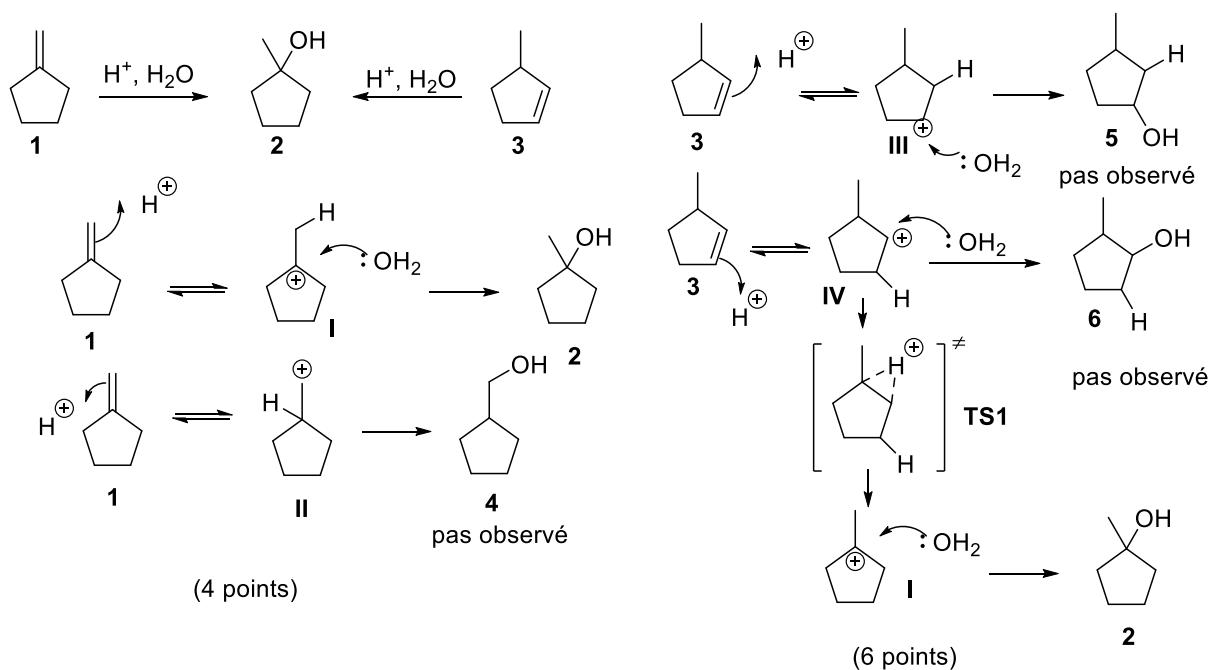
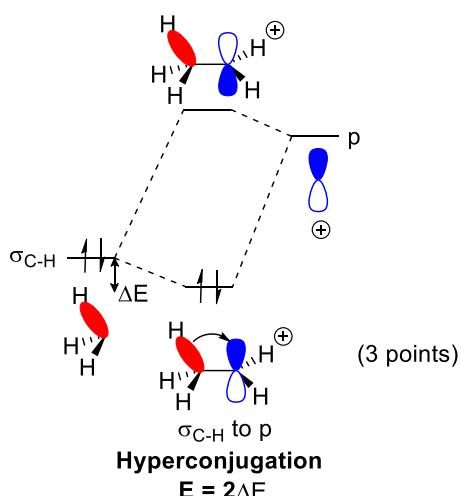
(2E,4E,6R,8S)-8-méthyl-6-propyldéca-2,4-diène
(4 points)

[barème: 0.5 point pour la chaîne principale, 0.5 point pour la numérotation, 0.5 point par substituant, 0.5 point par stéréocentre/géométrie d'oléfines]

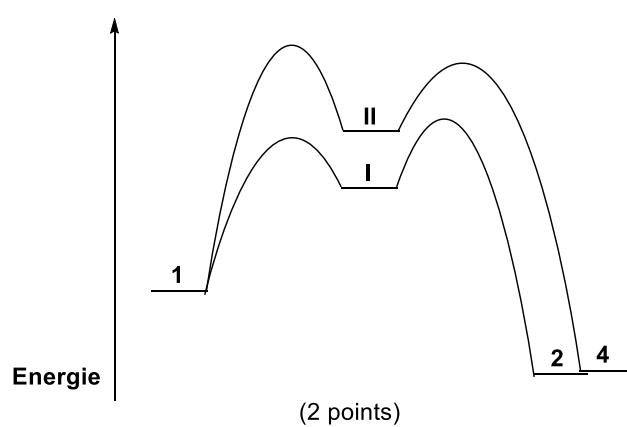
Exercice 2 (18 points)

Expliquer la formation d'un seul alcool à partir des deux alcènes différents par un mécanisme détaillé incluant tous les autres isomères de constitution qui aurait pu être formés. Justifier la stabilisation d'intermédiaires importants par des diagrammes d'orbitales. Dessiner un profil d'énergie pour les deux réactions correspondant à votre mécanisme: votre profil doit clairement montrer pourquoi seulement le produit indiqué est formé dans les deux réactions.

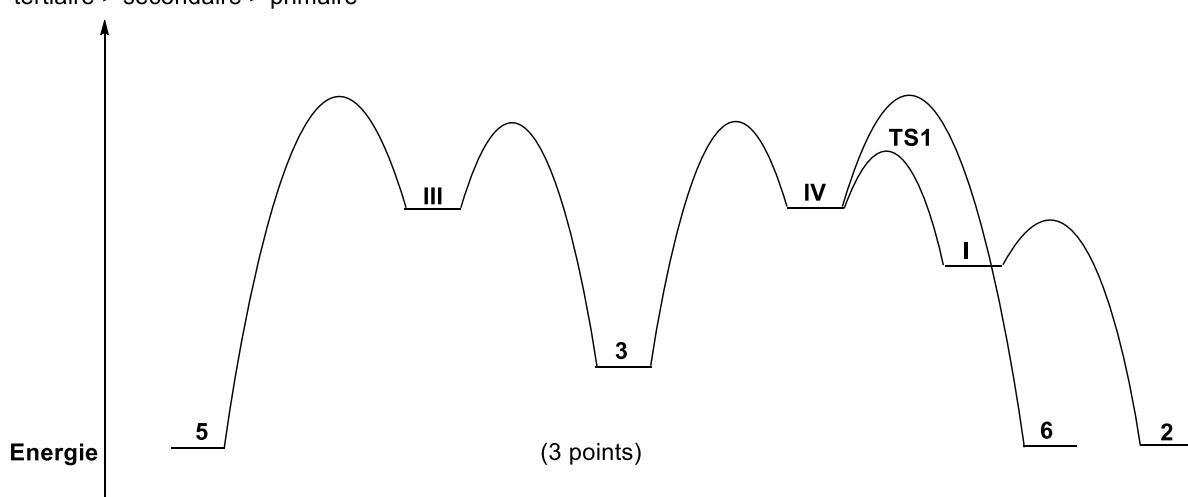


**CATION**

donc pour la stabilité:
tertiaire > secondaire > primaire



postulat de Hammond: l'état de transition conduisant au carbocation plus stable I est plus bas en énergie.



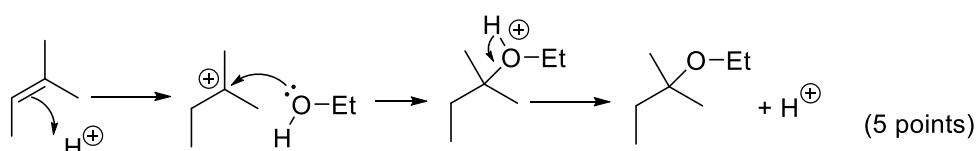
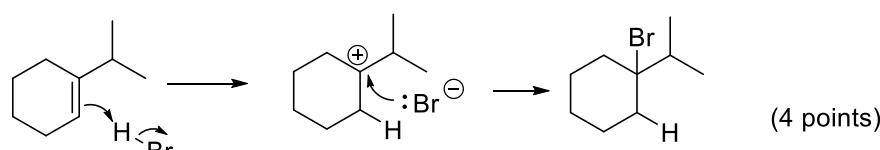
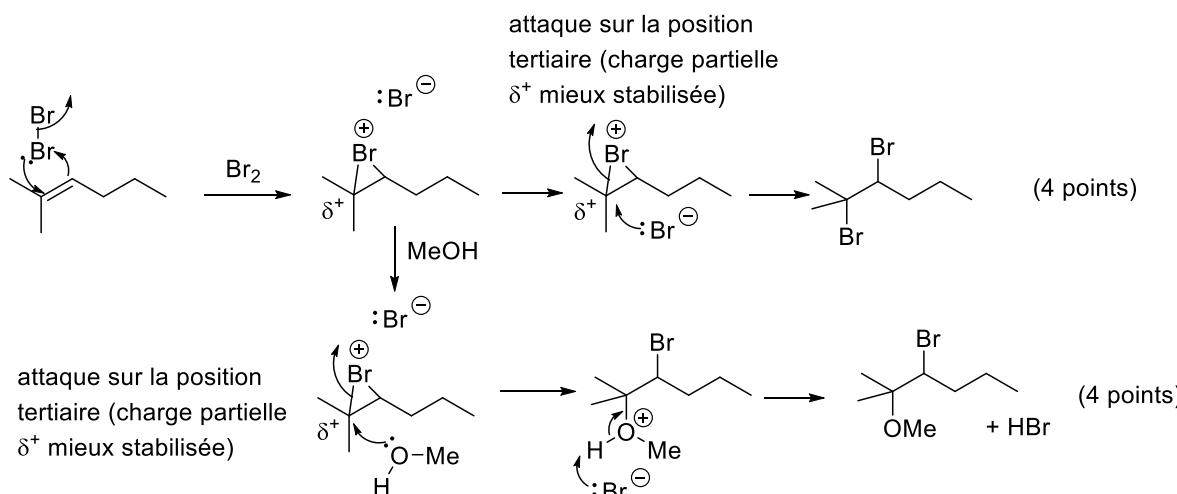
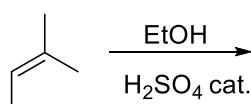
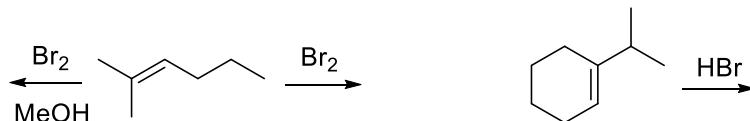
Pour le second cas un explication possible est une rapide migration du proton sur le carbocation IV pour former le carbocation I tertiaire plus stable. Si cette migration est plus rapide que l'addition de l'eau, la sélectivité observée peut-être expliquée.



[barème: 10 points pour le mécanisme (1 point par étape), 3 points pour le diagramme d'orbitale avec justification de stabilité. 5 points pour les profils d'énergie]

Exercice 3 (17 points)

Donner les produits des réactions suivantes et les mécanismes conduisant au produit principal. Justifier la sélectivité observée (l'utilisation de diagramme d'orbitales n'est pas nécessaire).



carbocation tertiaire plus stabilisé (hyperconjugation)

[Barème: 1 point pour le produit, 1 point par étape du mécanisme, 1 point pour la sélectivité]

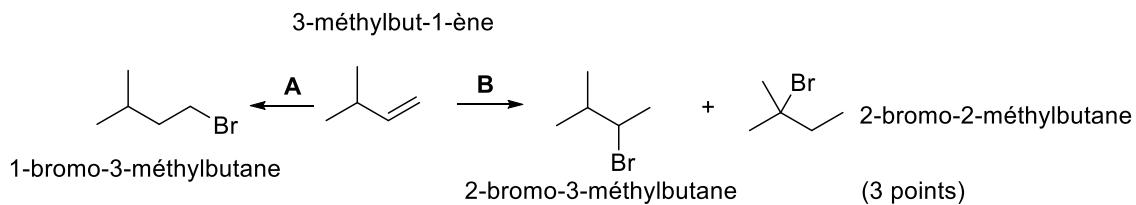
Exercice 4 (14 points)

Proposer des conditions de réaction et un mécanisme pour convertir le 3-méthylbut-1-ène en:

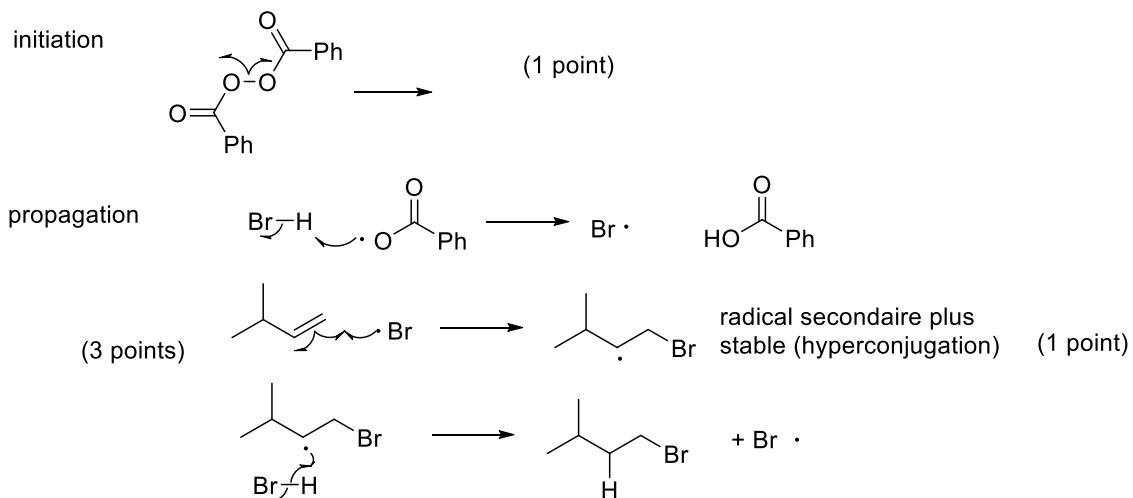
- 1) 1-bromo-3-méthylbutane
- 2) un mélange de 2-bromo-3-méthylbutane et 2-bromo-2-méthylbutane



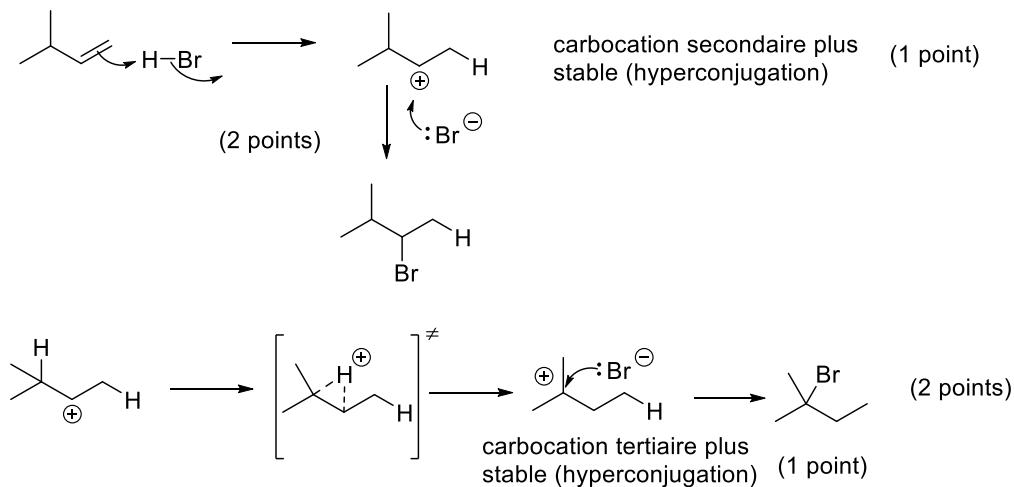
Justifier votre choix de conditions sur la base des mécanismes proposés.



A: dibenzoylperoxyde, chauffer ou irradier, HBr: radicalaire



B: HBr: ionique



[barème: 3 points pour les structures correctes, 8 points pour les mécanismes, 3 point pour la sélectivité]

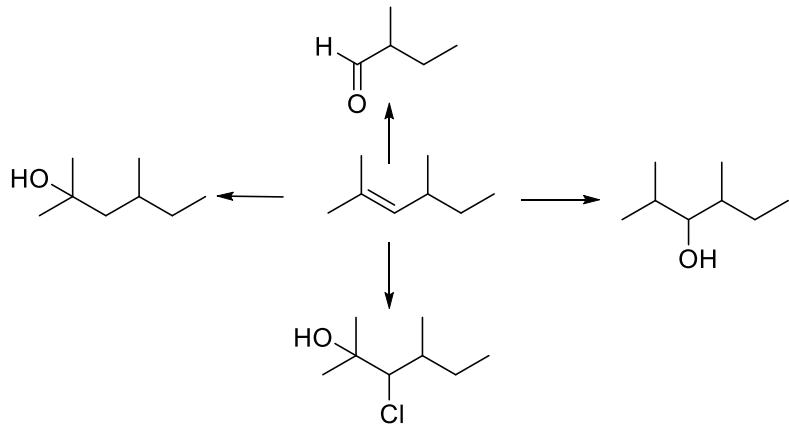


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°7 – 19 avril 2024

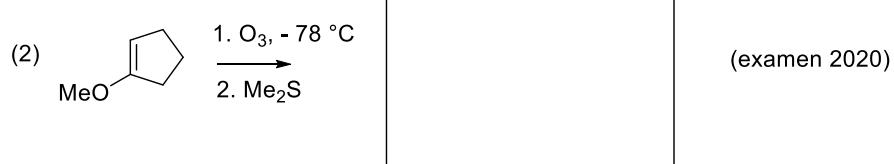
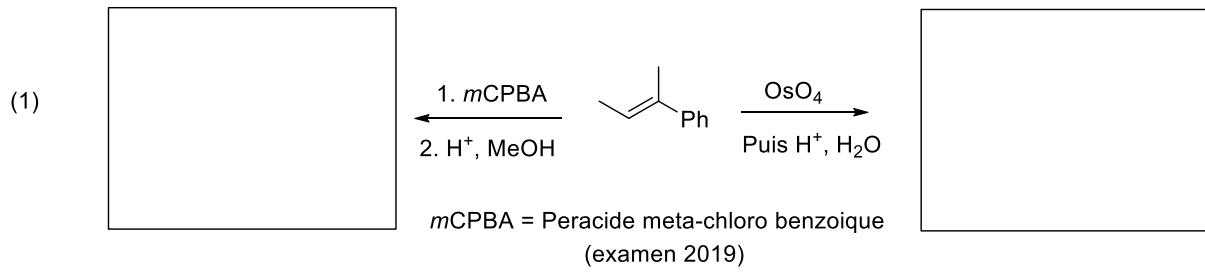
Exercice 1 (20 points)

Donner les réactifs et les mécanismes des transformations suivantes.



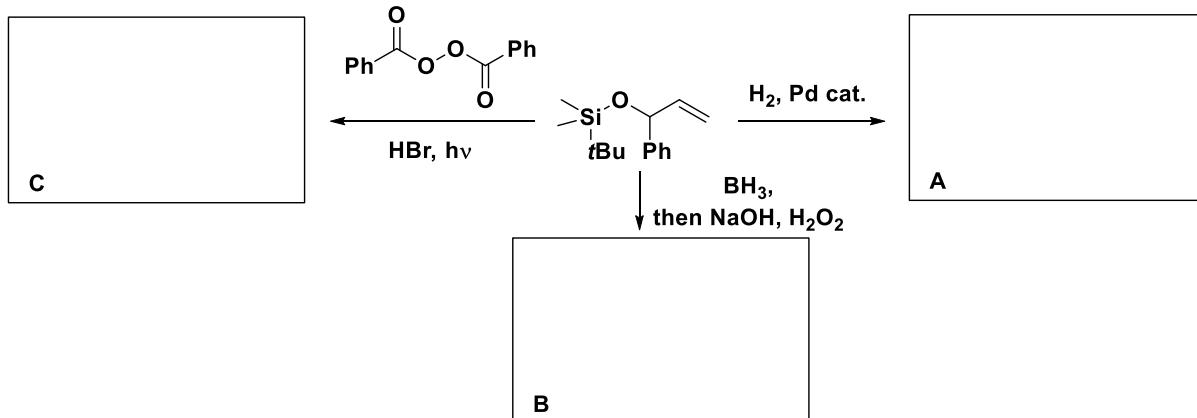
Exercice 2 (16 points, examen 2019+2020)

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



Exercice 3 (17 points, examen 2021)

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

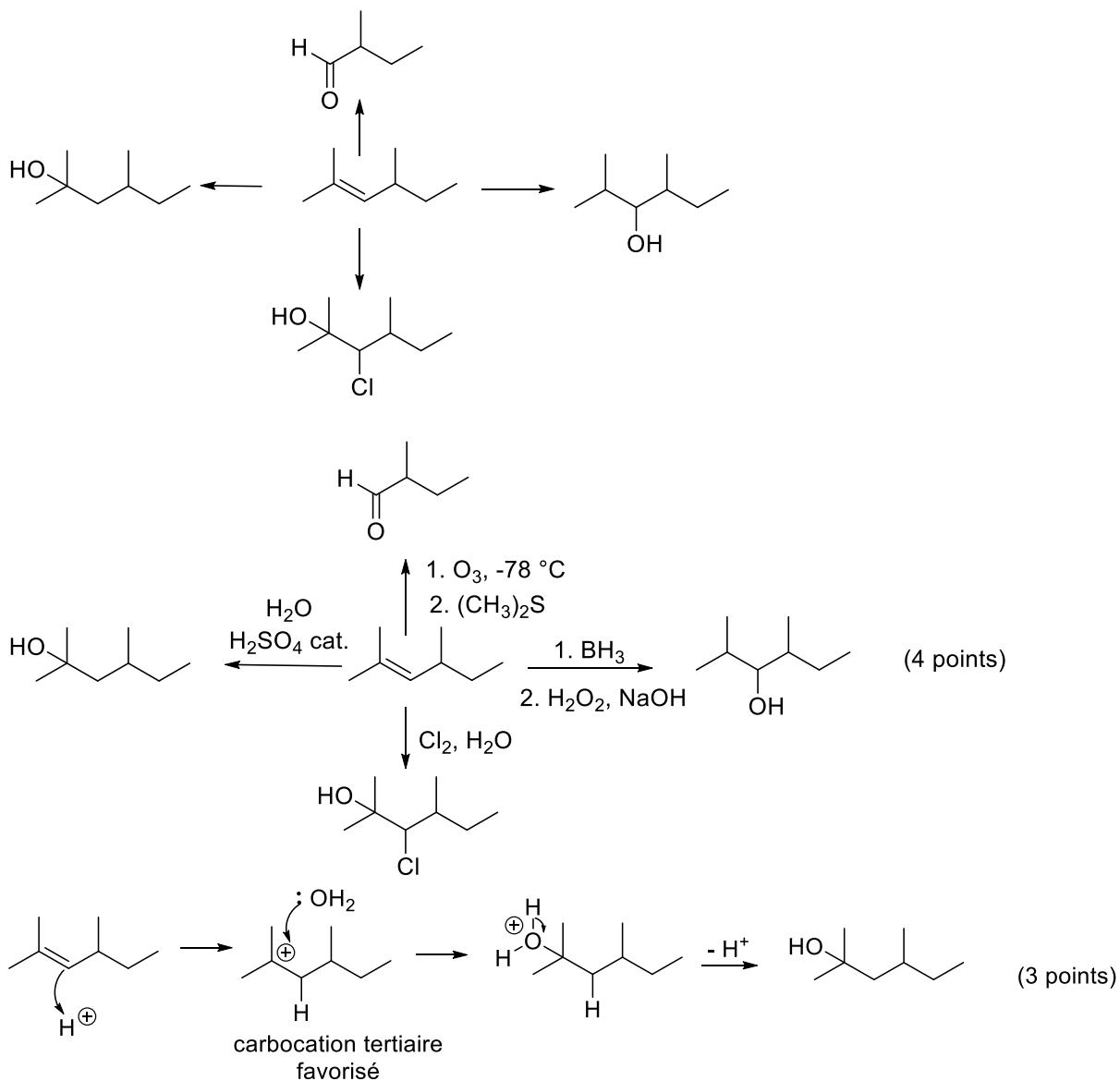


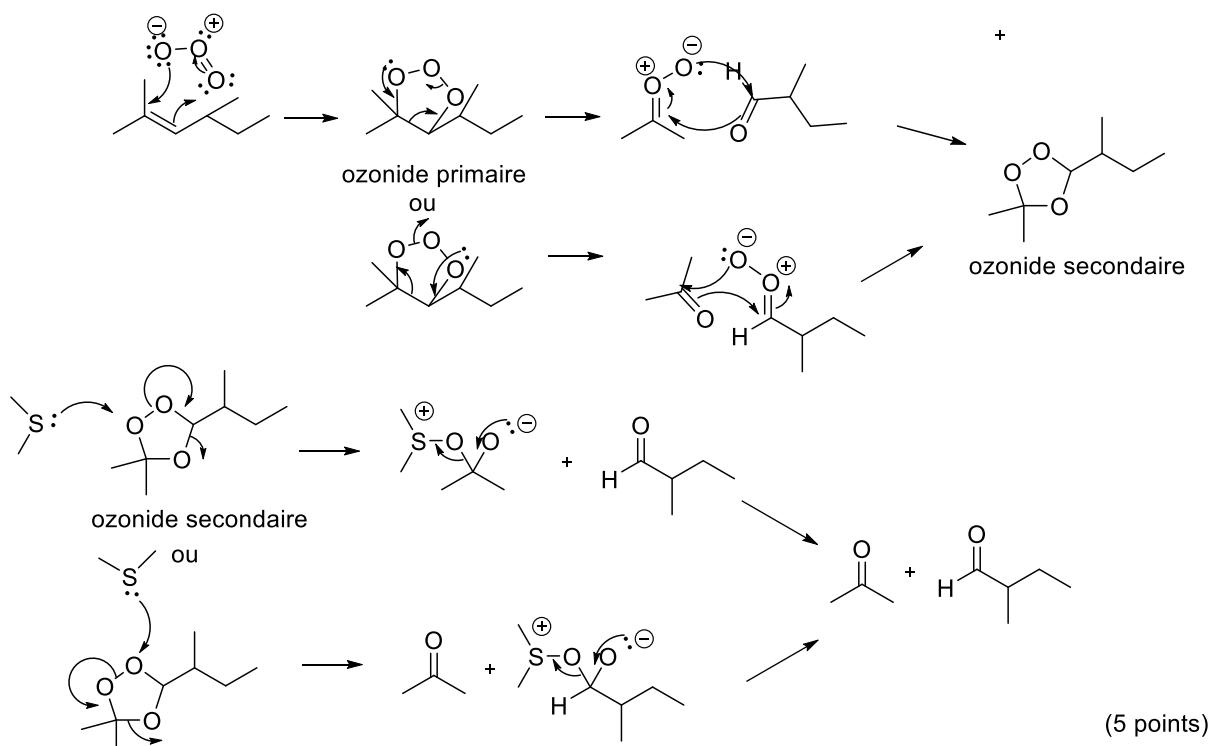
Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°7 – 19 avril 2024

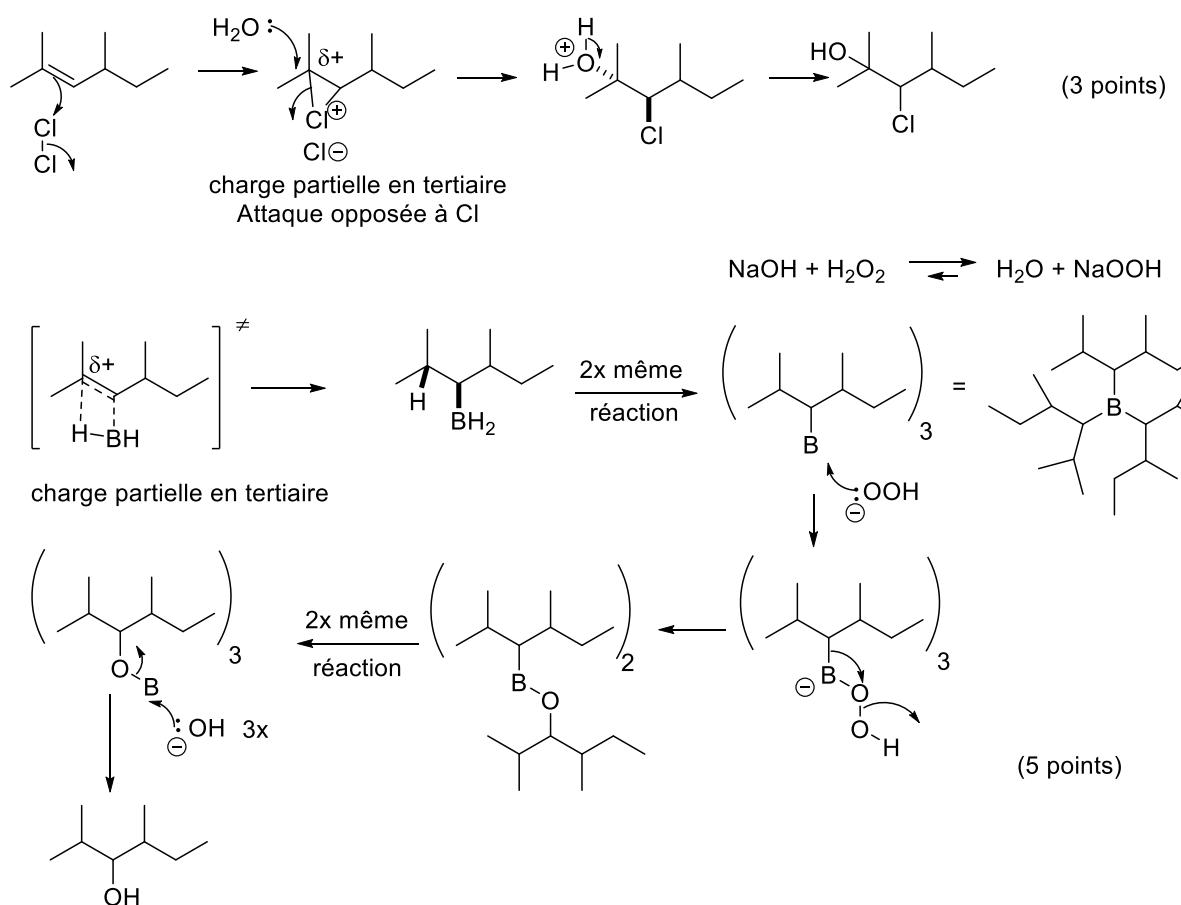
Exercice 1 (20 points)

Donner les réactifs et les mécanismes des transformations suivantes.





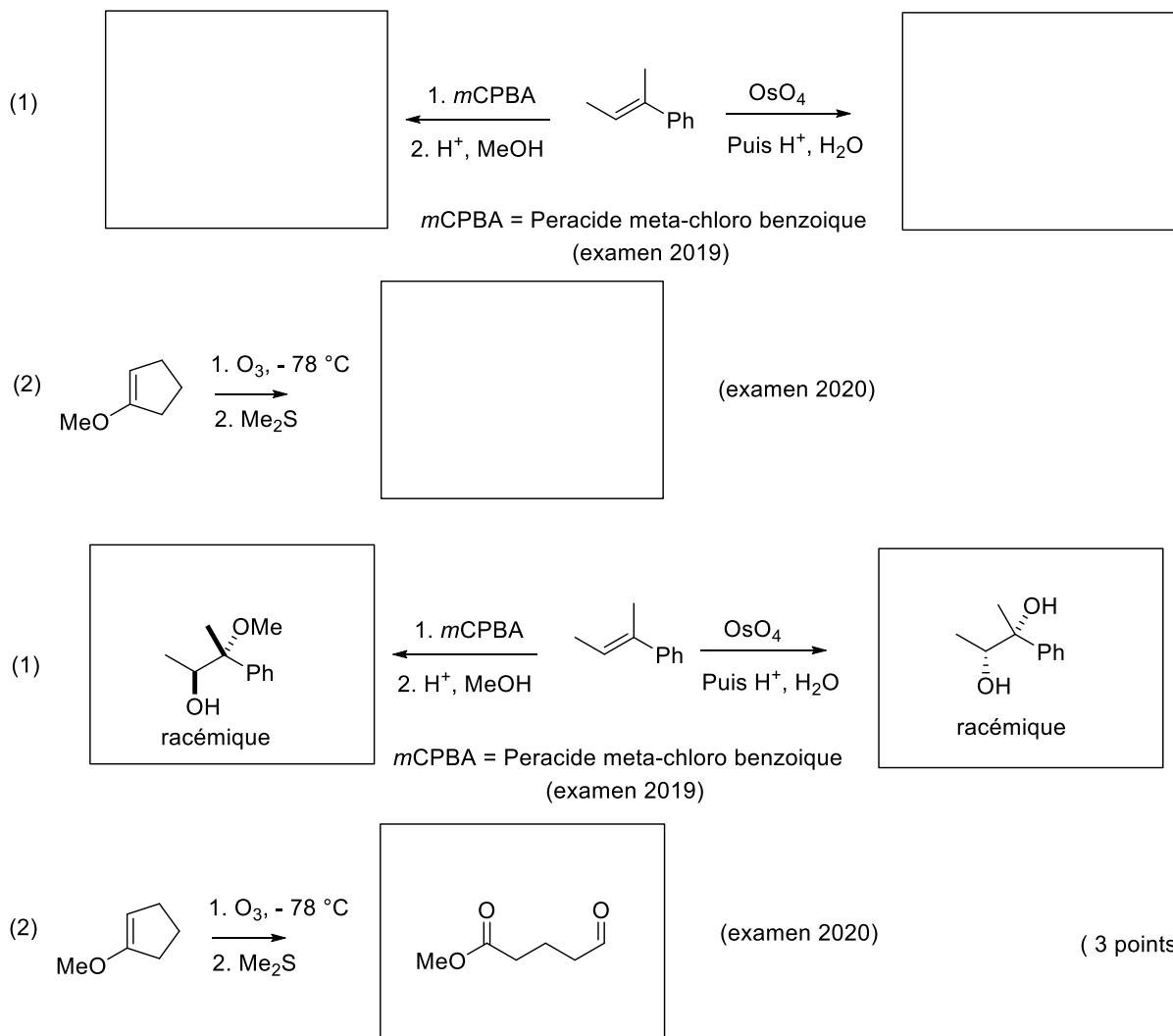
Remarques: pour ce mécanisme avec des alcènes non symétriques, il n'est pas nécessaire de dessiner à chaque étape les deux solutions, une suffit. Lors de l'ouverture de l'ozonide secondaire avec le diméthylsulfide, il est également possible de dessiner une étape de plus en s'arrêtant après la rupture de la liaison O-O. C'est naturellement correct, mais pas nécessaire.



[barème: 4 points pour les conditions, 16 points pour les mécanismes, pour les étapes avec des problèmes de sélectivité, 0.5 points sont enlevé si la sélectivité n'est pas justifiée (ouverture du chloronium et hydroboration de l'alcène). Remarque concernant les paires d'électrons: il n'est pas nécessaire de dessiner toutes les paires d'électrons présentes dans les molécules, il suffit de se limiter à celle qui participent au flot d'électrons]

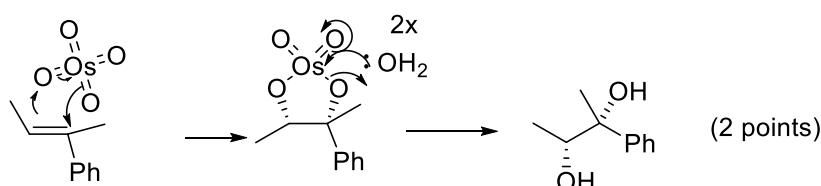
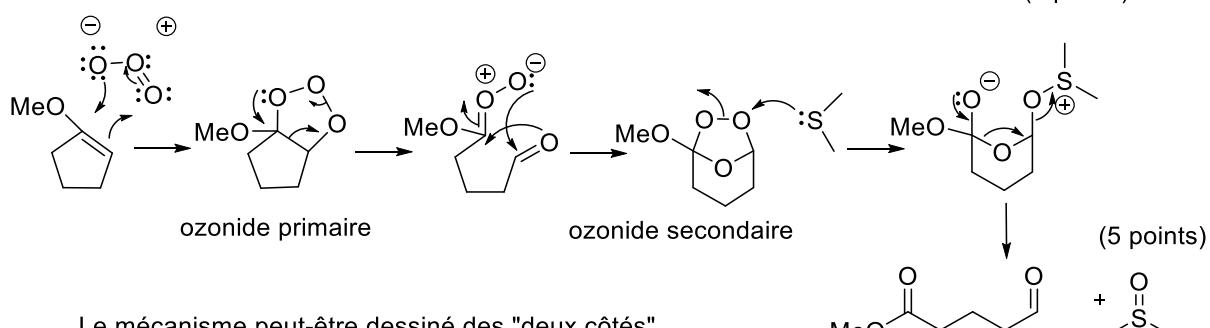
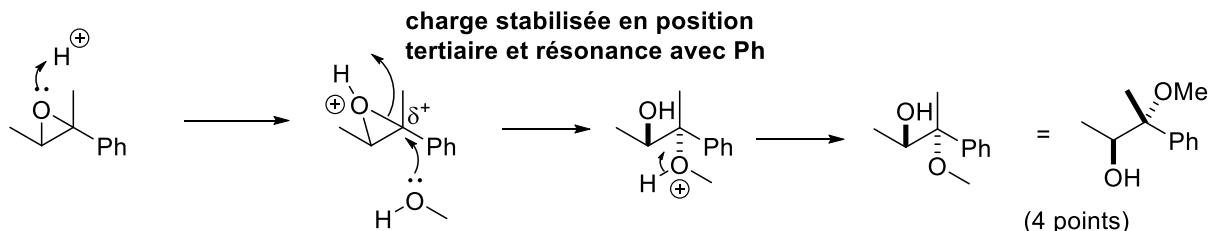
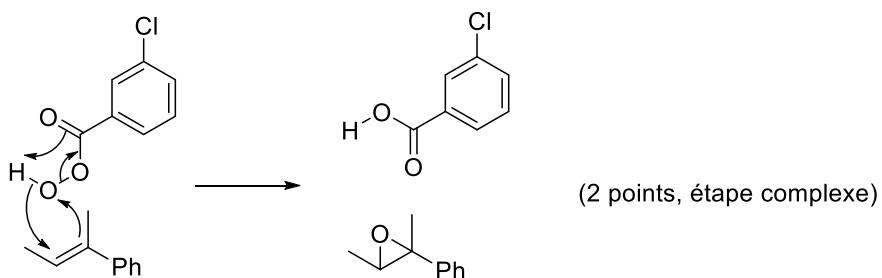
Exercice 2 (16 points, examen 2019+2020)

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



Mécanisme

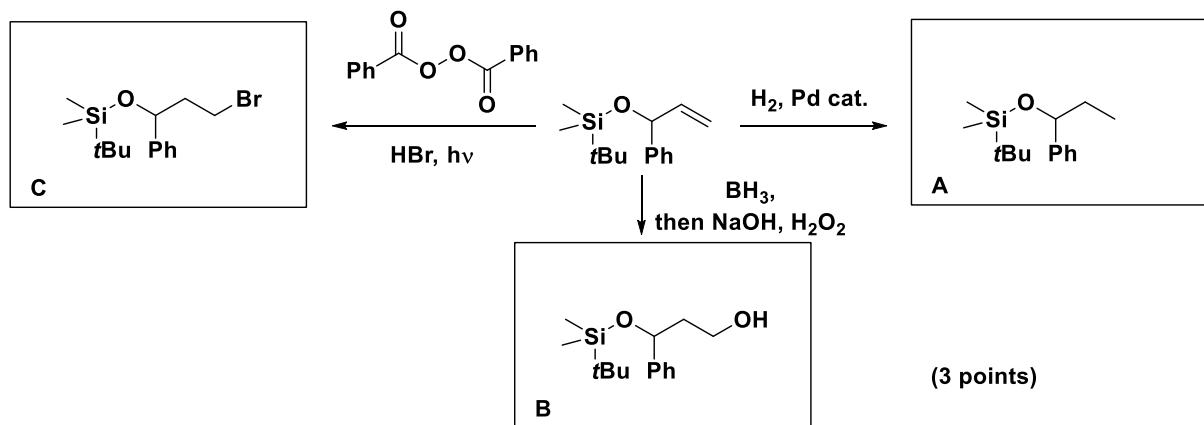




[barème: 3 points pour la structure des produits, 13 points pour les mécanismes, pour les étapes avec des problèmes de sélectivité, 0.5 points sont enlevé si la sélectivité n'est pas justifiée (ouverture de l'époxyde). Remarque concernant les paires d'électrons: il n'est pas nécessaire de dessiner toutes les paires d'électrons présentes dans les molécules, il suffit de se limiter à celle qui participent au flot d'électrons]

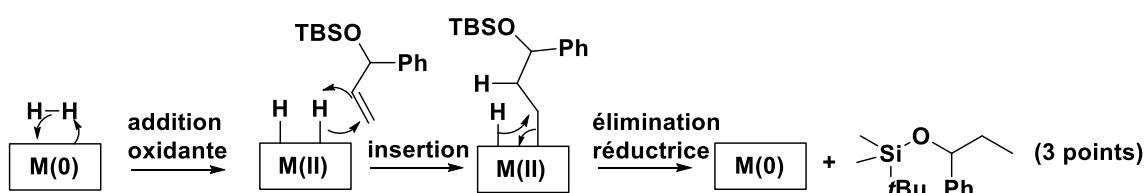
Exercice 3 (17 points)

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

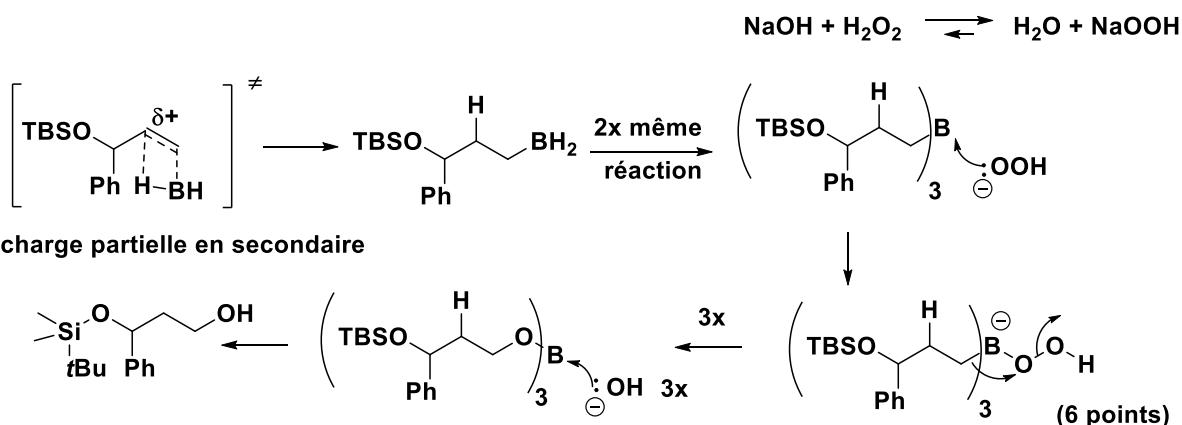


TBS = *tert*butyldimethylsilyl

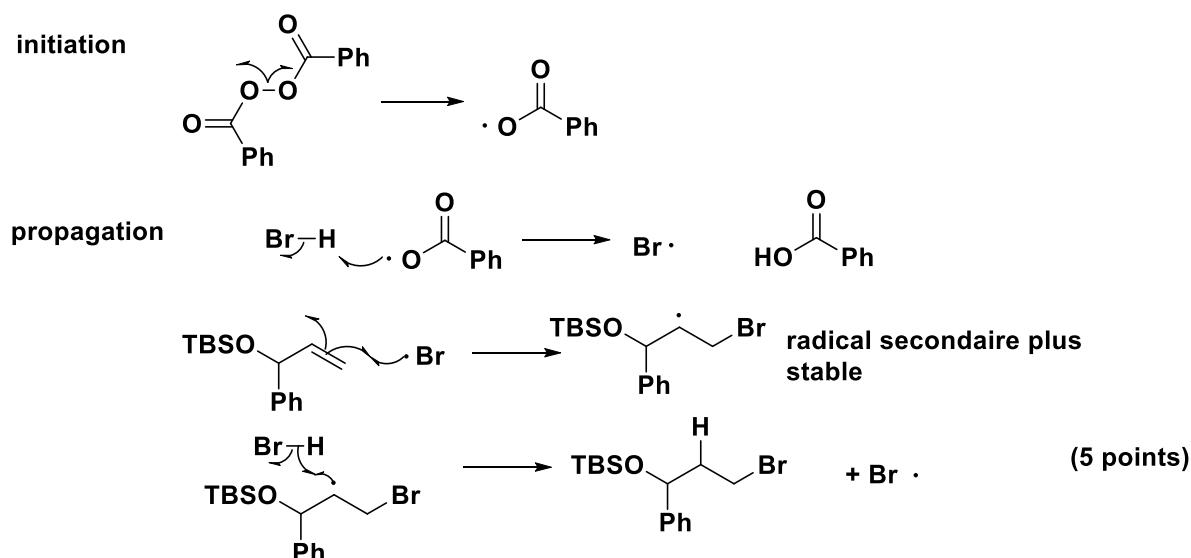
A



B



C



[barème: 3 points pour les conditions, 14 points pour les mécanismes, pour les étapes avec des problèmes de sélectivité, 0.5 points sont enlevé si la sélectivité n'est pas justifiée. Remarque concernant les paires d'électrons: il n'est pas nécessaire de dessiner toutes les paires d'électrons présentes dans les molécules, il suffit de se limiter à celle qui participent au flot d'électrons]

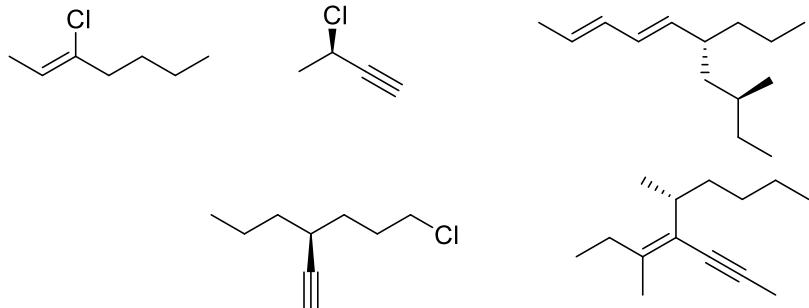


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°8 – 26 avril 2024

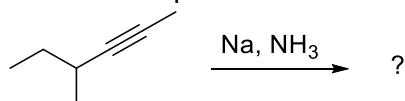
Exercice 1 (13.5 points)

Donner la nomenclature systématique des composés suivants.

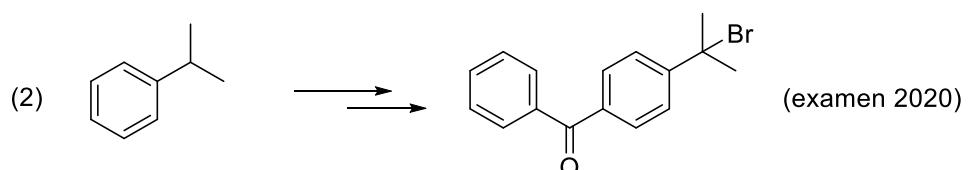
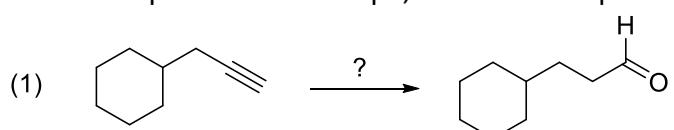


Exercice 2 (22 points)

A. Donner le produit et le mécanisme pour cette réaction.

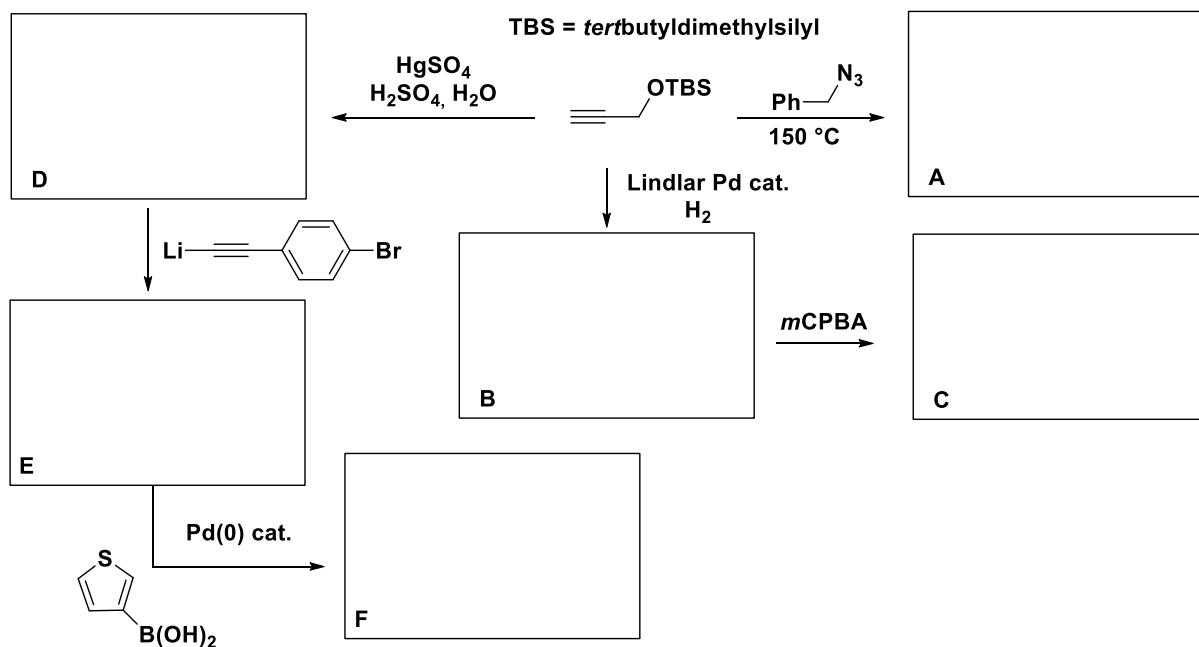


B. Donner les réactifs et les mécanismes réactionnels des transformations suivantes. Une flèche indique une seule étape, 2 flèches indiquent 2 ou plus d'étapes.



Exercice 3 (24 points, examen 2022)

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

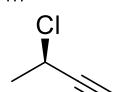
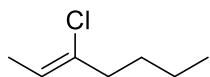
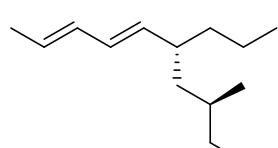
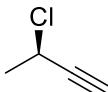
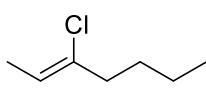


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°8 – 26 avril 2024-solutions

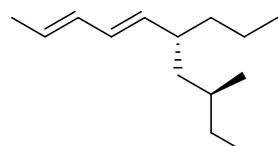
Exercice 1 (13.5 points)

Donner la nomenclature systématique des composés suivants.

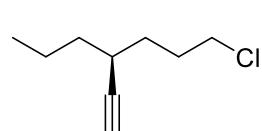


(Z)-3-chlorohept-2-ène
(2 points)

(R)-3-chlorobut-1-yne
(2 points)

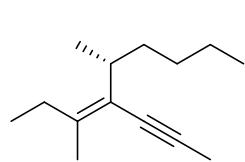


(2E,4E,6R,8S)-8-méthyl-6-propyldéca-2,4-diène
(4 points)



(ancienne nomenclature:
 (S)-6-chloro-3-propylhex-1-yne)

(S)-1-chloro-4-ethynylheptane
(2.5 points)



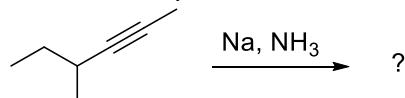
(ancienne nomenclature:
 (R,E)-5-méthyl-4-(1-méthylpentyl)-hept-4-én-2-yne)

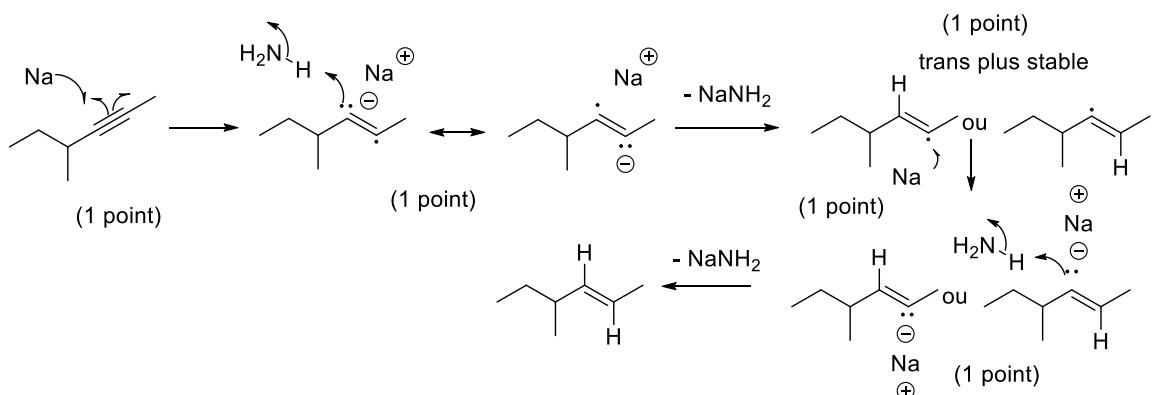
(R,E)-3,5-diméthyl-4-(prop-1-yn-1-yl)non-3-ène
(3 points)

[barème: 0.5 point pour la chaîne principale, 0.5 point pour la numérotation, 0.5 point par substituant, 0.5 point par stéréocentre/géométrie d'oléfines]

Exercice 2 (22 points)

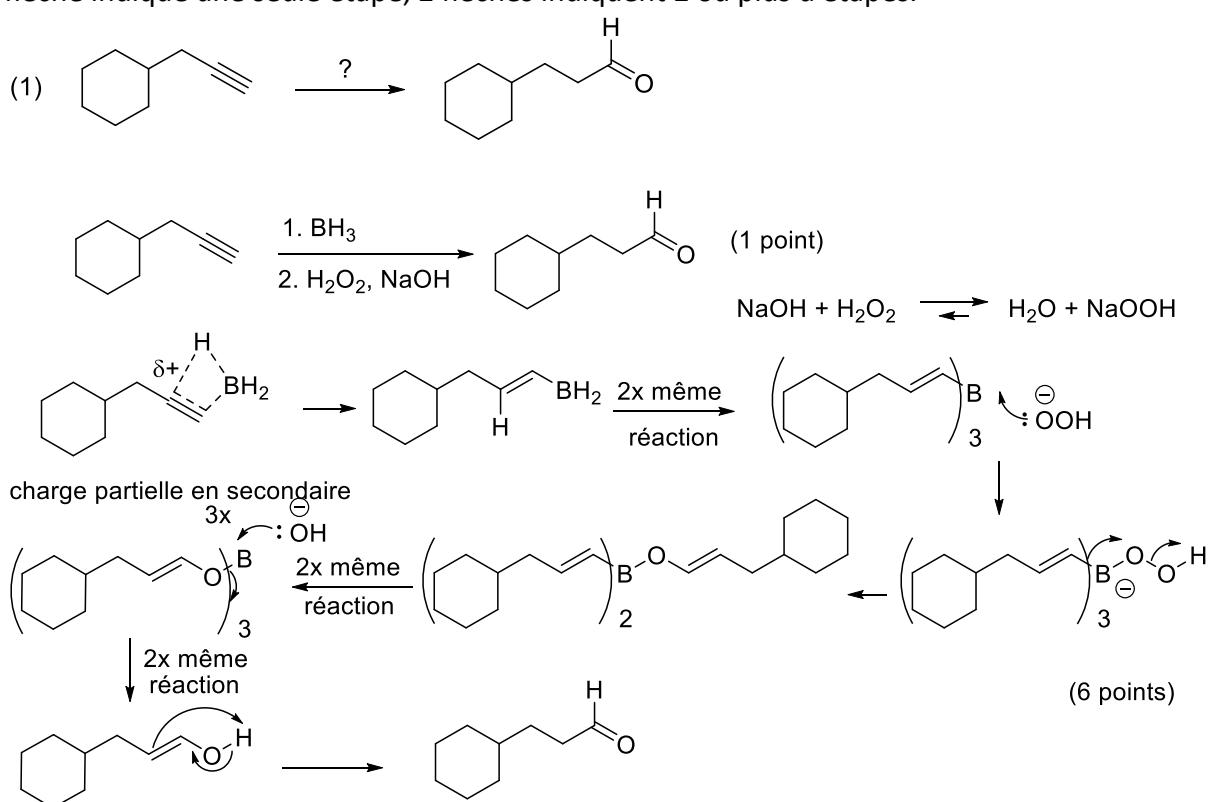
A. Donner le produit et le mécanisme pour cette réaction.



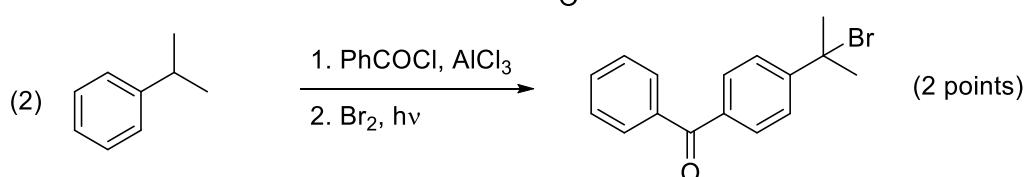
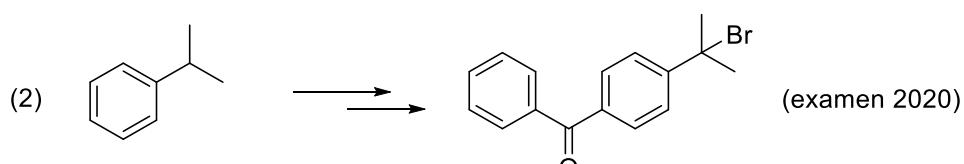


[barème: 1 points pour la réponse, 4 points pour le mécanisme]

B. Donner les réactifs et les mécanismes réactionnels des transformations suivantes. Une flèche indique une seule étape, 2 flèches indiquent 2 ou plus d'étapes.



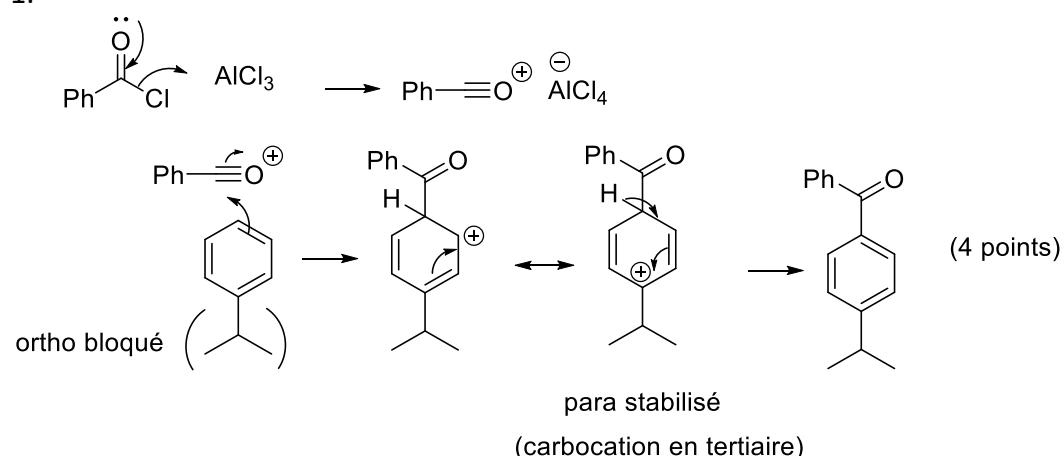
[barème: 1 point pour la réponse, 6 points pour le mécanisme]



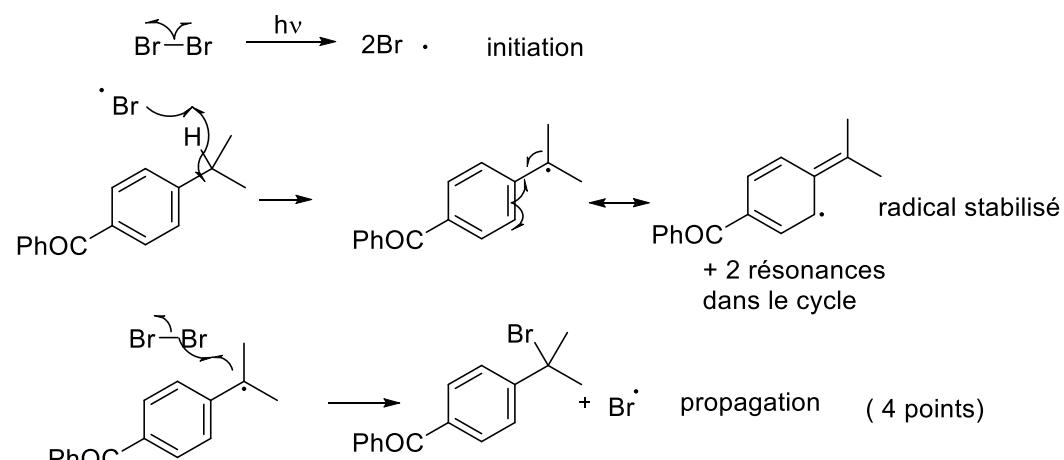
(ordre inverse aussi OK)



1.



2.

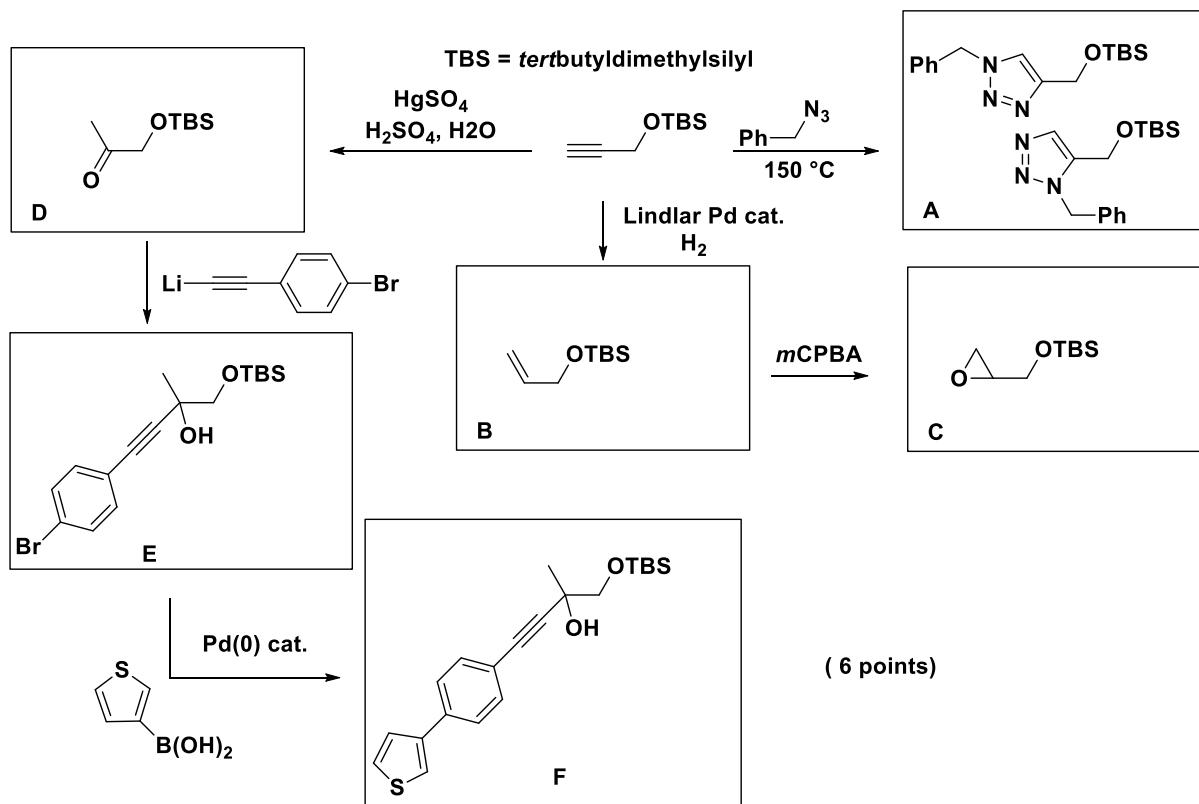


[barème: 2 points pour la réponse, 8 points pour le mécanisme]

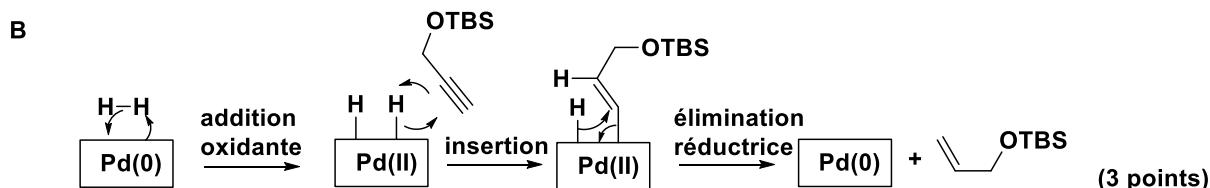
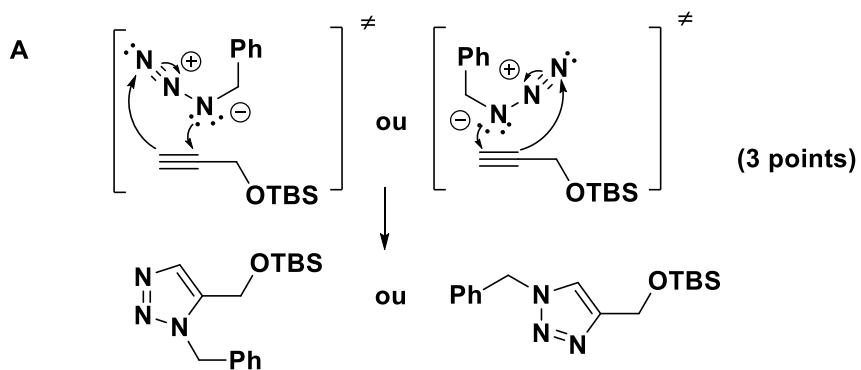
Exercice 3 (24 points)

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



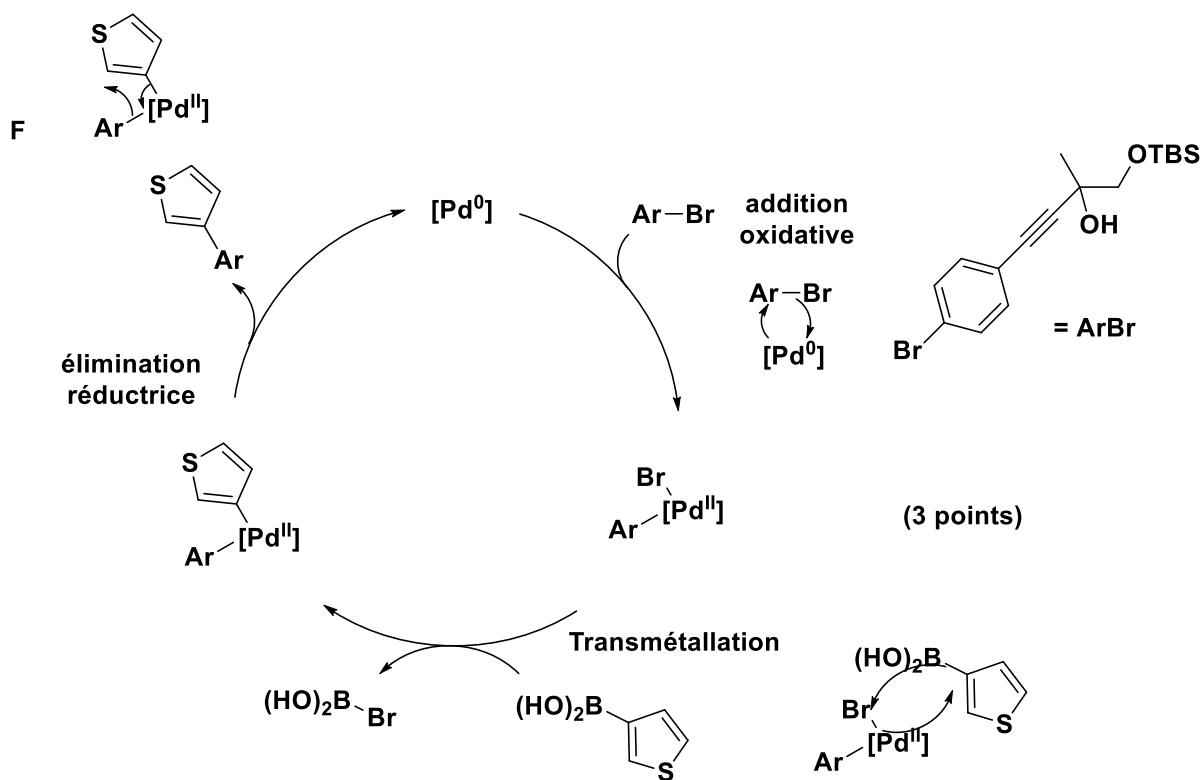
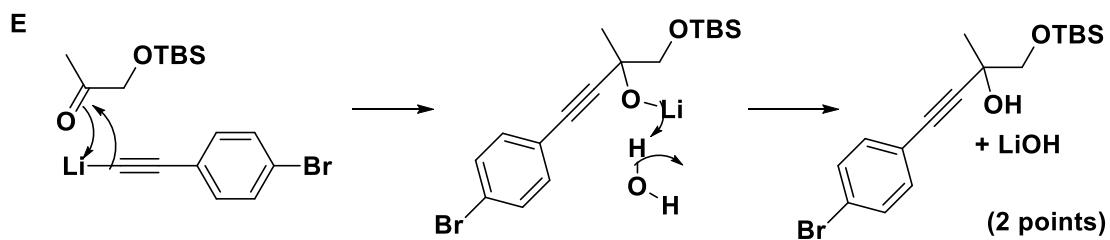
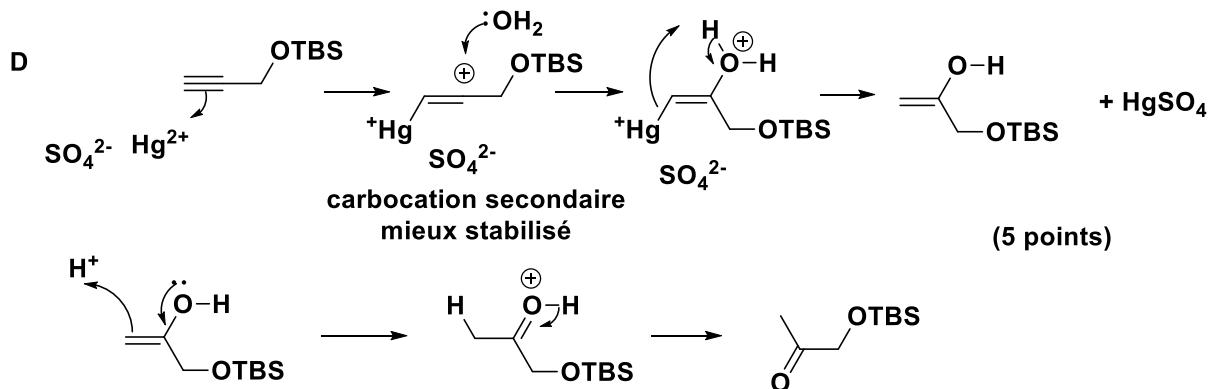
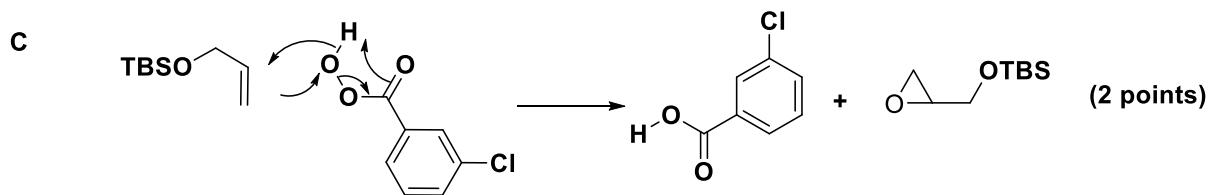


Mécanismes



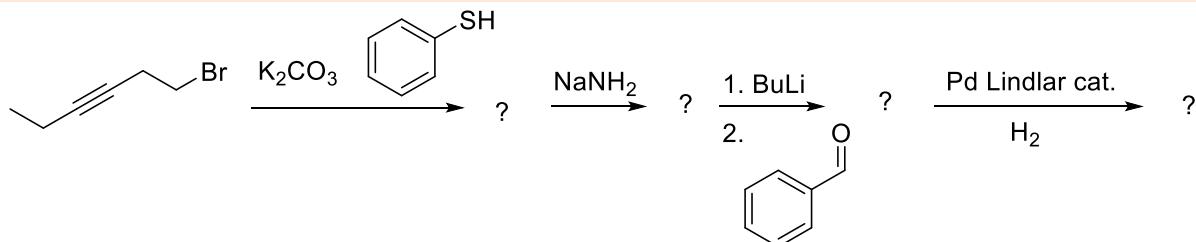
Lindlar stoppe à l'alcène!





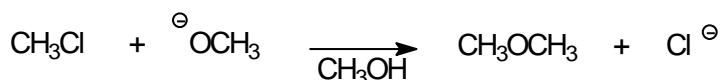
Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°9 – 3 mai 2024

Exercice 1 (17 points)



Exercice 2 (6 points)

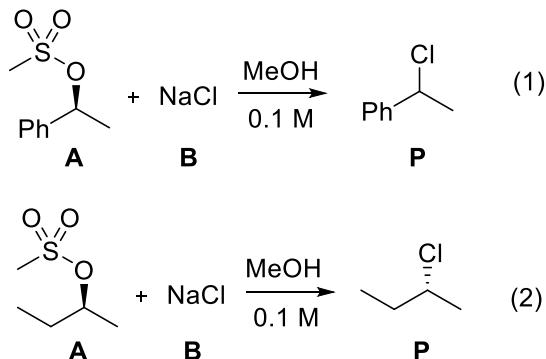
Prédire l'effet des changements indiqués ci-dessous sur la vitesse de la réaction suivante, justifier votre réponse:



- a) Changement de substrat : CH_3I à la place de CH_3Cl
- b) Changement de nucléophile : CH_3S^- à la place de CH_3O^-
- c) Changement de substrat : $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ à la place de CH_3Cl
- d) Changement de solvant : $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ à la place de CH_3OH

Exercice 3 (14 points)

On considère les deux réactions suivantes:



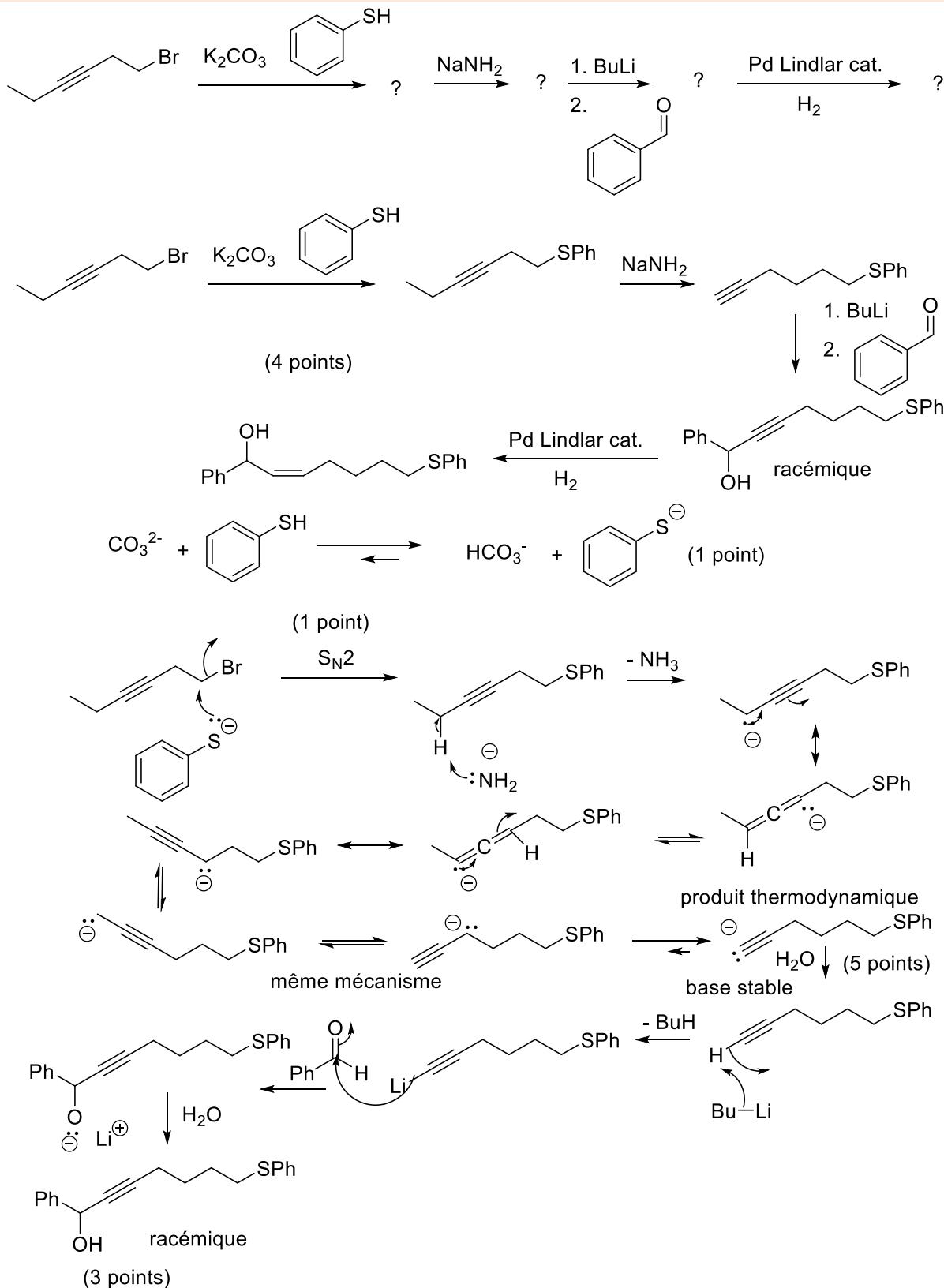
cinétiques possibles pour la vitesse de réaction V:

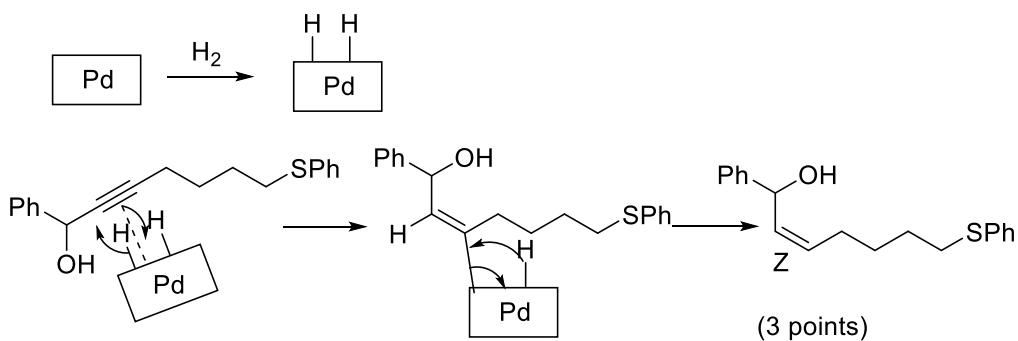
- 1) $V = k^*[a]^*[B]$
- 2) $V = k^*[A]$

- 1) Attribuer la cinétique correcte aux deux réactions. Justifier votre choix.
- 2) Donner le mécanisme des réactions et représenter sur un diagramme d'énergie potentielle le profil énergétique des deux réactions.
- 3) Justifier en vous basant sur votre mécanisme et diagramme la cinétique différente observée pour les deux réactions.
- 4) Comment changeriez-vous les conditions de réactions pour que le mécanisme de la réaction (1) change et devienne identique à celui de la réaction (2)?

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°9 – 3 mai 2024

Exercice 1 (17 points)



**Exercice 2 (6 points)**

Prédire l'effet des changements indiqués ci-dessous sur la vitesse de la réaction suivante, justifier votre réponse:



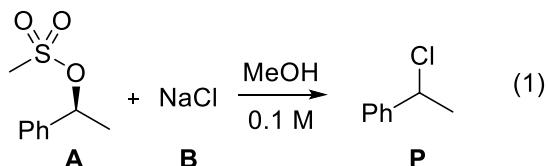
- a) Changement de substrat : CH_3I à la place de CH_3Cl
- b) Changement de nucléophile : CH_3S^- à la place de CH_3O^-
- c) Changement de substrat : $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ à la place de CH_3Cl
- d) Changement de solvant : $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ à la place de CH_3OH

- a) La réaction est accélérée: I⁻ est un meilleur group partant, car le grand atome stabilise mieux la charge moins.
- b) La réaction est accélérée: S est un plus gros atome que O, donc plus polarisable et nucléophilique
- c) La réaction est ralentie: l'effet stérique du substrat sur l'état de transition est défavorable
- d) La réaction est accélérée: La solvation de l'ion méthoxide est diminuée dans le DMSO, le rendant plus nucléophilique

[barème: 0.5 point pour la réponse et 1 point pour l'explication]

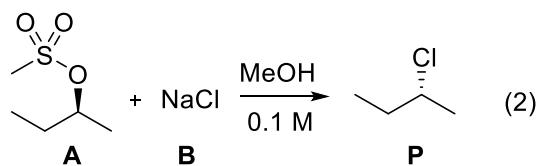
Exercice 3 (14 points)

On considère les deux réactions suivantes:



cinétiques possibles pour la vitesse de réaction V:

- 1) $V = k^*[a]^*[B]$
- 2) $V = k^*[A]$

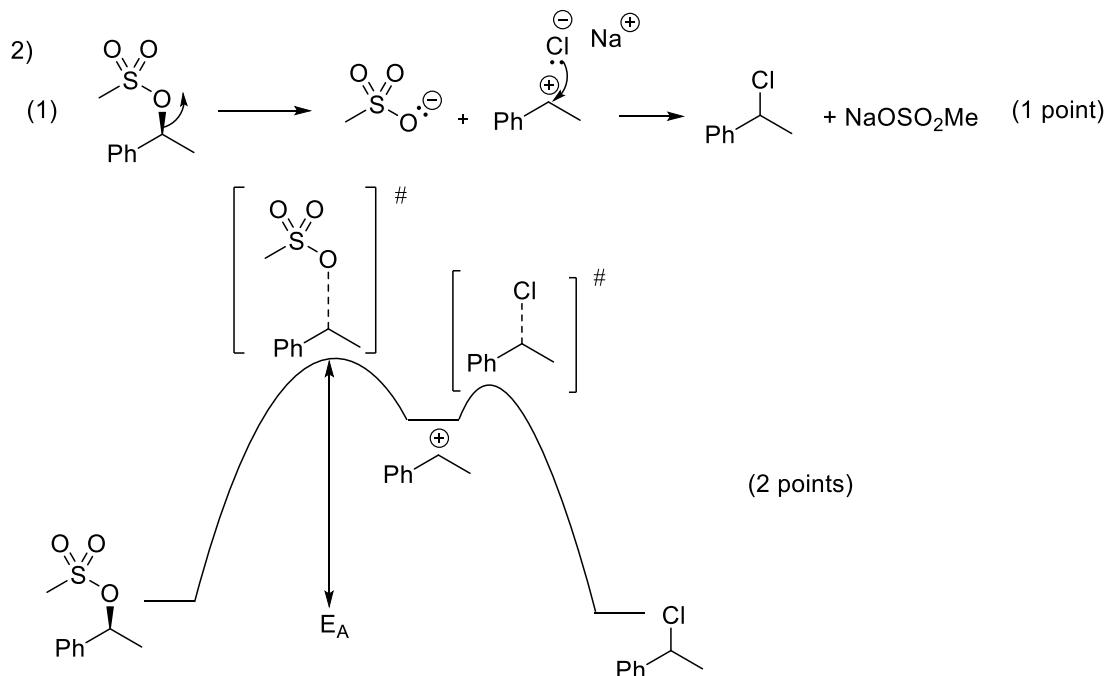


- 1) Attribuer la cinétique correcte aux deux réactions. Justifier votre choix.
- 2) Donner le mécanisme des réactions et représenter sur un diagramme d'énergie potentielle le profil énergétique des deux réactions.
- 3) Justifier en vous basant sur votre mécanisme et diagramme la cinétique différente observée pour les deux réactions.
- 4) Comment changeriez-vous les conditions de réactions pour que le mécanisme de la réaction (1) change et devienne identique à celui de la réaction (2)?

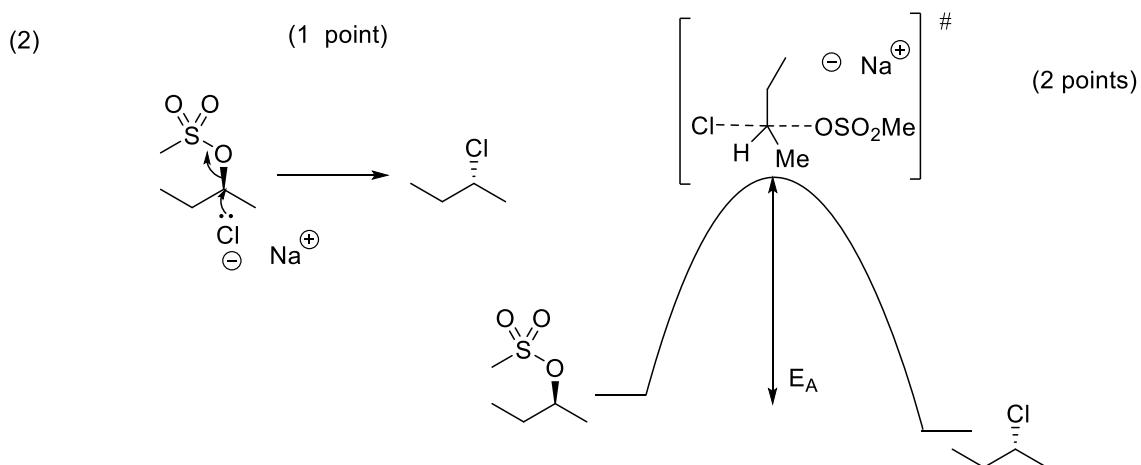
1) Réaction (1): $V = k[A]$, Réaction (2): $V = k[A]^*[B]$

La réaction (1) donne un produit racémique via un mécanisme S_N1 , tandis qu'une inversion typique pour une S_N2 est observée pour la réaction (2) (2 points)

[barème: 1 point pour la réponse, 1 point pour la justification]

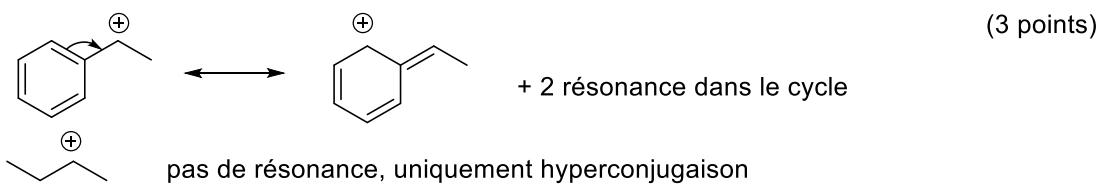


L'activation d'énergie pour la formation du carbocation détermine la vitesse de la réaction: cinétique de première ordre



La réaction est concertée avec les 2 réactifs dans l'état de transition, la cinétique est de deuxième ordre
[barème: 1 point pour le mécanisme, 2 points pour le profil énergétique.]

3)



La grande stabilité du carbocation en position benzylique favorise le mécanisme de type S_N1. Cela conduit à une réaction avec un profil d'énergie avec un intermédiaire réactif pour la réaction en position benzylique, avec seulement le produit de départ dans l'état de transition le plus haut en énergie (= cinétique d'ordre 1). Pour la réaction par S_N2, il y a un seul état de transition sur le profil d'énergie, incluant le produit de départ et le réactif (= cinétique d'ordre 2).

[barème: 1 point pour la justification et 2 points pour la résonance]

4) 2 actions possibles:

- 1) Changer le solvant, par exemple pour du DMSO: Le chlorure est moins solvaté et donc un meilleure nucléophile pour réagir directement. De plus le carbocation et le ion mesitylsulfonate sont également moins stabilisés.
- 2) Augmenter la concentration, par exemple à 1 M, pour favoriser la réaction bimoléculaire.

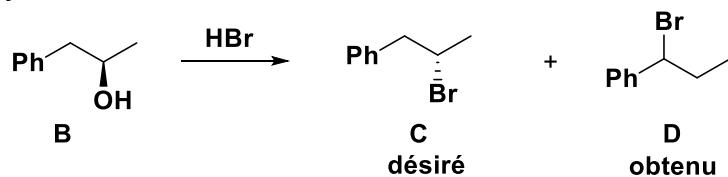
(3 points)

[barème: 1 points pour les 2 actions et 2 points pour la justification]

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°10 – 10 mai 2024

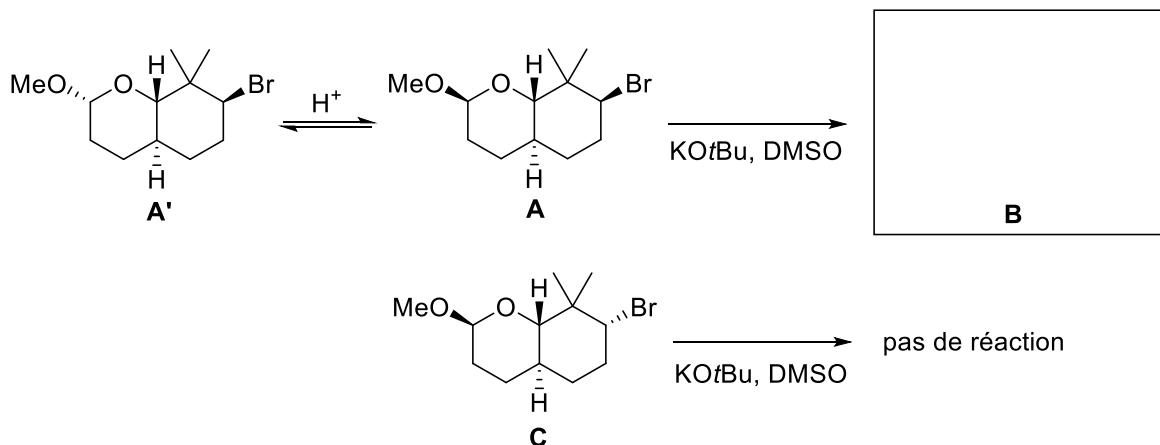
Exercice 1 (10 points, examen 2021)

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.



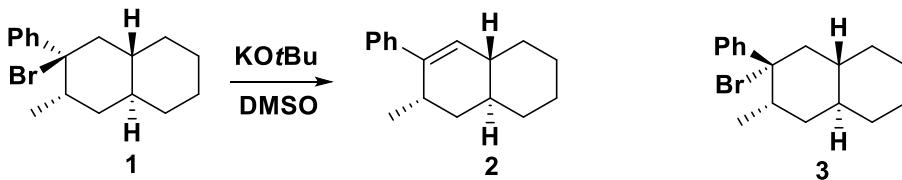
Exercice 2 (10 points, examen 2020)

- A) Donner le mécanisme qui permet de transformer A en A' en milieu acide. (4 points)
 B) Quelle est la structure du produit B? Donner le mécanisme pour cette réaction et dessiner les interactions orbitalaires et les diagrammes d'énergie pour l'état de transition. Pourquoi le produit C très similaire ne réagit pas? (6 points)



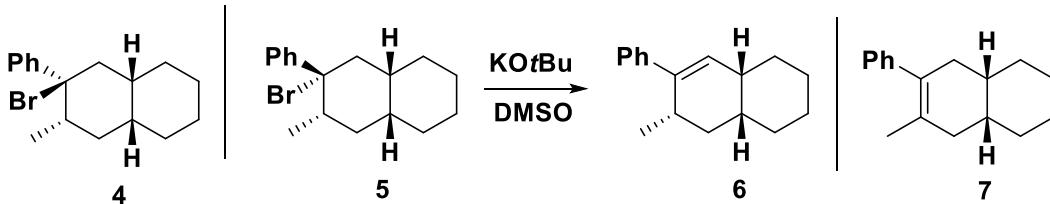
Exercice 3 (17 points, examen 2022)

A) Proposer un mécanisme pour la réaction de **1** pour donner **2**. Dessiner également les interactions orbitalaires essentielles dans l'état de transition, ainsi qu'un diagramme d'énergie pour les orbitales. Pourquoi le composé **3** ne réagit pas? (6 points)



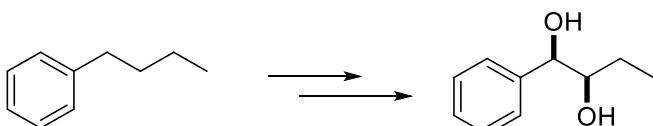
B)

- 1) Dessiner les conformations possibles pour les composés **4** et **5**, et indiquer quelles conformations conduisent à la formation des produits **6** et **7**. (5 points)
- 2) Dessiner le profil d'énergie des réactions conduisant des conformations de **4** et **5** aux composés **6** et **7**. Il est important d'avoir les énergies relatives correctes des différentes conformations et de les justifier brièvement. Vous pouvez admettre que les composés **6** et **7** ont la même énergie. Il est important que l'énergie de vos états de transitions reflètent vos conclusions de la question précédente. (6 points)



Exercice 4 (11 points)

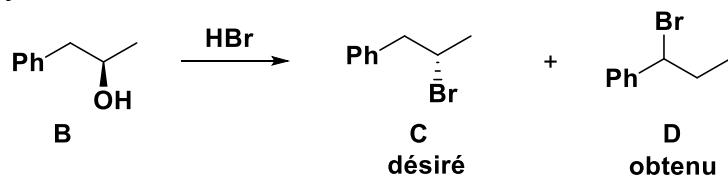
Proposer des conditions pour la réaction multi-étape suivante. Donner les mécanismes pour les étapes proposées.



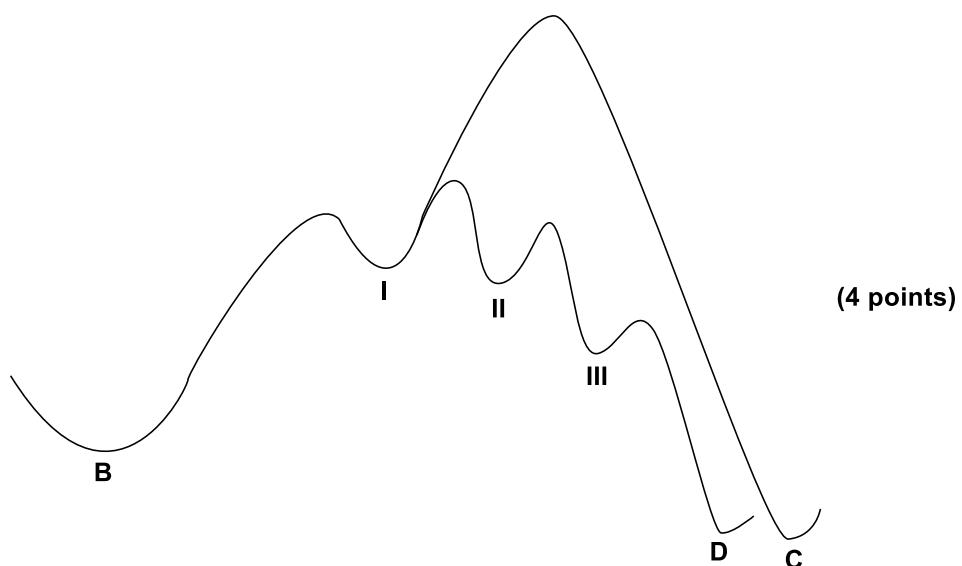
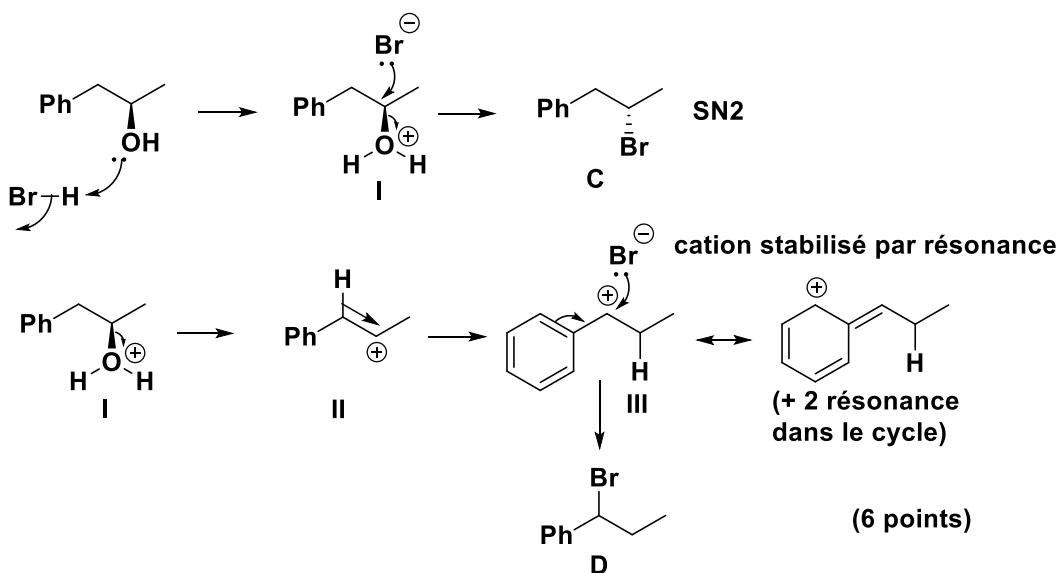
Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°10 – 10 mai 2024-solutions

Exercice 1 (10 points, examen 2021)

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.



Solutions:



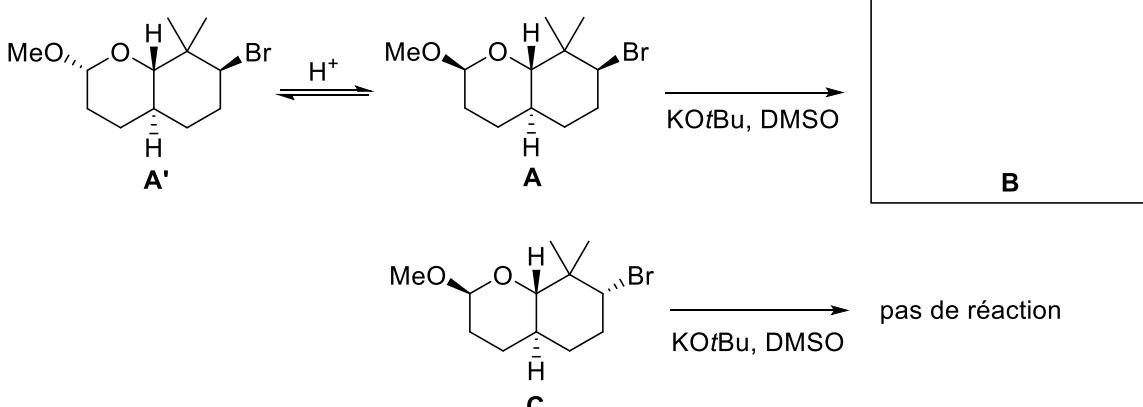
[barème: 6 points pour le mécanisme, 4 points pour le profil d'énergie]

Exercice 2 (10 points, examen 2020)

Donner les produits obtenus et les mécanismes pour les réactions suivantes

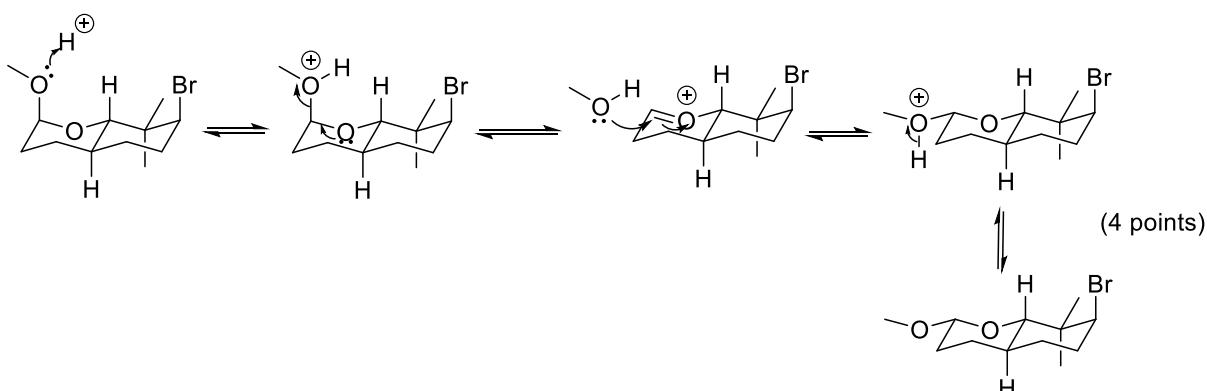
A) Donner le mécanisme qui permet de transformer A en A' en milieu acide. (4 points)

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



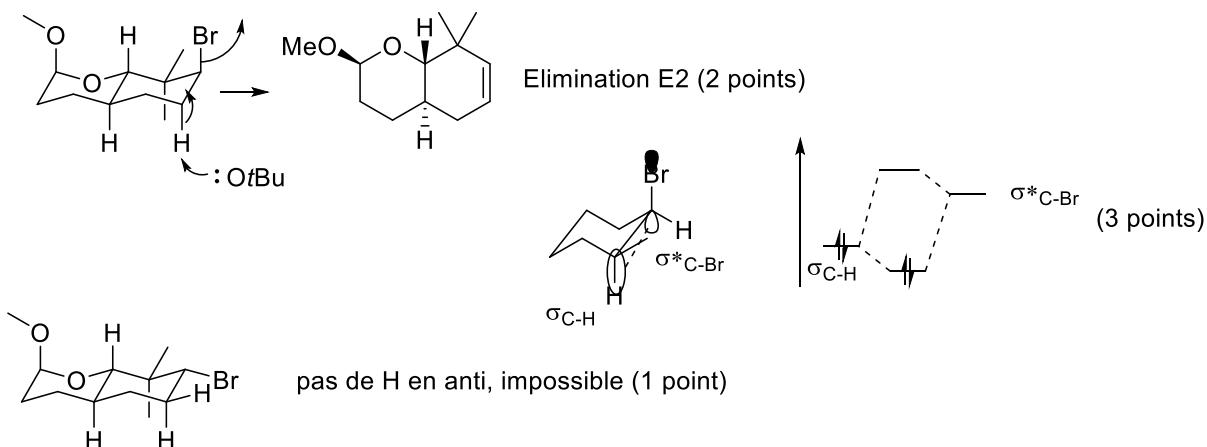
Solutions:

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]

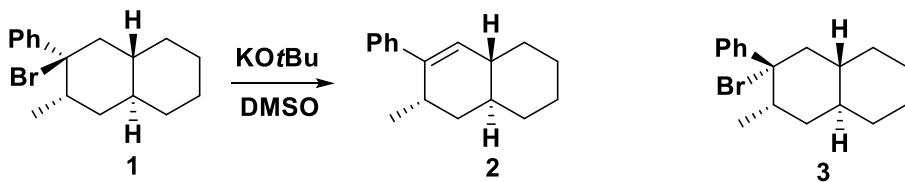
B)



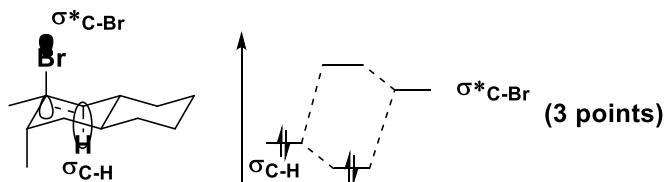
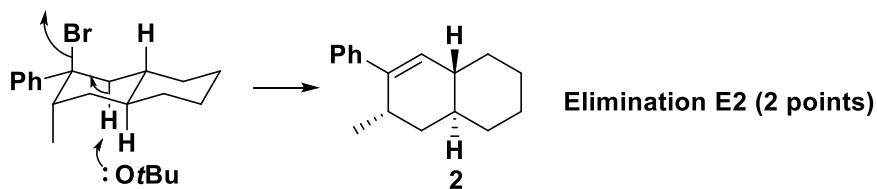
[barème: 1 point pour le mécanisme, 1 point pour la géométrie anti, 1.5 points pour les interactions orbitalaires, 1.5 points pour les énergies, 1 point pour la justification]

Exercice 3 (17 points, examen 2022)

A) Proposer un mécanisme pour la réaction de **1** pour donner **2**. Dessiner également les interactions orbitalaires essentielles dans l'état de transition, ainsi qu'un diagramme d'énergie pour les orbitales. Pourquoi le composé **3** ne réagit pas? (6 points)

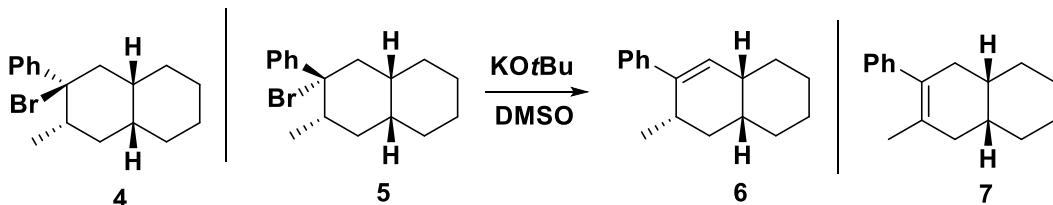


Solutions:



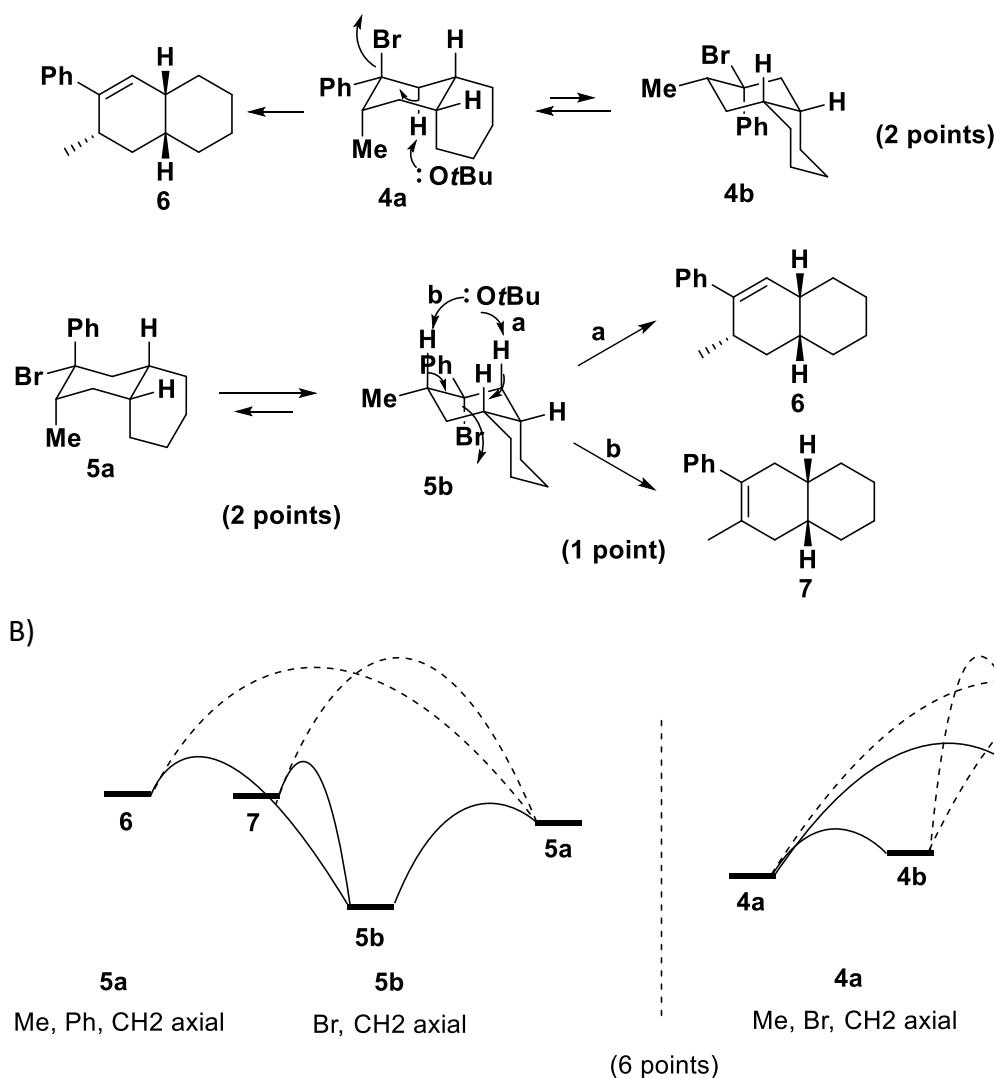
B)

- 1) Dessiner les conformations possibles pour les composés **4** et **5**, et indiquer quelles conformations conduisent à la formation des produits **6** et **7**. (5 points)
- 2) Dessiner le profil d'énergie des réactions conduisant des conformations de **4** et **5** aux composés **6** et **7**. Il est important d'avoir les énergies relatives correctes des différentes conformations et de les justifier brièvement. Vous pouvez admettre que les composés **6** et **7** ont la même énergie. Il est important que l'énergie de vos états de transitions reflètent vos conclusions de la question précédente. (6 points)



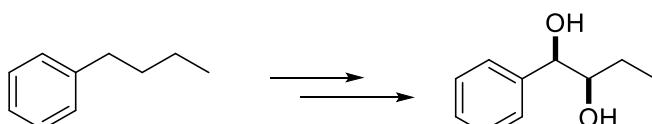
Solutions:

A)

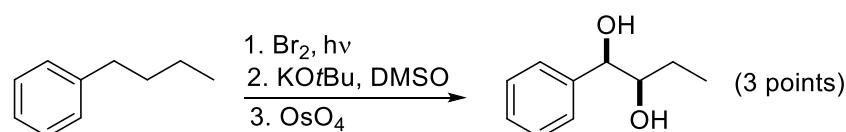


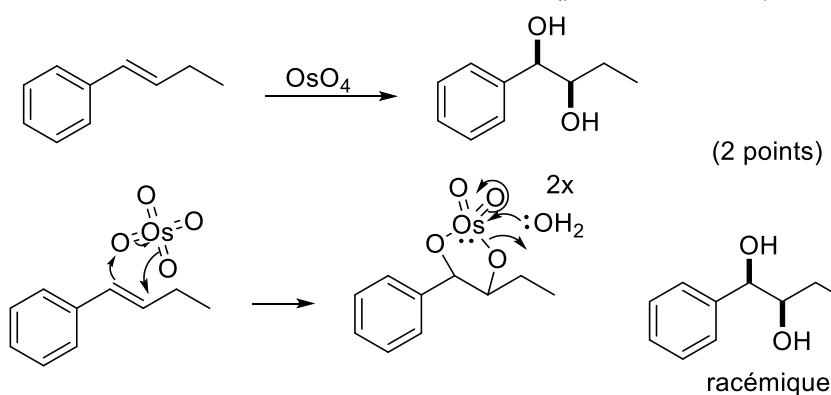
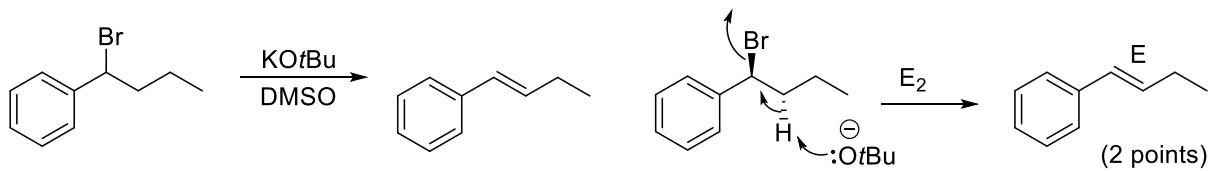
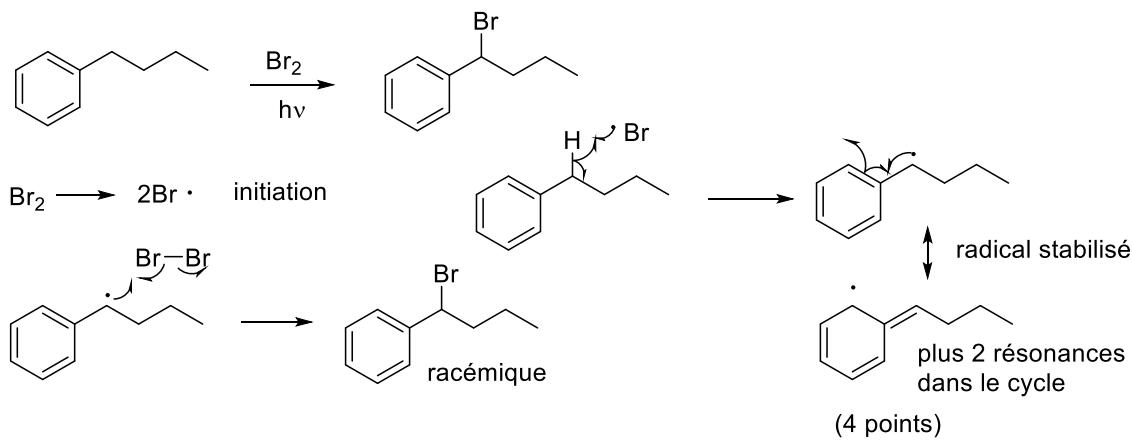
Exercice 4 (11 points)

Proposer des conditions pour la réaction multi-étape suivante. Donner les mécanismes pour les étapes proposées.



Solution possible:





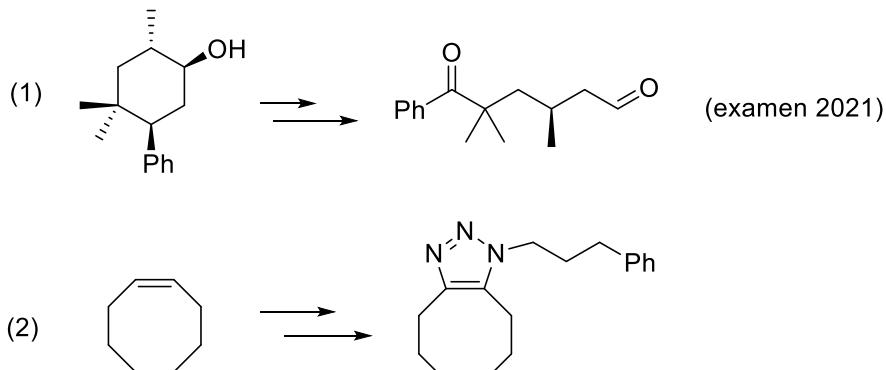
Remarque: Dans les questions de synthèse multi-étapes, plusieurs solutions sont en général possibles. Dans un examen, les autres solutions proposées sont corrigées en "mode négatif": on part du même nombre de point total, et chaque erreur fait perdre un point. Des points peuvent également être retirés en global si la solution proposée est beaucoup moins efficace (par exemple 6 étapes au lieu de 3). Si une alternative est proposée avec le même nombre d'étapes et sans erreur, alors bien sûr la totalité des points sera accordée! N'hésitez donc pas à faire analyser vos solutions par un(e) assistant(e).

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°11– 17 mai 2024

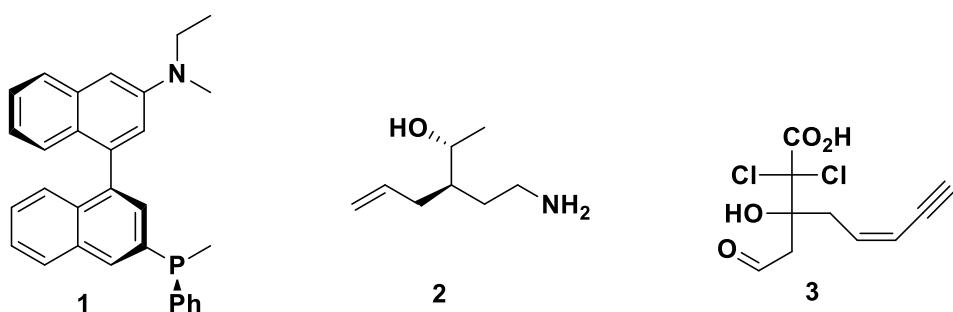
Exercice 1 (22 points)

Proposer des conditions pour les réactions multi-étapes suivantes. Donner les mécanismes pour les étapes proposées.



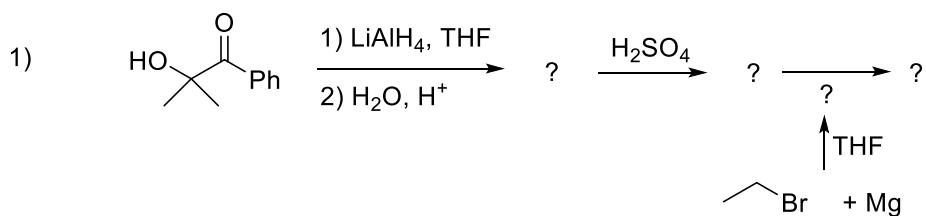
Exercice 2 (17 points, examen 2022)

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)



Exercice 3 (13 points)

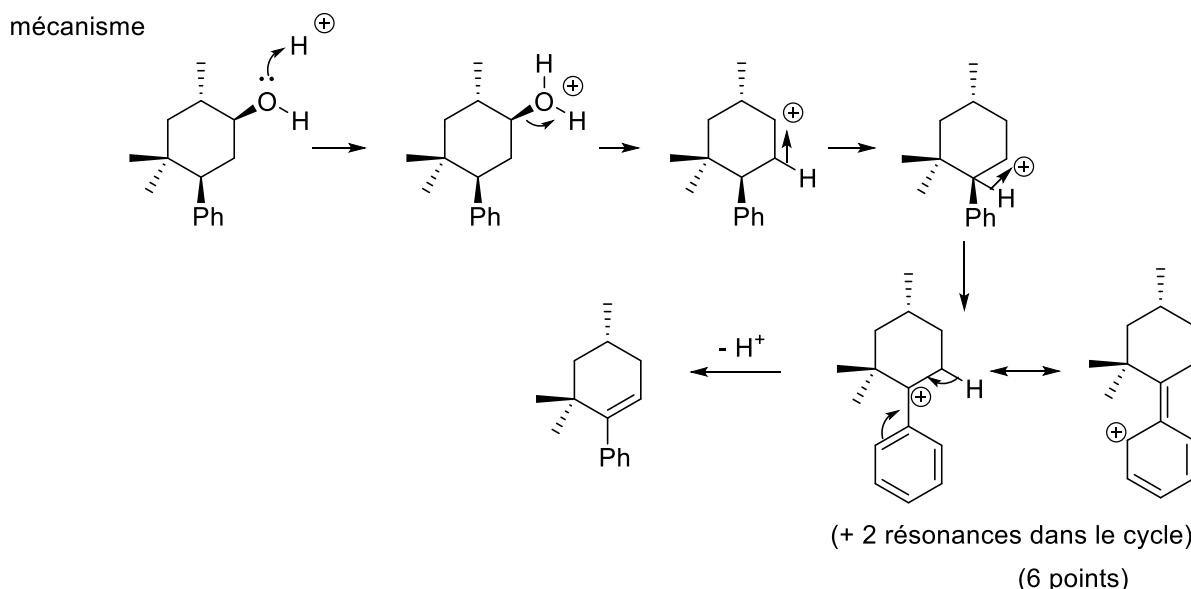
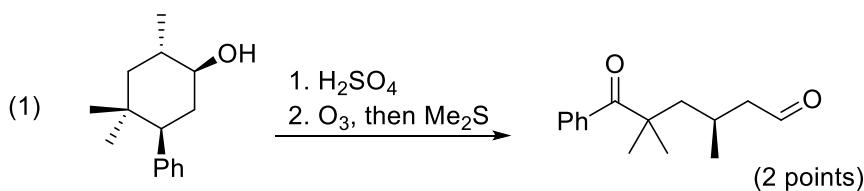
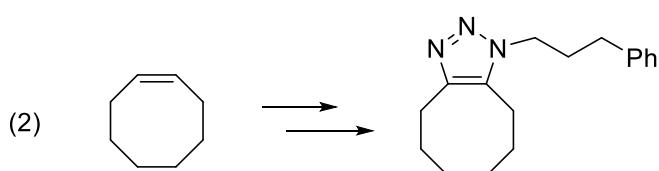
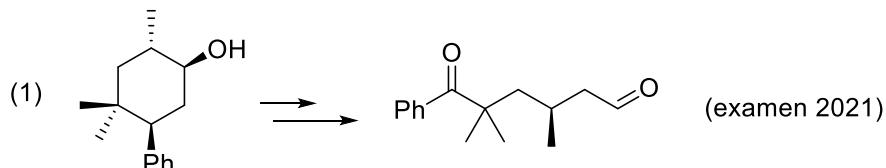
Donner les produits formés sous les conditions indiquées. Donner les mécanismes pour les étapes.

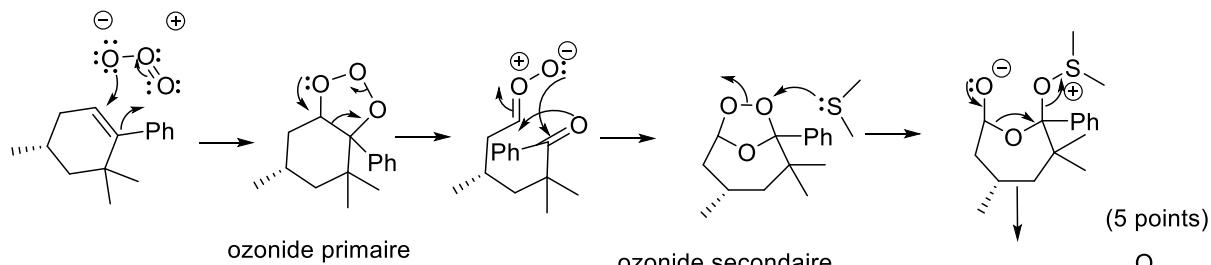


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°11– 17 mai 2024-solutions

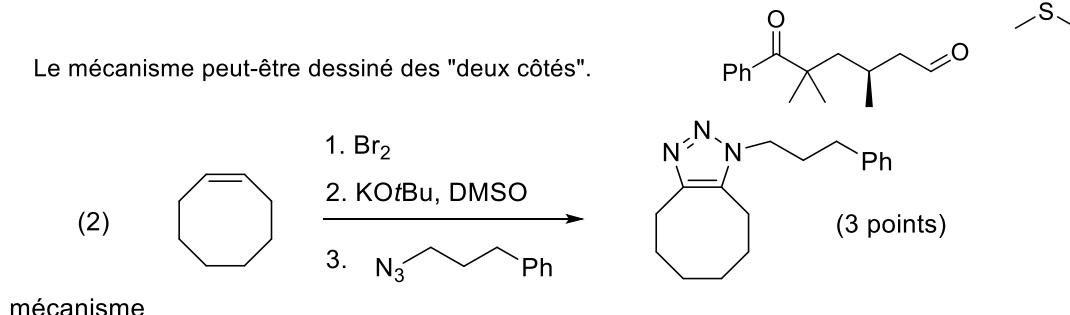
Exercice 1 (22 points)

Proposer des conditions pour les réactions multi-étapes suivantes. Donner les mécanismes pour les étapes proposées.

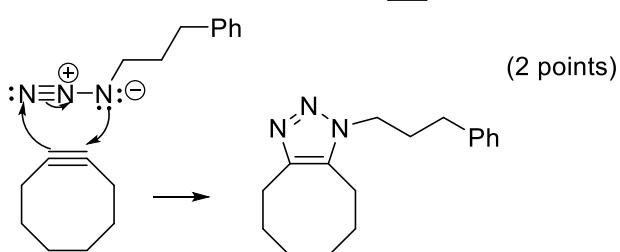
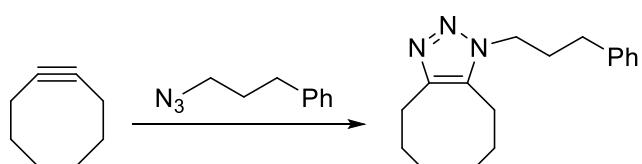
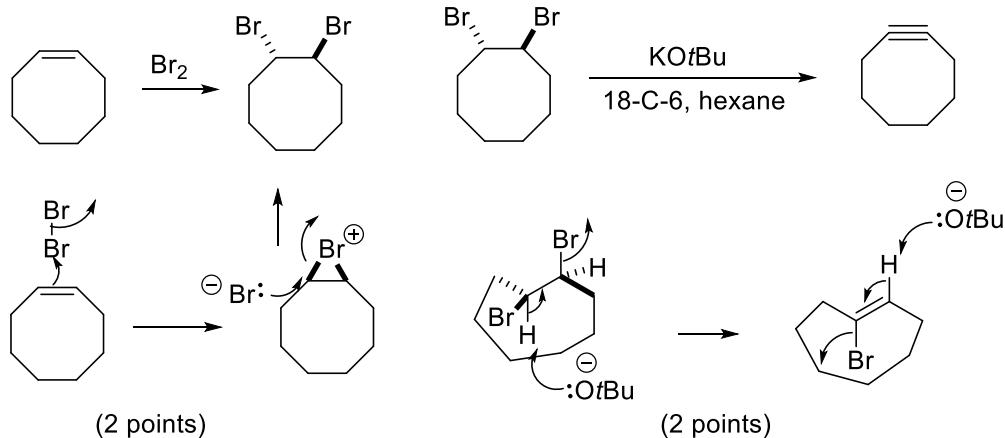




Le mécanisme peut-être dessiné des "deux côtés".



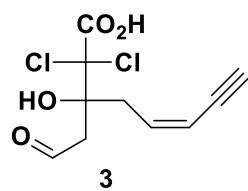
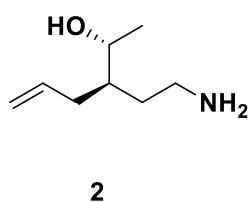
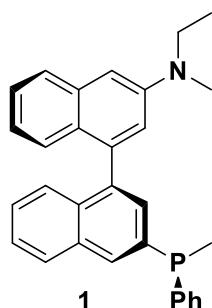
mécanisme



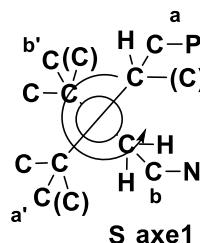
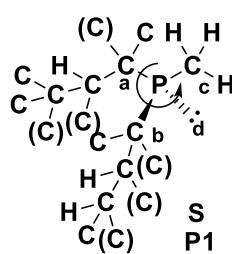
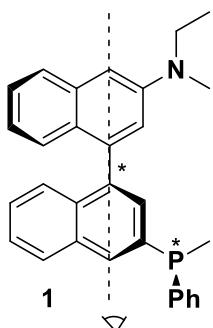
Remarque: Dans les questions de synthèse multi-étapes, plusieurs solutions sont en général possibles. Dans un examen, les autres solutions proposées sont corrigées en "mode négatif": on part du même nombre de point total, et chaque erreur fait perdre un point. Des points peuvent également être retirés en global si la solution proposée est beaucoup moins efficace (par exemple 6 étapes au lieu de 3). Si une alternative est proposée avec le même nombre d'étapes et sans erreur, alors bien sûr la totalité des points sera accordée! N'hésitez donc pas à faire analyser vos solutions par un(e) assistant(e).

Exercice 2 (17 points)

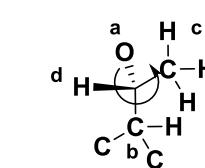
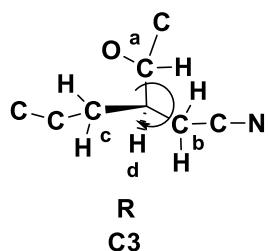
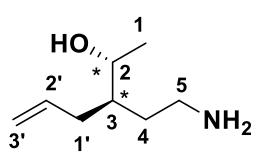
Dans les molécules suivantes, indiquez par un astérisque les éléments de chiralité et les oléfines de géométrie définie. Donnez la configuration absolue de ces éléments de chiralité en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z et indiquer l'ordre 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)



Solutions:

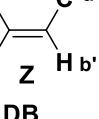
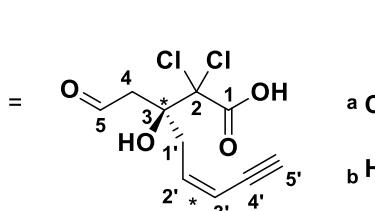
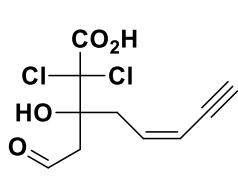


(3 points)



(3 points)

(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

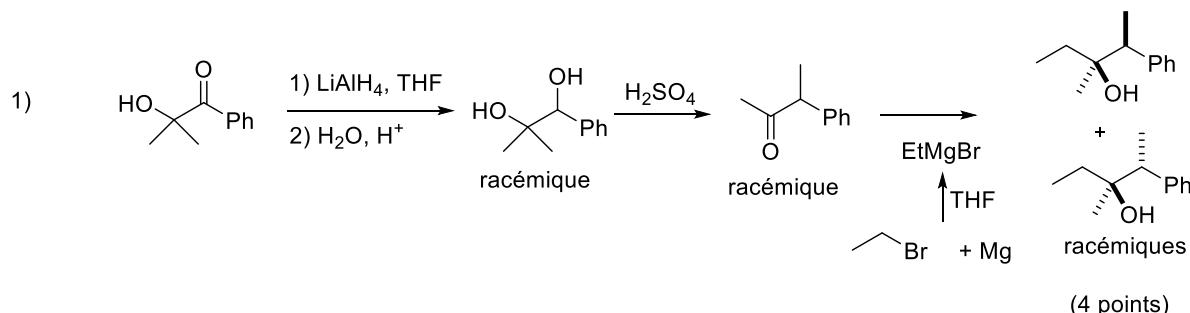
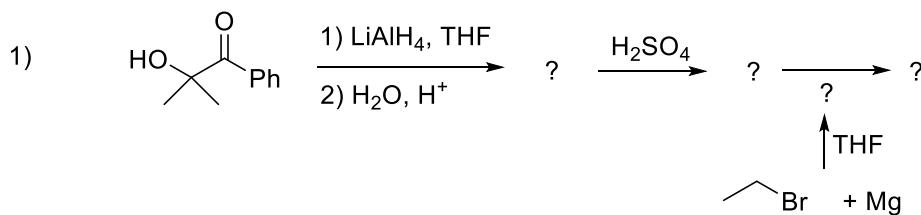
Acide (3S)-2,2-dichloro-3-hydroxy-5-oxo-3-(Z)-(pent-2én-4-ynyl)-pentanoïque

(5 points)

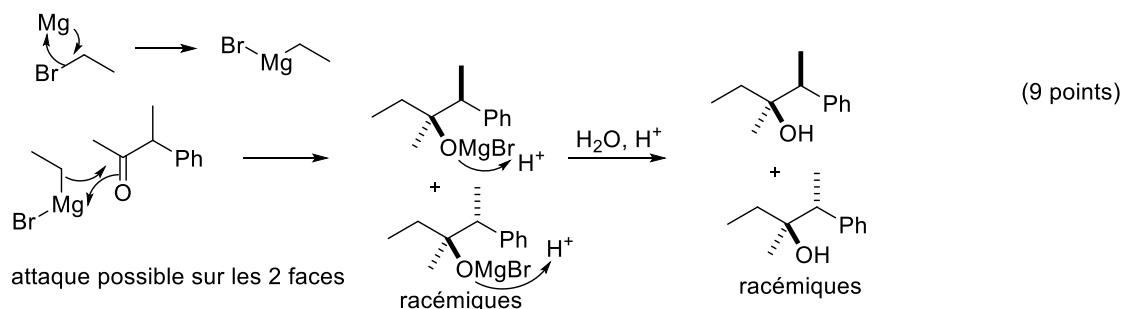
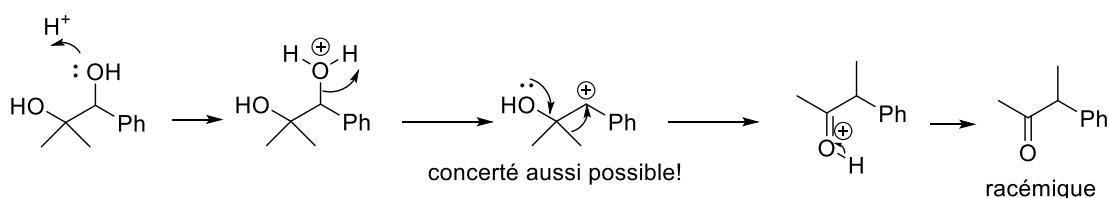
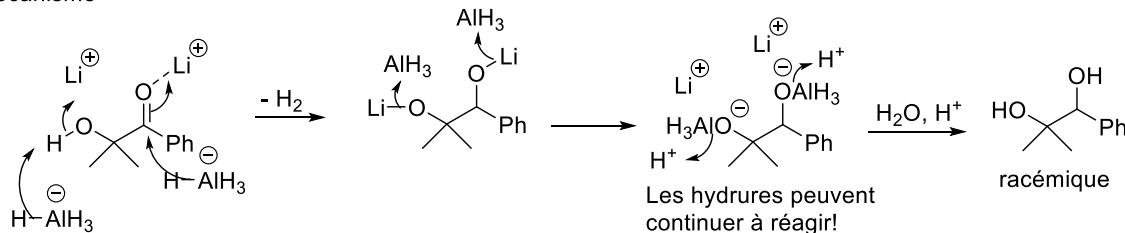
[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte, 1 point pour la chaîne principale, 1 point par substituant]

Exercice 3 (13 points)

Donner les produits formés sous les conditions indiquées. Donner les mécanismes pour les étapes.



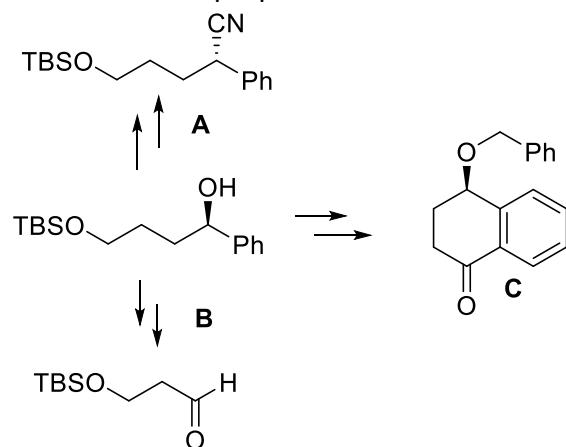
mécanisme



Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°12 – 24 mai 2024

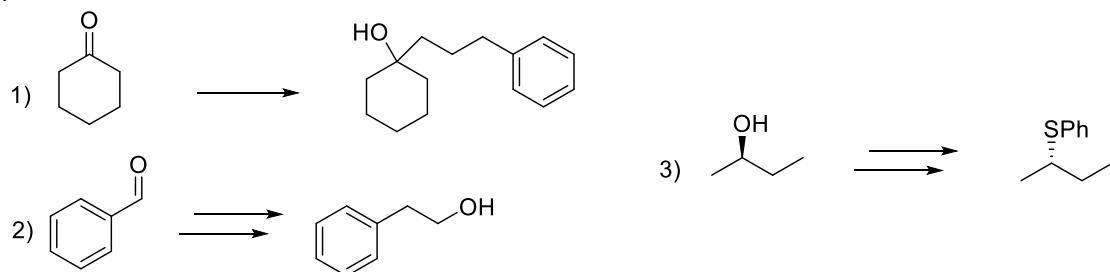
Exercice 1 (30 points, examen 2022)

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



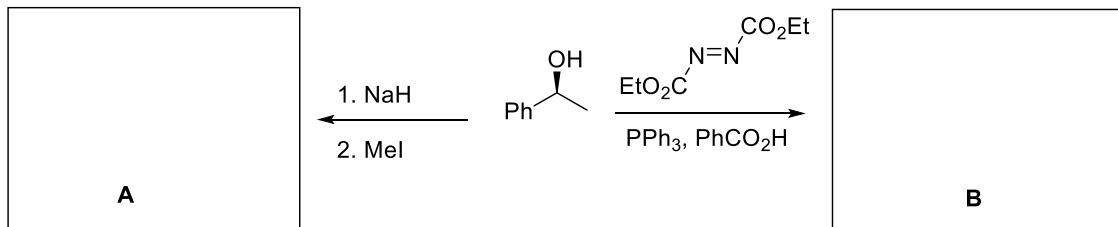
Exercice 2 (23 points)

Proposer des conditions pour les réactions suivantes. Donner les mécanismes pour les étapes proposées.



Exercice 3 (7 points, examen 2020)

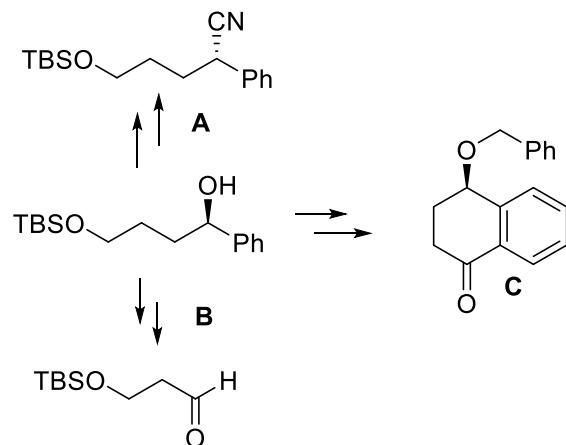
Indiquer les produits obtenus sous les conditions suivantes et proposer un mécanisme pour les transformations. Justifier les sélectivités observées si nécessaire.



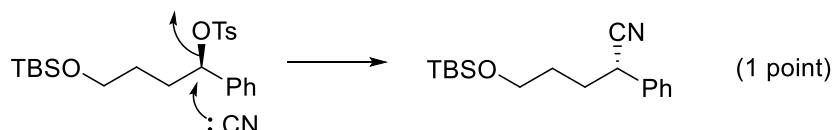
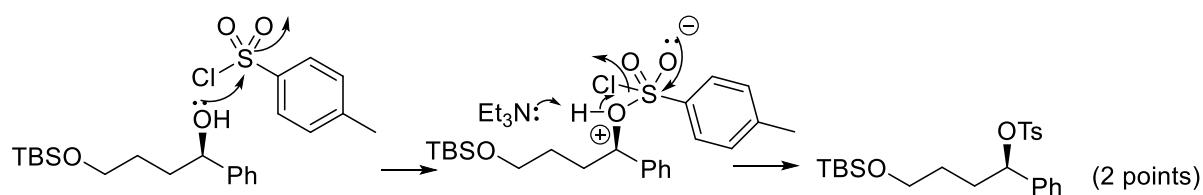
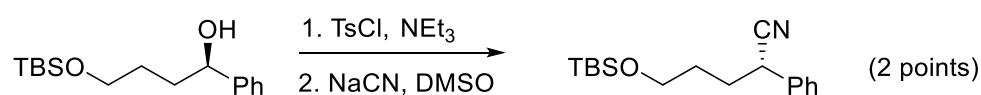
Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°12 – 24 mai 2024-solutions

Exercice 1 (30 points, examen 2022)

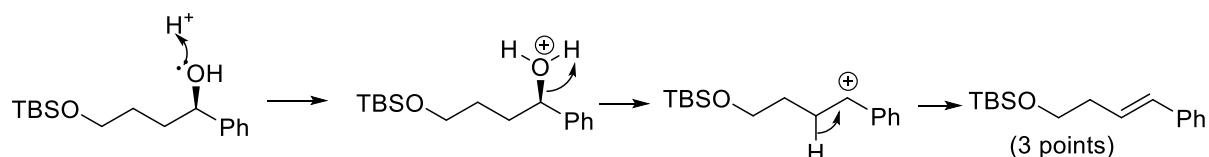
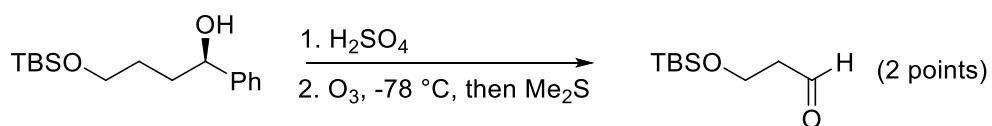
Proposer des conditions pour les transformations suivantes et donner le mécanisme pour les transformations. Justifier les sélectivités proposées si nécessaire.

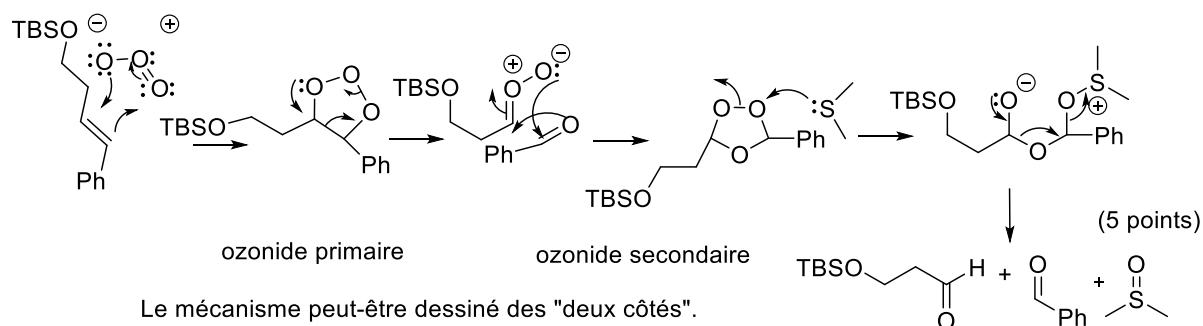


A)

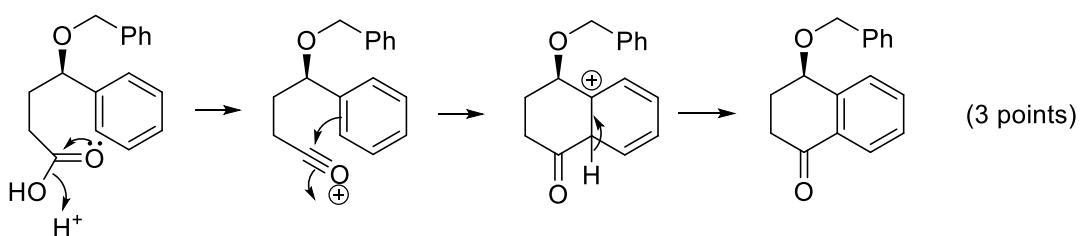
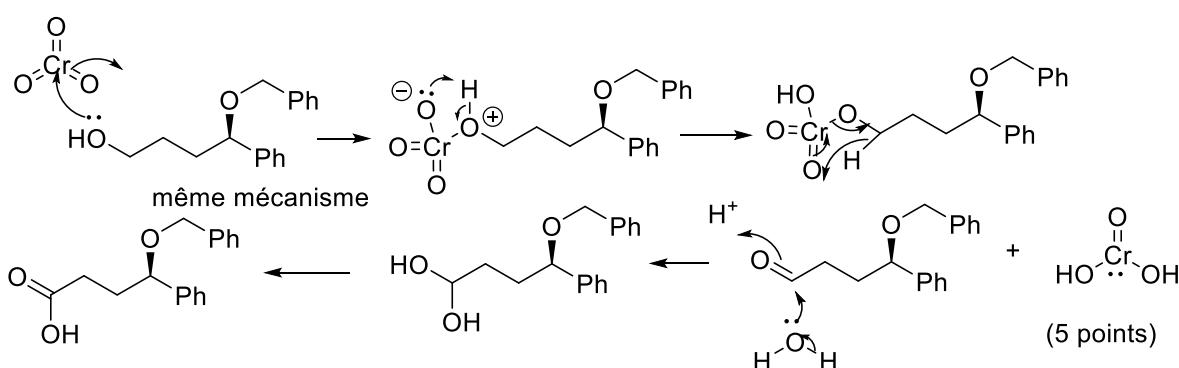
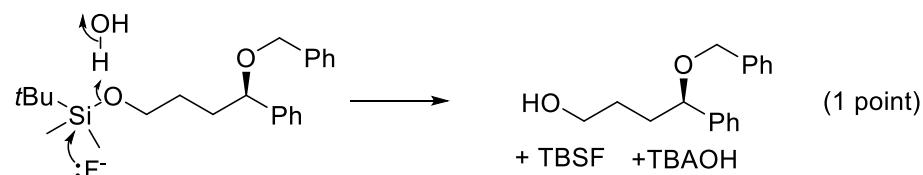
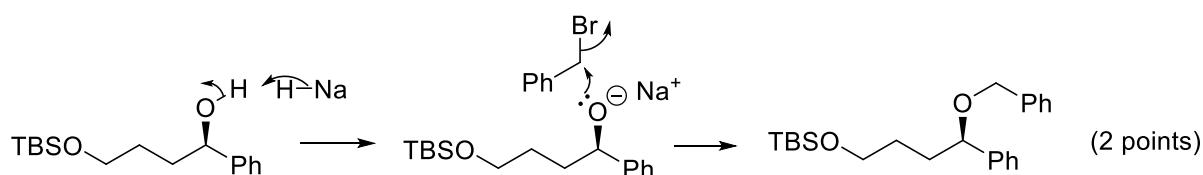
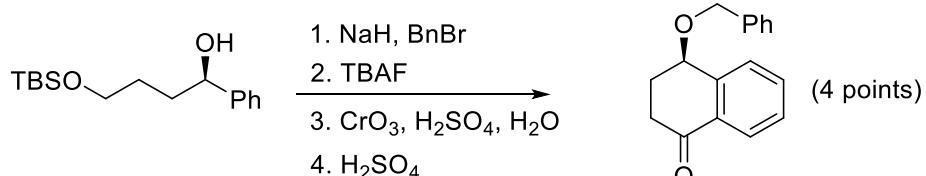


B)



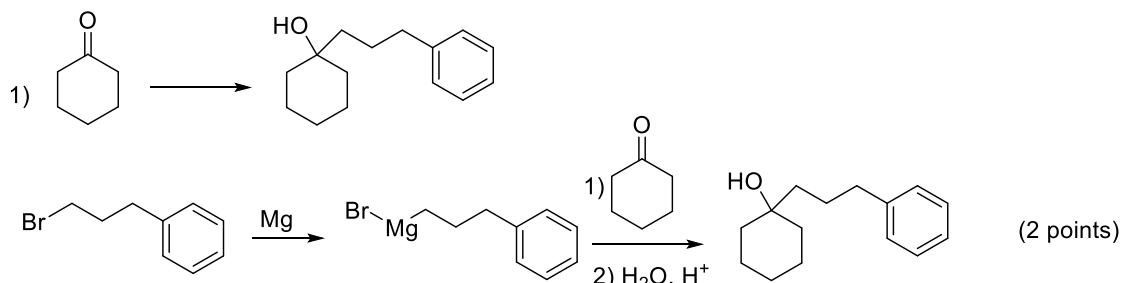
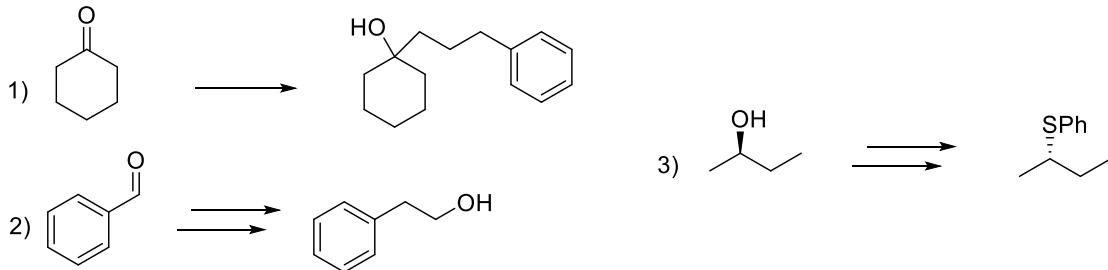


C)

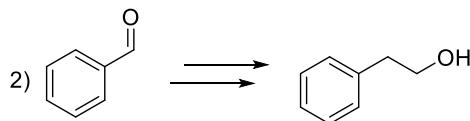
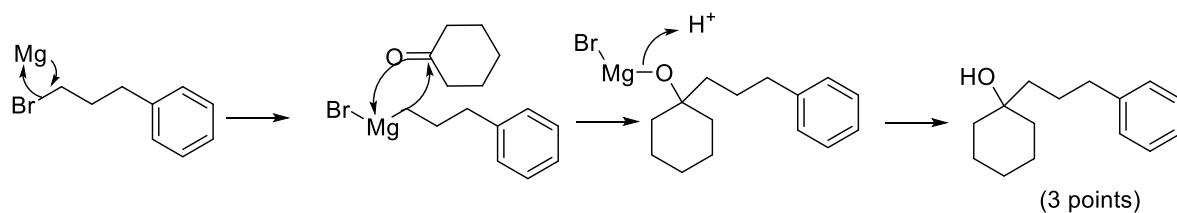


Exercice 2 (23 points)

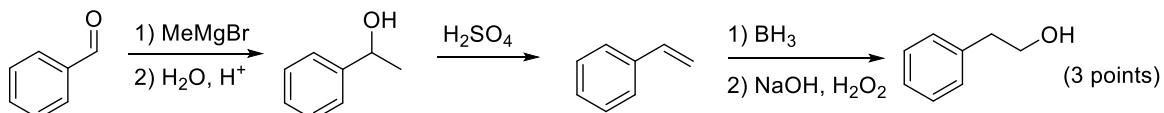
Proposer des conditions pour les réactions suivantes. Donner les mécanismes pour les étapes proposées.



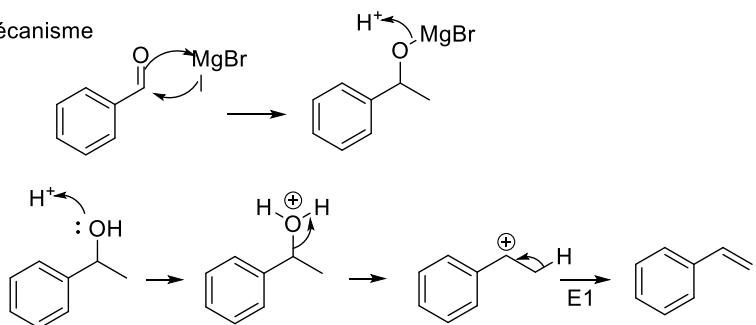
mécanisme

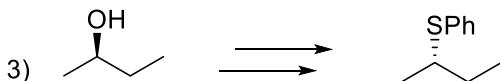
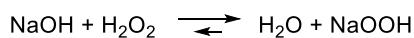
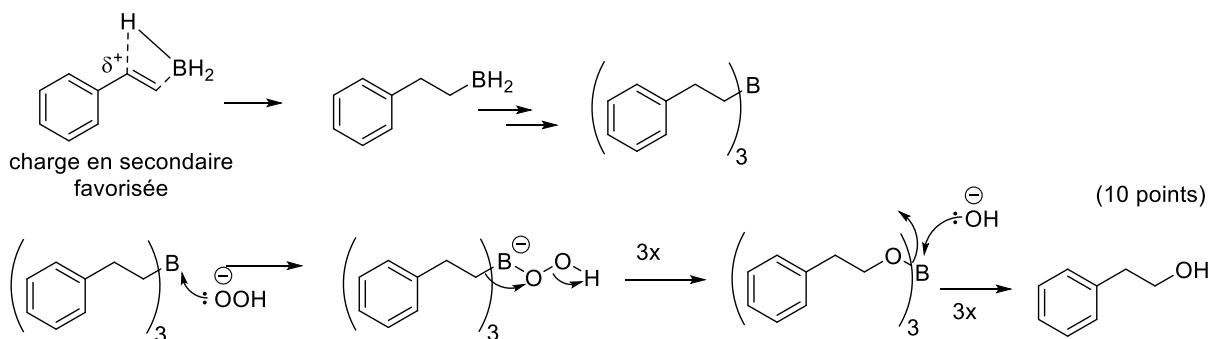


solution possible:

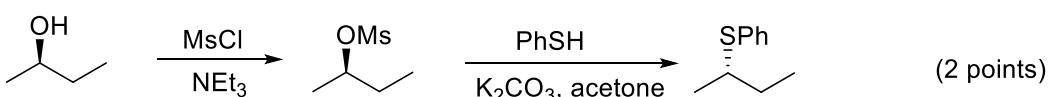


mécanisme

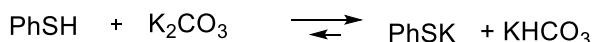
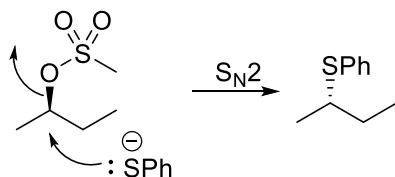
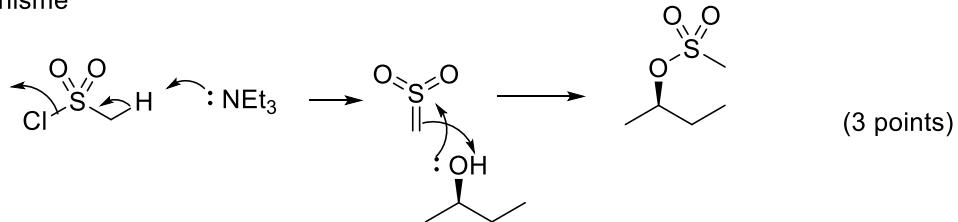




solution possible:

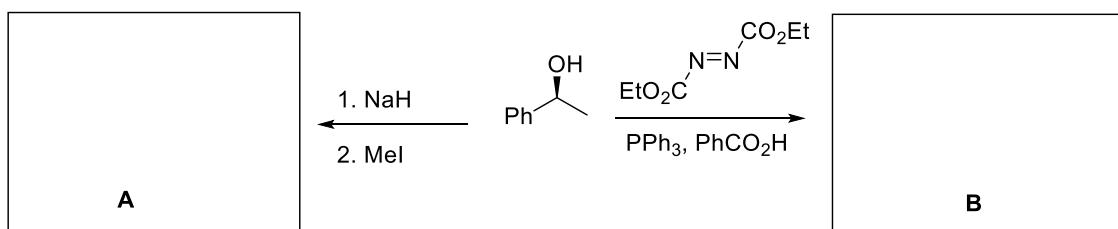


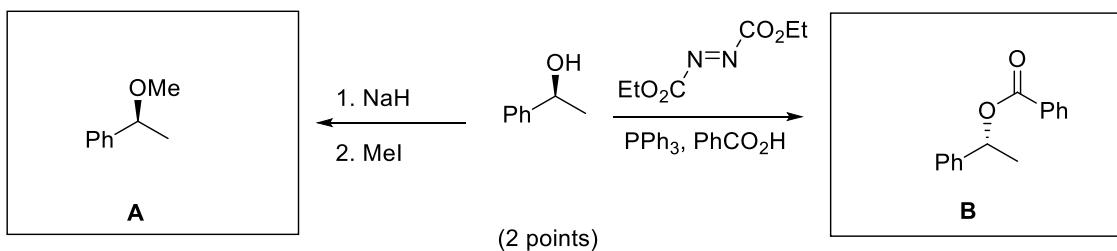
mécanisme



Exercice 3 (7 points, examen 2020)

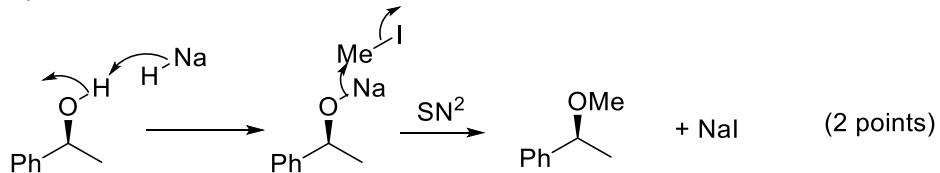
Indiquer les produits obtenus sous les conditions suivantes et proposer un mécanisme pour les transformations. Justifier les sélectivités observées si nécessaire.



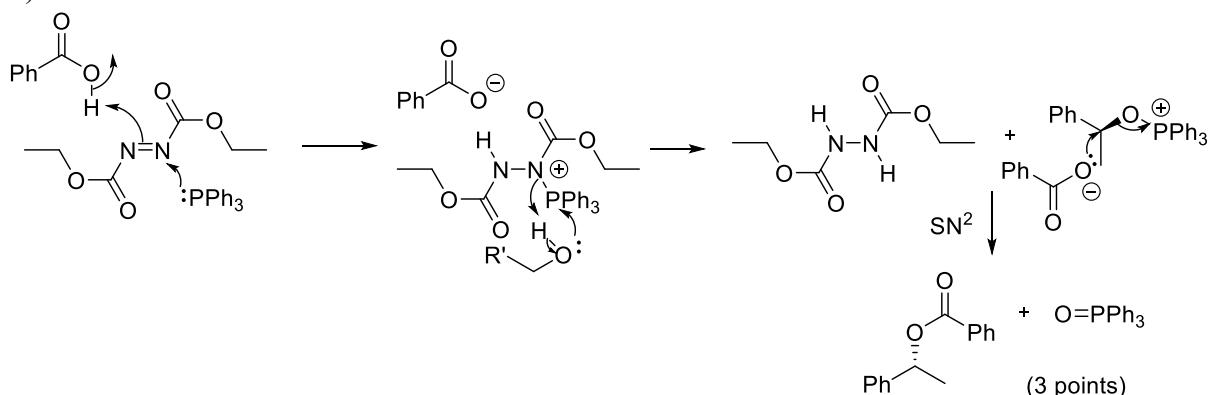


Mécanisme

A)



B)

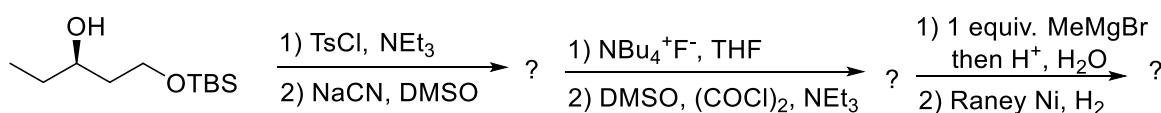
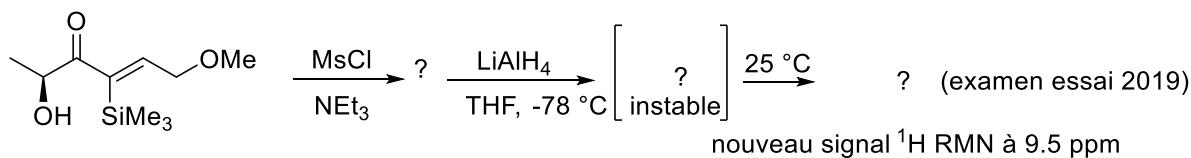


[barème: 1 point par réponse correcte, la stéréochimie compte pour 0.5 points pour A et B. 1 point par étape du mécanisme. 0.5 point possible pour réponses partiellement correctes.]

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°13 – 28 mai 2024

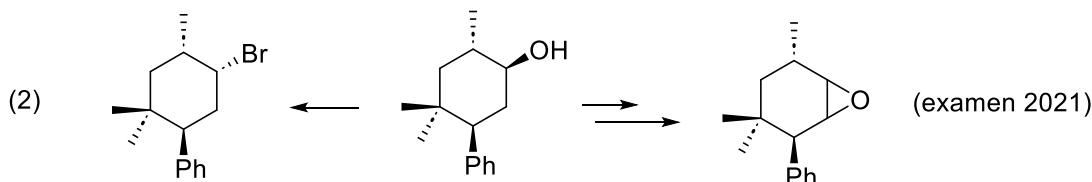
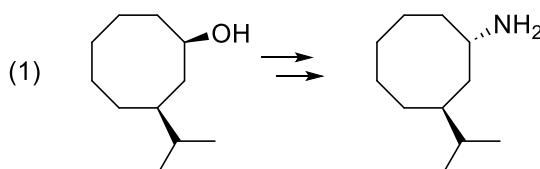
Exercice 1 (25 points)

Donner les produits formés sous les conditions indiquées. Donner les mécanismes pour les étapes.



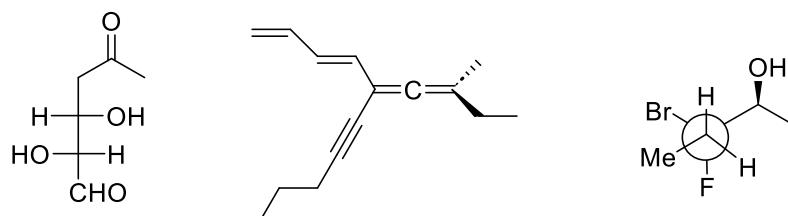
Exercice 2 (25 points)

Proposer des conditions pour les réactions suivantes. Donner les mécanismes pour les étapes proposées.



Exercice 3 (18 points, examen 2021)

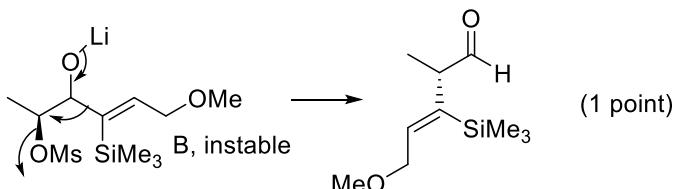
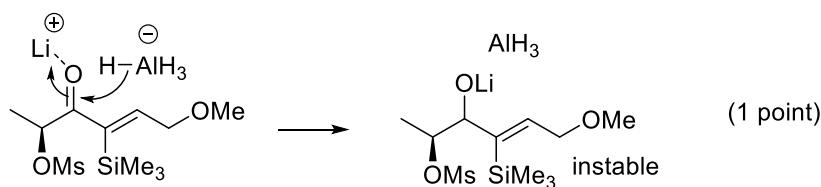
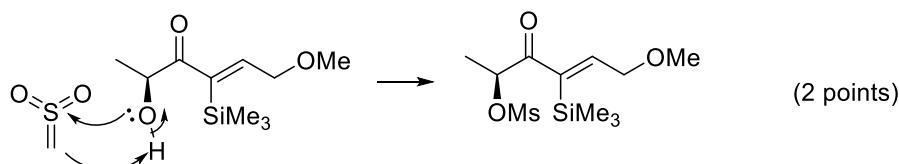
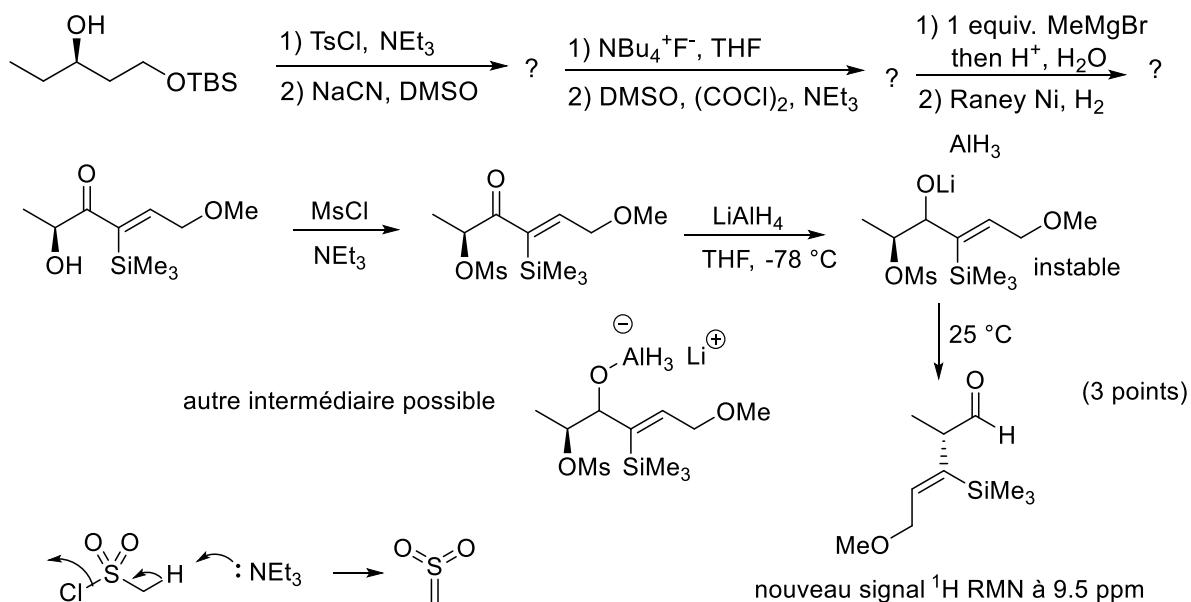
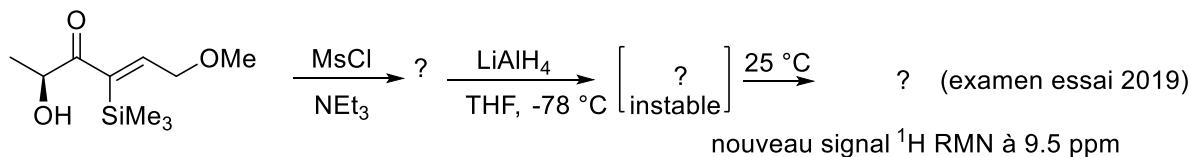
Dans les molécules suivantes, indiquez par un astérisque les éléments de chiralité et les oléfines de géométrie définie. Donnez la configuration absolue de ces éléments de chiralité en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z et indiquer l'ordre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

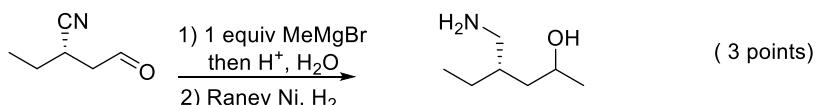
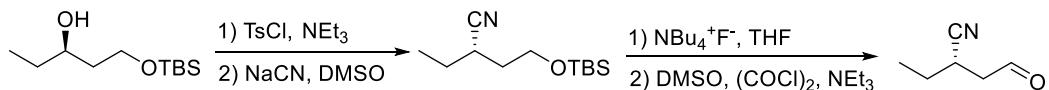


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°13 – 28 mai 2024

Exercice 1 (25 points)

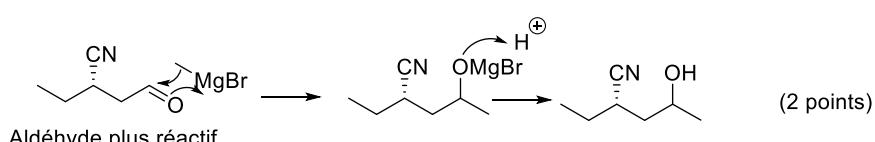
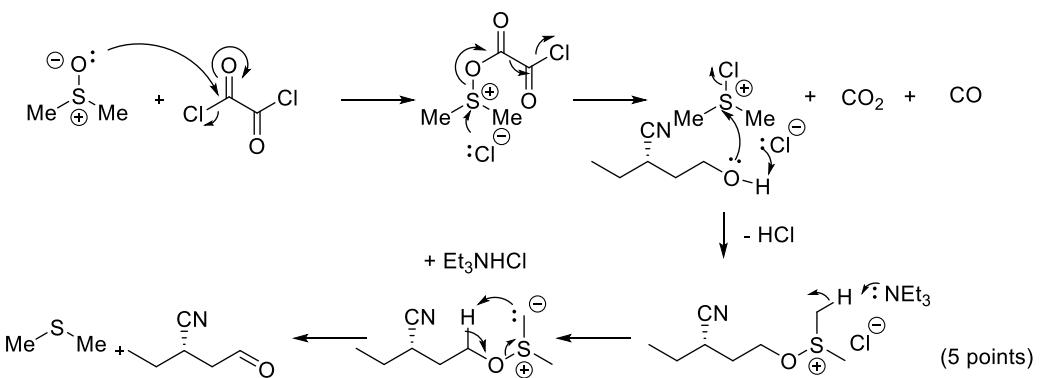
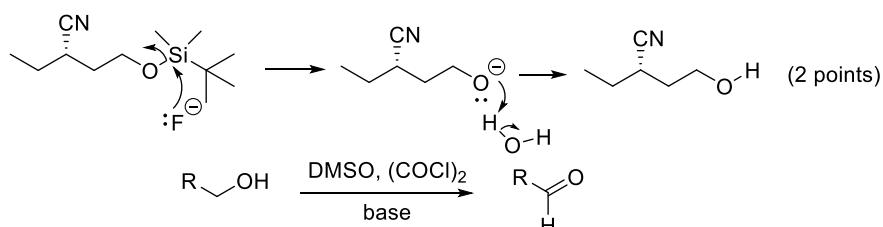
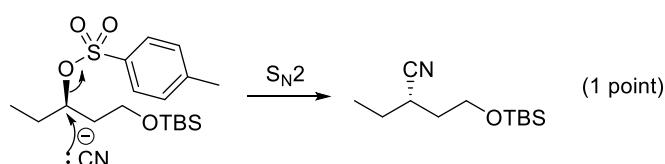
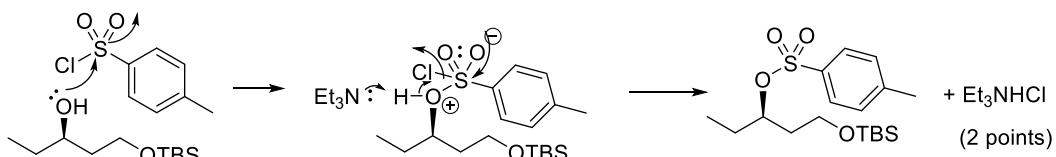
Donner les produits formés sous les conditions indiquées. Donner les mécanismes pour les étapes.



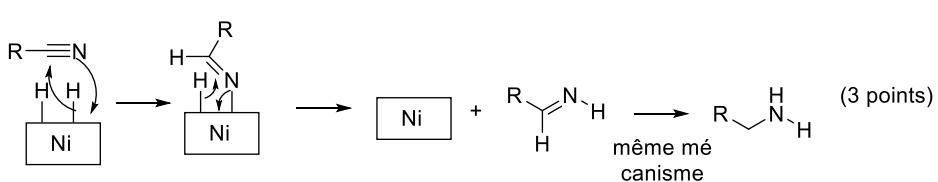
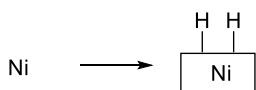


mélange de diastéréoisomères

mécanisme

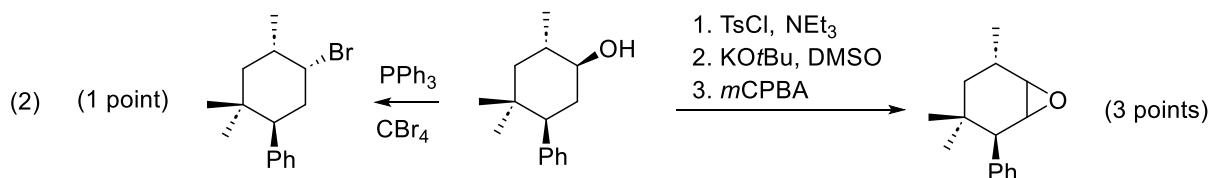
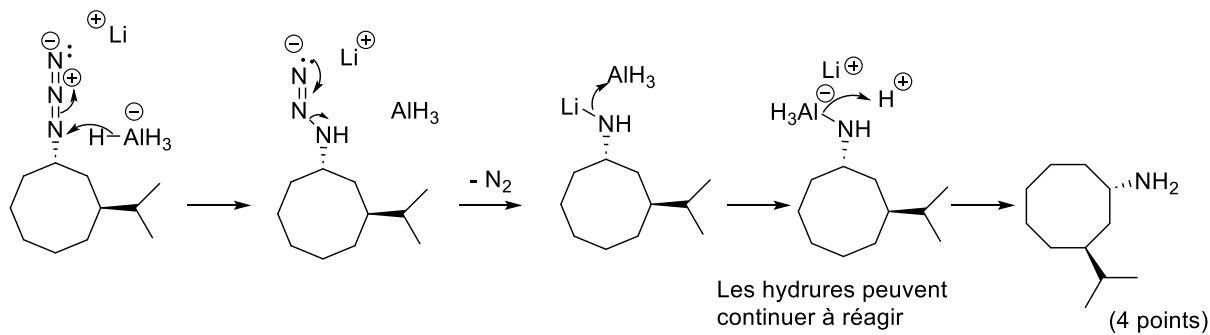
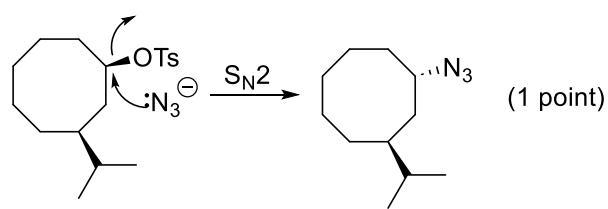
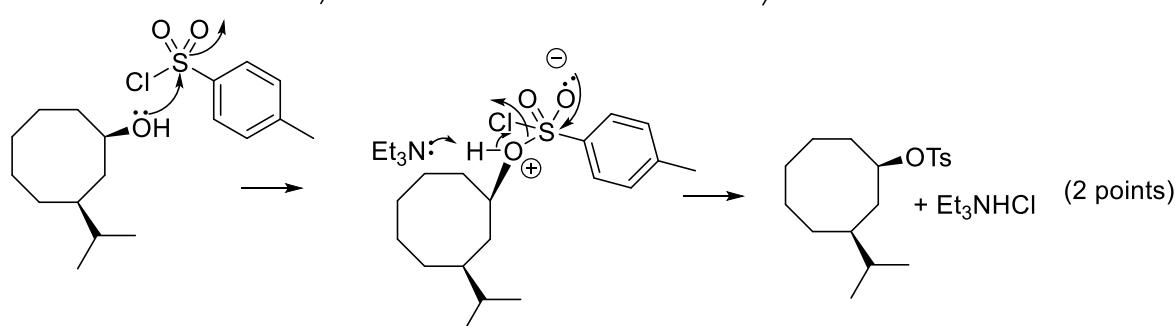
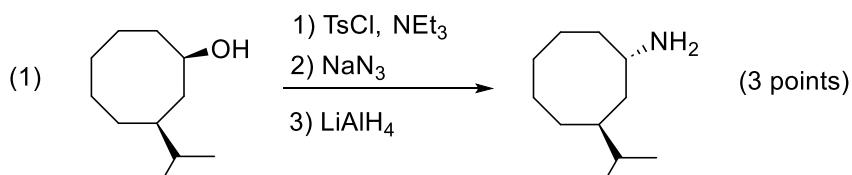
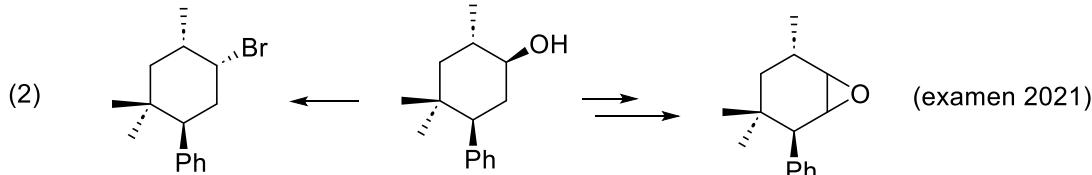
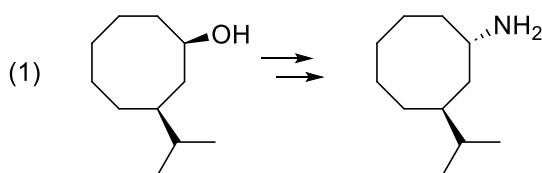


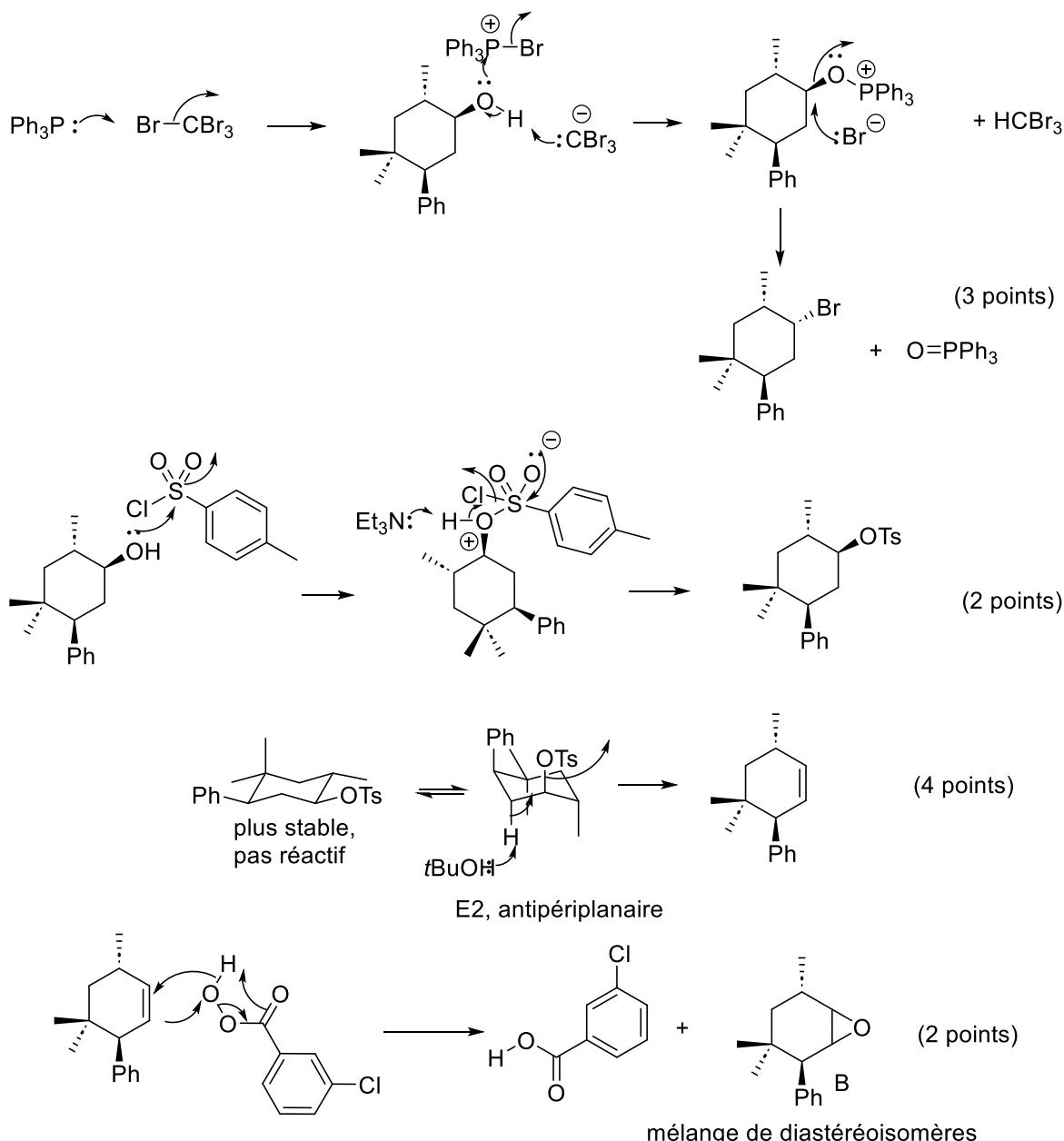
Aldéhyde plus réactif



Exercice 2 (25 points)

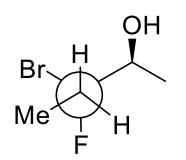
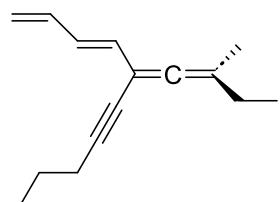
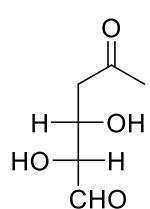
Proposer des conditions pour les réactions suivantes. Donner les mécanismes pour les étapes proposées.



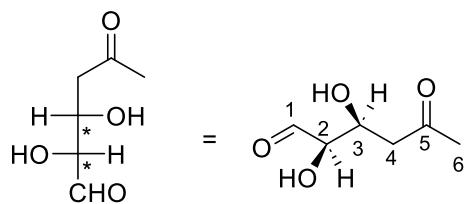


Exercice 3 (18 points, examen 2021)

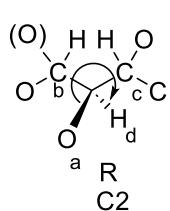
Dans les molécules suivantes, indiquez par un astérisque les éléments de chiralité et les oléfines de géométrie définie. Donnez la configuration absolue de ces éléments de chiralité en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z et indiquer l'ordre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



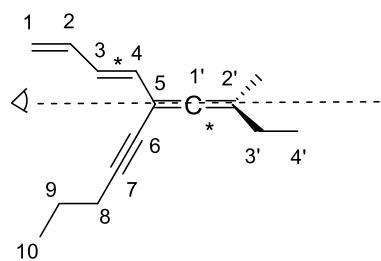
1



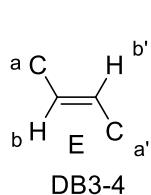
(2*R*,3*S*)-2,3-dihydroxy-5-oxohexanal (3 points)



(3 points)



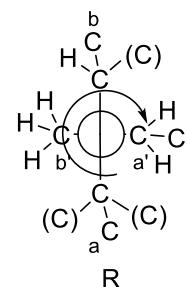
(*R,E*)-5-(2-methylbut-1-en-1-ylidene)deca-1,3-dien-6-yne (3 points)



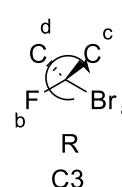
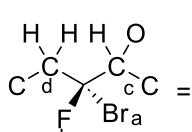
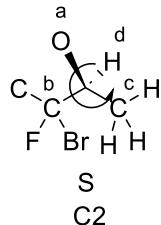
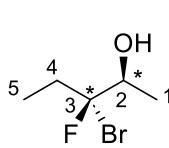
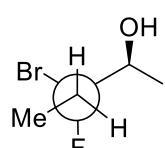
(3 points)

(old: (*R,E*)-7-methyl-5-(pent-1-ynyl)-nona-1,3,5,6-tetraene)

(3 points)



axe5-6-7



(3 points)

(2*S*,3*R*)-3-bromo-3-fluoropentan-2-ol (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)]