

Chimie Générale Avancée II-Partie Organique

Lundi 23 juin 2025, examen, 15h15 – 18h45, CE 1 6

Conditions d'examen

- Les sacs doivent être fermés et déposés sous votre pupitre.
- Les réponses peuvent être faites en Français ou en Anglais.
- Les ordinateurs, les traducteurs électroniques, les calculatrices programmables et les smart phones sont interdits.
- Les candidat(e)s doivent déposer un **document d'identité** comportant une photographie en évidence sur la table. Ils/elles devront signer une **feuille de présence** en rendant leur examen.
- **Prière de ne pas rédiger vos réponses au crayon à papier.**
- Merci de donner vos réponses sur les feuilles prévues à cet effet dans ce document. Il est autorisé de mettre une partie de la réponse sur la question elle-même. Des feuilles de brouillons seront mises à disposition. Si les feuilles de brouillon sont rendues avec l'examen, leur contenu sera considéré comme réponse à part entière.
- Durée de l'examen : 210 min pour les deux parties.
- Les dessins/explications illisibles seront considérées comme fausses. Si vous vous rendez compte qu'une partie de votre réponse est incorrecte, vous devez impérativement la tracer et écrire "FAUX" à côté. Cette partie ne sera alors pas considérée.
- La partie organique compte pour **deux tiers de la note finale**. 99 points sont possibles à la partie organique de l'examen.
- **A la fin de l'examen:** Merci de contrôler votre nom et numéro de place en première page et que vous avez mis votre nom sur les feuilles supplémentaires que vous désirez rendre. Merci d'attendre ensuite à votre place que l'assistant soit venu récupérer votre examen.
- **Pour la partie organique:** Des explications basées sur les orbitales sont nécessaires seulement si demandées spécifiquement. Les flèches indiquant le flot des électrons **doivent impérativement être dessinées** dans la description des mécanismes. Pour les composés contenant un/des centre(s) de chiralité, merci d'indiquer s'il s'agit d'un seul composé ou un mélange racémique/de diastéréoisomères.

Matériel autorisé

- Modèles moléculaires
- Tableau périodique donné
- Calculatrice non programmable

NOM :

Prénom :

N° de place :

Ex N°1 :/26

Ex. N°2...../29

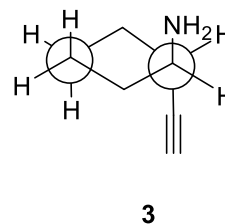
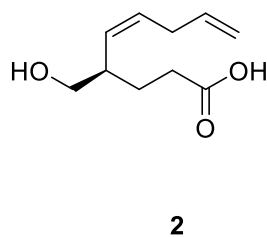
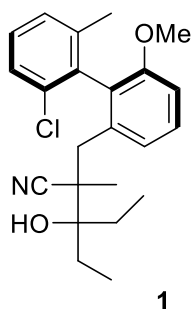
Ex. N°3...../20

Ex N°4 :/24

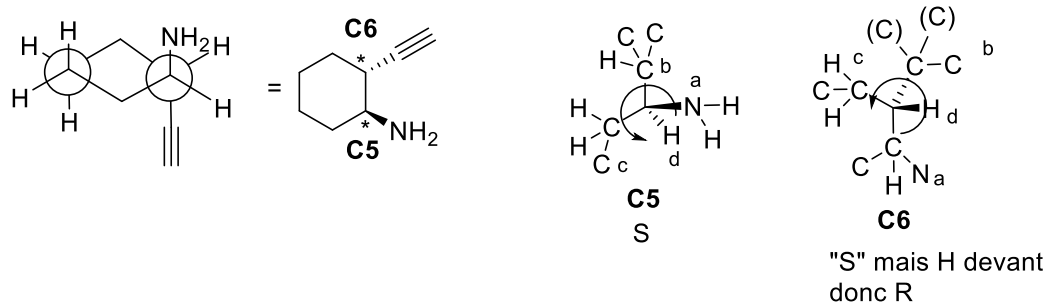
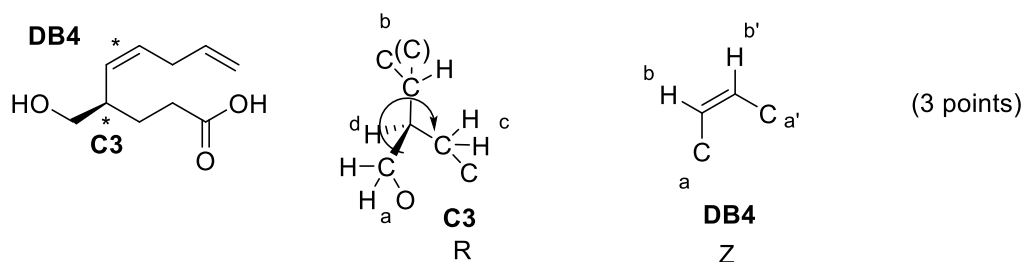
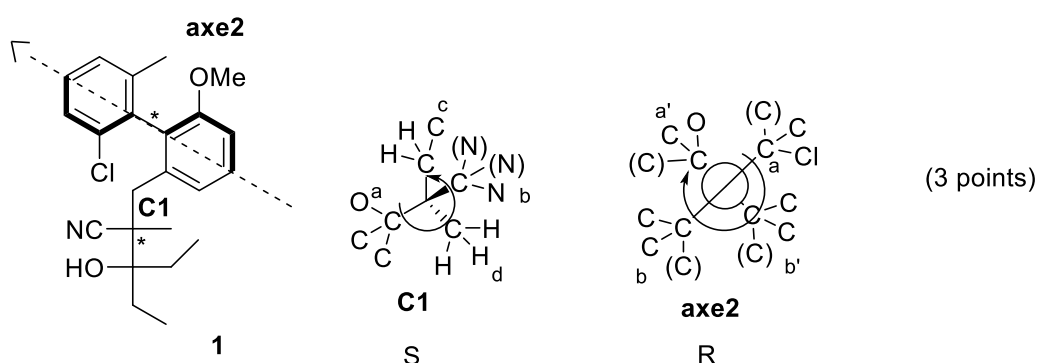
Total :/99

Exercice 1 (26 points)

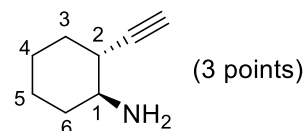
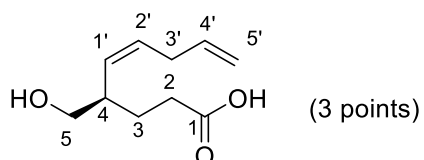
A) Dans les molécules suivantes, indiquez par un astérisque les éléments de chiralité et les oléfines de géométrie définie. Donnez la configuration absolue de ces éléments de chiralité en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z et indiquez l'ordre de priorité des substituants. Donnez ensuite la nomenclature systématique **pour les composés 2 et 3 uniquement**. Les réponses peuvent être en Français ou en Anglais. (15 points)



Solutions:

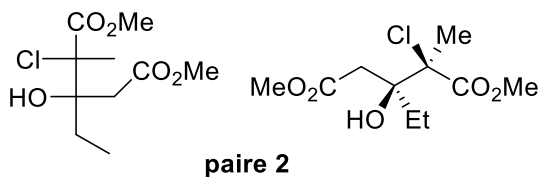
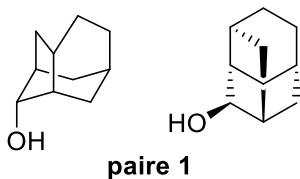


[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]



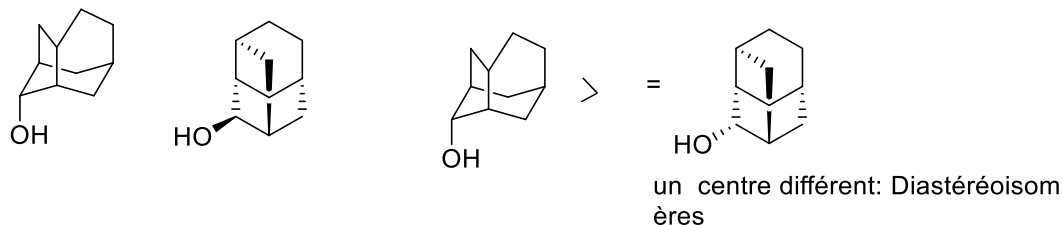
(*R*)-5-hydroxy-4-((*Z*)-1,4-pentadienyl)-pentanoic acid (*1S,2R*)-2-ethynylcyclohexan-1-amine

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



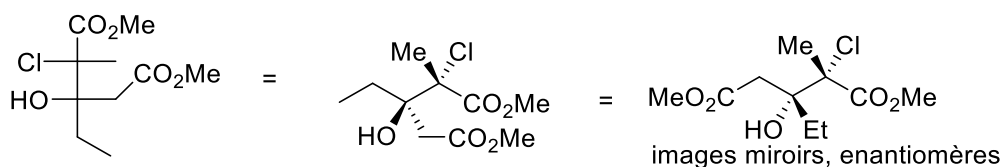
Solutions

Paire 1



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

Paire 2



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

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

Exercice 2 (29 points)

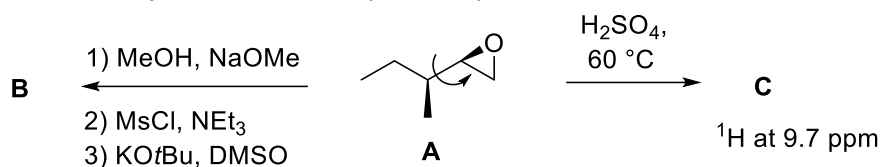
Les produits **B** et **C** sont obtenus à partir de l'époxide **A** en utilisant les conditions indiquées.

1) Donnez la structure des produits **B** et **C** obtenus (2 points). Indice : on observe un signal à 9.7 ppm pour la ^1H NMR pour **C**.

2) Proposez un mécanisme pour les deux transformations. Justifier clairement les sélectivités observées (12 points).

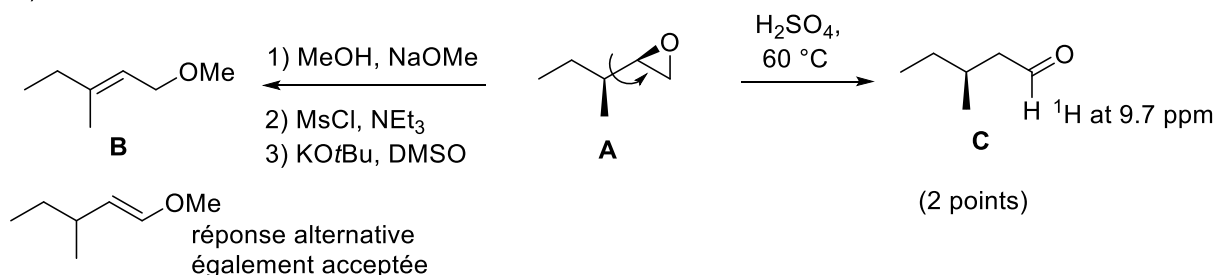
3) Pour le produit obtenu **après l'étape 2 conduisant à B**, faites une analyse des conformations et états de transitions obtenus par rotation autour de la liaison C-C indiquée. Vous pouvez considérer uniquement les interactions stériques pour votre analyse. Dessinez le profil d'énergie pour la rotation basé sur votre analyse (9 points)

4) Identifiez l'interaction orbitale secondaire la plus importante pour la stabilité des conformères de rotation et justifiez votre choix. Dessinez ensuite cette interaction orbitale en incluant un diagramme d'énergie. Comment ce résultat pourrait changer les énergies obtenues par votre analyse au point 3 ? (6 points)



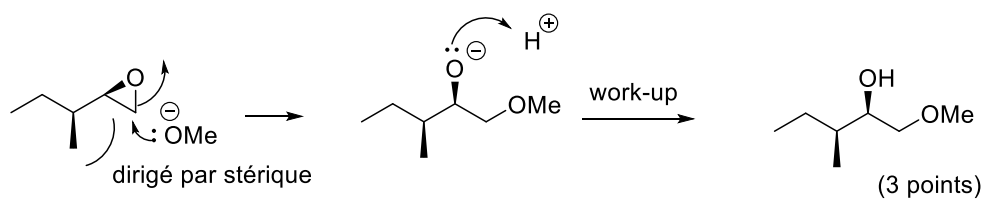
Solutions

1)

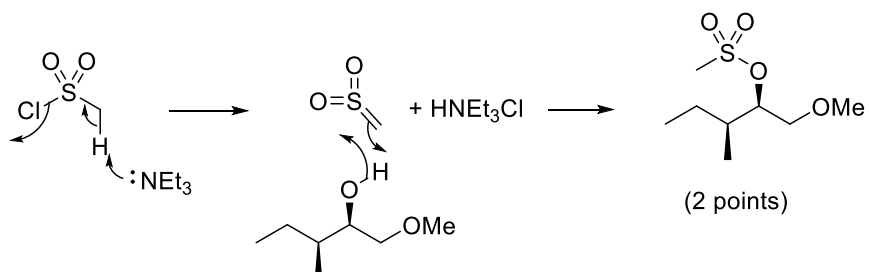


B

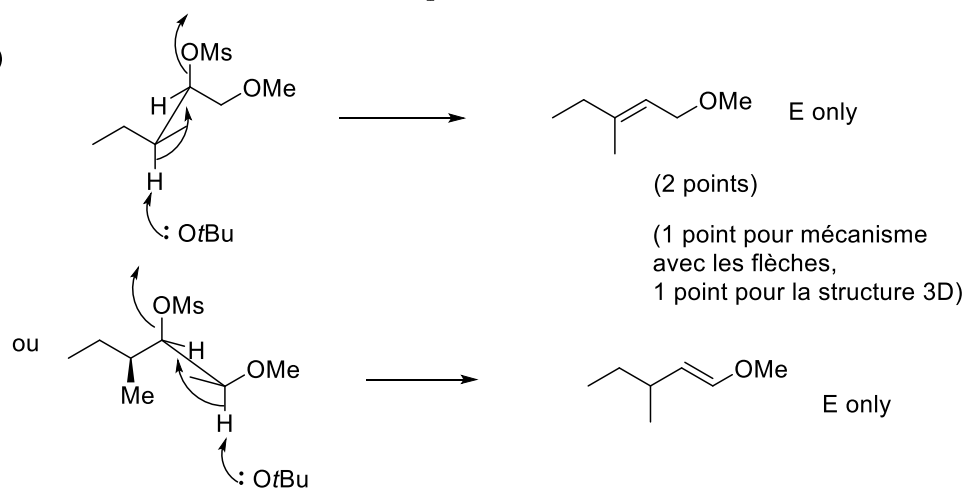
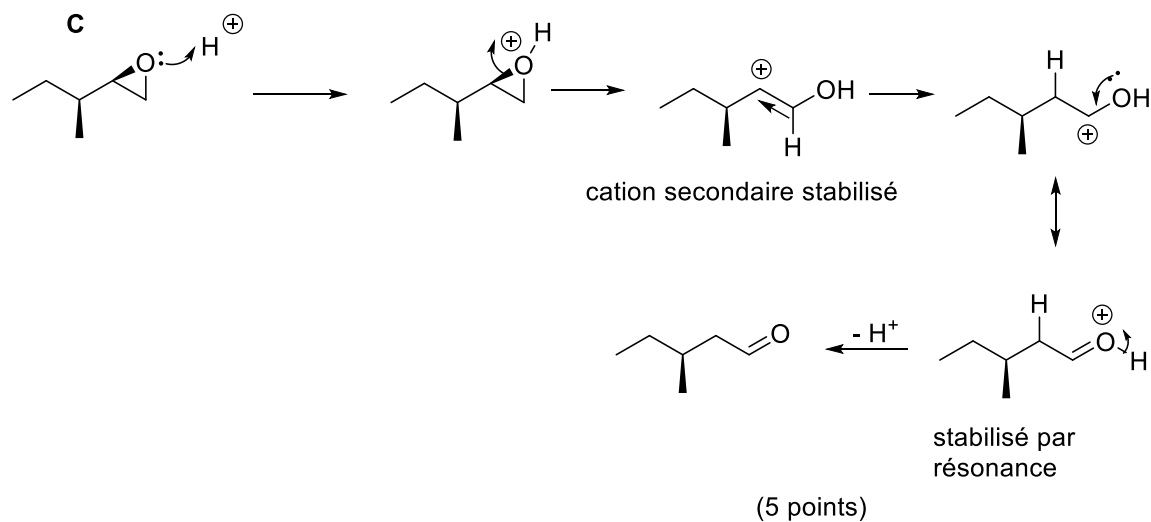
1)



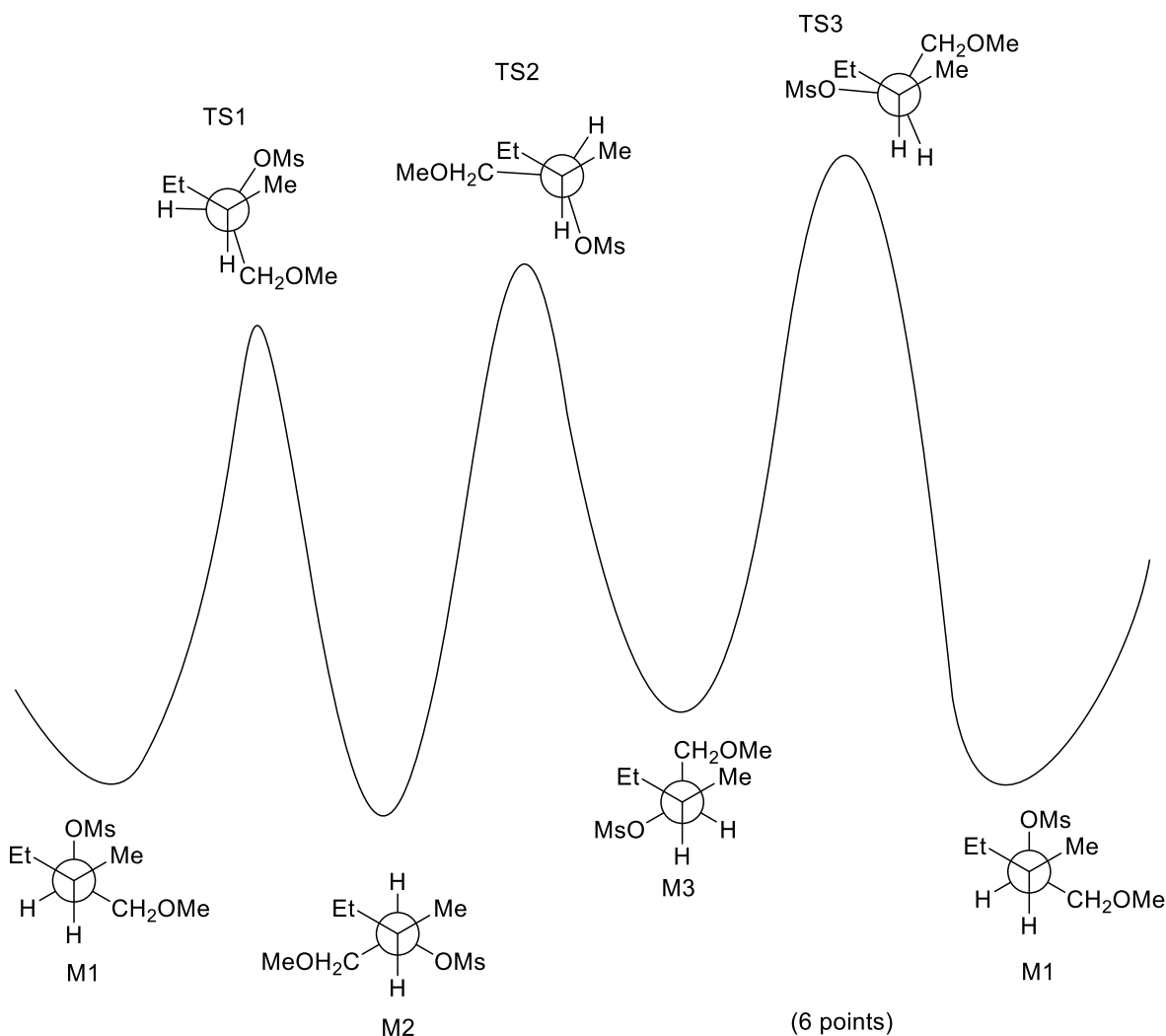
2)



3)

**C**

3)



Analyses des énergies basée sur la stérique
 $\text{Et,CH}_2\text{OMe} > \text{Me} > \text{OMs} \gg \text{H}$

M1: gauche Et-OMs, gauche OMs-Me, gauche Me-CH₂OMe

M2: gauche CH₂OMe-Et, gauche Me-OMs

M3: gauche MsO-Et, gauche Et-CH₂OMe, Gauche CH₂OMe-Me

Energies: $\text{M2} < \text{M1} < \text{M3}$

TS1: éclipsé: Et-H, Me-OMs, H-CH₂OMe

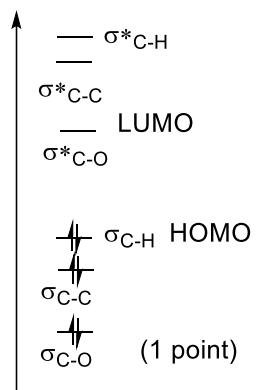
TS2: éclipsé: Et-CH₂OMe, H-Me, H-OMs

TS3: éclipsé: Et-OMs, CH₂OMe-Me, H-H

Energies: $\text{TS1} < \text{TS2} < \text{TS3}$

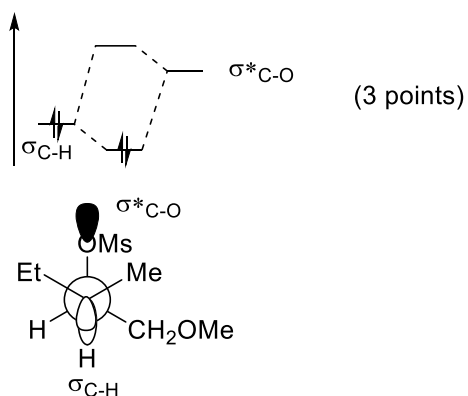
(3 points)

4)



HOMO-LUMO plus proche en énergie
énergie basé sur l'électronégativité

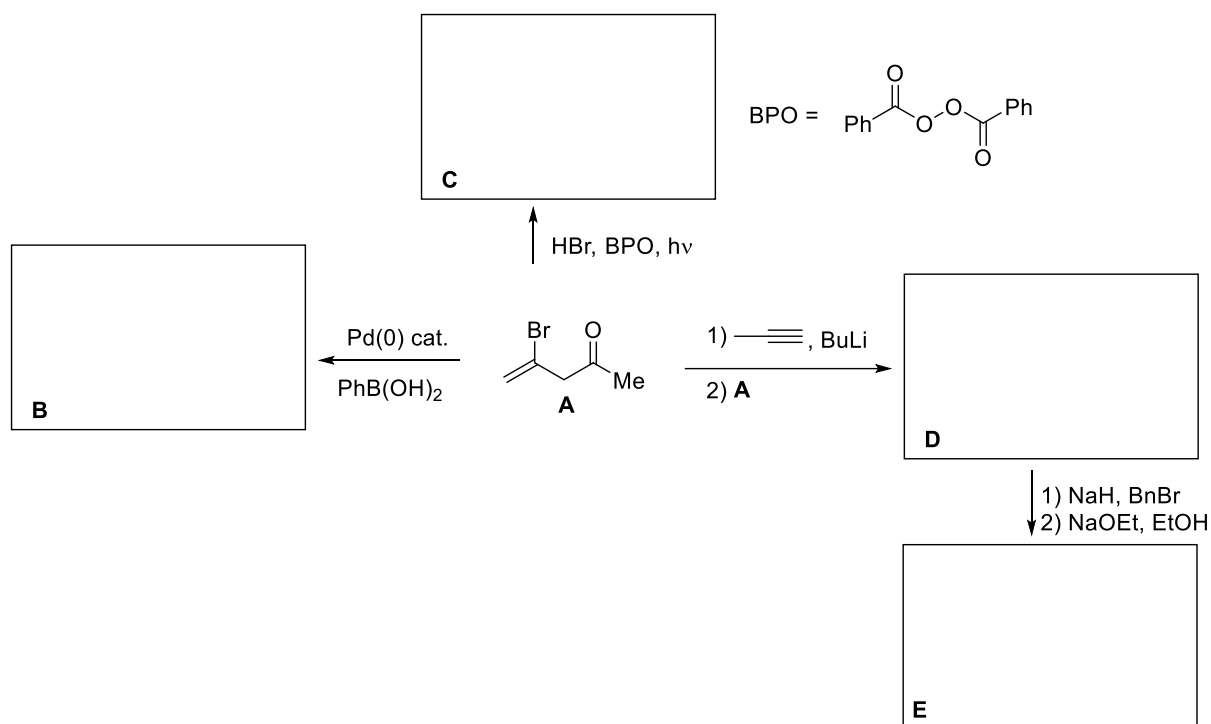
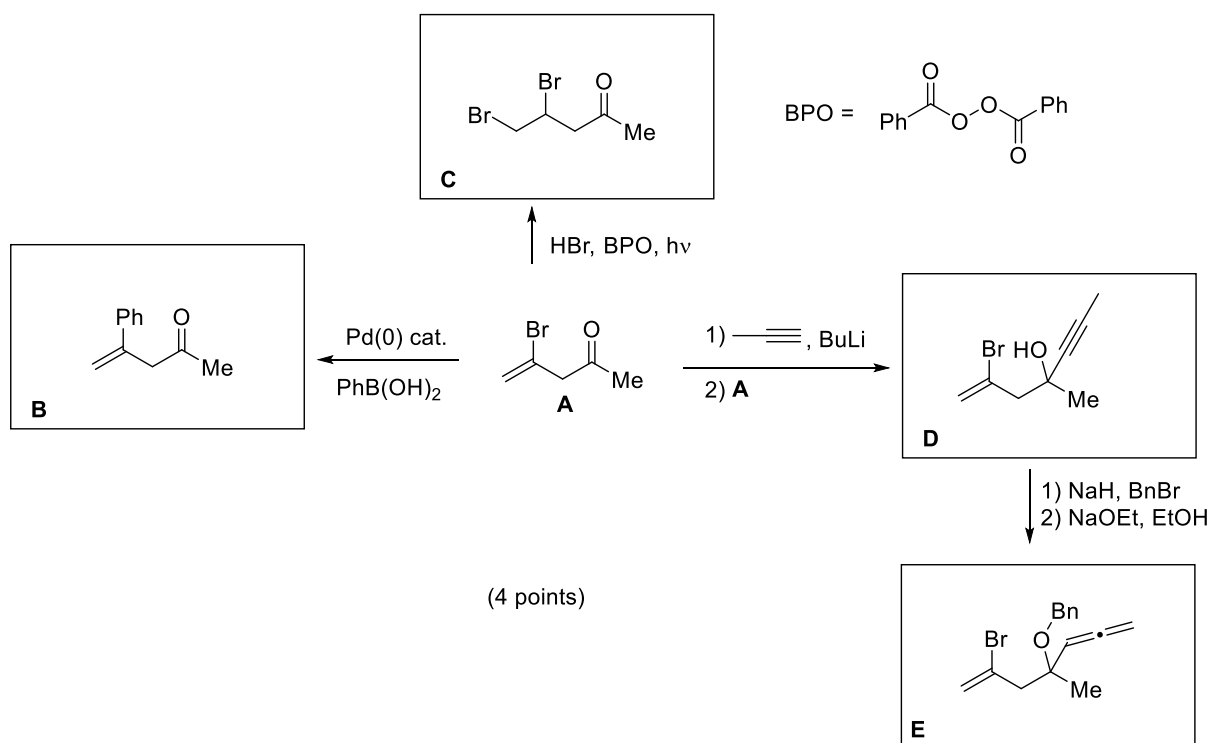
(1 point)

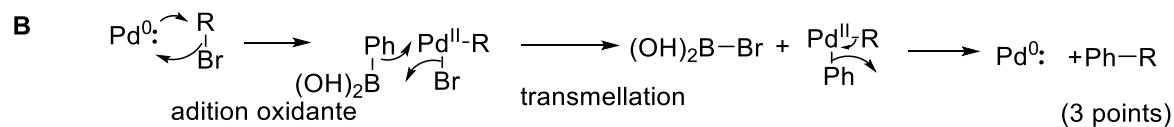


M1 est plus stabilisé que les autres conformères et se rapproche de l'énergie de
M2, ou pourrait même devenir la conformation la plus stable. (1 point)

Exercice 3 (20 points)

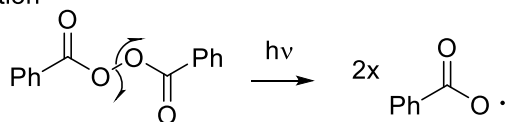
Indiquer le ou les produit(s) obtenus sous les conditions suivantes et proposer un mécanisme pour chaque transformation. Justifier les sélectivités observées si nécessaire. Les « work-up », s'ils sont nécessaires, ne sont pas mentionnés.

**Solutions**

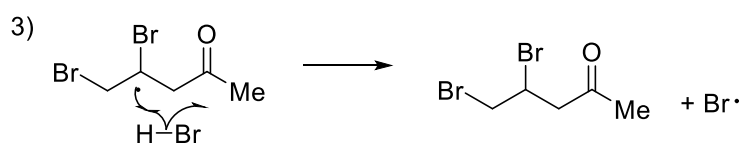
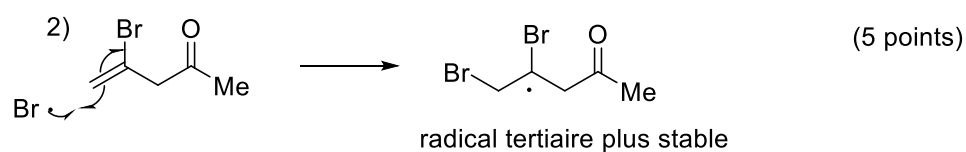
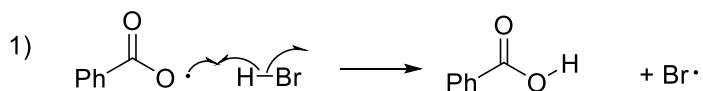


C

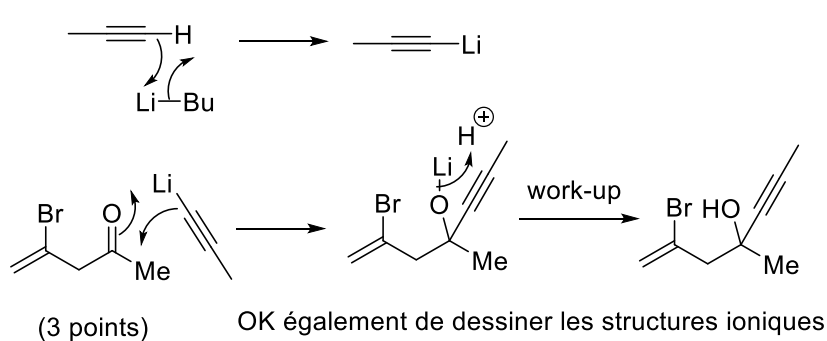
Initiation



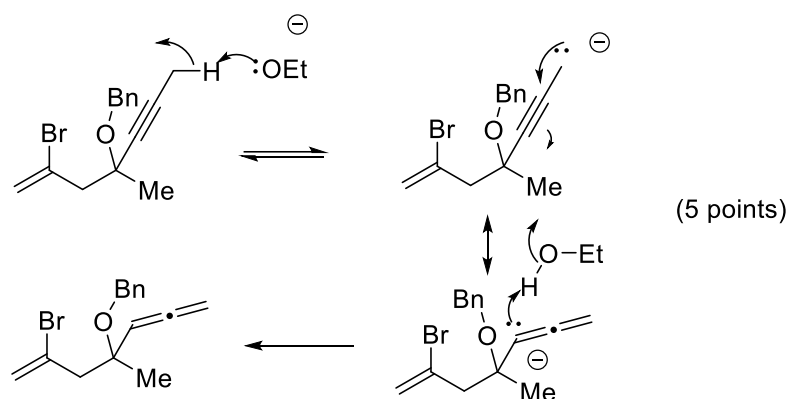
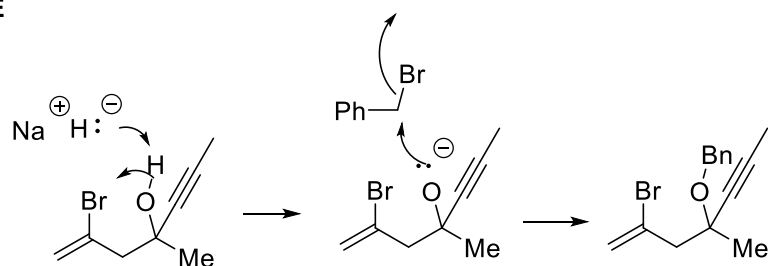
Propagation



D

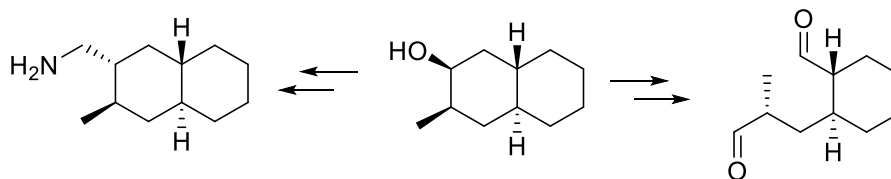
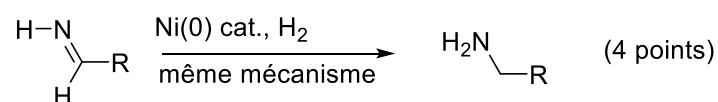
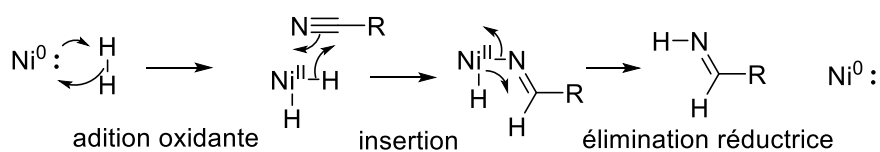
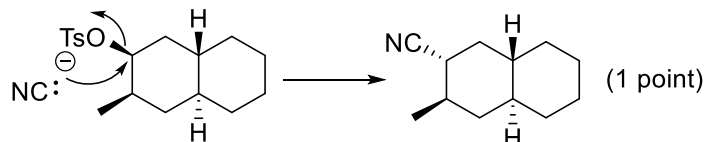
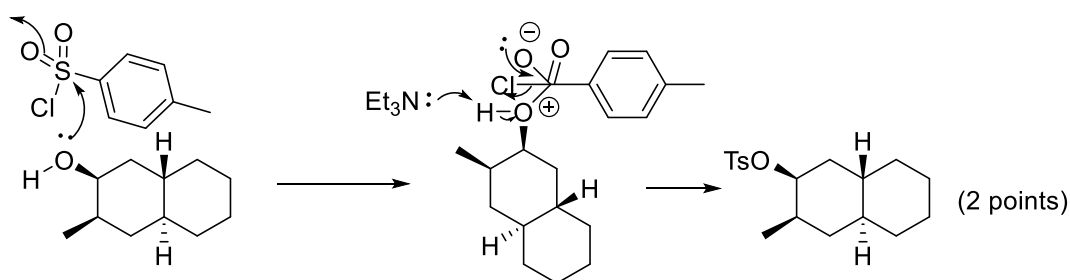
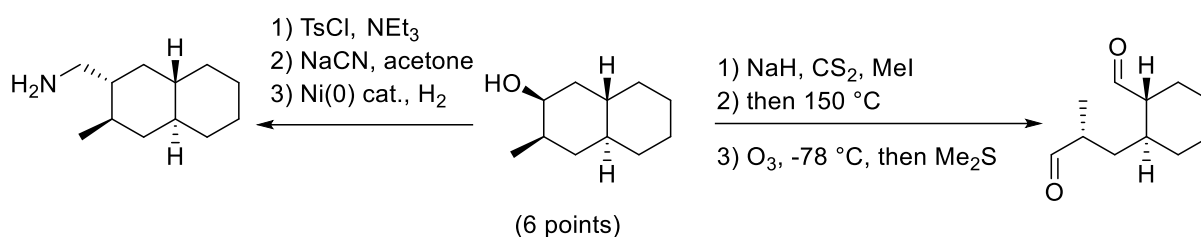


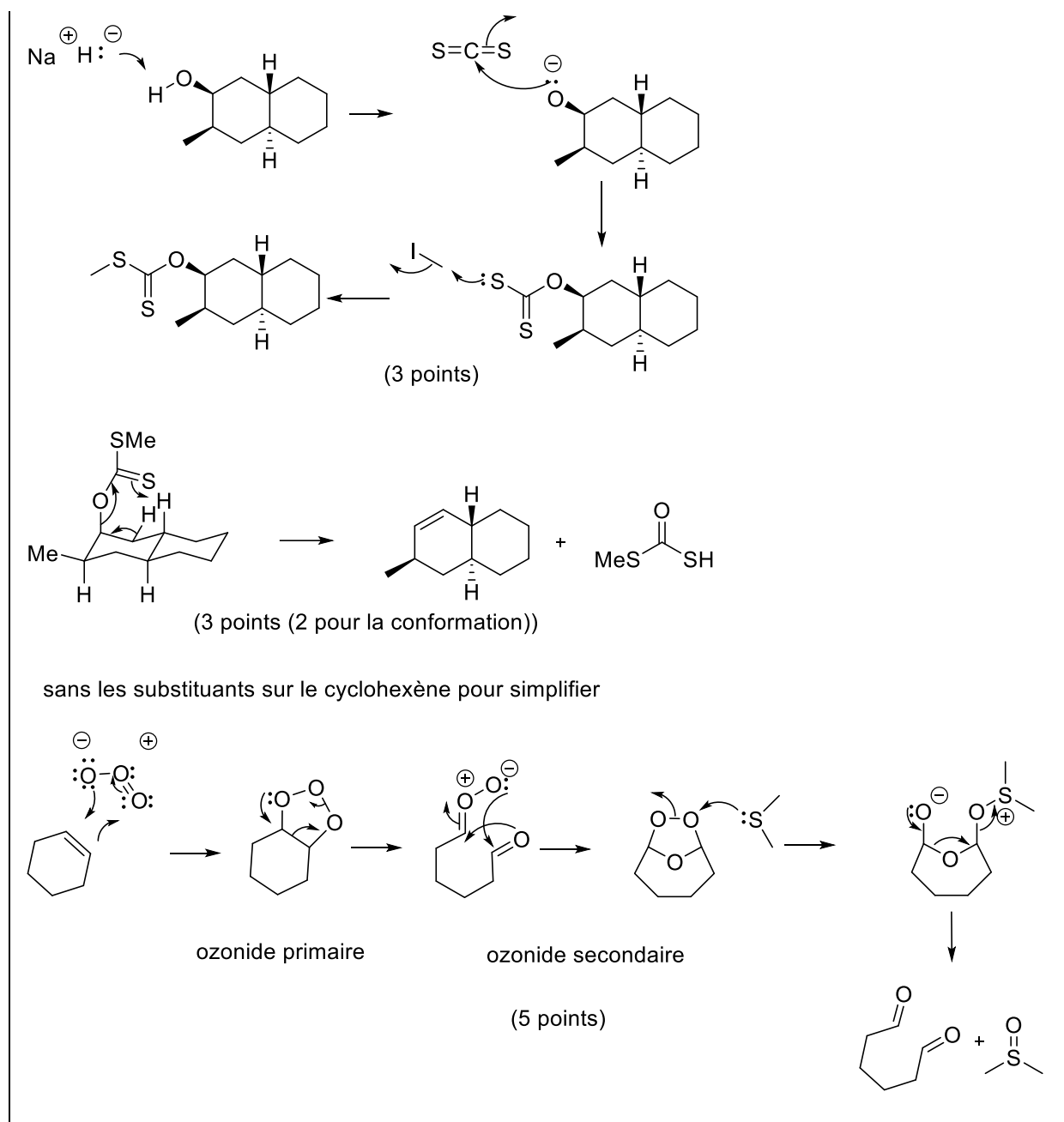
E



Exercice 4 (24 points)

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

**Solutions possibles:**



Autres rétrosynthèses acceptées :

Produit 1:

Autres méthodes d'activation douce des alcools. Autres catalyseurs pour hydrogéner le nitrile. La réduction du nitrile avec LiAlH_4 est aussi acceptée.

Produit 2:

Quand une autre voie de synthèse a été choisie, une erreur mineure dans le mécanisme conduit à la perte de 0.5 points, et une erreur majeure à la perte de 1 point.