

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°1 – 20 Février 2026

Exercice 1 (23 points)

Pour les 3 réactions suivantes:

1) Si nécessaire, complétez les équations

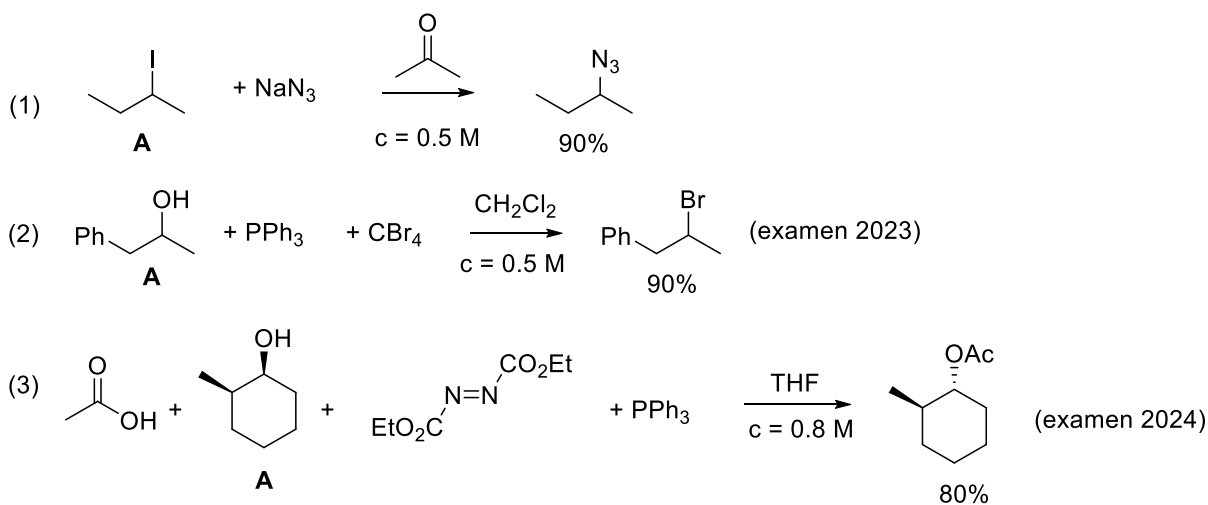
2) Calculer l'économie d'atome, le PMI et le facteur E pour chaque réaction. Information supplémentaire: Densité des solvants: acétone: $d = 0.78 \text{ kg/L}$, CH_2Cl_2 : $d = 1.33 \text{ kg/L}$, Et_2O : 0.73 kg/L , THF : 0.88 kg/L , eau: 1.0 kg/L . La concentration indiquée est celle du produit de départ organique **A**. Pour les calculs 4 chiffres significatifs sont suffisants. Si un déchet est produit, vous pouvez admettre que son rendement est de 100%

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).

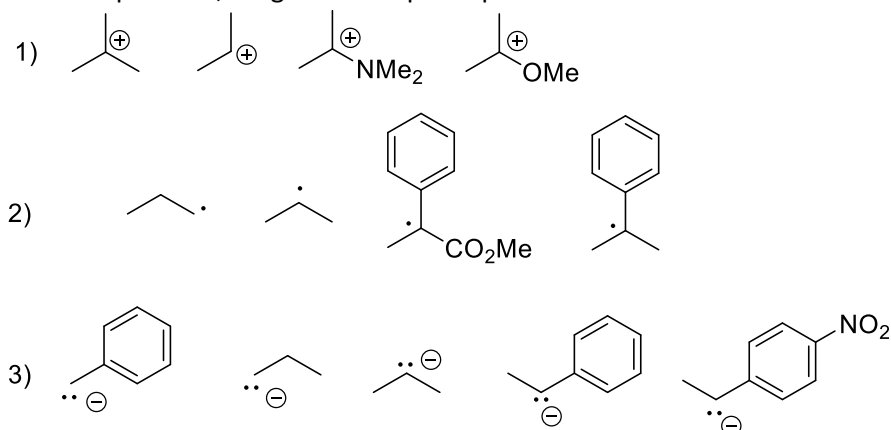
Réaction 2: Chromatographie utilisant 50x le volume initial de CH_2Cl_2 et 50 kg de SiO_2 par kg de produit de départ.

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 orbitales 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 – 20 Février 2026 - Solutions

Exercice 1 (23 points)

Pour les 3 réactions suivantes:

1) Si nécessaire, complétez les équations

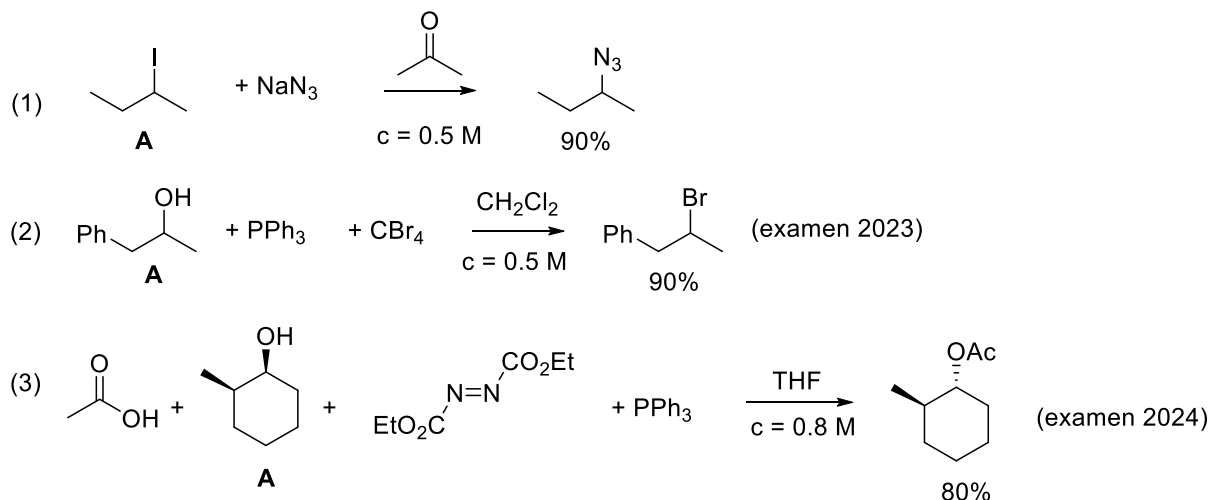
2) Calculer l'économie d'atome, le PMI et le facteur E pour chaque réaction. Information supplémentaire: Densité des solvants: acétone: $d = 0.78 \text{ kg/L}$, CH_2Cl_2 : $d = 1.33 \text{ kg/L}$, Et_2O : 0.73 kg/L , THF : 0.88 kg/L , eau: 1.0 kg/L . La concentration indiquée est celle du produit de départ organique **A**. Pour les calculs 4 chiffres significatifs sont suffisants. Si un déchet est produit, vous pouvez admettre que son rendement est de 100%

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

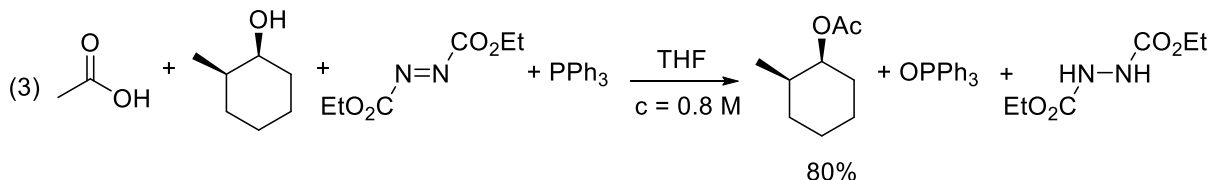
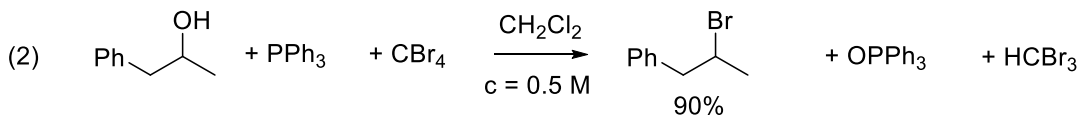
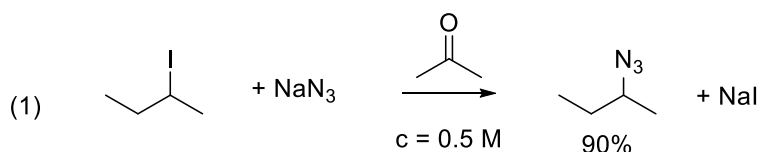
Réaction 1: Extraction avec de l'eau (5x le volume initial d'acétone) et du Et_2O (5x le volume initial d'acétone).

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

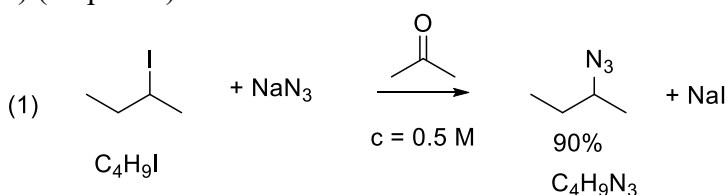
Réaction 3: Distillation fractionnée du mélange réactionnel



1) Equations complètes (3 points):



2) (15 points)



Economie d'atomes:

Produits de départ: 18 atomes

Produit désiré: 16 atomes

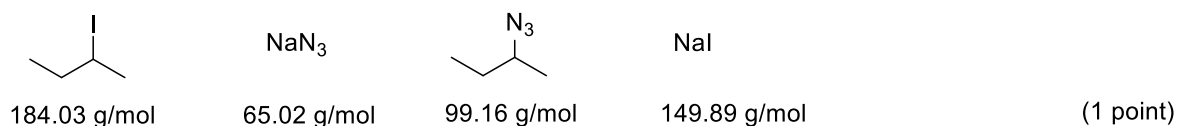
économie d'atomes: $16/18 = 89\%$

(1 point)

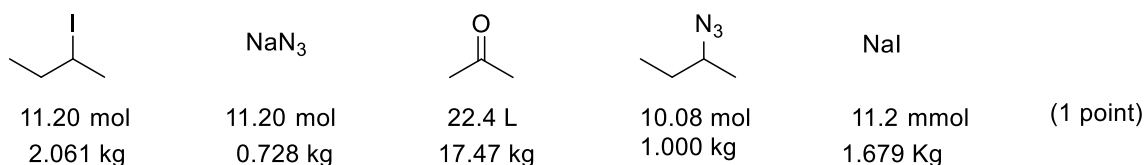
PMI et facteur E

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

Ce qui donne les masse molaires:

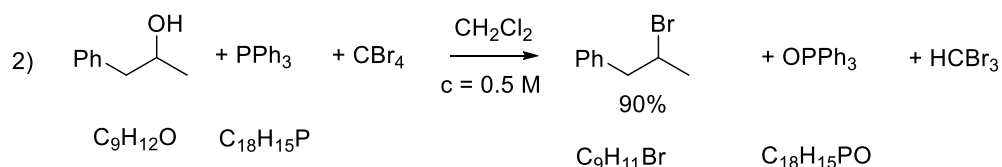


On peut maintenant calculer pour une quantité donnée de produit désiré, par exemple 1 Kg = 10.08 mol



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)



Economie d'atomes:

Produits de départ: 61 atomes

Produit désiré: 21 atomes

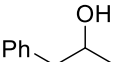
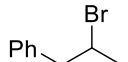
économie d'atomes: $21/61 = 34.8\%$

(1 point)

PMI et facteur E

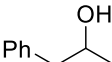
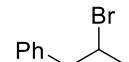
Masse atomique selon tableau périodique: C = 12.01, H = 1.01, O = 16.00, P = 30.97, Br = 79.90

Ce qui donne les masse molaires:

	PPh_3	CBr_4		OPPh_3	HCBBr_3
136.21 g/mol	262.30 g/mol	331.61 g/mol	199.1 g/mol	278.3 g/mol	252.72 g/mol

(1 point)

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

	PPh_3	CBr_4	CH_2Cl_2		OPPh_3	HCBBr_3
5.581 mol 0.761 kg	5.581 mol 1.464 kg	5.581 mol 1.851 kg	11.16 L 14.84 kg	5.023 mol 1.000 kg	5.581 mol 1.553 kg	5.581 mol 1.410 kg

(1 point)

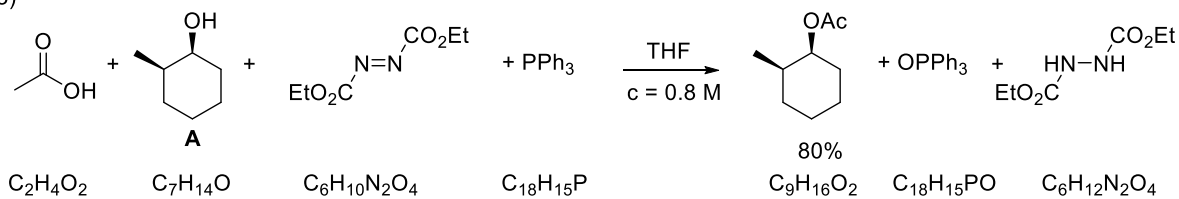
PMI = masse de tous les inputs/masse de produit = $(0.761+1.464+1.851+14.84)/1 = 18.92$

(1 point)

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

(1 point)

3)



(1 point)

Economie d'atomes:

Produits de départ: 86 atomes

Produit désiré: 27 atomes

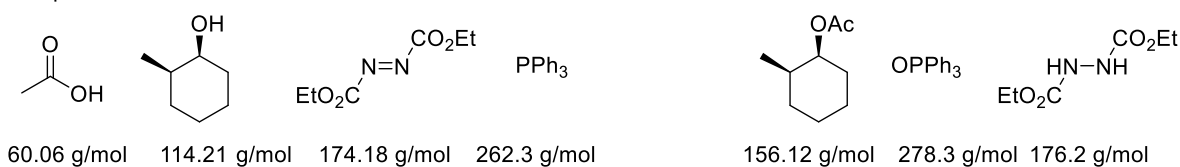
économie d'atomes: $27/86 = 31.4\%$

(1 point)

PMI et facteur E

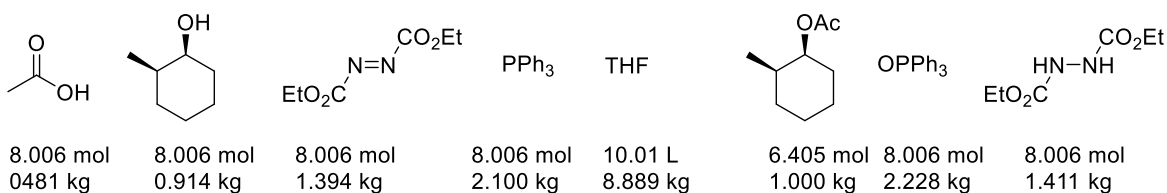
Masse atomique selon tableau périodique: C = 12.01, H = 1.01, O = 16.00, P = 30.97, N = 14.01

Ce qui donne les masse molaires:



(1 point)

On peut maintenant calculer pour une quantité donnée de produit désiré, par exemple 1 Kg = 6.405 mol



(1 point)

PMI = masse de tous les inputs/masse de produit = $(0.481+0.914+1.394+2.100+8.889)/1 = 13.78$ (1 point)E facteur = Masse des déchets/masse de produit = $(8.889+2.228+1.411)/1 = 12.53$

(1 point)

3) (5 points)

(1)

eau: $22.4 * 5 \text{ L} = 112 \text{ L} = 112 \text{ Kg}$ Et_2O : $112 \text{ L} = 81.8 \text{ Kg}$ 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)

 CH_2Cl_2 : $50 * 11.16 \text{ L} = 558 \text{ L} = 742.1 \text{ kg}$ SiO_2 : $50 \text{ kg} * 0.761 \text{ kg} = 38.05 \text{ kg}$ PMI = masse de tous les inputs/masse de produit = $(0.761+1.464+1.851+14.84+742.1+38.05)/1 = 799.1$ E facteur = Masse des déchets/masse de produit = $(14.84+1.553+1.410+742.1+38.05)/1 = 798.0$ (2 points)

(3): Pas de changement

(1 point)

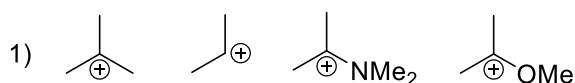
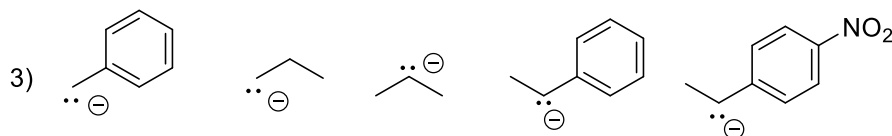
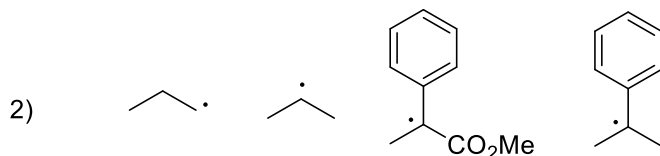
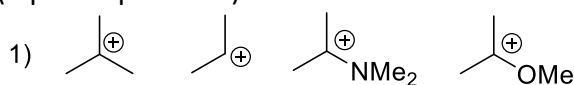
[Commentaires : Compléter les équations correctement est difficile à ce stade du cours, car ces réactions ne sont vues que plus tard dans le semestre. Cependant, il est possible de considérer tous les atomes manquants comme étant des déchets et parvenir au résultat correct même sans

la structure exacte des déchets. Pour déterminer l'économie d'atome, on considère toujours l'équation théorique idéale : on n'a pas besoin de considérer le rendement ou un éventuel excès de réactif.

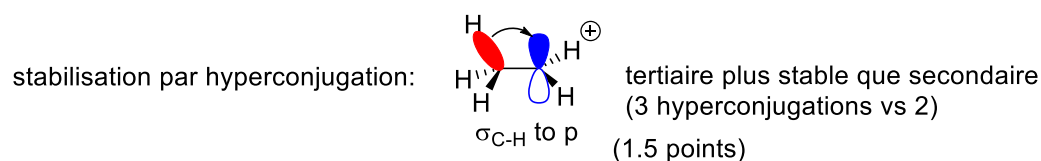
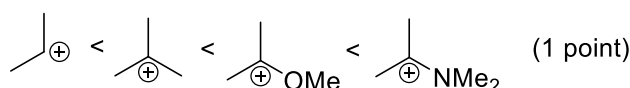
Dans une situation réelle, les déchets produits peuvent juste être pesés. Pour ces exercices, on simplifie en assumant simplement que 100% de déchet est produit. On remarque également que la balance de masse pour le produit de départ n'est pas juste dans le cas où le rendement est inférieur à 100%. Ici on admet juste que la masse manquante « disparaît ». Même en pratique il peut être difficile de comprendre où la masse manquante se trouve (petites quantités de produits secondaires non détectés, formation de polymères non solubles, évaporation pour les produits à petit poids moléculaire, pertes lors d'extraction ou purification, etc...)]

Exercice 2 (16 points)

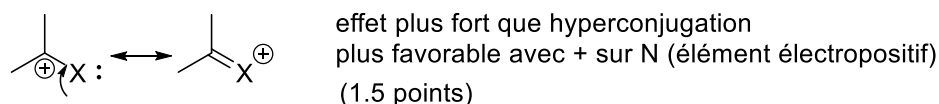
Pour chaque série, ranger les composés par ordre de stabilité croissante. Justifiez vos réponses. (4 points par série)



stabilité:



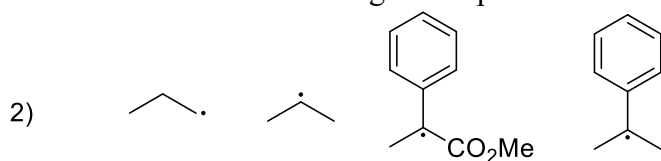
stabilisation par résonance:



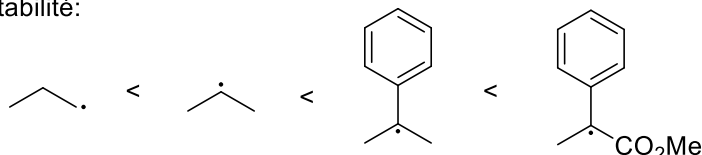
[barème: 1 point pour la réponse, 1.5 point pour l'hyperconjugation (1 point dessin, 0.5 point justification), 1.5 point pour la résonance (1 point dessin, 0.5 point justification)]

[Commentaire : pour déterminer la stabilité d'intermédiaires de type carbocation, il est essentiel d'analyser la possibilité de transférer des électrons pour atténuer le manque d'électrons. Ici il y a deux sources potentielles d'électrons : les liaisons sigma C-H par hyperconjugaison (superposition des orbitales sigma et p du carbocation) et les paires d'électrons de l'hétéroatome

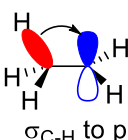
adjacent par structure de résonance. La structure de résonance avec la charge positive sur l'atome d'azote moins électro-négatif est plus favorable. La stabilisation par résonance domine.]



stabilité:

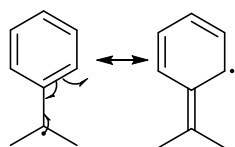


stabilisation par hyperconjugation:



secondaire plus stable que primaire
(2 hyperconjugations vs 1)

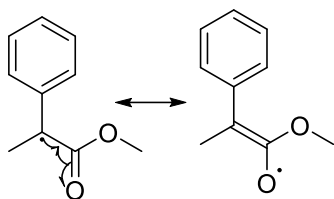
(1 point)



+ 2 résonances dans le cycle

stabilisation par résonance, radical plus stable

(1 point)



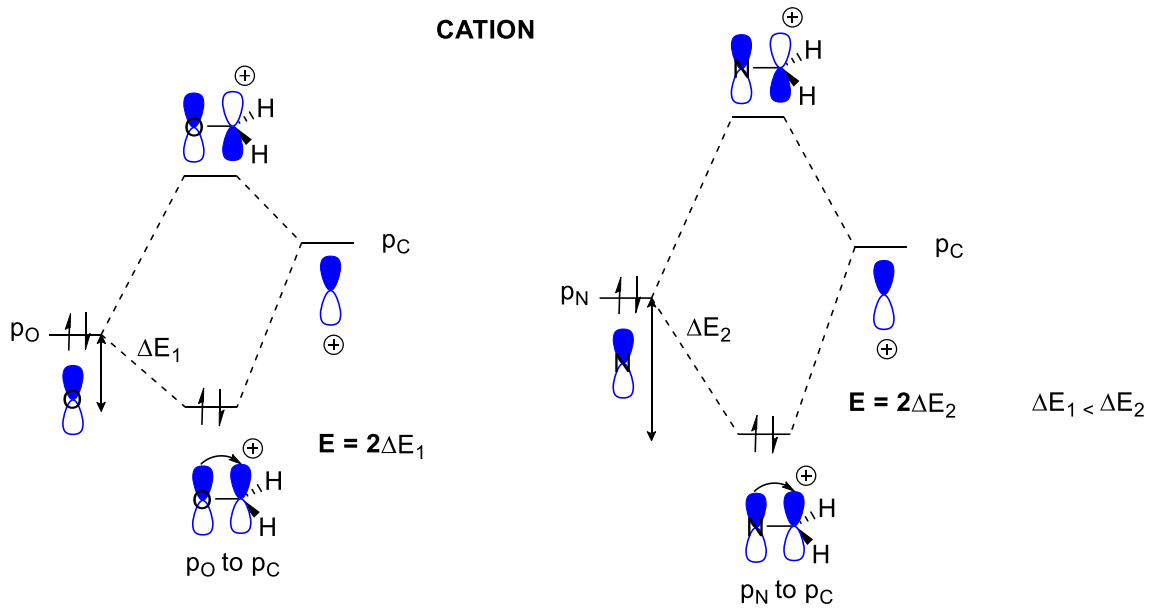
résonance supplémentaire, plus stable

(1 point)

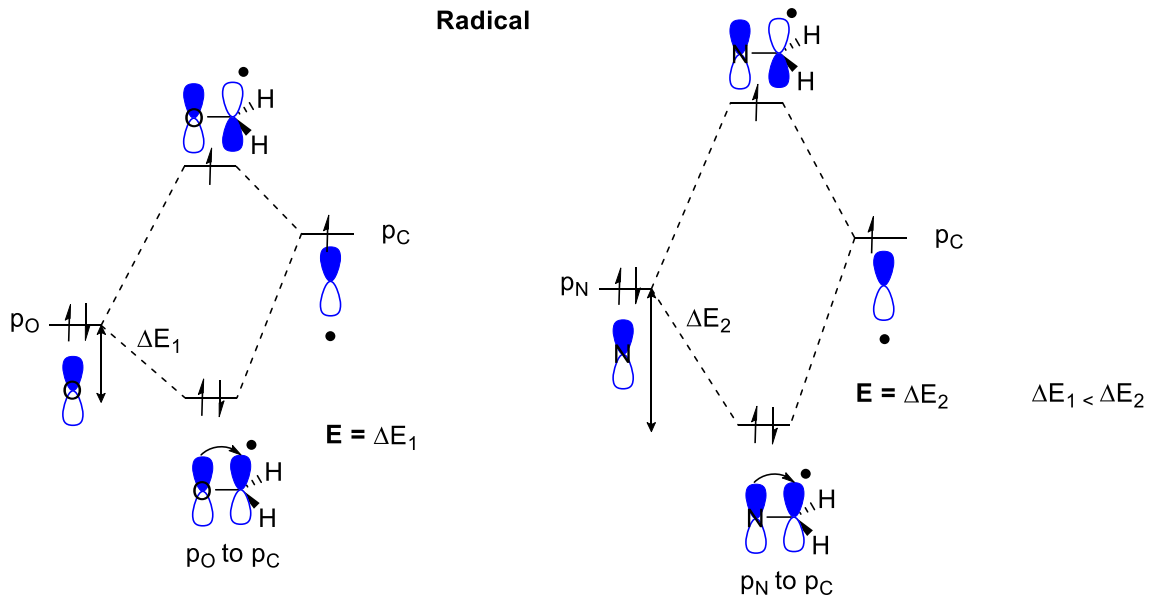
[barème: 1 point pour la réponse, 1 point pour l'hyperconjugation 2 points pour les résonances]

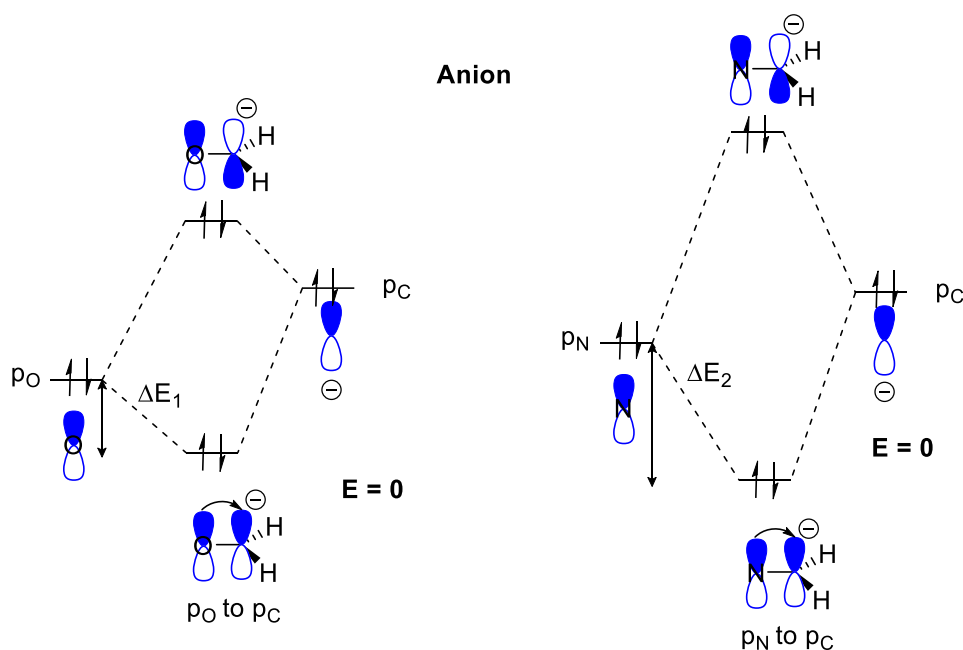
[Commentaire : Les mêmes effets de stabilisation (hyperconjugaison et résonance) peuvent être considérés pour les radicaux. Les effets seront simplement moins forts à cause de la présence d'un électron. La structure avec le plus de résonances importantes sera la plus stable.]

CATION



Radical





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.]

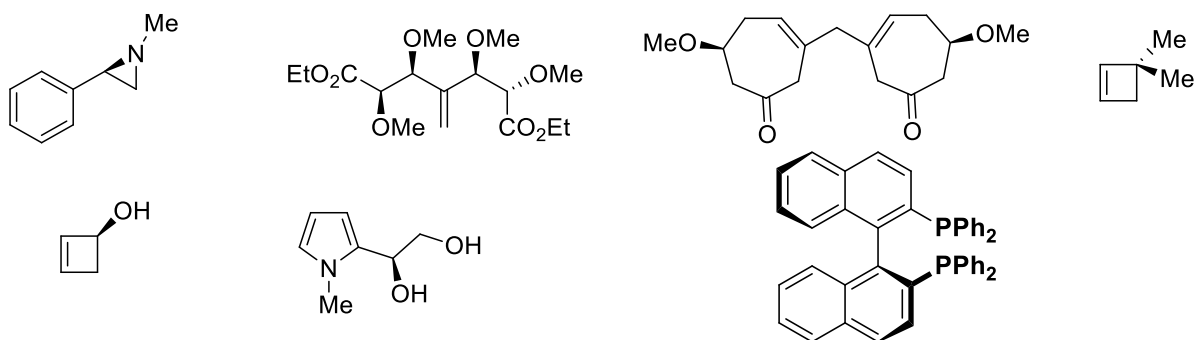
[Commentaires : ici, il s'agit d'abord de déterminer l'hybridation des orbitales. Pour permettre les résonances, les atomes de C, N et O doivent être SP^2 . Les résonances pour le cation et le radical nous indiquent que nous devons faire interagir les deux orbitales p entre elles. L'électronégativité nous donne l'ordre correcte des énergies des orbitales : $p_O < p_N < p_C$. Comme les orbitales p_N et p_C sont plus proches en énergie, l'interaction est plus favorable et le split d'énergie ΔE_2 est plus grand que ΔE_1 . Il reste alors à ajouter les électrons pour déterminer la stabilisation. Dans le cas du cation, on a une forte stabilisation de deux électrons. Pour le radical, la stabilisation est diminuée de moitié. Pour l'anion, on a aucune stabilisation. Dans ce cas, on n'a donc pas d'intérêt à changer l'hybridation en SP^2 , et on reste SP^3 .]

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°2 – 27 février 2026

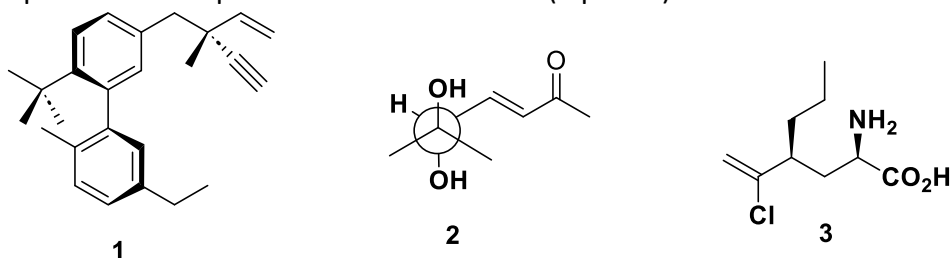
Exercice 1 (20 points)

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)



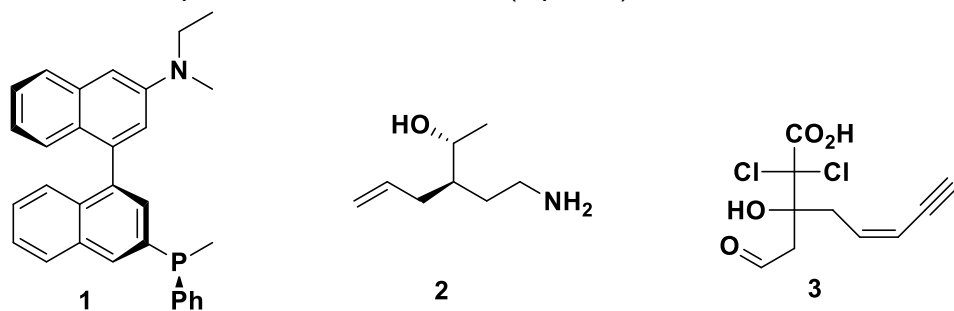
Exercice 2 (9 points, examen 2023)

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)

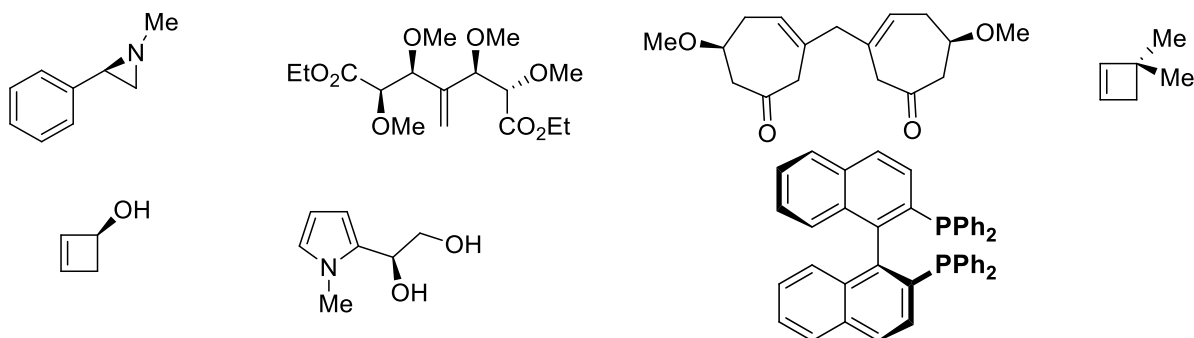


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

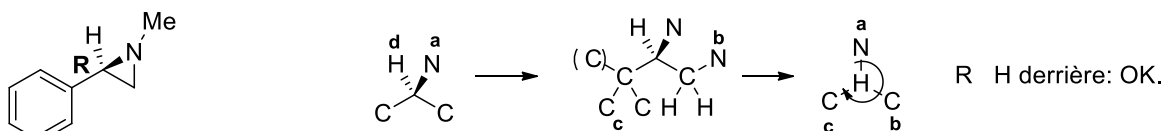
Exercices - Séance n°2 – 27 Février 2026 - Solutions

Exercice 1 (20 points)

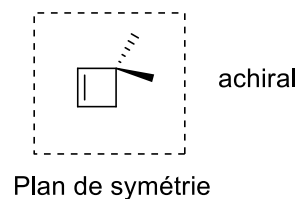
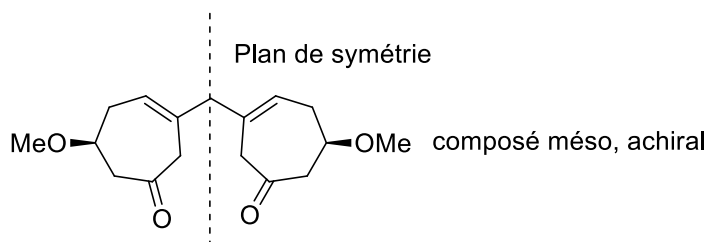
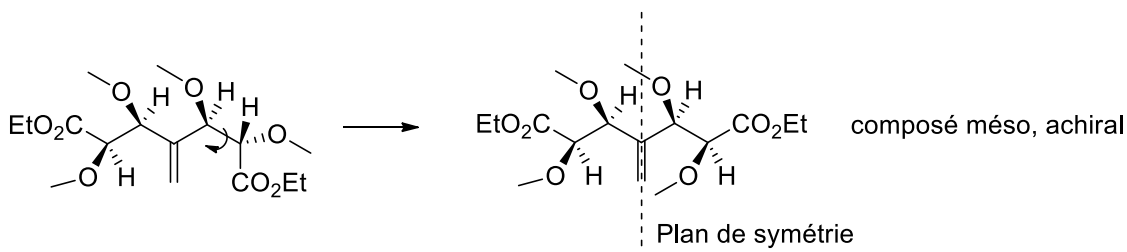
Pour chaque molécule ci-dessous indiquez si elle est chirale ou non chirale. **Justifiez vos réponses.** Si la molécule est chirale, donnez la configuration absolue du/des éléments de chiralité. (20 points)

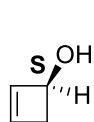


Pour être chirale, une molécule ne doit pas être identique à son image miroir. Un critère de symétrie est que si la molécule contient un plan de symétrie qui la transforme en elle-même, elle n'est pas chirale. Ce critère est souvent utilisé pour déterminer si une molécule est chirale ou non. La configuration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

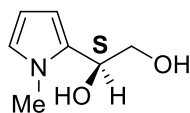
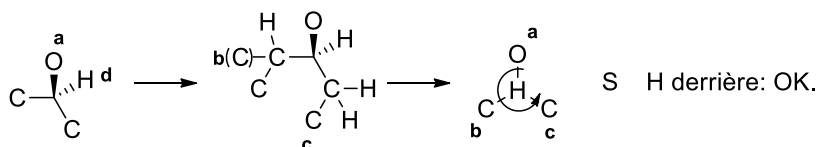


Pas de plan de symétrie \Rightarrow chiral

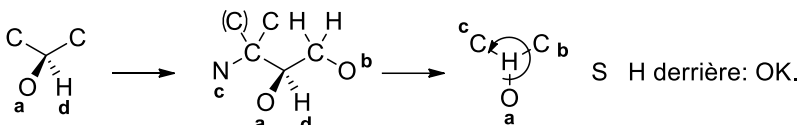




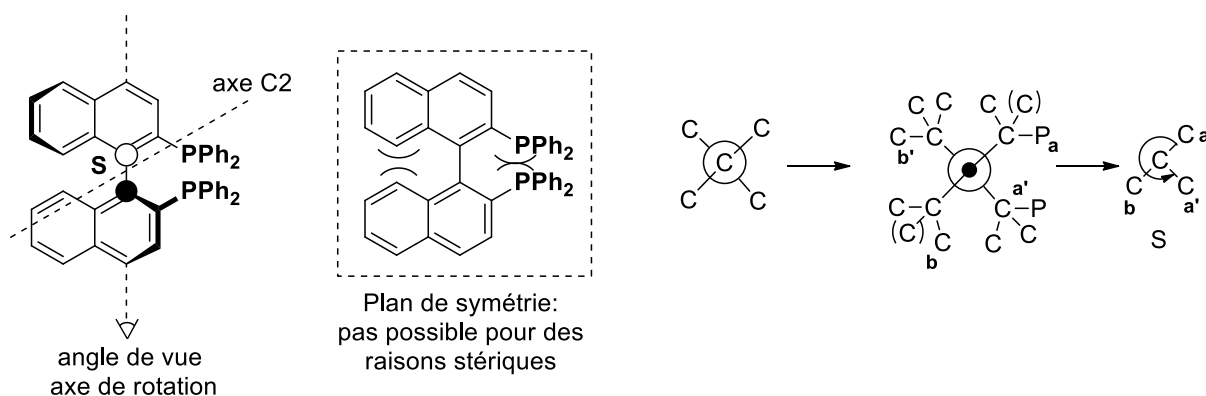
Pas de plan de symétrie \Rightarrow chiral



Pas de plan de symétrie \Rightarrow chiral



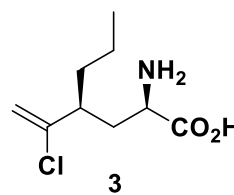
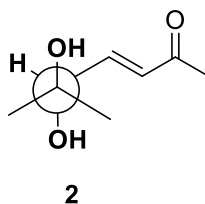
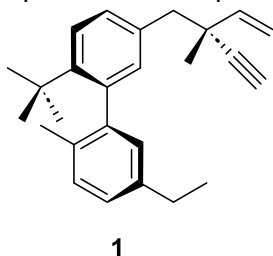
La dernière molécule (Le BINAP, un ligand souvent utilisé en catalyse) est un cas particulier: la structure planaire contenant un plan de symétrie n'est pas possible pour des raisons de stériques (les groupes adjacents se repoussent), du moins à température ambiante. Nous avons donc un axe de symétrie. 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 classer 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 classe ensuite les groupes devant selon CIP en a et b et les groupes derrière en a' et b'. On met b' derrière et le sens de rotation a-b-a' donne la configuration absolue R ou S.



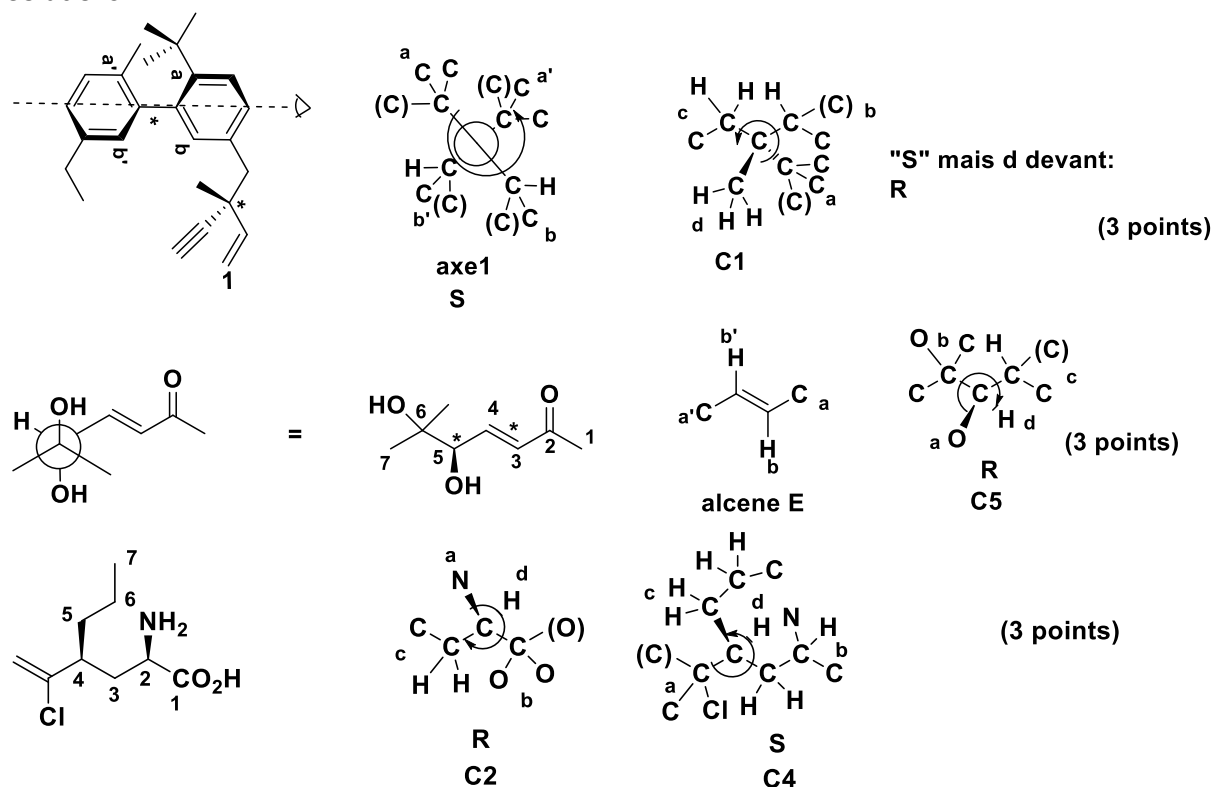
[barème: 1 point pour la réponse, 1 point pour la justification, 1.5 points par configuration absolue comme pour exercice 1]

Exercice 2 (9 points, examen 2023)

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

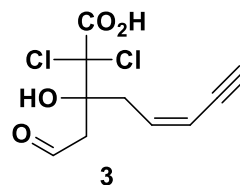
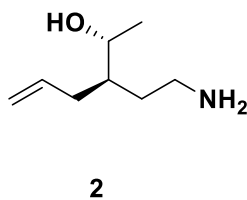
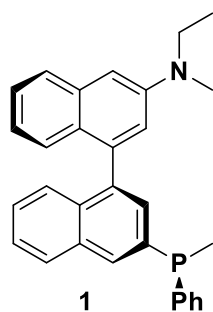


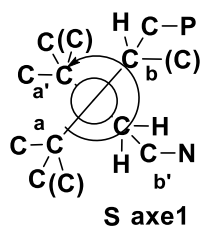
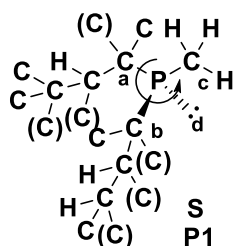
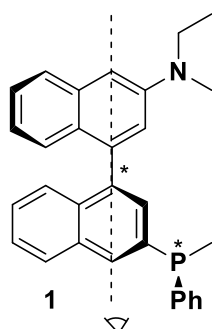
[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

[Commentaires : Ici il faut identifier les centres de chiralité. Les plus fréquents sont les carbones entourés de 4 substituants différents. Pour les hétéroatomes, il faut se rappeler que c'est seulement à partir de la 3^{ème} période que des centres de chiralité stables contenant des paires d'électrons sont possibles. On a ensuite les axes de chiralité, si on a des liaisons simples qui ne peuvent tourner librement pour des raisons stériques. Finalement les doubles liaisons avec des géométries définies, donc au moins deux substituants différents en positions 1 et 2. Il n'y a pas besoin d'indiquer les géométries des doubles liaisons dans les cycles, car seule la géométrie Z est possible. Une fois les centres identifiés, il faut utiliser les règles de priorité Cahn-Ingold-Prelog pour déterminer les configurations R ou S ou les géométries E ou Z pour les alcènes. Dans les solutions, les règles de priorité sont expliquées en détaillant tous les substituants, mais cela n'est pas exigé pour recevoir tous les points à l'examen.]

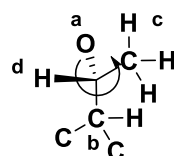
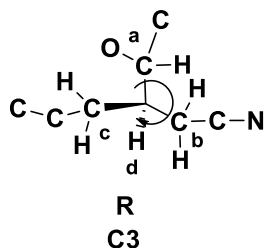
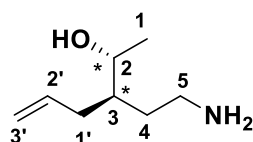
Exercice 3 (9 points, examen 2022)

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)

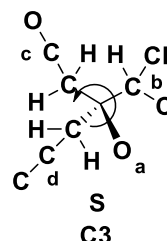
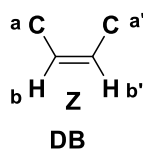
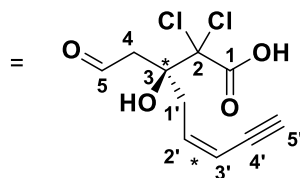
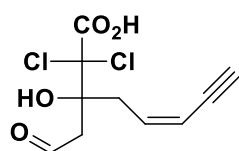




(3 points)



(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]

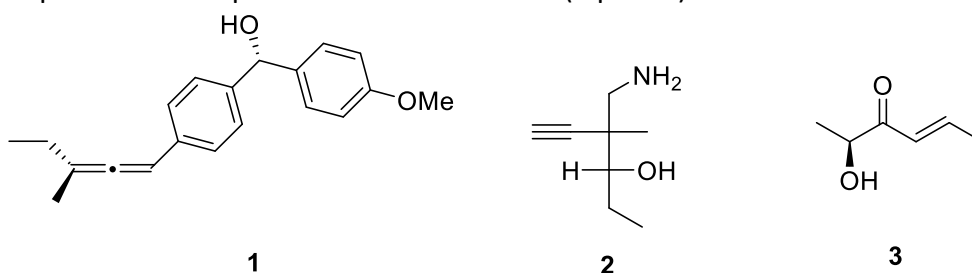
[Commentaires : Ici il faut identifier les centres de chiralité. Les plus fréquents sont les carbones entourés de 4 substituants différents. Pour les hétéroatomes, il faut se rappeler que c'est seulement à partir de la 3^{ème} période que des centres de chiralité stables contenant des paires d'électrons sont possibles. On a ensuite les axes de chiralité, si on a des liaisons simples qui ne peuvent tourner librement pour des raisons stériques. Finalement les doubles liaisons avec des géométries définies, donc au moins deux substituants différents en positions 1 et 2. Il n'y a pas besoin d'indiquer les géométries des doubles liaisons dans les cycles, car seule la géométrie Z est possible. Une fois les centres identifiés, il faut utiliser les règles de priorité Cahn-Ingold-Prelog pour déterminer les configurations R ou S ou les géométries E ou Z pour les alcènes. Dans les solutions, les règles de priorité sont expliquées en détaillant tous les substituants, mais cela n'est pas exigé pour recevoir tous les points à l'examen.]

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°3 – 6 Mars 2026

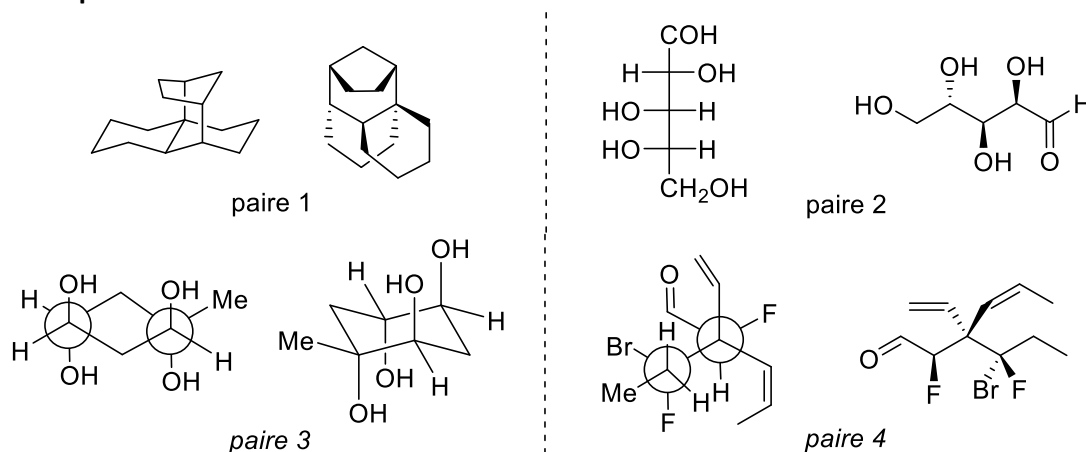
Exercice 1 (9 points, examen 2024)

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)



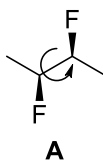
Exercice 2 (10 points, examens 2017-2024)

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.**

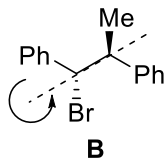


Exercice 3 (25 points, examens 2021, 2023)

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



b) Faire une analyse complète des conformères obtenus par rotation autour de la liaison indiquée pour la molécule **B**. Dans ce cas, il suffit de considérer uniquement les interactions stériques. Dessiner finalement le profil d'énergie complet pour la rotation autour de la liaison. (9 points)

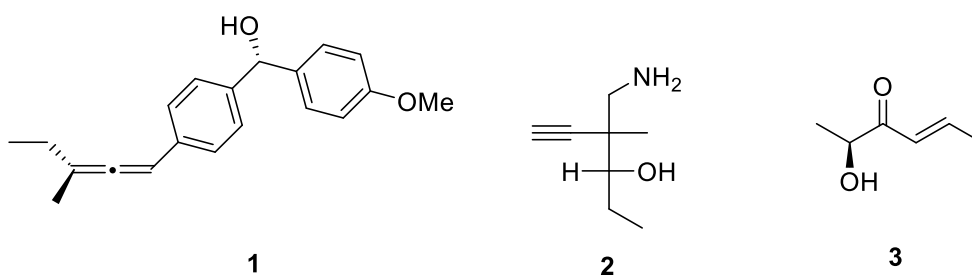


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

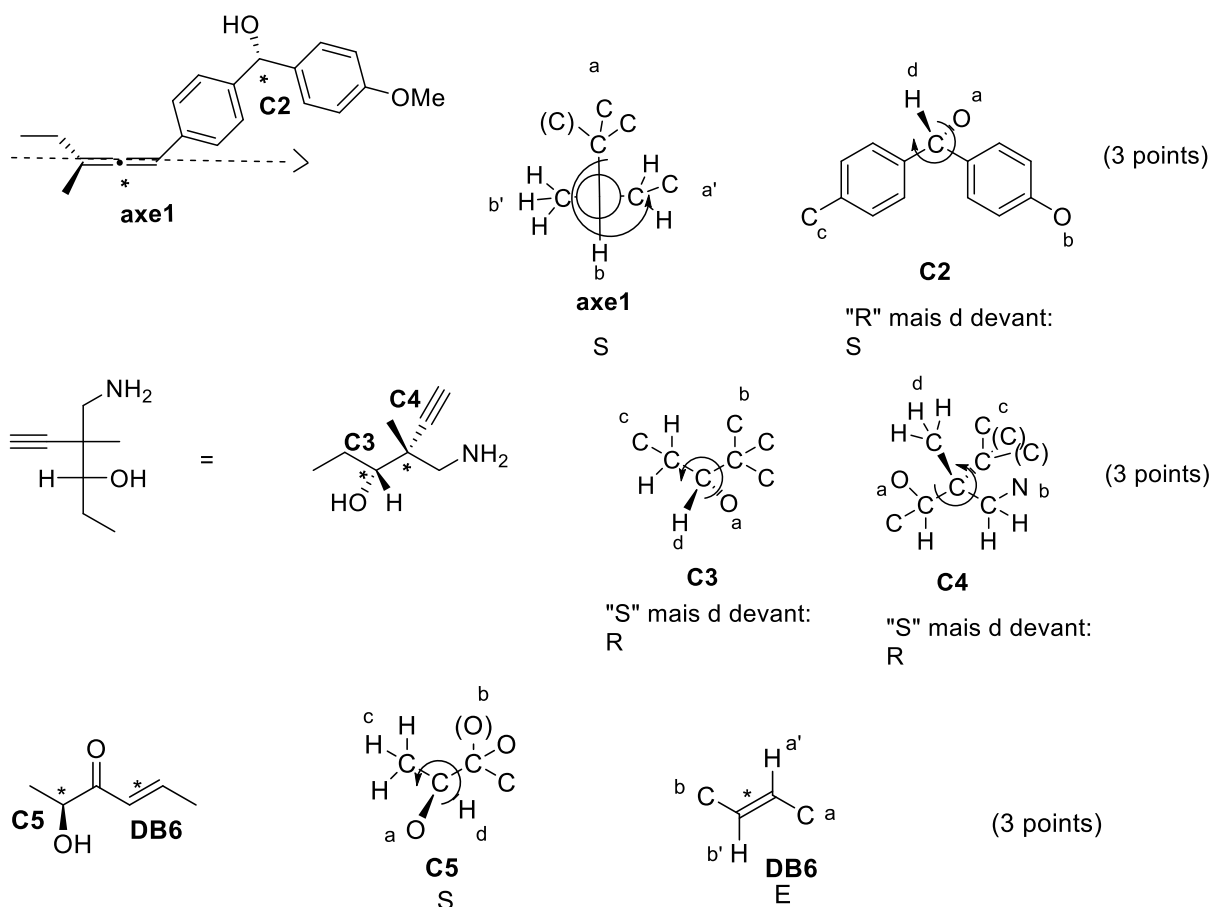
Exercices - Séance n°3 – 6 Mars 2026 - Solutions

Exercice 1 (9 points, examen 2024)

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

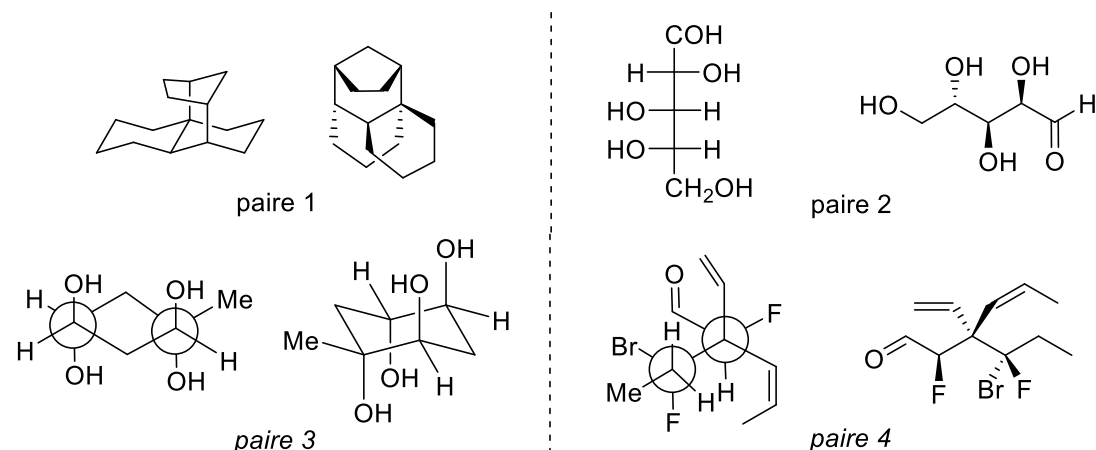


[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

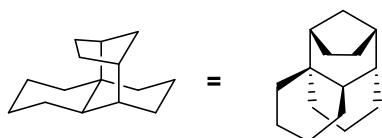
[Commentaires : Ici il faut identifier les centres de chiralité. Les plus fréquents sont les carbones entourés de 4 substituants différents. Pour les hétéroatomes, il faut se rappeler que c'est seulement à partir de la 3^{ème} période que des centres de chiralité stables contenant des paires d'électrons sont possibles. On a ensuite les axes de chiralité, si on a des liaisons simples qui ne peuvent tourner librement pour des raisons stériques ou des allènes. Finalement les doubles liaisons avec des géométries définies, donc au moins deux substituants différents en positions 1 et 2. Il n'y a pas besoin d'indiquer les géométries des doubles liaisons dans les cycles, car seule la géométrie Z est possible. Une fois les centres identifiés, il faut utiliser les règles de priorité Cahn-Ingold-Prelog pour déterminer les configurations R ou S ou les géométries E ou Z pour les alcènes. Dans les solutions, les règles de priorité sont expliquées en détaillant tous les substituants, mais cela n'est pas exigé pour recevoir tous les points à l'examen.]

Exercice 2 (15 points, 2017-2023)

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.**



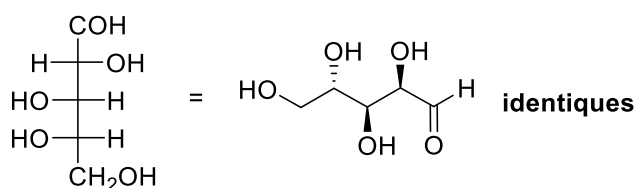
Paire 1



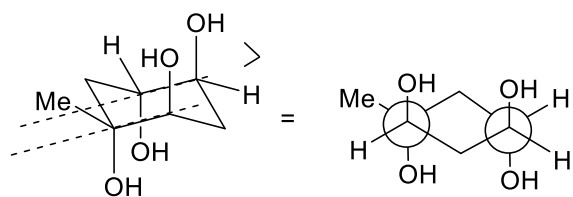
images miroirs: énantiomères

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

Paire 2

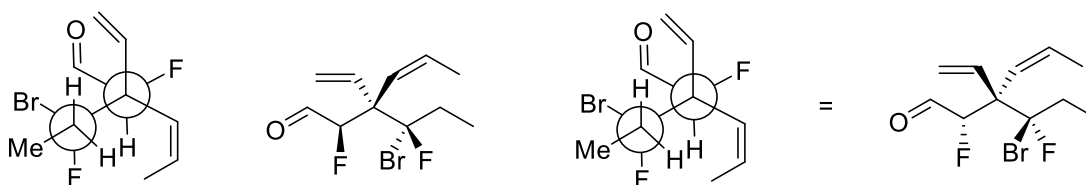


[Barème: 2 points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule (ou pour configuration absolue correcte), 3 centres: 2 points, 2 centres: 1 point, 1 centre: 0.5 points, 0.5 point pour la conclusion correcte]

Paire 3:

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), 4 centres: 2 points, 3 centres: 1 point, 2 centres: 0.5 points, 0.5 point pour la conclusion correcte]

Paire 4:

paire 5

images miroirs, énantiomères

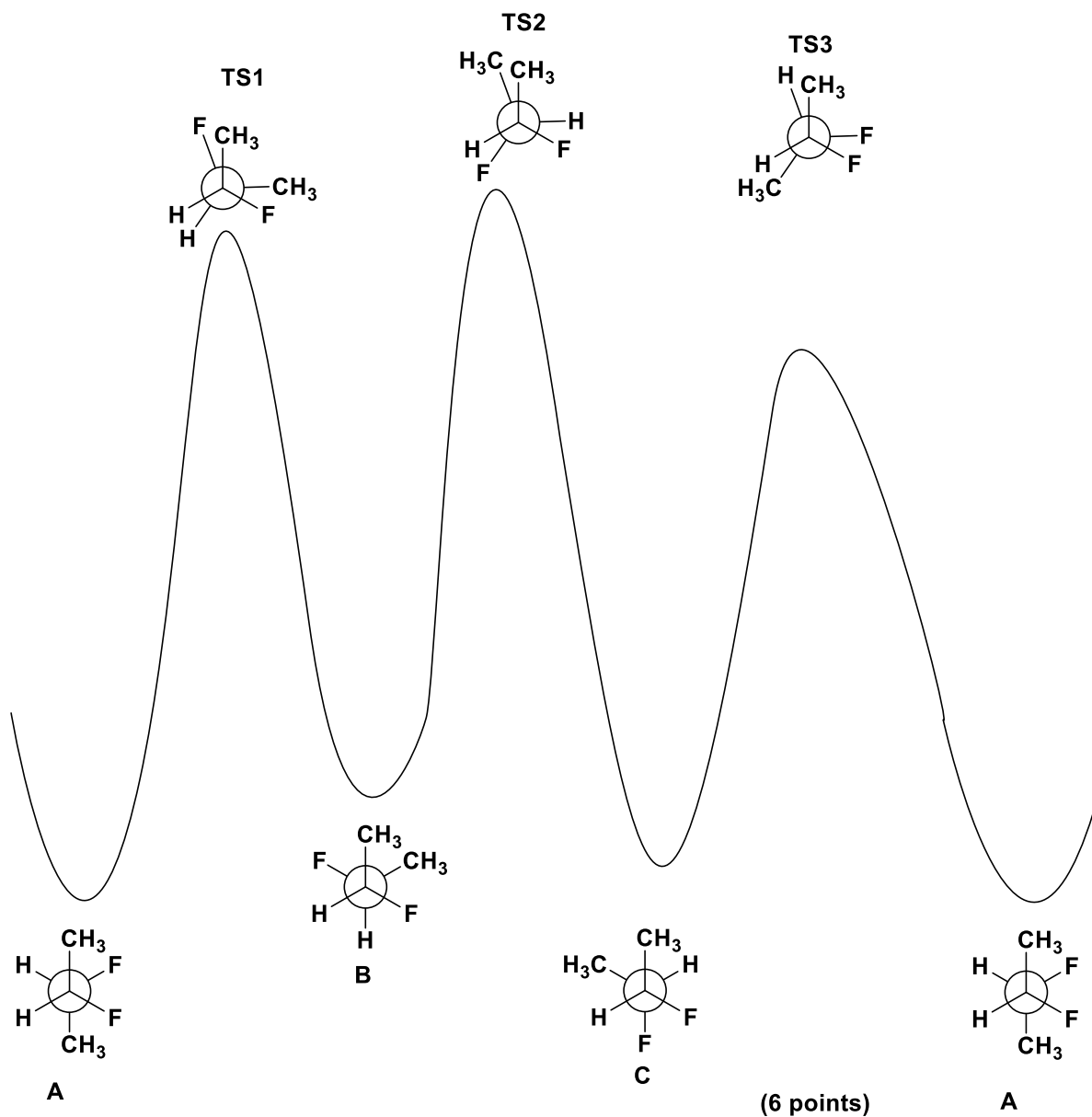
[Barème: points pour la conversion de chaque centre de chiralité dans la même projection que l'autre molécule : 3 centres corrects : 2 points, 2 centres : 1 points, 1 centre: 0.5 point (ou pour configuration absolue correcte), 0.5 point pour la conclusion correcte]

[Commentaire : le but de cet exercice est d'abord de redessiner une des deux molécules dans la même représentation que l'autre molécule. Il y a toujours 2 directions possibles est une seule est montrée dans la solution. Ensuite il faut comparer les molécules. Elles peuvent être identiques, énantiomères si elles sont images miroirs ou diastéréoisomères si elles ne sont pas identiques, mais pas image miroir non-plus. Une autre méthode possible pour comparer les molécules est de déterminer la configuration absolue de tous les éléments de chiralités. Si tous les centres ont la même configuration, les molécules sont identiques. Si tous les centres sont inversés, elles sont énantiomères. Sinon, elles sont diastéréoisomères.]

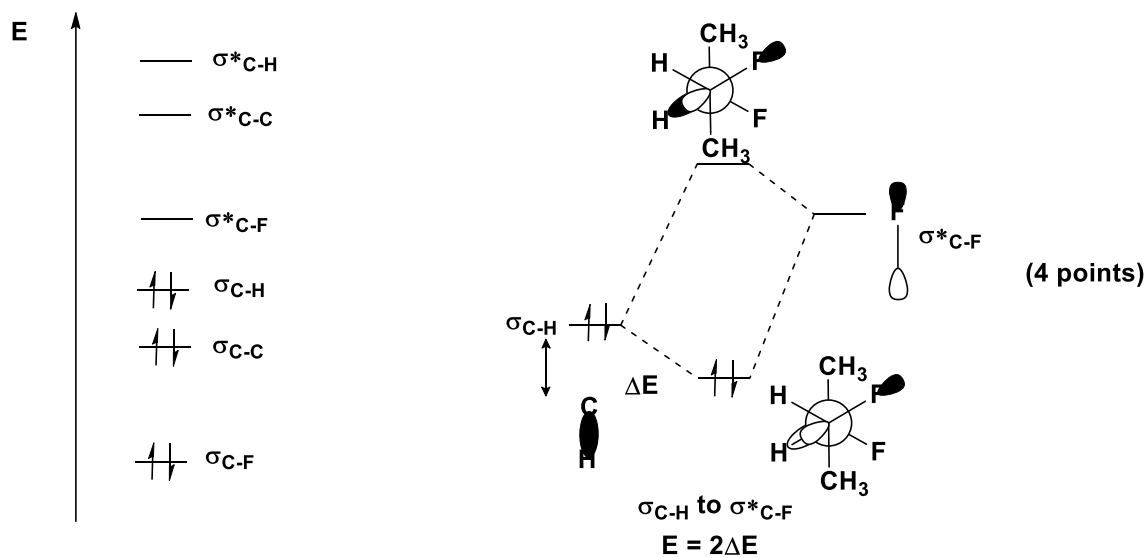
Exercice 3 (25 points, examen 2021, 2023)

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





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



Analyses des énergies:**Interactions stériques:**

éclipsée $\text{Me-Me} > \text{Me-F} > \text{F-F} > \text{Me-H} > \text{F-H} > \text{H-H}$ gauche $\text{Me-Me} > \text{Me-F} > \text{F-F}$

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

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

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

Energies: $\text{A} < \text{C} \ll \text{B}$

(6 points)

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

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

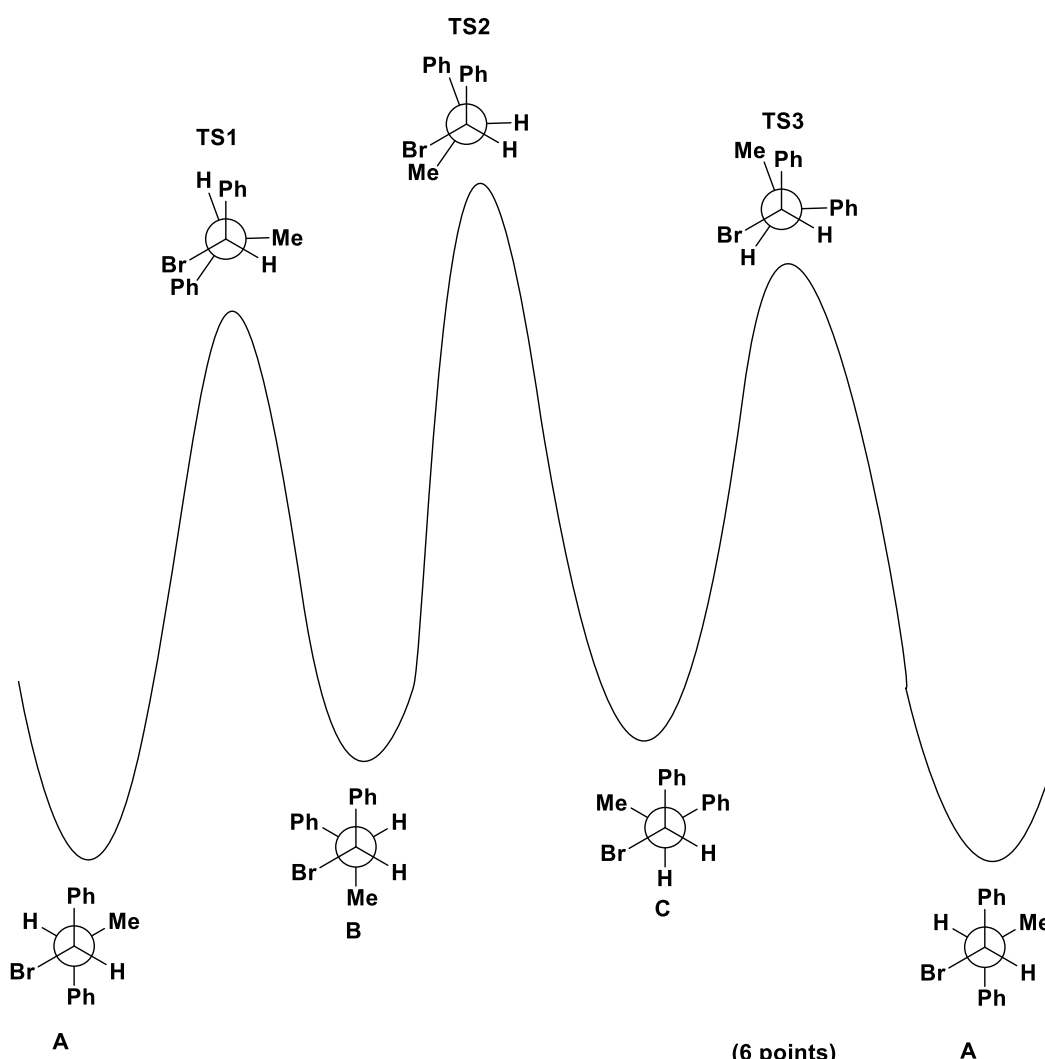
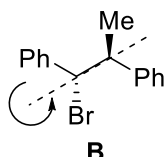
TS3: stérique éclipsé: 2x Me-H, 1x F-F

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

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

b) Faire une analyse complète des conformères obtenus par rotation autour de la liaison indiquée pour la molécule **B**. Dans ce cas, il suffit de considérer uniquement les interactions stériques.

Dessiner finalement le profil d'énergie complet pour la rotation autour de la liaison. (9 points)



Analyses des énergies basée sur la stérique
Ph > Me > Br > H

A: gauche Me-Ph, gauche Ph-Br	TS1: éclipsé: Br-Ph, Ph-H, Me-H
B: gauche Ph-Ph, gauche Ph-Br, gauche Me-Br	TS2: éclipsé: Ph-Ph, Br-Me, H-H
C: gauche Ph-Ph, gauche Ph-Me, Gauche Me-Br	TS3: éclipsé: Br-H, Me-Ph, Ph-H
Energies: A <<B<C	Energies: TS1 < TS3 < TS2 (différences pas très grandes)

(3 points)

[Commentaire : Pour analyser la rotation le long d'une liaison simple, la projection de Newmann est la meilleure option. La conformation de départ est un choix libre. Lorsque l'on tourne autour d'une liaison C-C, il y aura toujours 3 conformations décalées qui sont des minimums, et 3 conformations éclipsées qui sont des maximums. Pour différencier l'énergie des conformères, il faut ensuite analyser les effets stériques et orbitales (sauf si on spécifie de les ignorer comme pour la partie b de l'exercice).

L'analyse stérique est basée uniquement sur la taille des substituants, et se fait en considérant les interactions des substituants entre eux. Dans les conformations décalées, toutes les interactions avec des atomes d'hydrogène peuvent être négligées, car très faible. Ensuite, les interactions sont classées selon la taille des substituants. Si la taille des substituants est proche, il n'est parfois pas possible de distinguer deux conformères sans faire une mesure. Pour simplifier, on admet souvent que l'interaction entre les deux substituants les plus gros domine.

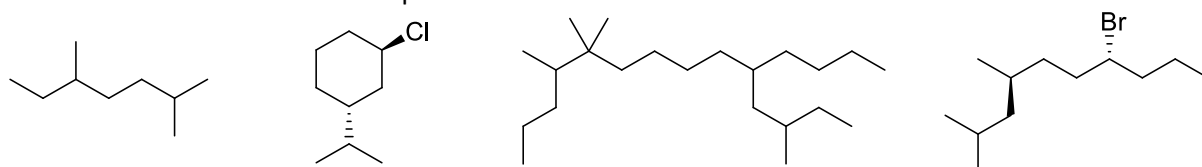
L'analyse des orbitales pour les systèmes considérés sans paires d'électrons ou doubles liaisons ne concerne que les orbitales sigma des liaisons simples. Des interactions orbitales de type secondaire HOMO-LUMO ne sont possibles que pour les conformères décalés. En principe, chacune des liaisons sigma de « devant » peut interagir avec une des orbitales sigma antiliante de « derrière » et vice-versa. Pour simplifier l'analyse, on admet souvent que l'interaction la plus favorable énergiquement (la plus haute HOMO avec la plus basse LUMO) va dominer (s'il y en a une ! C'est effectivement le cas dans la partie a) de cet exercice avec un fluor très électronégatif.]

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°4 - 13 mars 2026

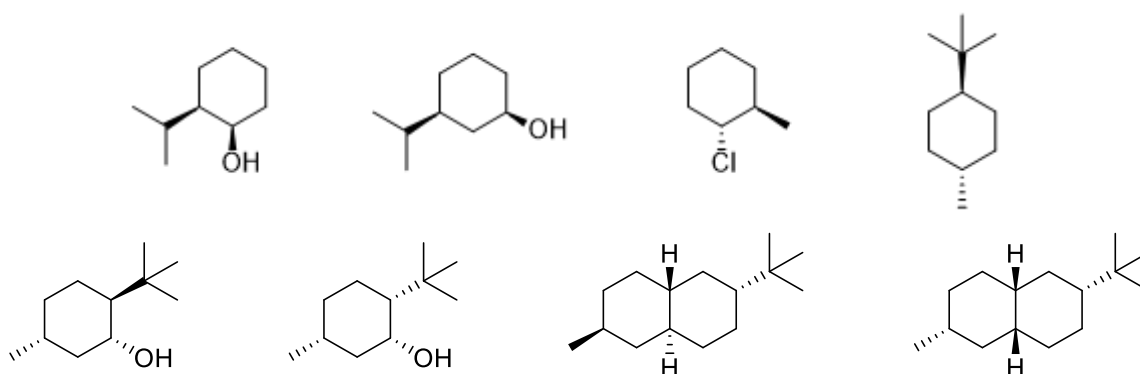
Exercice 1 (19 points)

Donner la nomenclature des composés suivants.



Exercice 2 (20 points)

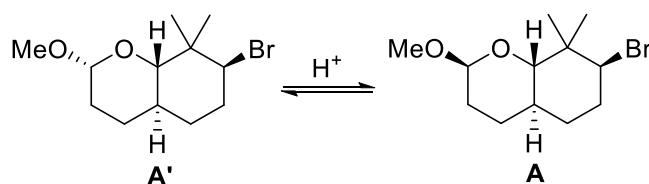
Représenter les conformations favorisées pour les composés suivants. Justifier votre réponse.



Exercice 3 (12 points, examen 2020)

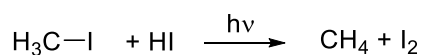
Dessiner la conformation la plus favorable pour A et A' et justifier votre choix.

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 orbitales et les diagrammes d'énergie.



Exercice 4 (8 points)

Proposez un mécanisme détaillé pour la réaction suivante

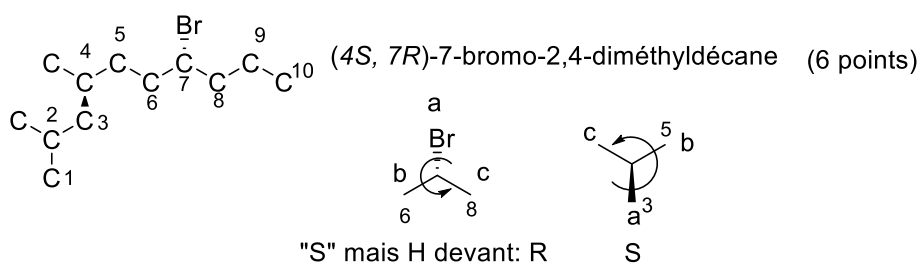
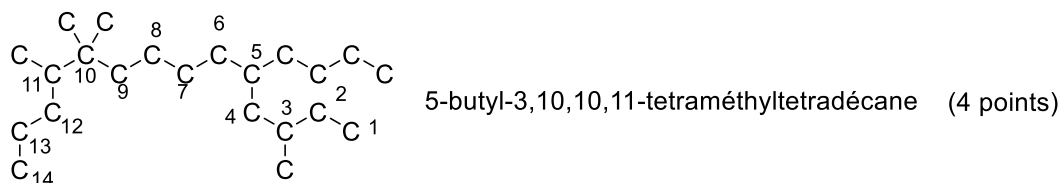
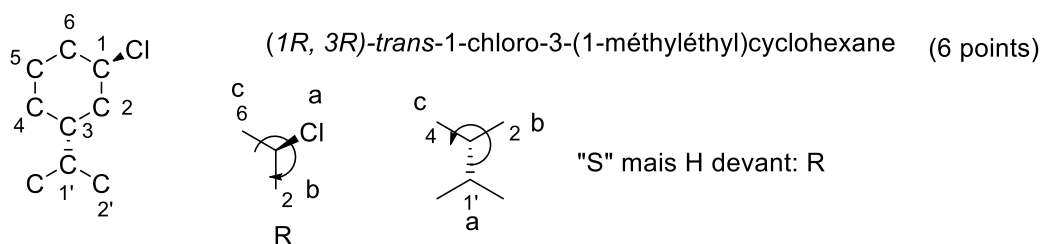
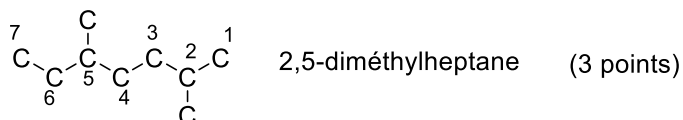
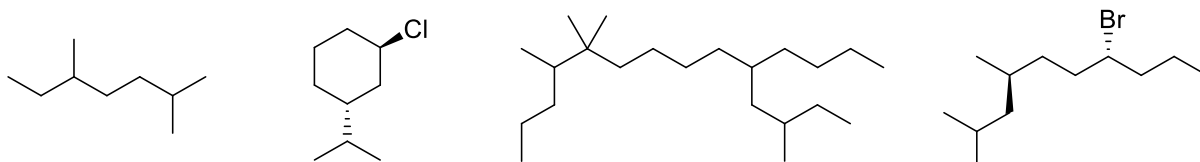


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°4 - 13 mars 2026 - Solutions

Exercice 1 (19 points)

Donner la nomenclature des composés suivants.

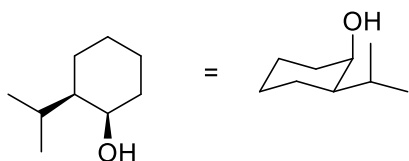
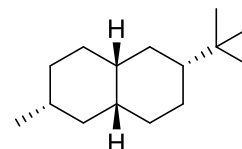
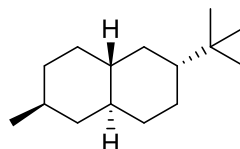
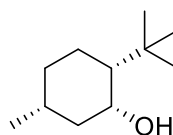
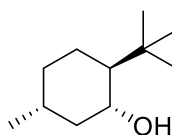
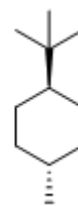
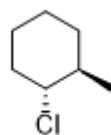
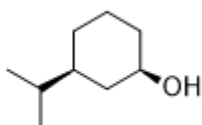
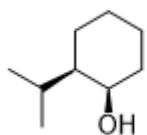


[barème: 1 point pour la chaîne principale, 1 point pour la numérotation, 1 point par substituant, 1 point par stéréocentre]

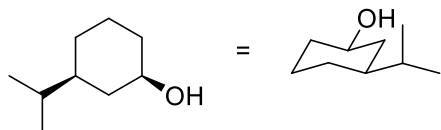
[Commentaires : Ici, il s'agit d'abord de trouver la chaîne principale suivant les règles de priorité : 1) structure cyclique 2) chaîne la plus longue 3) la chaîne avec le plus de substituants 4) Chaîne où les substituants viennent d'abord. La chaîne est ensuite numérotée de telle sorte que les substituants viennent le plus vite possible. Pour les cycles, la mention *trans* est optionnelle si la configuration absolue est indiquée, mais nécessaire pour un composé racémique. Lors de la composition des noms, les substituants sont donnés par ordre alphabétique. Les indices de nombres (di, tri, tetra, etc...) ne comptent pas pour l'ordre alphabétique, sauf pour les substituants complexes entre parenthèse. Les nomenclatures françaises ou anglaises sont acceptées.]

Exercice 2 (20 points)

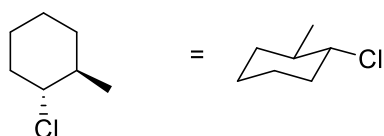
Représenter les conformations favorisées pour les composés suivants. Justifier votre réponse.



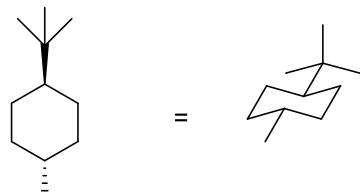
plus grand groupe isopropyle
en position équatorial favorisé
(2.5 points)



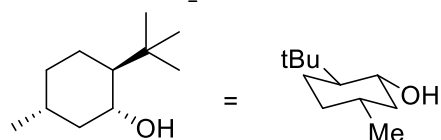
Les 2 groupes en équatorial favorisé
(2.5 points)



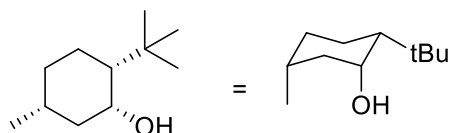
Les 2 groupes en équatorial favorisé
(2.5 points)



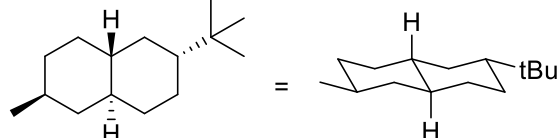
Les 2 groupes en équatorial favorisé
(2.5 points)



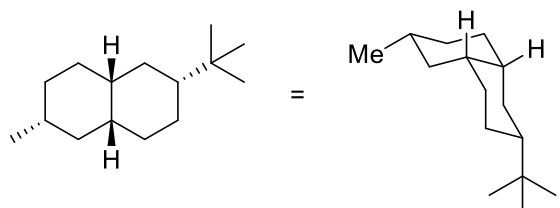
Les 3 groupes en équatorial favorisé
(2.5 points)



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)

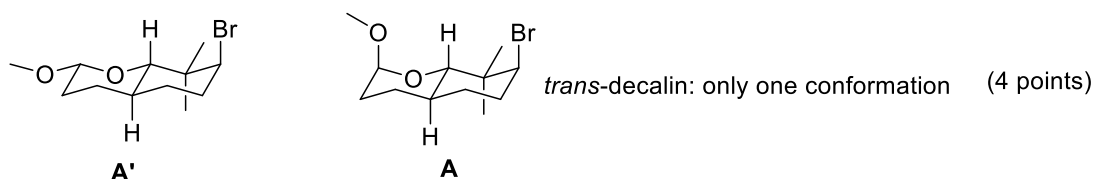
[barème: 1 point par centre correct + 0.5 point pour la justification]

[Commentaires : Ici il faut d'abord dessiner une chaise avec le plus grand groupe en équatorial, et ensuite ajouter les substituants en respectant la stéréochimie. Pour les cis-décalines, une seule conformation est possible.]

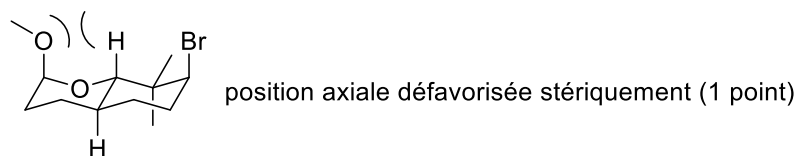
Exercice 3 (12 points, examen 2020)

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

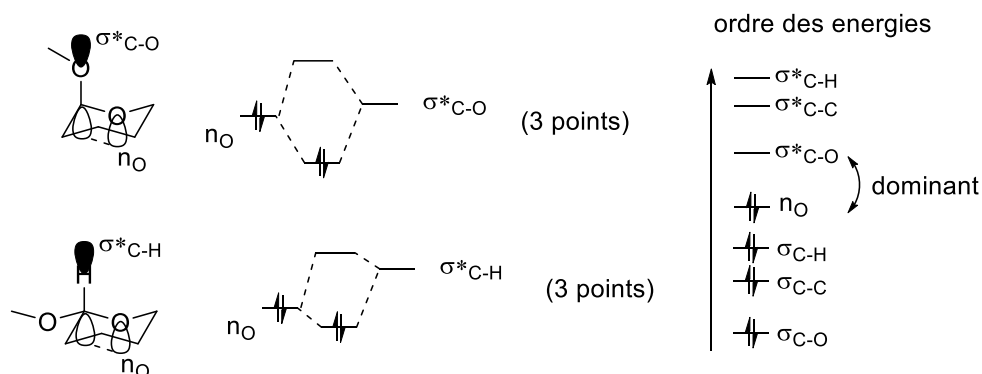
A et plus stable que A'. Pourquoi? Justifier votre réponse en vous reposant sur une analyse de la stérique et des interactions entre orbitales. Pour les orbitales, dessiner les interactions orbitales et les diagrammes d'énergie.



[Commentaires : Pour dessiner les deux molécules, il est conseillé de d'abord dessiner un cyclohexane correctement, puis rajouter le second adjacent. Comme les deux hydrogènes sont de côtés opposés, il y a une seule conformation possible. A la fin, on peut rajouter l'oxygène dans le cycle et les substituants en respectant la stéréochimie (au-dessus ou en-dessous du cycle). La stéréochimie détermine alors si le substituant est équatorial ou axial.]



Analyse des orbitales:



L'interaction dominante $n_O \sigma^*_{C-O}$ favorise la position axiale, l'effet domine sur la stérique! (1 point)

[Commentaires : La seule différence entre les molécules A et A' est la position du groupe MeO en équatorial ou axial.

Du point de vue stérique, la position axiale est défavorisée à cause des interactions 1,2-diaxiales entre le groupe OMe et les hydrogènes en axial (Ici seulement une des deux interactions est dessinée pour ne pas surcharger le dessin).

Le fait que la molécule A avec OMe en axial est plus stable ne peut donc pas être expliqué par la stérique, il faut examiner les orbitales.

Il y a ici beaucoup de liaisons et donc d'orbitales. Pour identifier les interactions correctes il faut:

1) Inclure des orbitales du substituant qui change de position entre A et A' (pure logique, c'est la seule différence entre les molécules)

2) Chercher les orbitales suffisamment proches pour se superposer: donc uniquement celles proches du groupe OMe

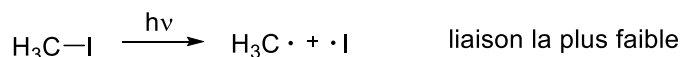
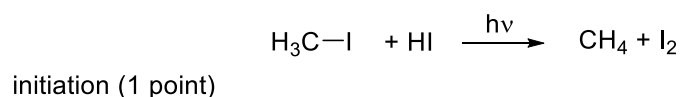
3) Considérer les énergies des orbitales: L'interaction la plus forte se fera entre la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'ordre d'énergie des orbitales s'obtient d'abord dans l'ordre: liante, non-liante, anti-liante et ensuite par rapport à l'électronégativité des atomes contenus dans la liaison (EN: O > C > H, plus l'électronégativité est haute plus l'énergie est basse). La HOMO est donc la paire non-liante de l'oxygène, et la LUMO et l'orbital σ^*C-O .

Dans la molécule A, il y a une interaction possible entre la paire d'électrons de l'oxygène et l'orbitale σ^*C-O . Par contre dans la molécule A', l'interaction est entre la paire d'électrons de l'oxygène et l'orbitale σ^*C-H plus loin en énergie. La stabilisation est donc plus forte pour la molécule A, et cet effet est plus fort que l'effet stérique.]

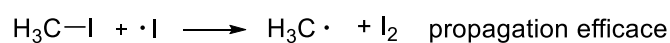
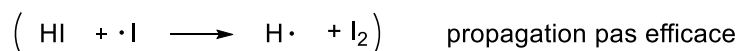
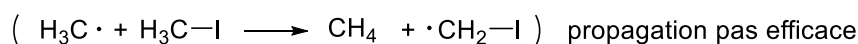
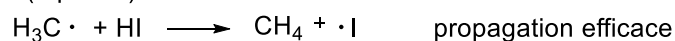
[Barème: Structure: 2 points pour la décaline, 2 points pour les substituants (-0.5 points pour chaque erreur. Stabilité: 1 point pour l'effet stérique, Orbitales: 1.5 point pour les interactions, 1.5 points pour les énergies. 1 point pour la justification finale)]

Exercice 4 (8 points)

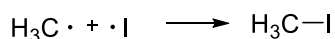
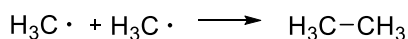
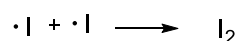
Proposez un mécanisme détaillé pour la réaction suivante



propagation (4 points)



terminaison (3 points)



[Commentaires : Pour identifier l'étape d'initiation, il faut trouver la liaison la plus faible. Selon la table en page 26 de l'introduction du cours, on a: C-H: 105 kcal/mol, C-I: 57 kcal/mol, H-I: 71 kcal/mol. C'est donc la liaison C-I qui va se briser par irradiation.

Pour identifier les bonnes réactions de propagation, il faut utiliser des réactions qui génèrent un produit observé et/ou régénère un radical nécessaire pour la propagation, de telle sorte que la réaction peut continuer sans initiation. C'est le cas des deux équations proposées. Les autres réactions conduisent soit à des produits non observés, ou à la formation de radicaux instables, comme le radical d'hydrogène.

Pour la terminaison, on peut considérer recombinaison de tous les radicaux formés durant la réaction, conduisant soit à des produits désirés, soit des produits secondaires formés en petite quantité.]

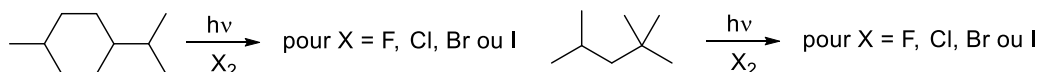
[barème: 1 point par équation chimique. Remarque: une initiation démarrant par le clivage de HI est également possible, mais moins facile à cause de la liaison plus forte]

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°5 - 20 mars 2026 - 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'alcane, les multi-halogénations sont donc peu probables.



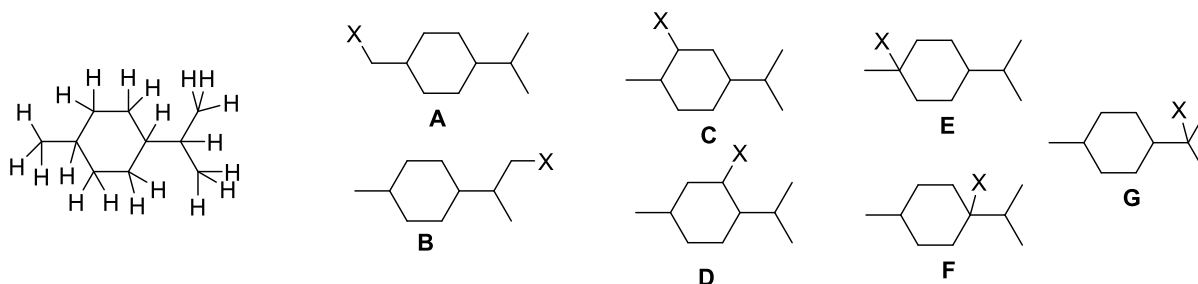
réactivité relative très approximative pour les différents halogènes:

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

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

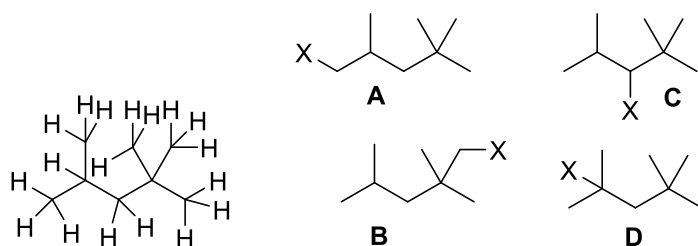
Br: primaire \ll secondaire \ll tertiaire

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				

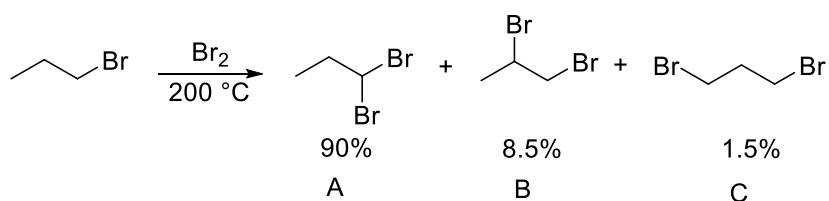
(4 points)

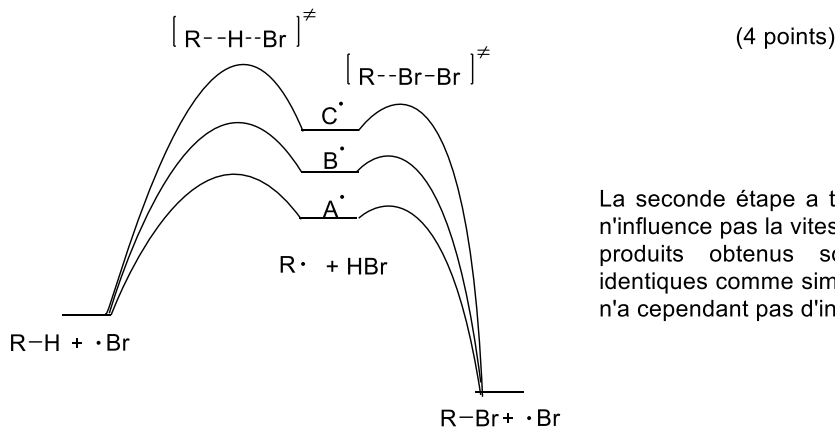
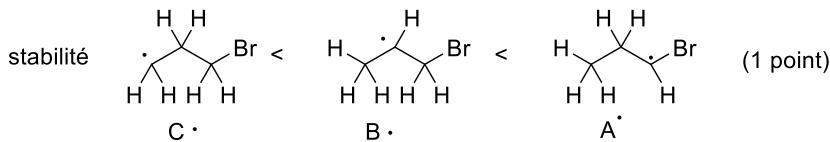
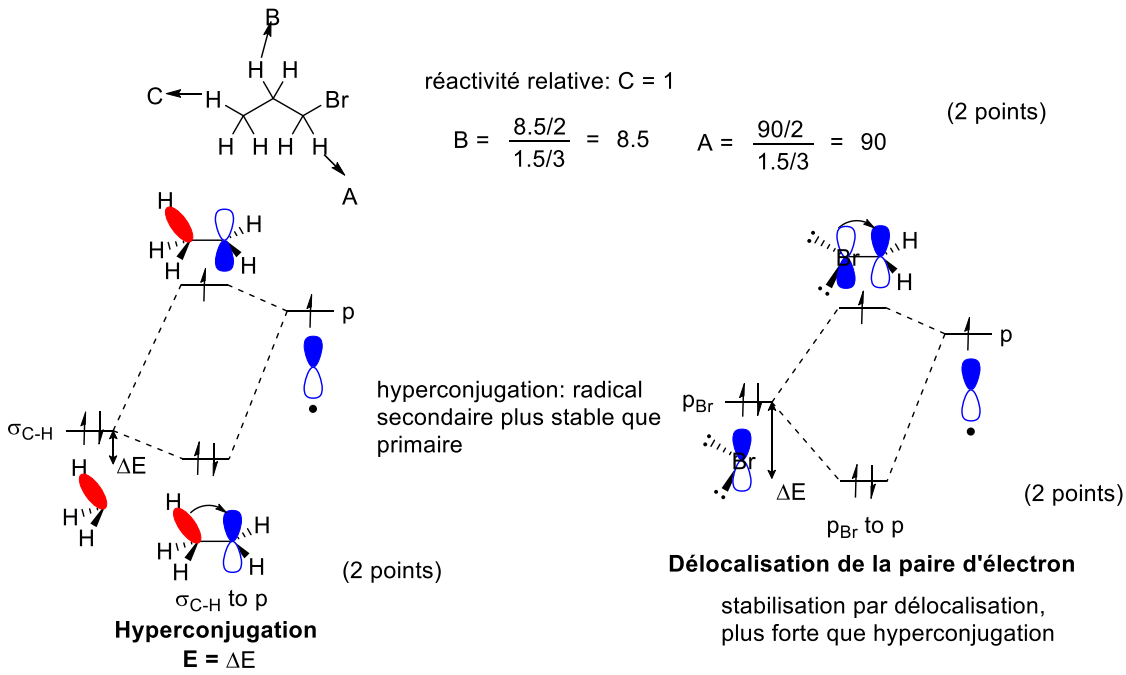
[barème: 1 points par produit: 0.5 point pour la structure et 0.5 point pour les proportions]

[Commentaires: Ici, il faut tout d'abord identifier les groupes d'hydrogènes conduisant à des produits différents en considérant les rotations le long des liaisons simples. Il faut ensuite compter le nombre de H pour chaque position. Il faut ensuite corriger pour la réactivité des halogènes: F réagit avec la même vitesse avec tous les hydrogènes, Cl réagit selon les facteurs: primaires 1x, secondaires 4x, tertiaires 5x, Br ne réagit que avec les positions donnant le radical le plus stable: dans ce cas les positions tertiaires, on admet que les positions tertiaires différentes réagissent à la même vitesse et I ne réagit pas du tout. Avec ces facteurs de corrections, on obtient ensuite la proportion finale approximative de chaque produit]

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.





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

[Commentaire : La réactivité relative s'obtient en mettant la position la moins réactive arbitrairement avec une réactivité de 1. La proportion de produits obtenue corrigée par le nombre d'atomes de même réactivité donne ensuite la réactivité relative.

Le résultat peut être expliqué par le postulat de Hammond: la réaction passant par le radical le plus stable sera plus rapide. Il y a deux interactions qui expliquent la stabilité des radicaux: des hyperconjugaisons entre les orbitales σ_{C-H} , σ_{C-C} et σ_{C-Br} et l'orbital p du carbone qui contient le radical, et une résonance entre la paire d'électron du Br et l'orbital p du carbone. L'effet de stabilisation va dans l'ordre de l'énergie des orbitales pleines: plus l'énergie est élevée, plus la différence d'énergie avec l'orbital p du carbone est petite, plus la stabilisation est forte. On a donc hyperconjugaison $\sigma_{C-Br} < \sigma_{C-C} < \sigma_{C-H}$ << résonance avec Br. La stabilité des intermédiaires peut ensuite être déduite en additionnant ces effets:

A; résonance Br (effet dominant), Hyperconjugaisons: 2x σ_{C-H} , 1x σ_{C-C}

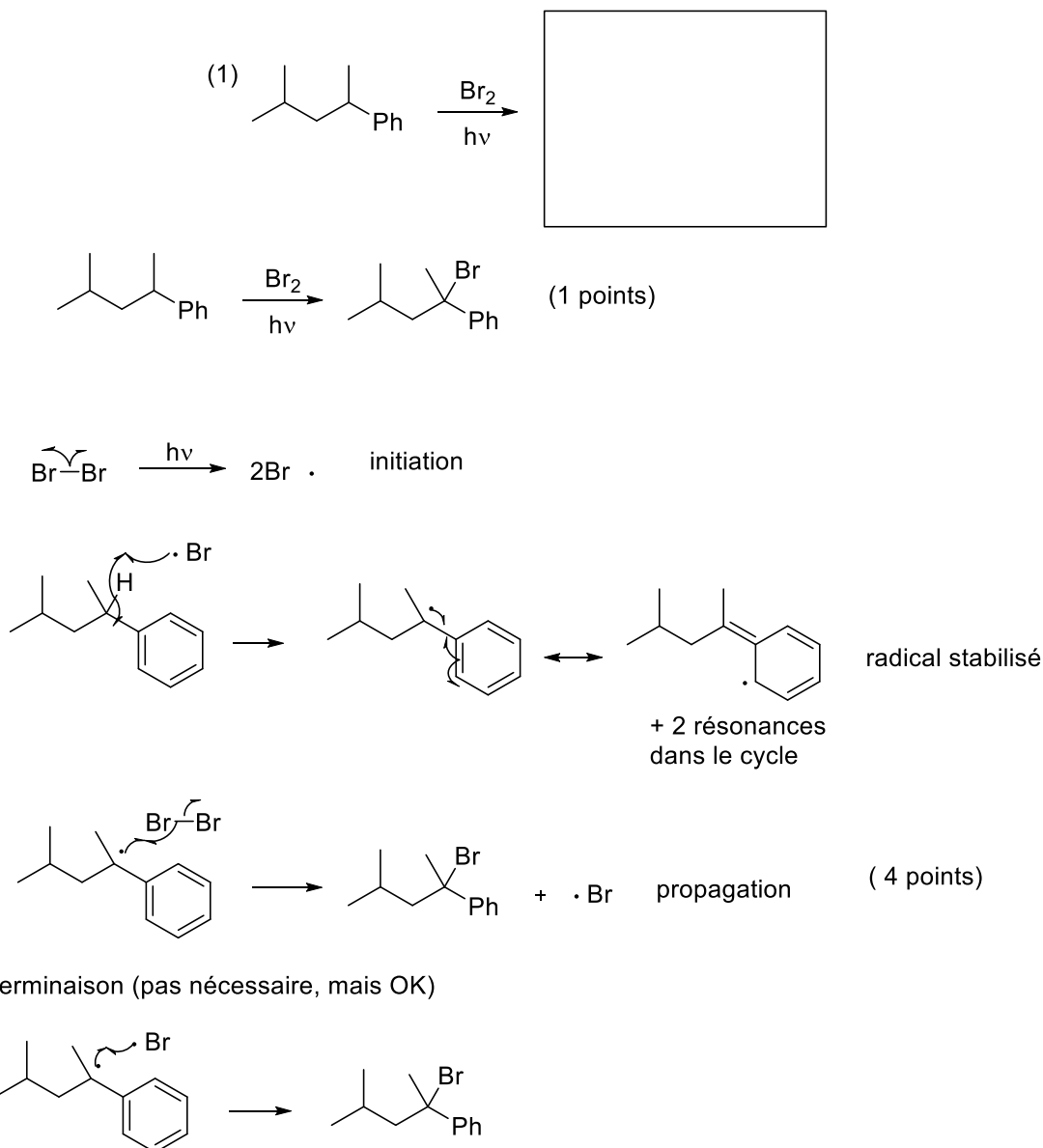
B: Hyperconjugaisons: 5x σ C-H, 1x σ C-Br

C: Hyperconjugaisons: 2x σ C-H, 1x σ C-C]

[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.



[Commentaire : Pour cet exercice, il faut d'abord analyser les conditions de réactions: L'irradiation de la liaison faible Br-Br va générer un radical de brome. Le radical de brome peut avoir 2 types de réactivité: abstraction d'un hydrogène pour former un radical sur le carbone ou addition sur une double liaison. Dans cette molécule, les doubles liaisons sont stabilisées très fortement dans une structure cyclique conjuguée (cycle benzène): elles ne réagissent donc pas et l'abstraction d'un hydrogène est favorisée.

Pour déterminer la position qui réagit, le postulat de Hammond nous dit que c'est celle qui formera le radical le plus stable. Pour la stabilité des radicaux on a comme facteur.

1) Hybridation du carbone: La stabilisation est: $sp^3 > sp^2 > sp$ (donc les C-H sur le benzène ne réagissent pas car sp^2)

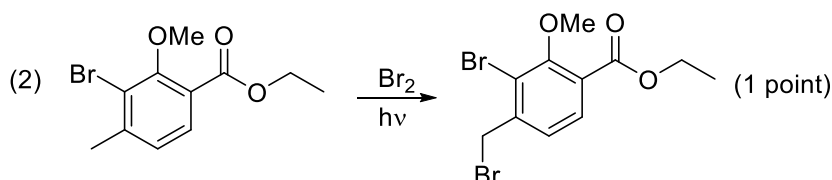
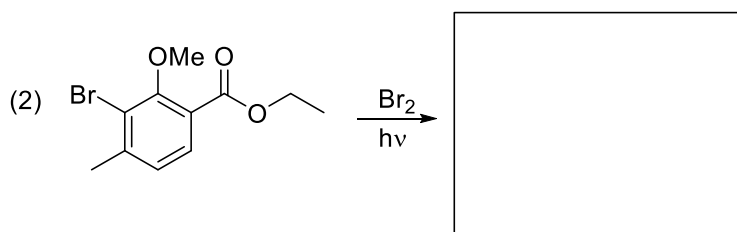
2) Hyperconjugaison: Stabilisation: position tertiaire > position secondaire > position primaire

3) Résonance: les radicaux peuvent être fortement stabilisés par résonance (effet dominant)

Dans cette molécule, on a deux positions tertiaires sp^3 , mais une seule est benzylique, permettant une stabilisation du radical par résonance. C'est donc le radical benzylique qui est formé.

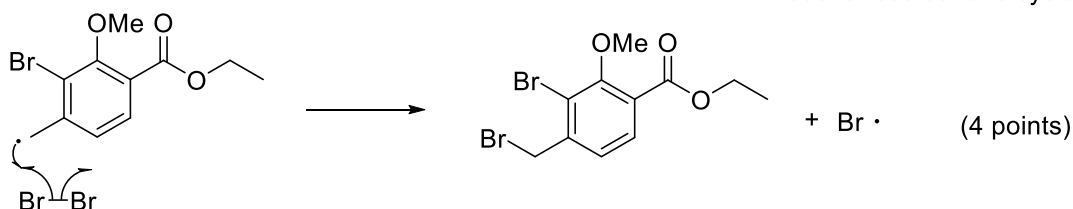
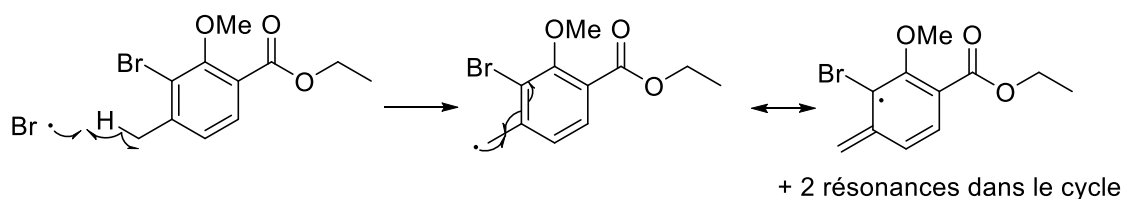
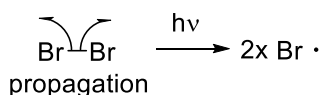
Dans la dernière étape de propagation, le radical benzylique réagit avec Br_2 pour régénérer un radical de brome.

[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 n'a pas absolument besoin de décrire la terminaison]



D

Initiation



[Commentaires : Pour cet exercice, il faut d'abord analyser les conditions de réactions: L'irradiation de la liaison faible Br-Br va générer un radical de brome. Le radical de brome peut avoir 2 types de réactivité : abstraction d'un hydrogène pour former un radical sur le carbone ou addition sur une double liaison. Dans cette molécule, les doubles liaisons sont stabilisées très fortement dans une structure cyclique conjuguée (cycle benzène): elles ne réagissent donc pas et l'abstraction d'un hydrogène est favorisée.

Pour déterminer la position qui réagit, le postulat de Hammond nous dit que c'est celle qui formera le radical le plus stable. Pour la stabilité des radicaux on a comme facteur.

1) Hybridation du carbone: La stabilisation est: $sp^3 > sp^2 > sp$ (donc les C-H sur le benzène ne réagissent pas car sp^2)

2) Hyperconjugaison: Stabilisation: position tertiaire > position secondaire > position primaire

3) Résonance: les radicaux peuvent être fortement stabilisés par résonance (effet dominant)

Dans cette molécule, on a trois positions primaires et une position secondaire sp^3 . Cependant, uniquement une des positions primaires forme un radical en conjugaison avec le cycle benzène (position benzylique). L'effet de résonance est plus important que les effets d'hyperconjugaison. C'est donc le radical benzylique qui est formé.

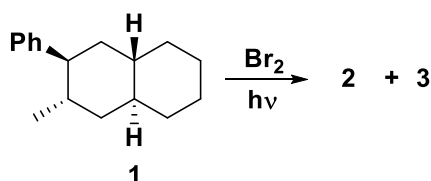
Dans la dernière étape de propagation, le radical benzylique réagit avec Br_2 pour régénérer un radical de brome.]

[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 n'a pas absolument besoin de décrire la terminaison]

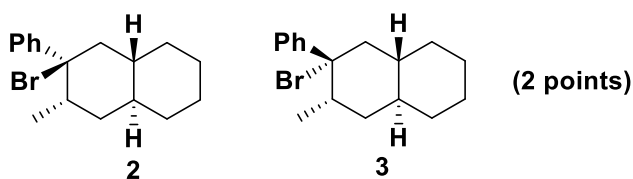
Exercice 4 (15 points)

1) Donner la structure des produits **2** et **3** et un mécanisme pour leur formation (7 points)

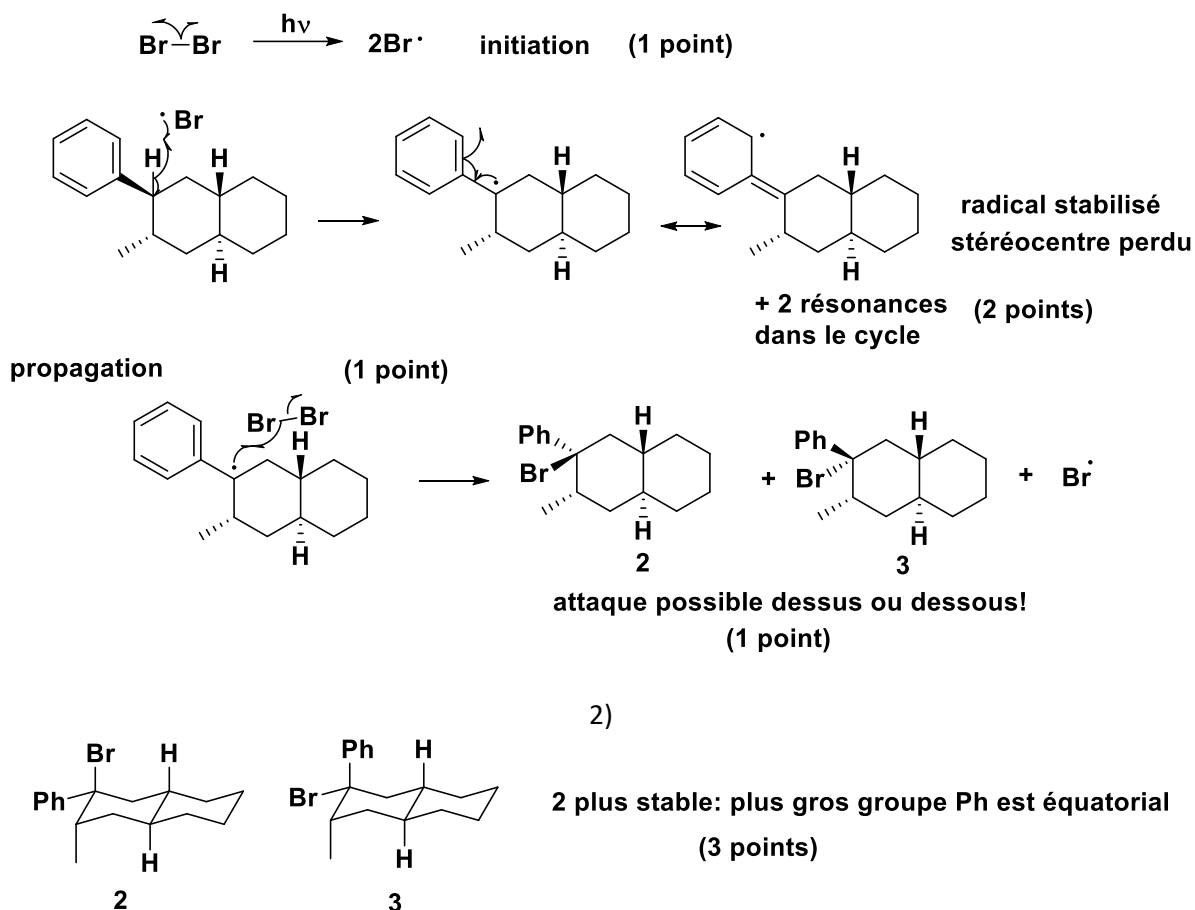
2) Dessiner la conformation la plus stable pour les produits **2** et **3**. Lequel des deux produits est le plus stable? (3 points)



1)



mécanisme:



[Commentaires : Pour cet exercice, il faut d'abord analyser les conditions de réactions: L'irradiation de la liaison faible Br-Br va générer un radical de brome. Le radical de brome peut avoir 2 types de réactivité: abstraction d'un hydrogène pour former un radical sur le carbone ou addition sur une double liaison. Dans cette molécule, les doubles liaisons sont stabilisées très fortement dans une structure cyclique conjuguée (cycle benzène): elles ne réagissent donc pas et l'abstraction d'un hydrogène est favorisée.

Pour déterminer la position qui réagit, le postulat de Hammond nous dit que c'est celle qui formera le radical le plus stable. Pour la stabilité des radicaux on a comme facteur.

- 1) Hybridation du carbone: La stabilisation est: $sp^3 > sp^2 > sp$ (donc les C-H sur le benzène ne réagissent pas car sp^2)
- 2) Hyperconjugaison: Stabilisation: position tertiaire > position secondaire > position primaire
- 3) Résonance: les radicaux peuvent être fortement stabilisés par résonance (effet dominant)

Dans cette molécule, on a 4 positions tertiaires sp^3 , mais une seule est benzylique, permettant une stabilisation du radical par résonance. C'est donc le radical benzylique qui est formé.

Dans la dernière étape de propagation, le radical benzylique réagit avec Br_2 pour régénérer un radical de brome. Dans cette étape, le brome peut attaquer dessus ou dessous le cycle, conduisant à la formation de deux diastéréoisomères.

Pour dessiner les deux molécules, il est conseillé de d'abord dessiner un cyclohexane correctement, puis rajouter le second adjacent. Comme les deux hydrogènes sont de côtés opposés, il y a une seule conformation possible (*trans*-décane). A la fin, on peut rajouter les substituants en respectant la stéréochimie (au-dessus ou en-dessous du cycle). La stéréochimie détermine alors si le substituant est

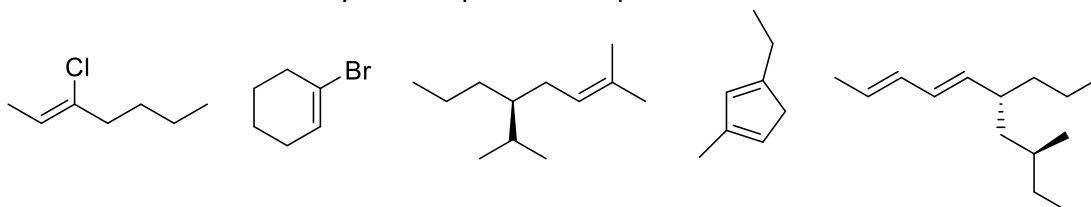
équatorial ou axial. Le groupe phényl est plus gros que le brome. Il est donc plus favorable d'avoir le groupe phényl en équatorial pour limiter les interactions 1,3-diaxiales.]

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°6 – 27 mars 2026

Exercice 1 (11 points)

Donner la nomenclature systématique des composés suivants.



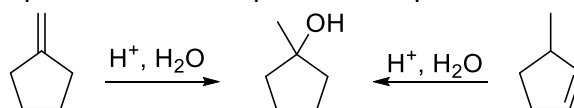
Exercice 2 (9 points)

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 3 (23 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.

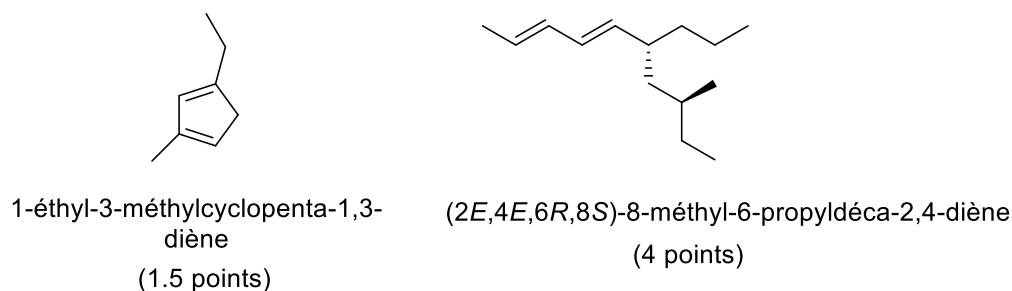
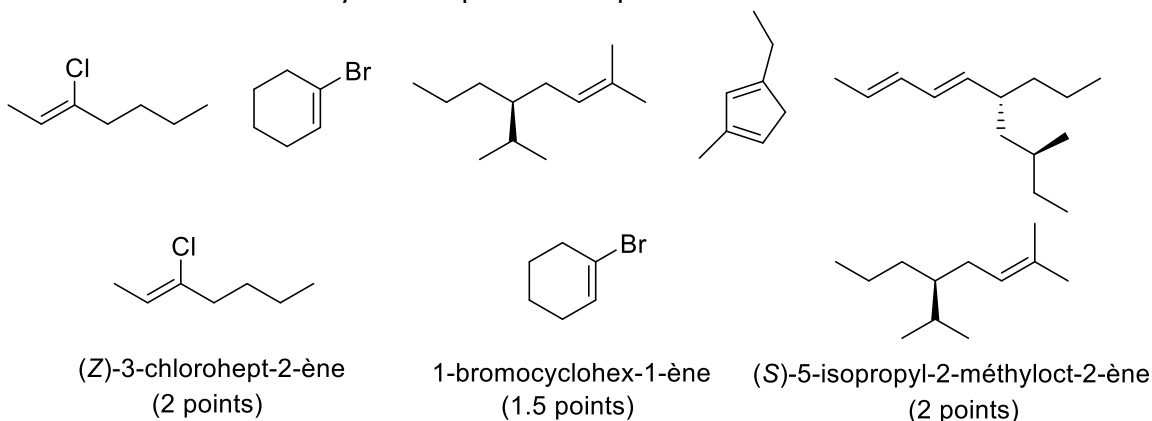


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°6 – 27 mars 2026- Solutions

Exercice 1 (11 points)

Donner la nomenclature systématique des composés suivants.



[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]

[Commentaire : le nom correct s'obtient en utilisant les nouvelles règles de nomenclature vues en cours : La chaîne principale est celle qui est cyclique, ensuite celle qui contient le plus d'atomes. Si une décision ne peut toujours pas être prise, on choisit la chaîne avec le plus d'insaturations. Pour déterminer le nombre d'insaturations, les doubles et les triples liaisons ont la même valeur. Si 2 chaînes ont le même nombre d'insaturations, c'est celle qui a le plus de doubles liaisons qui est prioritaire. Les insaturations sont toujours indiquées comme suffixe.

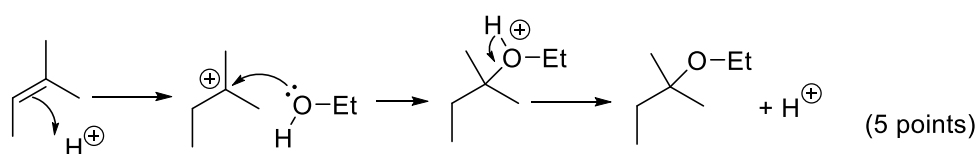
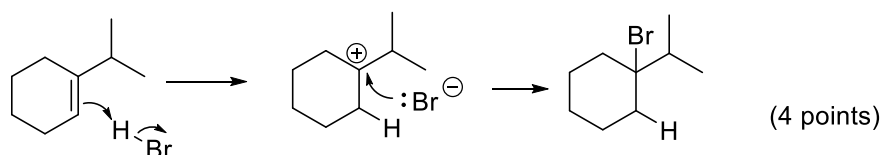
Si une décision ne peut toujours pas être prise, la chaîne qui a le plus de substituants sans priorité (carbone et halogènes) est prioritaire. Si le nombre de substituants est identique, c'est la chaîne ou les substituants viennent d'abord qui est prioritaire.]

Exercice 2 (9 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)



carbocation tertiaire plus stabilisé (hyperconjugation)

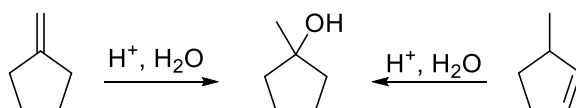
[Barème: 1 point pour le produit, 1 point par étape du mécanisme, 1 point pour la sélectivité]

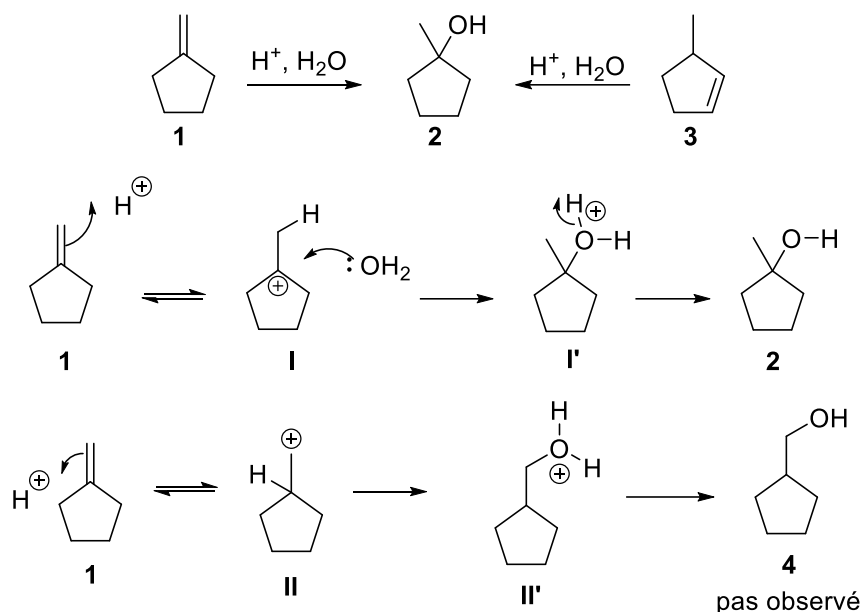
[Commentaire : Pour la première réaction, le HBr est un acide fort. Il peut donc directement protoner l'alcène pour générer un carbocation. Le carbocation sera secondaire ou tertiaire et le tertiaire est favorisé car stabilisé par plus d'hyperconjugaisons. Le bromure peut alors attaquer le carbocation au tant que nucléophile.]

Pour la deuxième réaction, l'éthanol est un acide faible, incapable de protoner un alcène. L'acide sulfurique en quantité catalytique par contre est un acide très fort qui peut protoner l'alcène. En fait, l'acide est probablement déjà dissocié sous forme H^+ et HSO_4^- et on peut directement utiliser le proton. De nouveau, un carbocation secondaire ou tertiaire pourrait être formé est le carbocation tertiaire plus stable est formé. Entre HSO_4^- et EtOH, EtOH est un meilleur nucléophile et peut attaquer le carbocation. Dans la dernière étape le proton est régénéré. Un mécanisme indiquant directement H_2SO_4 comme acide serait également accepté.]

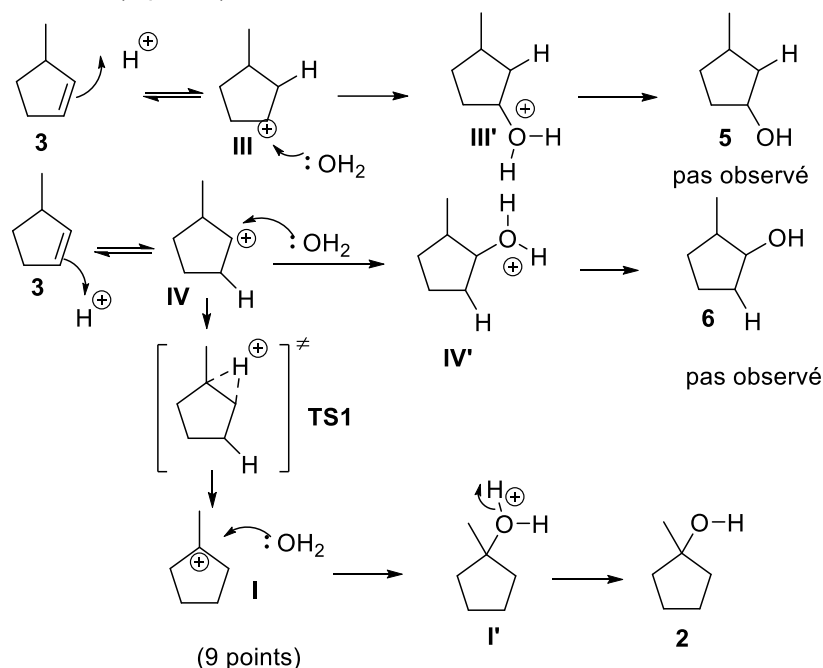
Exercice 2 (23 points)

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.



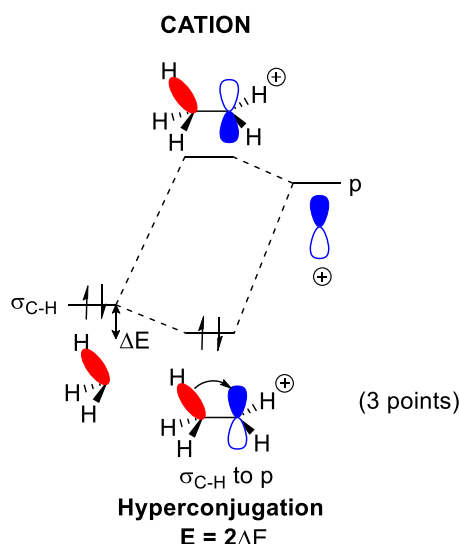


(6 points)

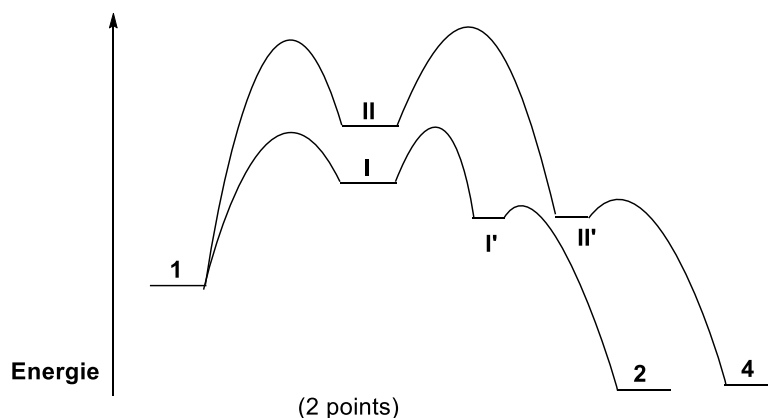


(9 points)

[Commentaire : L'eau est un acide trop faible pour réagir directement avec l'alcène. C'est donc le proton qui va réagir avec l'alcène pour générer un carbocation. Avec 1, on obtient soit I soit II. I et II réagissent ensuite avec l'eau pour donner les intermédiaires I' et II' et la déprotonation donne ensuite les produits 2 et 4. Seul 4 est observé. Avec 3, deux carbocations III et IV peuvent être obtenus. Après addition d'eau et déprotonation on obtient les produits 5 et 6 non observés. Alternativement, une migration 1,2- de l'hydrogène conduit du cation IV au cation I par l'état de transition TS1. Après addition de l'eau et déprotonation, on obtient le produit 2 observé. Il serait aussi possible de proposer une migration d'hydrogène entre les intermédiaires III et IV.]

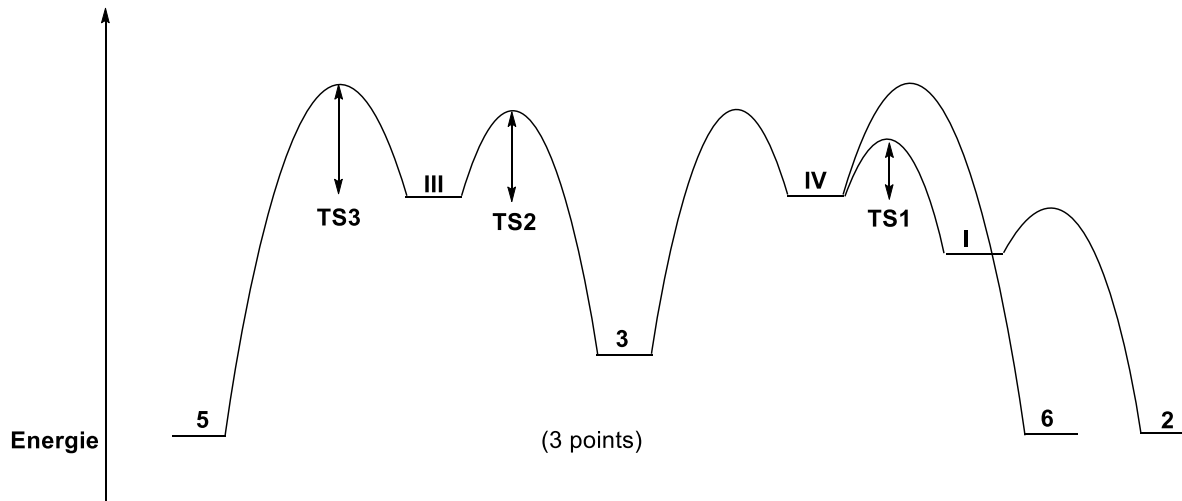


donc pour la stabilité:
 tertiaire > secondaire > primaire



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

[Commentaires : La stabilisation des carbocations peut s'expliquer par la stabilisation par hyperconjugaison entre les orbitales sigma(C-H) et p(C) du carbocation. Cela conduit à la stabilité tertiaire>secondaire>primaire en considérant le nombre d'hyperconjugaisons possibles. Donc pour la molécule 1 on a I plus stable que II. La réaction avec l'eau se fait ensuite de façon similaire pour conduire à des produits protonés de I' et II' qui sont ensuite déprotonés très rapidement pour conduire aux produits 2 et 4. La formation plus rapide de I est décisive pour donner la sélectivité observée, en suivant le postulat de Hammond.]



[Commentaire : pour le cas du substrat 3, on a simplifié en ne dessinant pas les intermédiaires protonés III', IV' et I', comme nous avons vu qu'ils n'étaient pas décisifs pour expliquer la sélectivité. Les carbocations III et IV sont secondaires et de stabilités similaires. Pour expliquer la formation sélective du produit 2, on peut proposer que la migration de l'hydrogène entre IV et I est rapide, nettement plus rapide que l'addition d'eau sur l'intermédiaire III. Dans ce cas, III préfère revenir au produit de départ et toute la réaction va passer par l'intermédiaire I plus stable pour donner le produit 2 (Donc TS1, TS2 < TS3). Une autre explication possible est que la migration d'hydrogène entre III et IV est plus rapide que la réaction de III avec l'eau (pas inclus dans le dessin)]

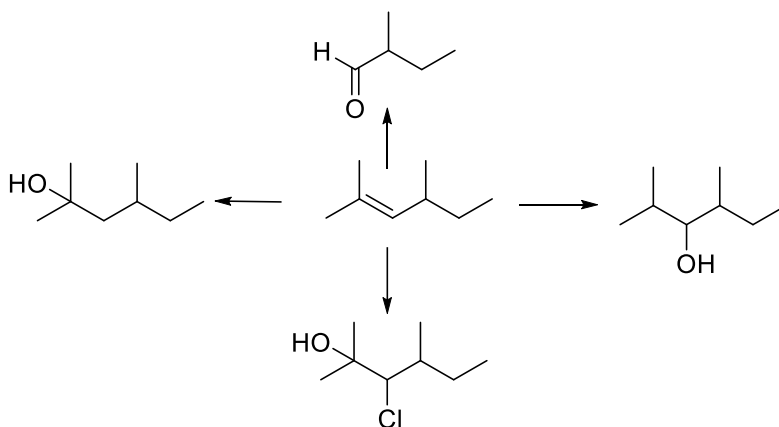
[barème: 15 points pour le mécanisme (1 point par étape), 3 points pour le diagramme d'orbitale avec justification de stabilité. 5 points pour les profils d'énergie]

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°7 – 17 avril 2026

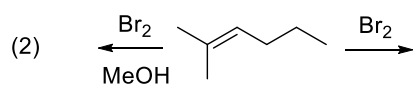
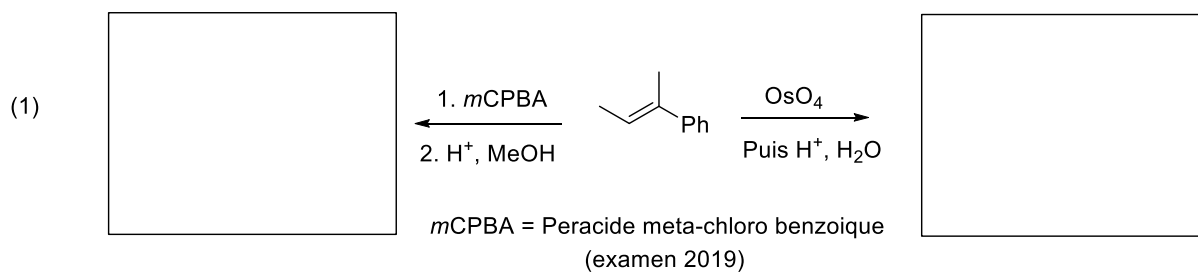
Exercice 1 (20 points)

Donner les réactifs et les mécanismes des transformations suivantes.



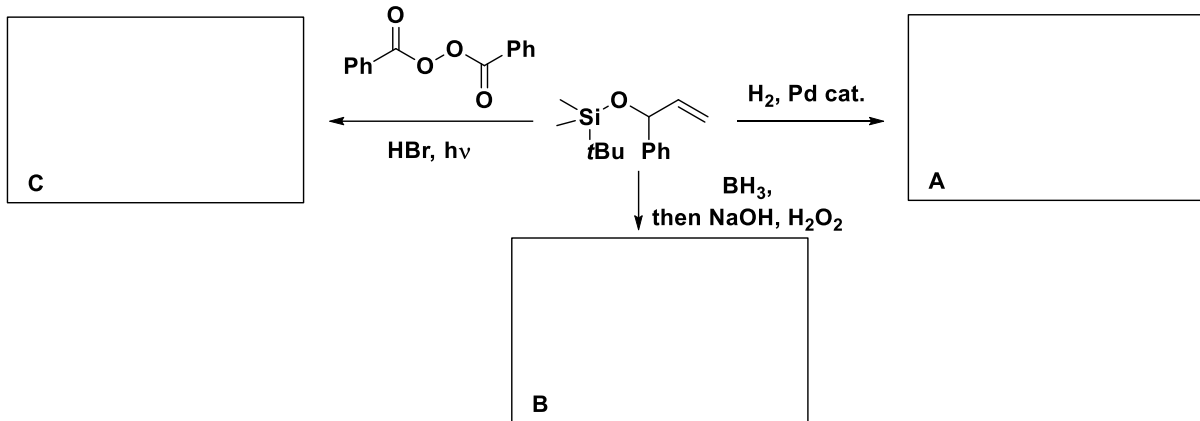
Exercice 2 (16 points)

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.

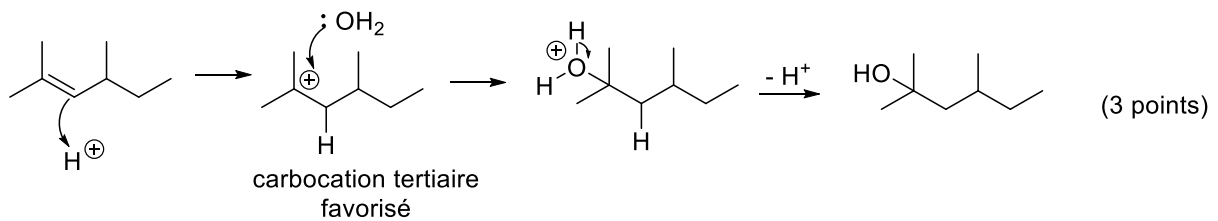
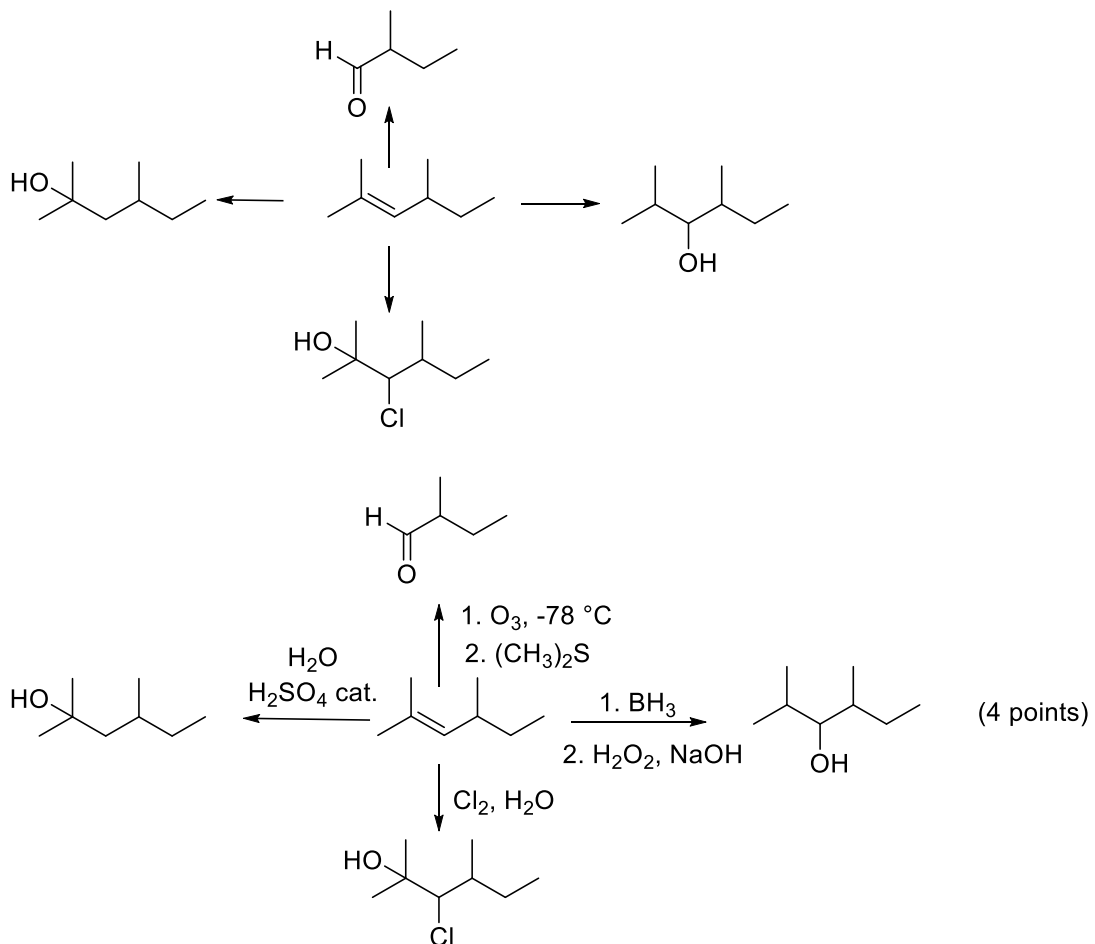


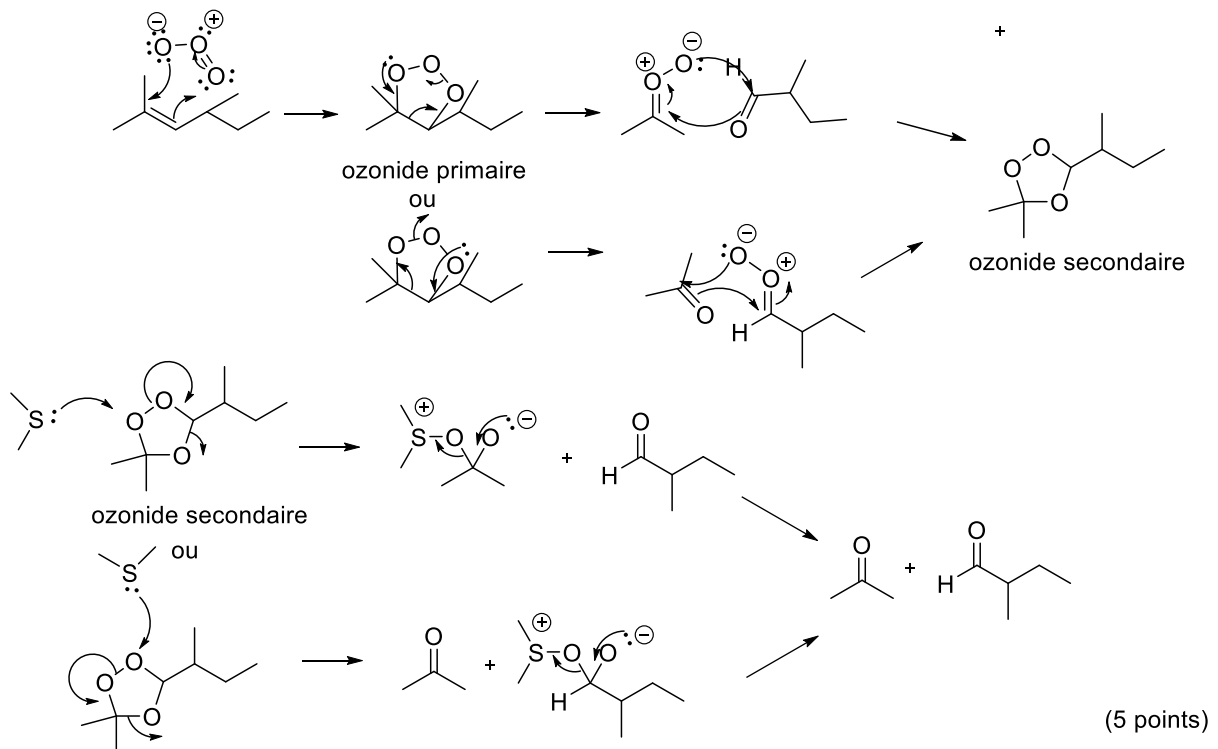
Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°7 – 17 avril 2026

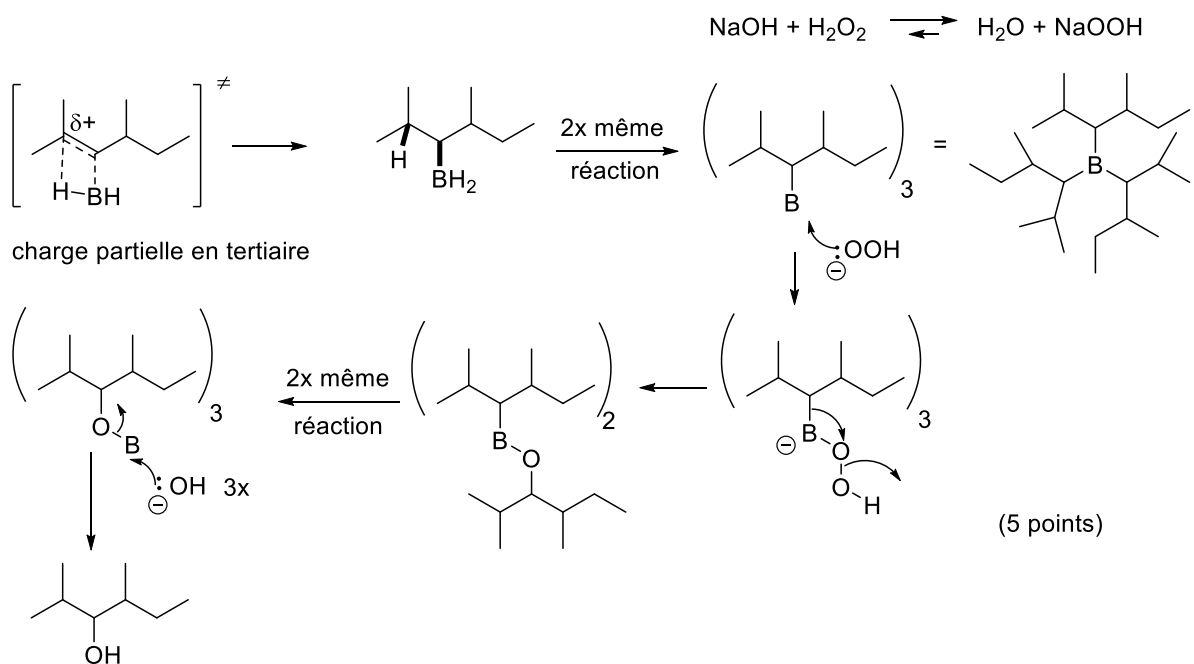
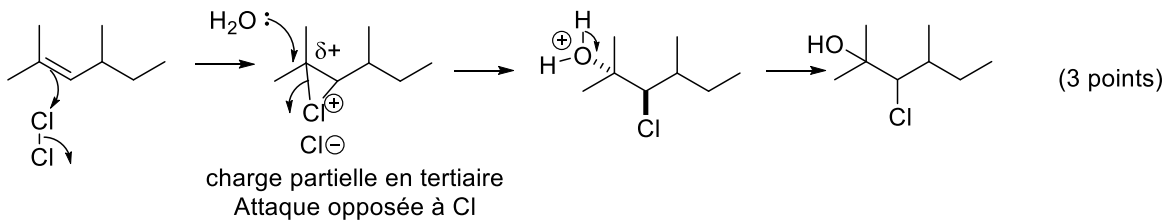
Exercice 1 (20 points)

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.

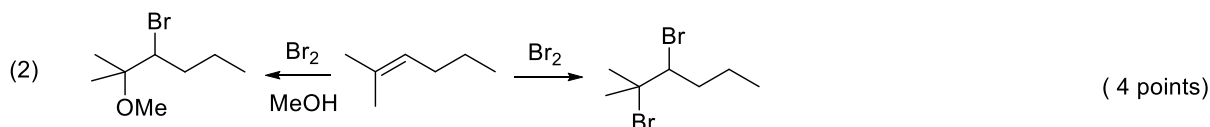
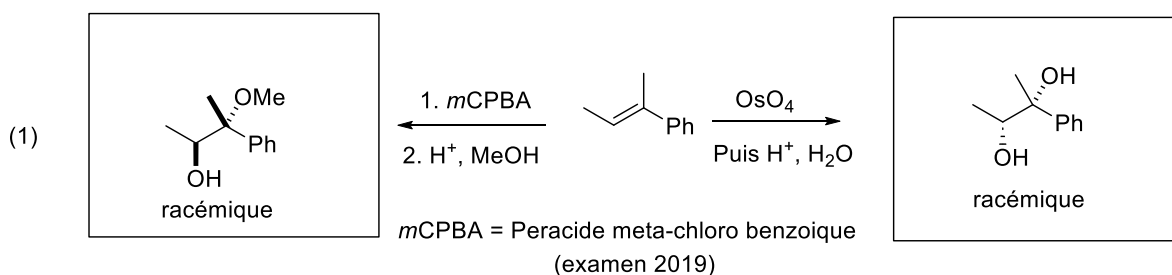
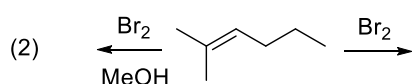
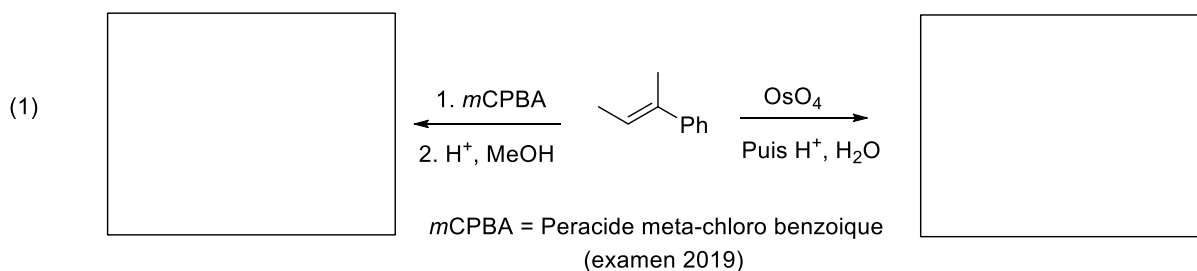


[barème: 4 points pour les conditions, 16 points pour les mécanismes, pour les étapes avec des problèmes de sélectivité, 0.5 points sont enlevé si la sélectivité n'est pas justifiée (ouverture du chloronium et hydroboration de l'alcène).]

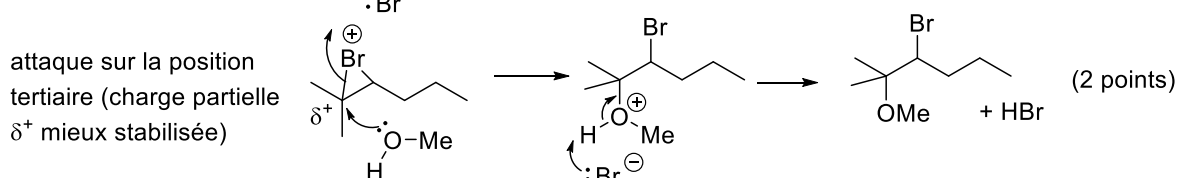
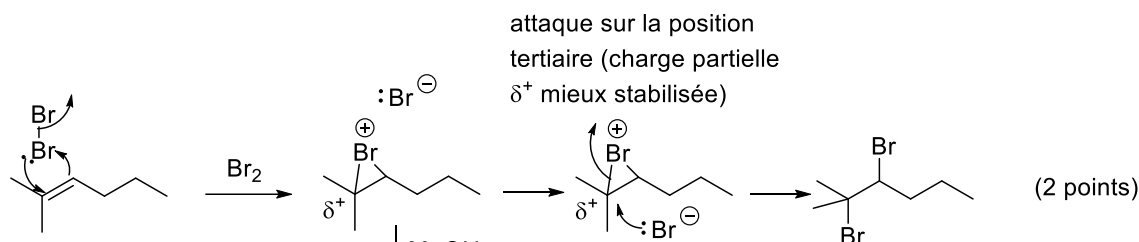
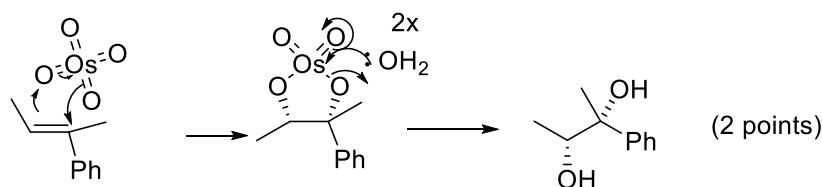
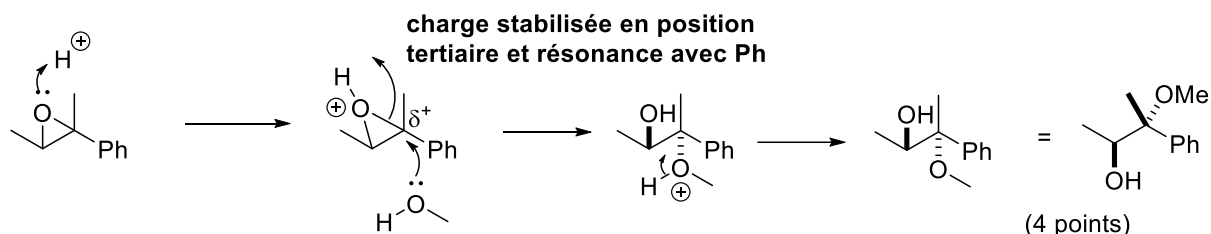
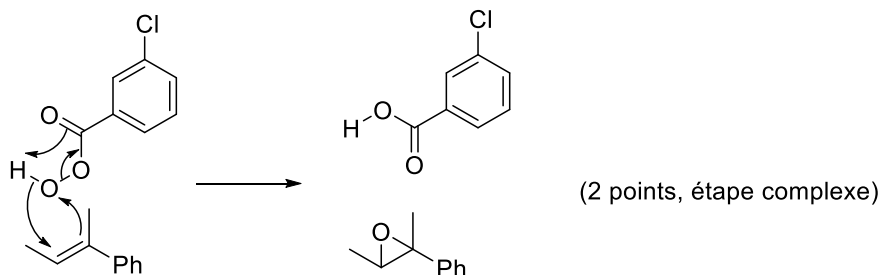
[Commentaires : Pour identifier les conditions, il faut d'abord bien analyser ce qui se passe. Dans toutes les réactions, l'alcène réagit. Pour la première réaction, il faut ajouter une molécule d'eau sur la position la plus substituée. Ceci est la signature d'une addition en milieu acide suivant la règle de Markovnikov. Pour la deuxième réaction, on voit que la double liaison est complètement coupée pour donner un groupe carbonyle. Cela est possible seulement avec une ozonolyse. Pour la troisième transformation, il s'agit d'ajouter un chlorure et un groupe hydroxy, avec le groupe hydroxy sur la position la plus substituée. C'est la signature pour une chlorination avec le chlore en présence d'eau. Finalement, pour la dernière réaction on veut ajouter une molécule d'eau, mais de façon opposée à Markovnikov. Cela n'est pas possible directement. Il faut donc faire une hydroboration, suivie d'une oxidation du borane avec un peroxide. Tous les mécanismes ont été décrits durant le cours sur la tablette.]

Exercice 2 (16 points)

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



Mécanisme

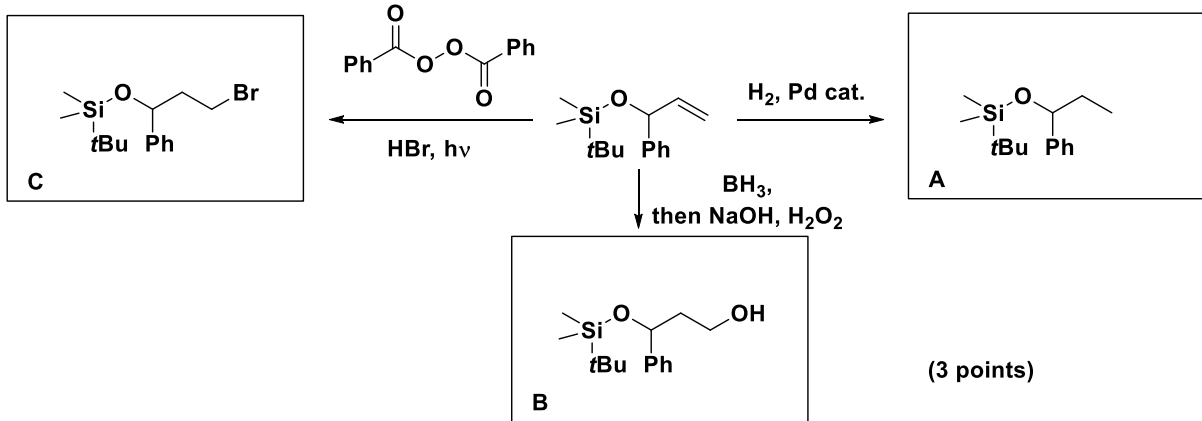


[barème: 3 points pour la structure des produits, 13 points pour les mécanismes, pour les étapes avec des problèmes de sélectivité, 0.5 points sont enlevé si la sélectivité n'est pas justifiée (ouverture de l'époxide). Remarque concernant les paires d'électrons: il n'est pas nécessaire de dessiner toutes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

[Commentaires : Les mécanismes pour l'époxidation et la dihydroxylation ont été discutés sur la tablette. Pour la bromination, dans la première étape le bromonium est formé. En absence d'autres nucléophiles, c'est le bromure qui attaque ensuite pour former le dibromure. En présence d'excès de méthanol, l'attaque nucléophile du méthanol est favorisée, suivie d'une déprotonation.]

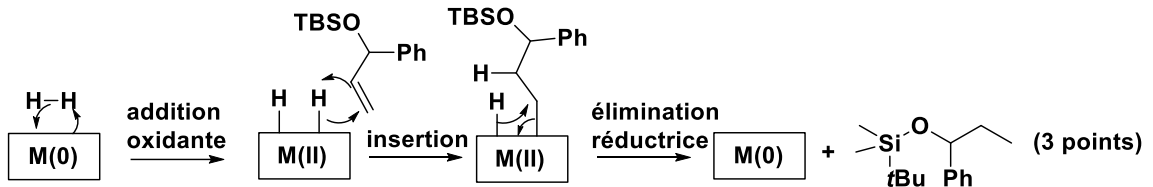
Exercice 3 (17 points)

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

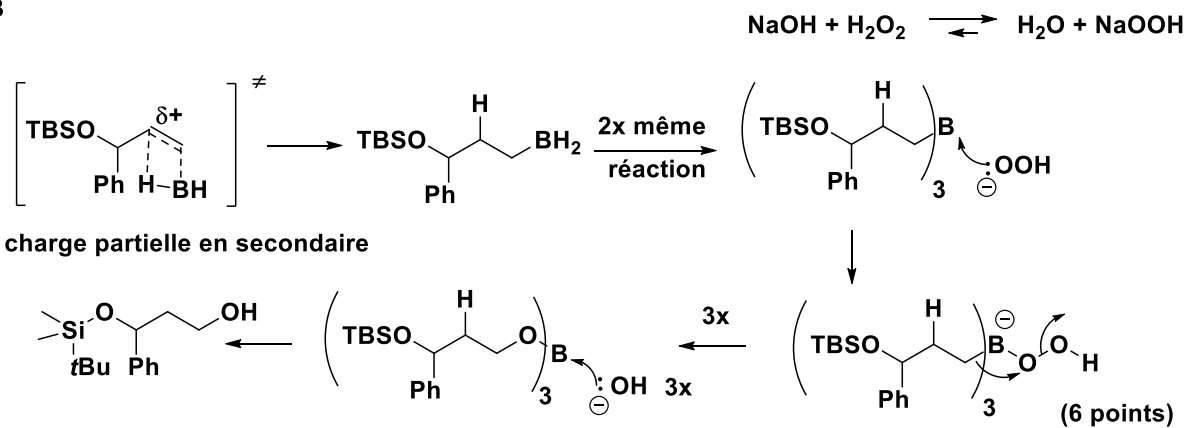


TBS = *tert*butyldimethylsilyl

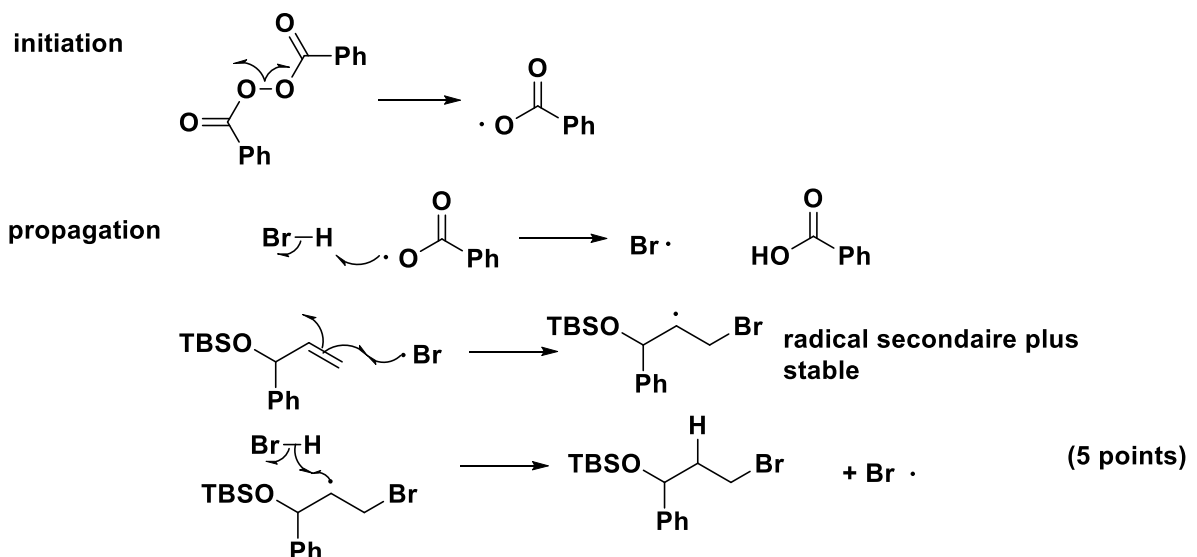
A



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.]

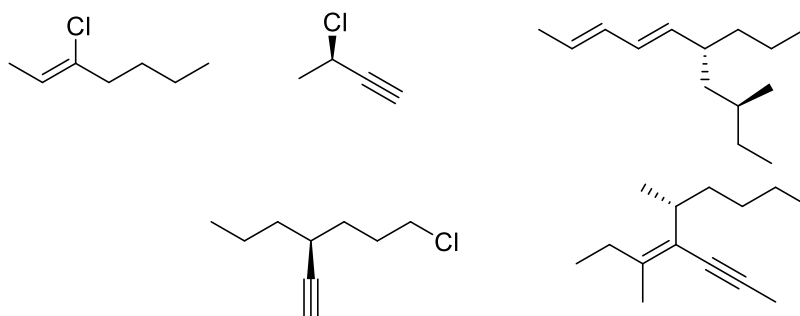
[Commentaires : Pour la première réaction, on a de l'hydrogène en présence de palladium(0), les conditions d'une hydrogénation. La seconde réaction avec du borane est une hydroboration suivie d'une oxidation. Finalement, la dernière étape avec un peroxide et une irradiation est une réaction radicalaire typique permettant d'obtenir le produit d'anti-Markovnikov. Les mécanismes ont tous été vus sur la tablette durant le cours.]

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°8 – 24 avril 2026

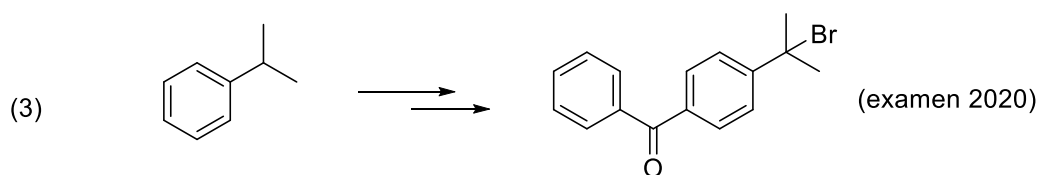
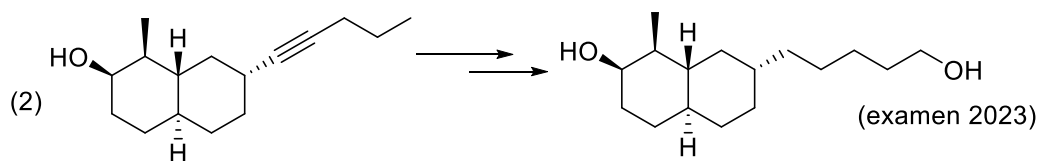
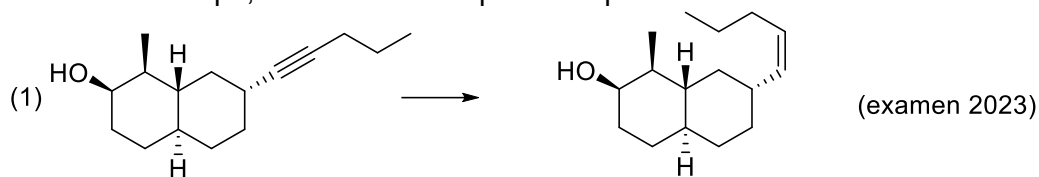
Exercice 1 (13.5 points)

Donner la nomenclature systématique des composés suivants.



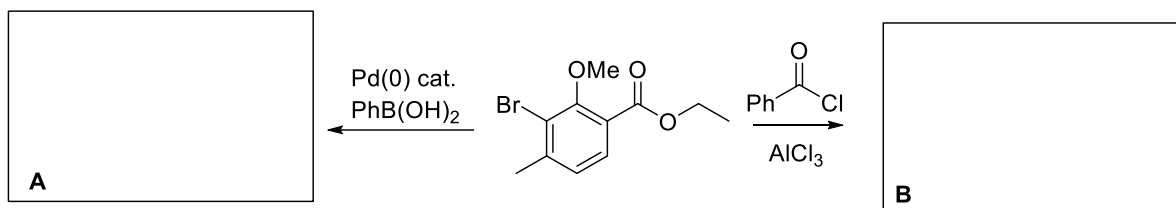
Exercice 2 (30 points)

Proposer des conditions pour les transformations suivantes et donner le mécanisme pour chaque transformation. Justifier les sélectivités proposées si nécessaire. Indication : une flèche = une étape, 2 flèches = 2 ou plus d'étapes.



Exercice 3 (9 points, examen 2024)

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

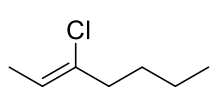


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

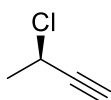
Exercices - Séance n°8 – 24 avril 2026-solutions

Exercice 1 (13.5 points)

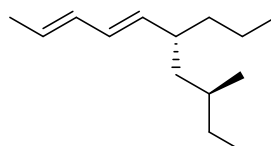
Donner la nomenclature systématique des composés suivants.



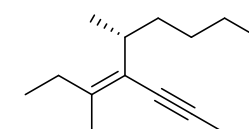
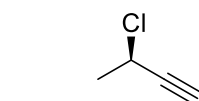
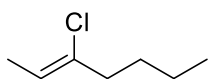
(Z)-3-chlorohept-2-ène
(2 points)



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

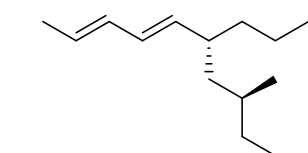


(2E,4E,6R,8S)-8-méthyl-6-propyl-déca-2,4-diène
(4 points)

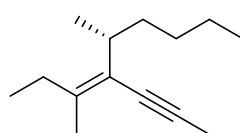


(S)-1-chloro-3-propylhex-1-yne
(ancienne nomenclature: (S)-6-chloro-3-propylhex-1-yne)

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



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



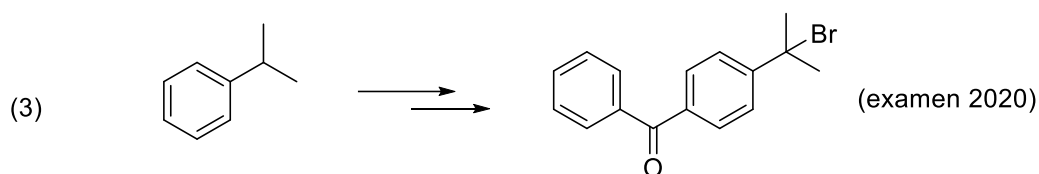
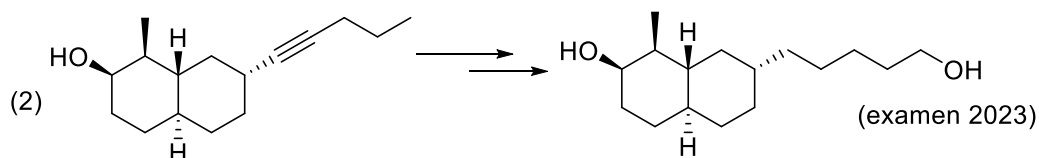
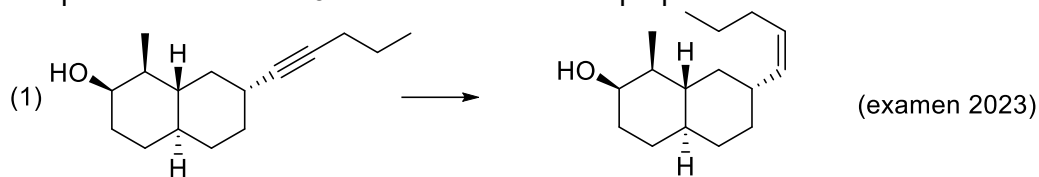
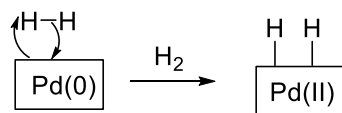
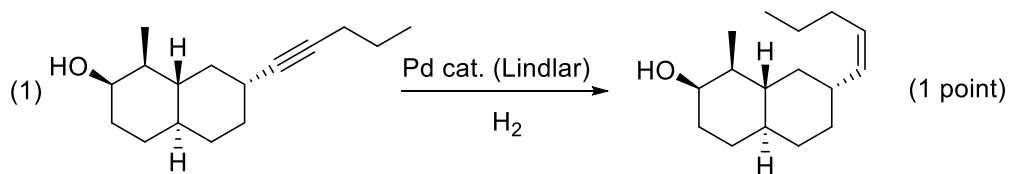
(R,E)-3,5-diméthyl-4-(prop-1-yn-1-yl)non-3-ène
(3 points)

[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]

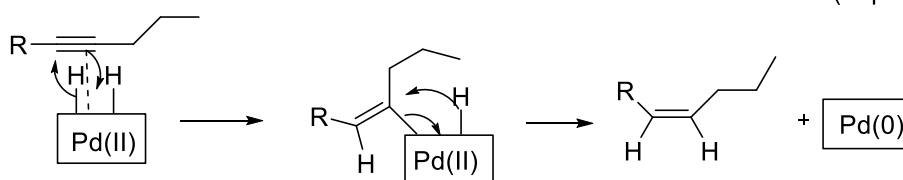
[Commentaire : rappel des nouvelles règles de priorité pour la chaîne principale : 1) chaîne cyclique 2) Chaîne la plus longue 3) la chaîne contenant le plus d'insaturations 4) si le même nombre d'insaturation : celle qui contient le plus d'alcènes. Si toujours identiques : le plus de substituants. Numérotation : Numéro le plus bas pour la première insaturation, puis pour la deuxième. Si une triple et une double sont possible avec le même numéro, la double est prioritaire. Si on a toujours plusieurs possibilités pour numéroter, ils faut donner les chiffres les plus bas aux substituants.]

Exercice 2 (30 points)

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

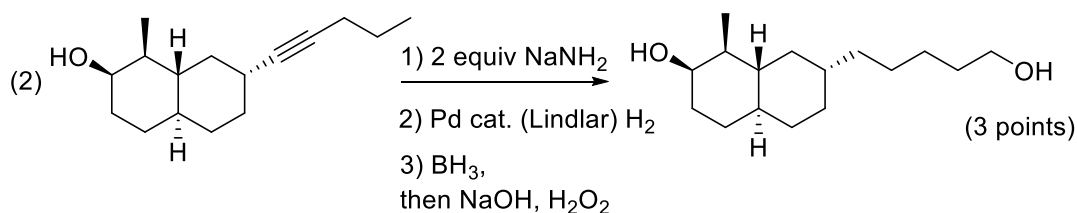
**Solutions**

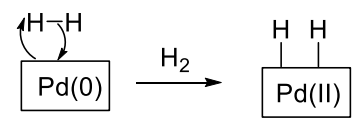
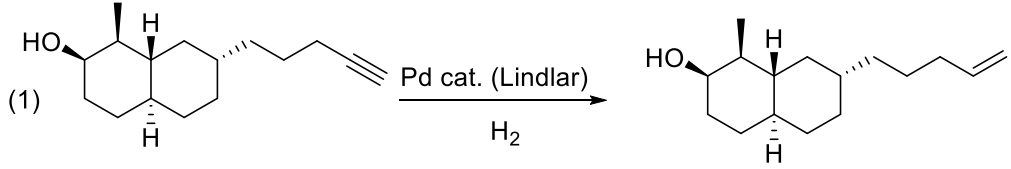
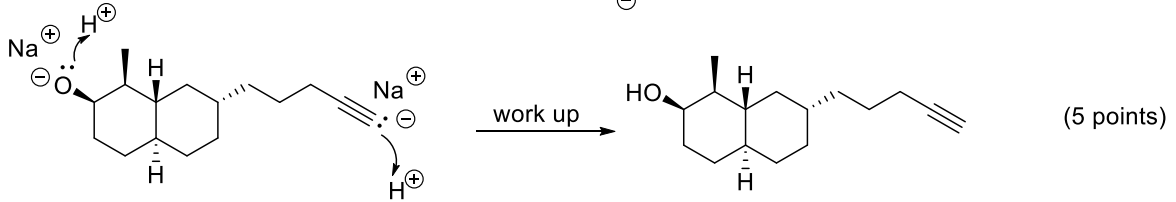
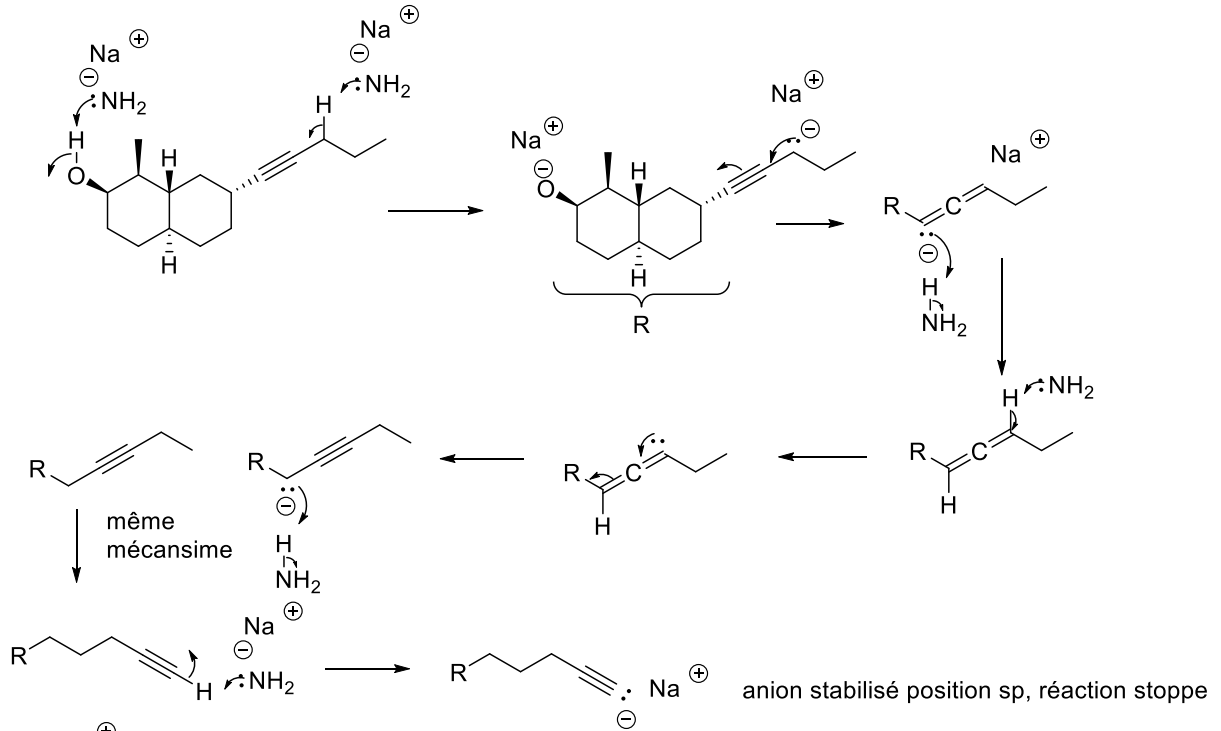
(3 points)



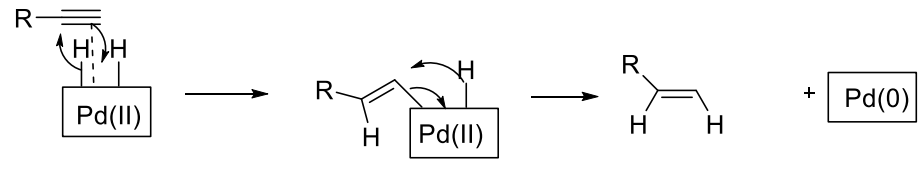
[Barème: 1 point pour la réponse, 3 points pour le mécanisme]

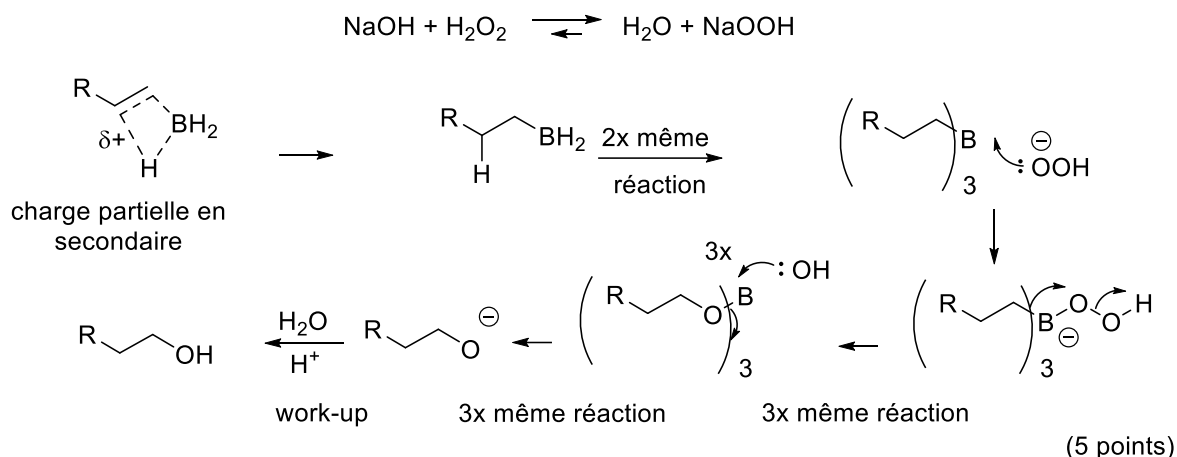
[Commentaire : Ici la transformation est relativement facile à identifier : on doit réduire l'alkyne en alcène en obtenant l'alcène Z. Seule l'hydrogénation de Lindlar permet cette transformation]





(3 points)





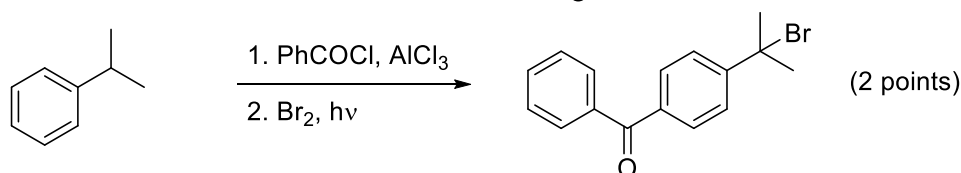
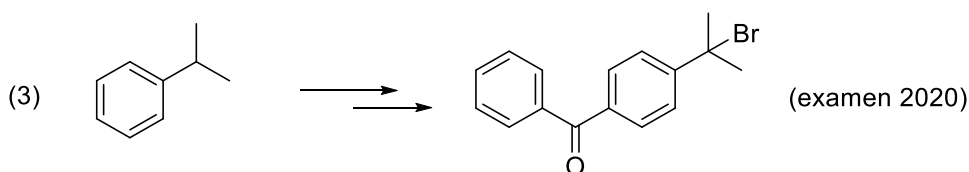
[Barème: 3 points pour la réponse, 13 points pour le mécanisme. Autre réponse acceptée:

1) NaNH_2

2) Hydroboration/oxidation

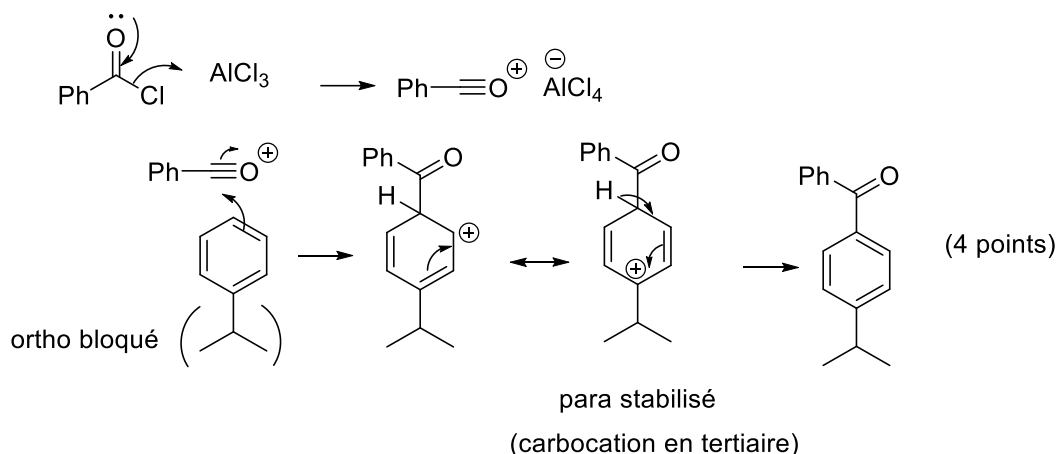
3) Réduction de l'aldéhyde avec NaBH_4 (réaction qui sera vue dans le chapitre 5.2)

[Commentaire : cet exemple est plus compliqué, car plusieurs étapes sont nécessaires. L'alcyne doit être complètement réduite, et un alcool ajouté en position terminale. Réduire directement l'alcyne and alcane est une « fausse bonne idée », car nous n'avons pas vu de méthode permettant d'installer un group OH sur une liaison primaire C-H. Il faut donc réfléchir aux méthode qui permettent d'installer un groupe OH en position primaire. Une méthode que nous avons vue est l'hydroboration/oxidation des alcènes qui nous donne le produit anti-Markvnikov. L'alcène lui-même peut-être obtenu par hydrogénation de l'alcyne terminale. Finalement à ce moment on réalise que l'on peut isomériser l'alcyne interne en alcyne terminale avec une base forte. Dans ce genre d'exercice, il est souvent conseillé de « partir dans les deux sens » : Essayer de trouver des réactions qui font évoluer la molécule de départ vers le produit désiré, mais également dans l'autre sens, essayer de trouver les molécules qui peuvent donner le produit désiré en une étape (= rétrosynthèse). En progressant dans les deux sens, on peut ensuite identifier un intermédiaire commun]

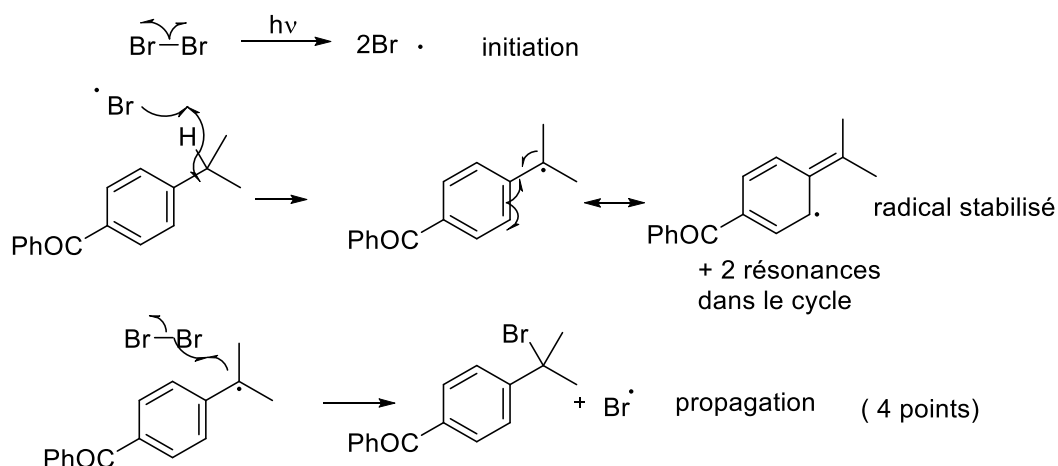


(ordre inverse aussi OK)

1.



2.

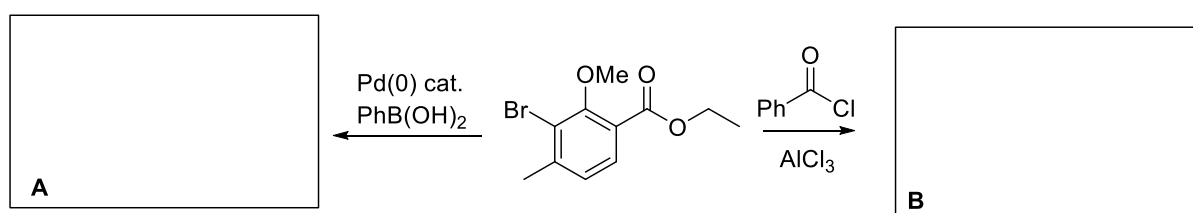


[barème: 2 points pour la réponse, 8 points pour le mécanisme]

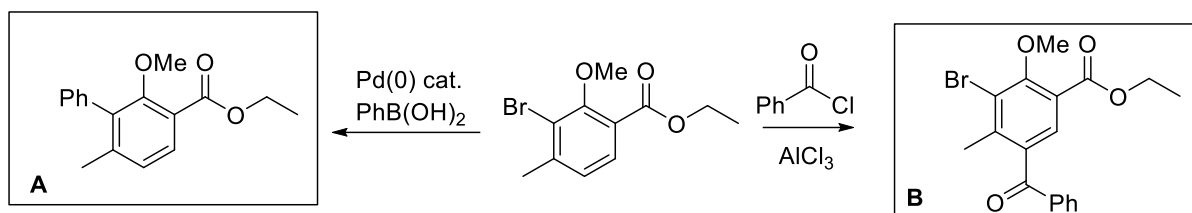
[Commentaire : Ici également, la transformation désirée n'est pas possible en une étape. Par contre, l'exemple est plus simple que le précédent, car les deux transformations ne dépendent pas l'une de l'autre mais se passent dans deux régions différentes de la molécule. Pour ajouter le bromure, il faut bromer une liaison C-H. Une réaction possible uniquement avec les réactions radicalaires vues en début du cours. Ensuite, il faut ajouter une cétone sur le cycle aromatique. Ce genre de groupe fonctionnel est typique d'une réaction de Friedel-Craft, en utilisant un chlorure d'acide activé par un acide de Lewis comme AlCl_3 , suivi d'une substitution électrophile aromatique]

Exercice 3 (9 points)

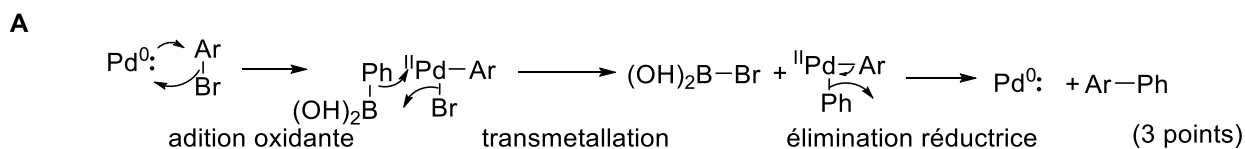
Indiquer les produits obtenus sous les conditions suivantes et proposer un mécanisme pour les transformations. Justifier les sélectivités observées si nécessaire.



Solutions :

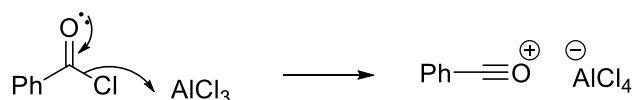


(2 points)

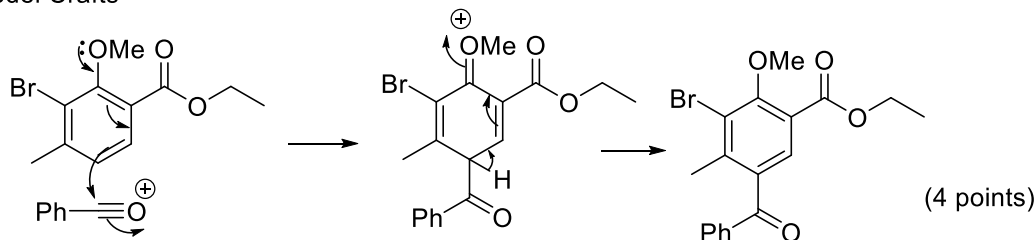
Mécanismes

[Commentaires : Avec Pd(0), il faut identifier la liaison réactive avec le Pd. Deux cas ont été vus dans ce cours : l'hydrogène et les liaisons C-X (X = I, Br, etc...). Ici la seule option est donc de faire un couplage croisé sur la liaison C-Br en utilisant l'acide boronique comme nucléophile durant la transmétallation.]

B
activation



Friedel Crafts

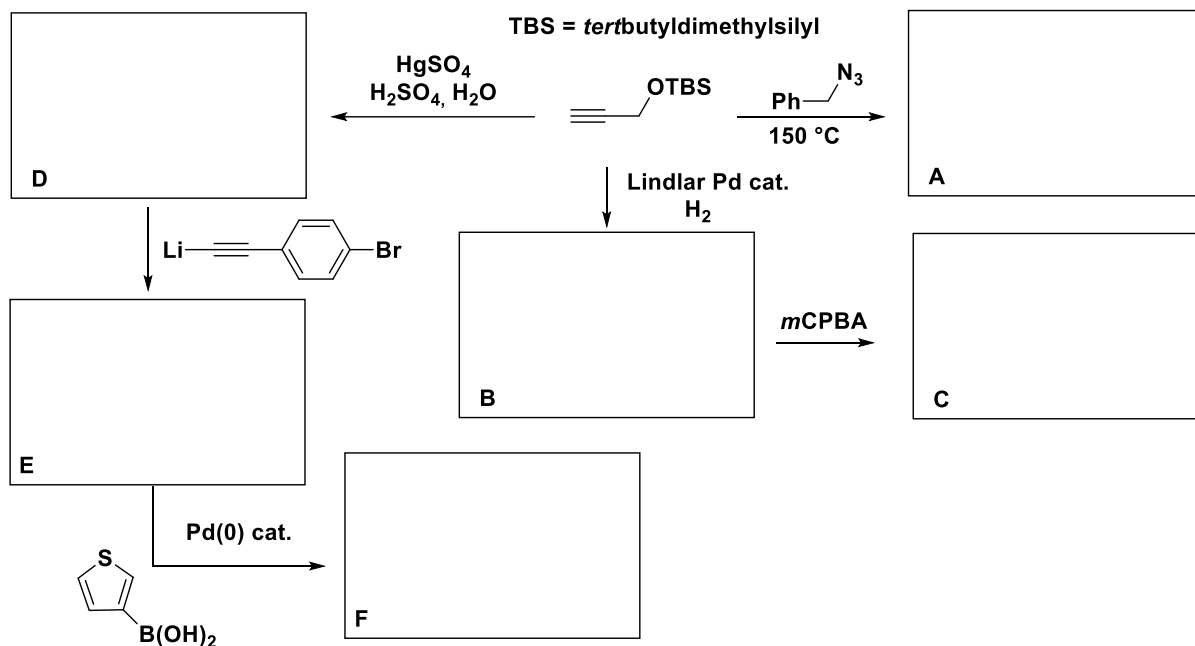


[Commentaires : En présence de trichlorure d'aluminium, un très fort électrophile chargé positivement est généré. Il faut donc trouver la position la plus nucléophile du substrat. Il s'agit là de la position en *para* du group méthoxy sur le cycle benzène, car il est possible de transférer directement les électrons de la paire d'oxygène pour réagir avec l'électrophile. Les positions *ortho* sont moins accessibles car déjà substituées. La paire d'électrons sur le gros atome de Br est moins accessible, et les autres substituants n'ont pas de paire d'électrons activant la réaction. La dernière étape de cette substitution électrophile aromatique est la réaromatisation en éliminant un proton]

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°9– 1 mai 2026

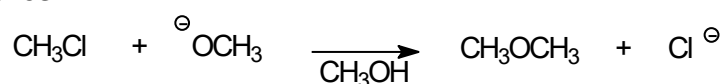
Exercice 1 (24 points, examen 2022)

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



Exercice 2 (6 points)

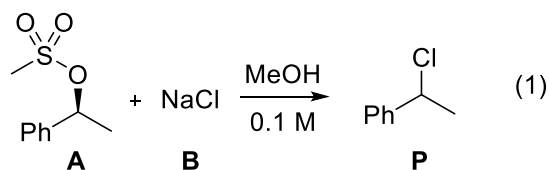
Prédire l'effet des changements indiqués ci-dessous sur la vitesse de la réaction suivante, justifier votre réponse:



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

Exercice 3 (14 points)

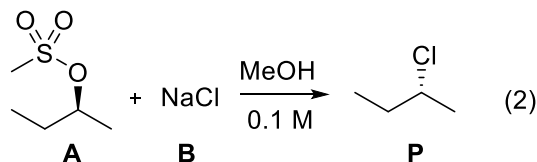
On considère les deux réactions suivantes:



cinétiques possibles pour la vitesse de réaction V:

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

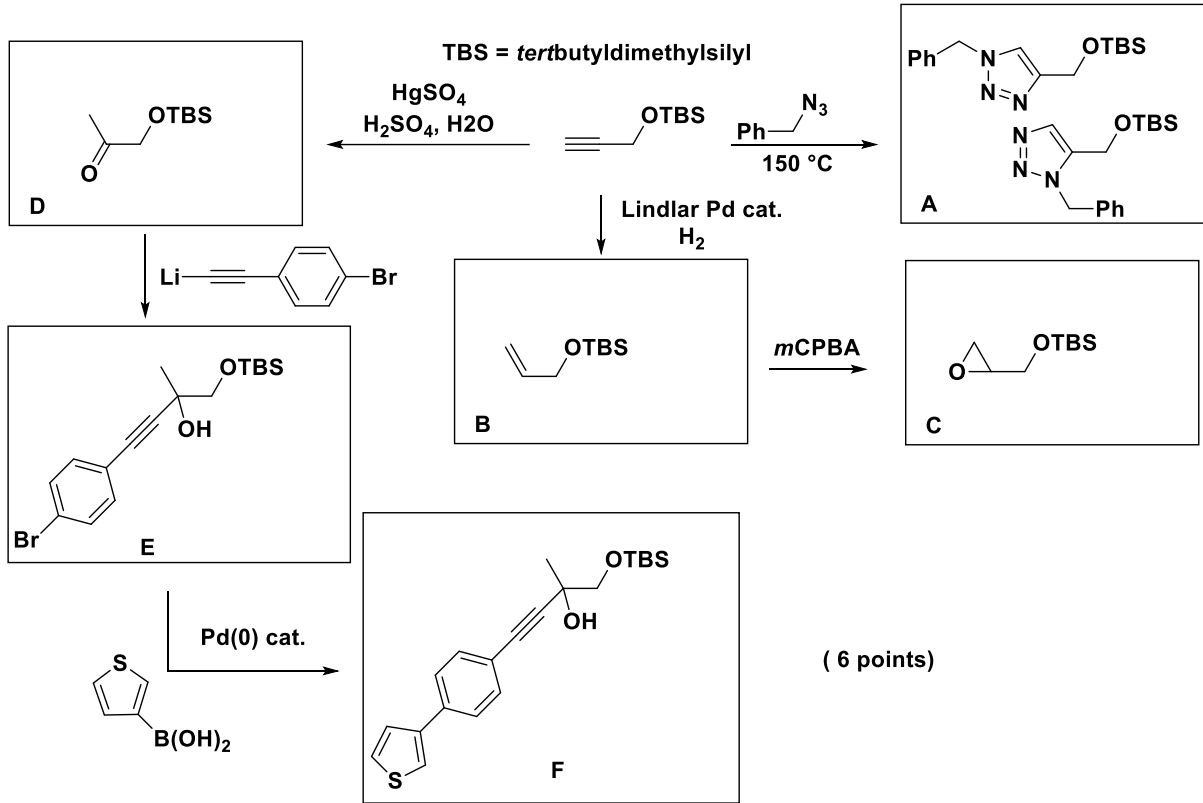
$$2) V = k^*[A]$$



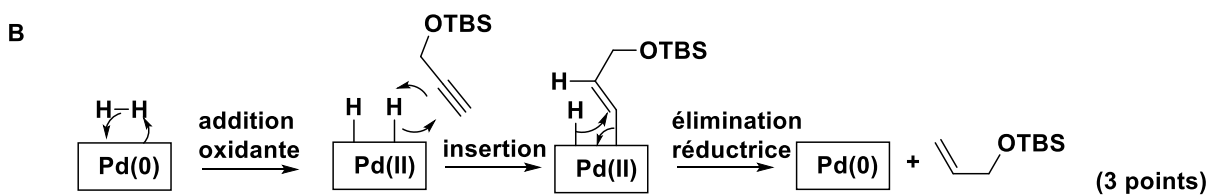
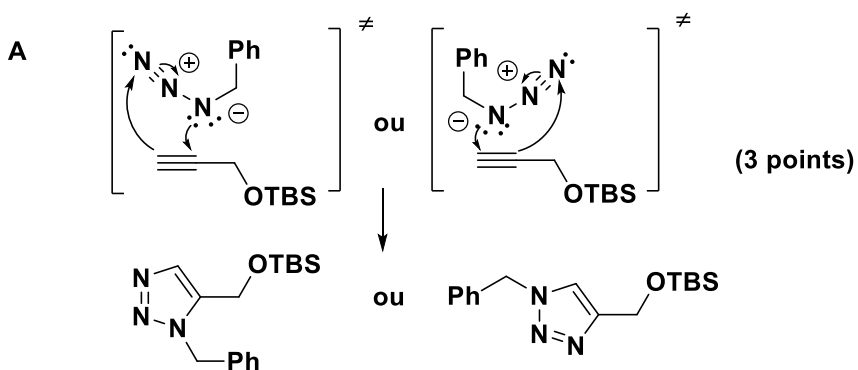
- 1) Attribuer la cinétique correcte aux deux réactions. Justifier votre choix.
- 2) Donner le mécanisme des réactions et représenter sur un diagramme d'énergie potentielle le profil énergétique des deux réactions.
- 3) Justifier en vous basant sur votre mécanisme et diagramme la cinétique différente 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– 1 mai 2026

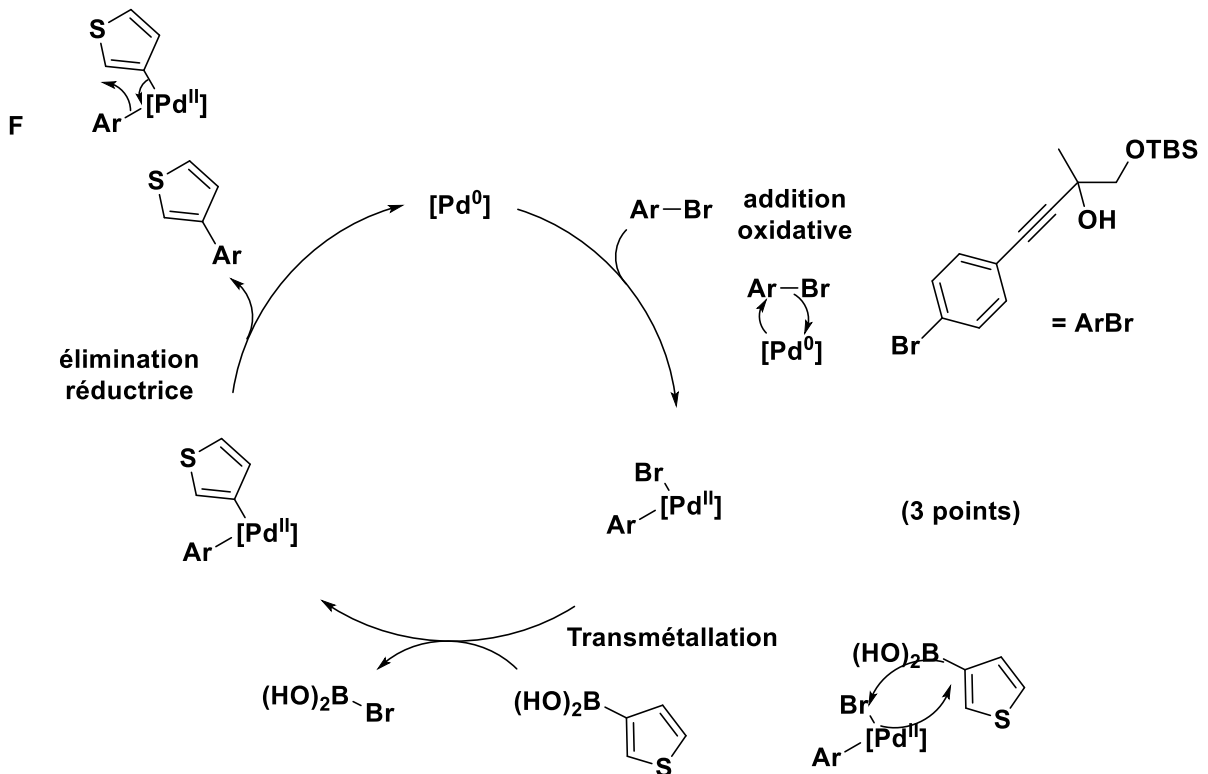
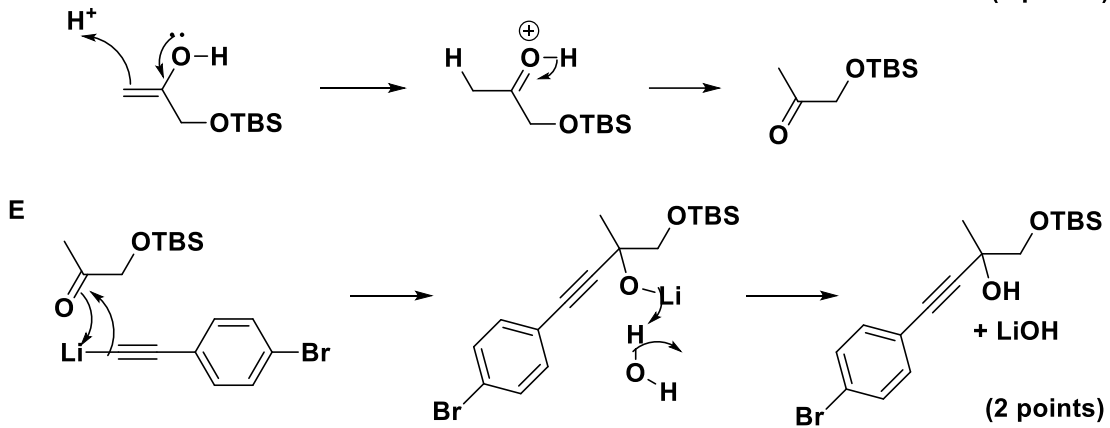
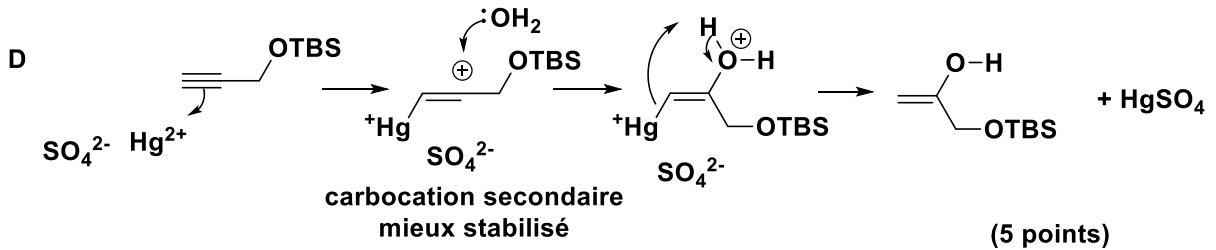
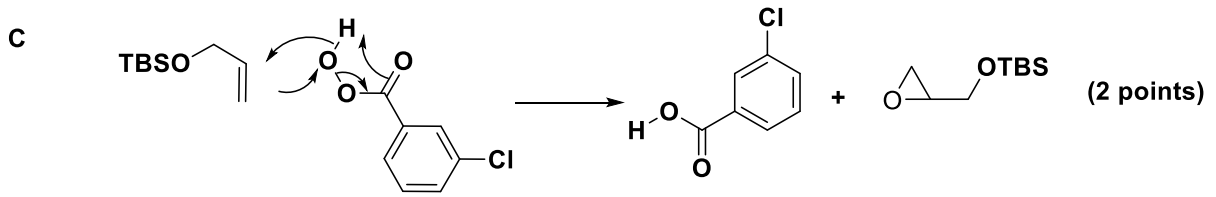
Exercice 1 (24 points)



Mécanismes



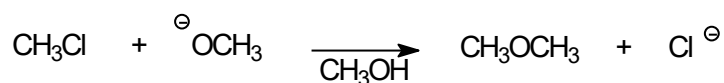
Lindlar stoppe à l'alcène!



[Commentaires : Pour identifier le type de réaction, il faut analyser d'abord les conditions de réactions et ensuite le substrat. Pour le produit **A**, nous avons un azoture à haute température, indiquant une réaction directe. Le substrat contient une triple liaison : c'est donc une situation idéale pour faire une cycloaddition. En l'absence de catalyseur, la cycloaddition ne sera pas sélective et un mélange de produits sera obtenu. Pour le produit **B**, on a un catalyseur métallique (palladium) en présence d'hydrogène. Des conditions typiques pour transférer l'hydrogène sur des liaisons multiples, ici la triple liaison. Il s'agit ensuite de se rappeler que le catalyseur de Lindlar est une variation spéciale à réactivité réduite. En se basant sur le mécanisme, uniquement l'alcène **Z** est obtenue. Pour le produit **C**, on a du mCPBA, un peracide très réactif utilisé pour transférer un oxygène sur la double liaison, conduisant à la formation d'un époxyde. Pour le produit **D**, il s'agit de l'addition d'eau sur une triple liaison, accélérée par le sel de mercure. Cette réaction suit la sélectivité de Markovnikov par le carbocation le plus stable, et l'alcool obtenu isomérise pour former la cétone plus stable. Pour la formation du produit **E**, il s'agit d'une réaction moins discutée en détail : Il faut se rappeler que le sel de lithium dérivé de la triple liaison est un excellent nucléophile, il suffit donc d'identifier la position la plus électrophile sur le substrat, qui est clairement la cétone. Après addition et work-up acide, on obtient l'alcool. Finalement, pour le produit **F**, on a du Pd(0), qui peut être employé soit pour des hydrogénations, soit pour des couplages croisés. Il n'y a ici pas d'hydrogène, mais un brome sur le substrat, et un partenaire nucléophile (l'acide boronique) sur le réactif. Le couplage croisé donne ensuite le produit **F**.]

Exercice 2 (6 points)

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



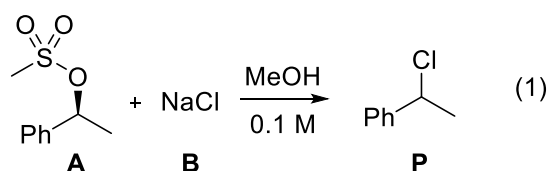
- Changement de substrat : CH_3I à la place de CH_3Cl
- Changement de nucléophile : CH_3S^- à la place de CH_3O^-
- Changement de substrat : $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ à la place de CH_3Cl
- Changement de solvant : $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ à la place de CH_3OH

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

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

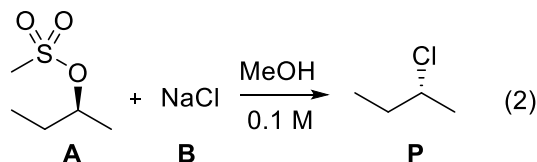
Exercice 3 (14 points)

On considère les deux réactions suivantes:



cinétiques possibles pour la vitesse de réaction V:

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



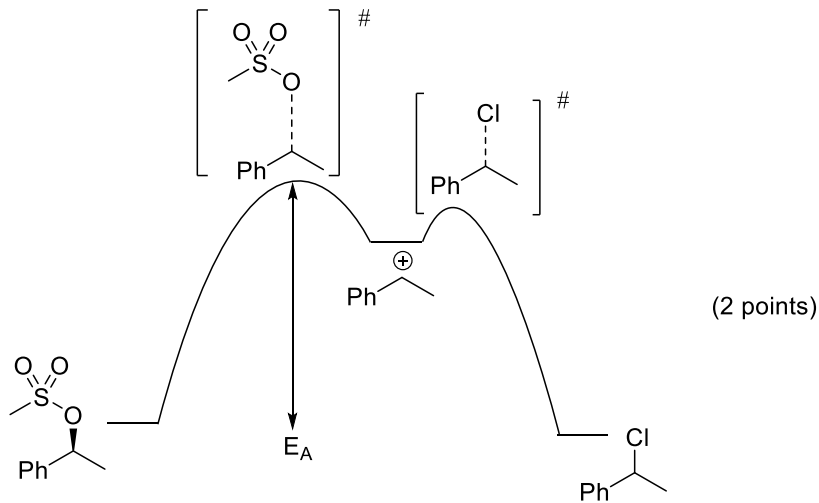
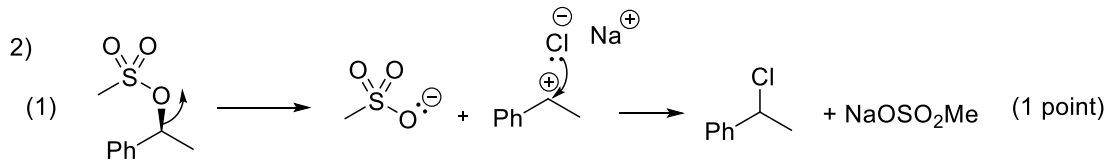
- 1) Attribuer la cinétique correcte aux deux réactions. Justifier votre choix.
- 2) Donner le mécanisme des réactions et représenter sur un diagramme d'énergie potentielle le profil énergétique des deux réactions.
- 3) Justifier en vous basant sur votre mécanisme et diagramme la cinétique différente 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): $V = k^*[A]^*[B]$

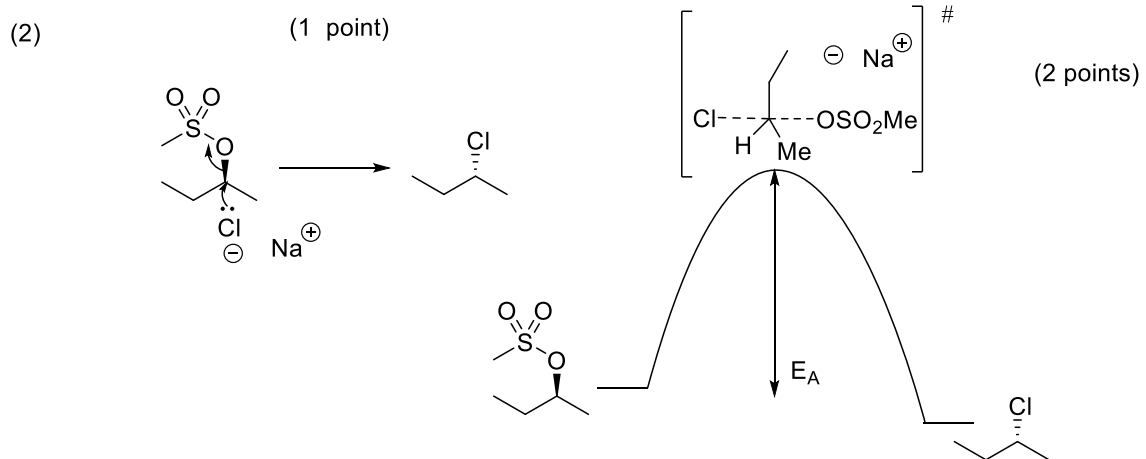
La réaction (1) donne un produit racémique via un mécanisme S_N1 , tandis qu'une inversion typique pour une S_N2 est observée pour la réaction (2)

(2 points)

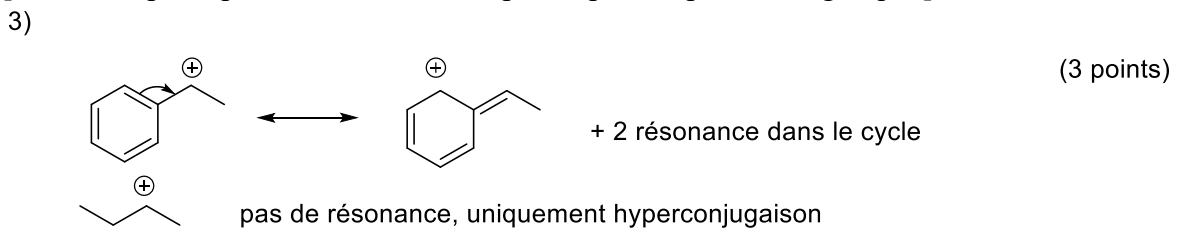
[barème: 1 point pour la réponse, 1 point pour la justification]



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.]



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 solvatoché et donc un meilleur 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)

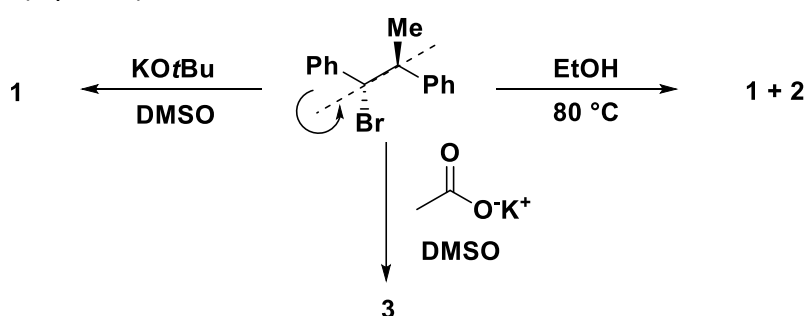
[barème: 1 points pour les 2 actions et 2 points pour la justification]

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°10– 8 mai 2026

Exercice 1 (17 points, examen 2023)

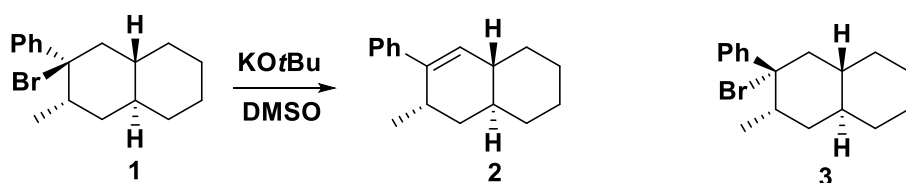
1) Proposer une structure pour les produits **1**, **2** et **3**. Donner des mécanismes détaillés pour la formation des produits (sans utiliser les orbitales) et justifier la sélectivité observée dans les conditions données. Indication: les composés **1** et **2** ont la même masse moléculaire. (11 points)

2) Pour les réactions sélectives conduisant aux produits **1** et **3**, justifier la sélectivité observée par des interactions orbitales et dessiner les différents diagrammes d'énergie correspondants. (6 points)



Exercice 2 (17 points, examen 2022)

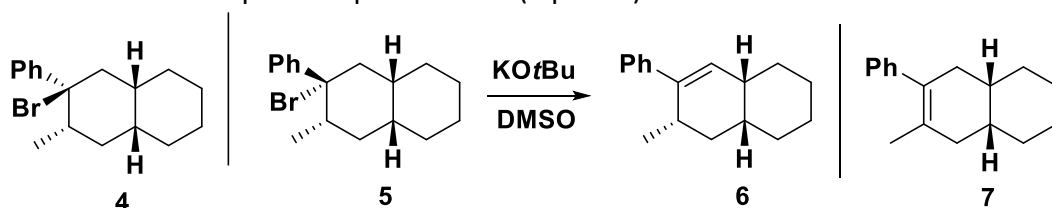
A) Proposer un mécanisme pour la réaction de **1** pour donner **2**. Dessiner également les interactions orbitales essentielles dans l'état de transition, ainsi qu'un diagramme d'énergie pour les orbitales. Pourquoi le composé **3** ne réagit pas? (6 points)



B)

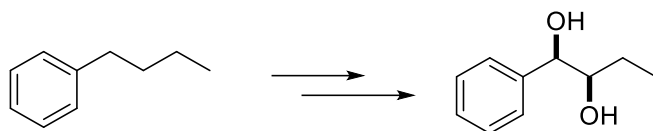
1) Dessiner les conformations possibles pour les composés **4** et **5**, et indiquer quelles conformations conduisent à la formation des produits **6** et **7**. (5 points)

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 reflète vos conclusions de la question précédente. (6 points)



Exercice 3 (11 points)

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

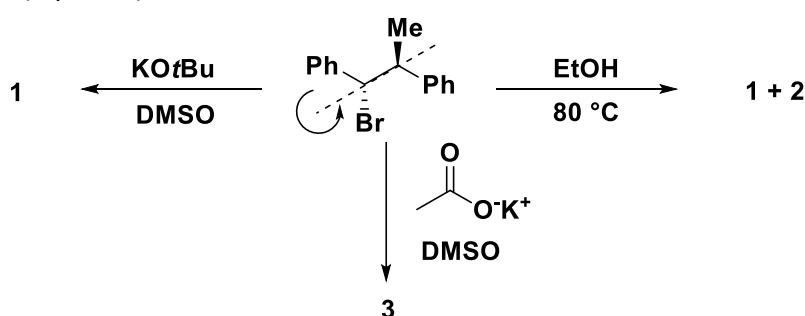


Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°10– 8 mai 2026-solutions

Exercice 1 (17 points, examen 2023)

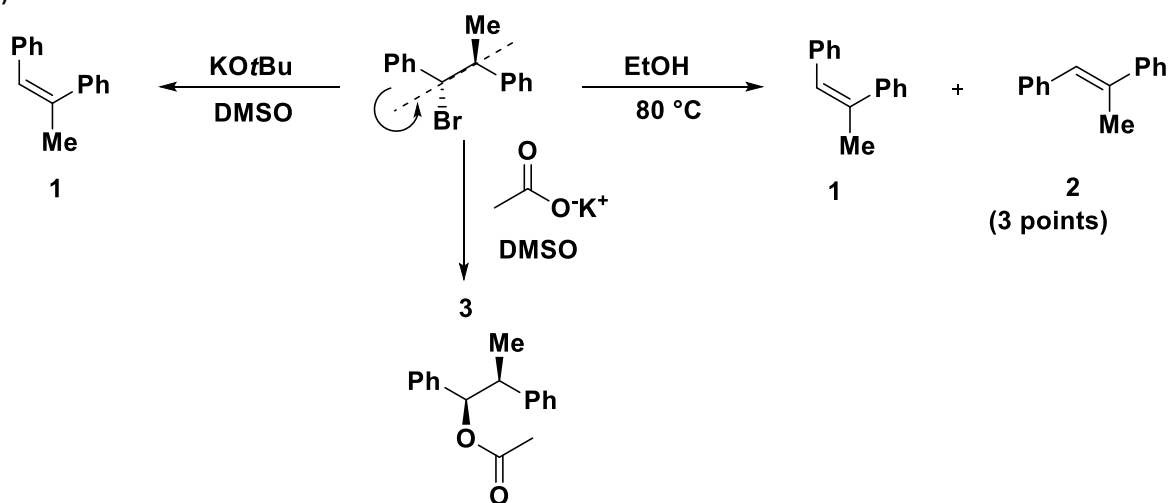
1) Proposer une structure pour les produits **1**, **2** et **3**. Donner des mécanismes détaillés pour la formation des produits (sans utiliser les orbitales) et justifier la sélectivité observée dans les conditions données. Indication: les composés **1** et **2** ont la même masse moléculaire. (11 points)

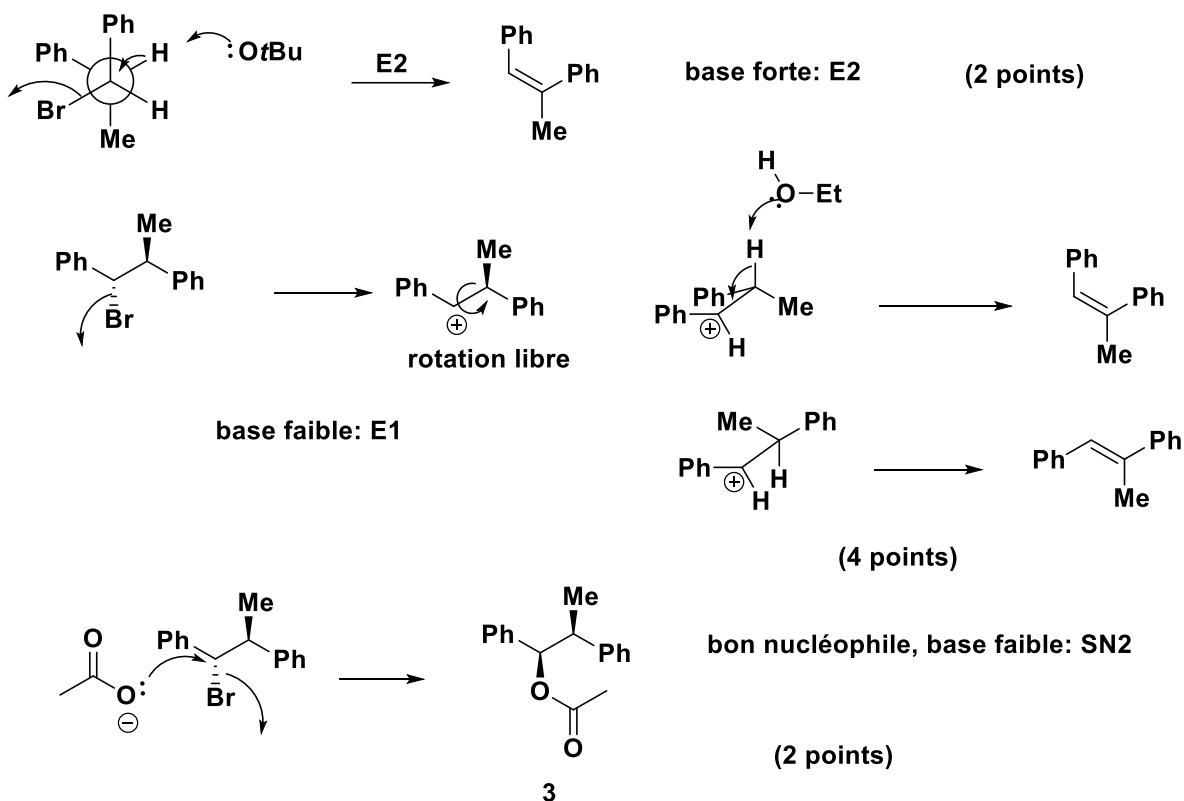
2) Pour les réactions sélectives conduisant aux produits **1** et **3**, justifier la sélectivité observée par des interactions orbitales et dessiner les différents diagrammes d'énergie correspondants. (6 points)



Solutions:

1)





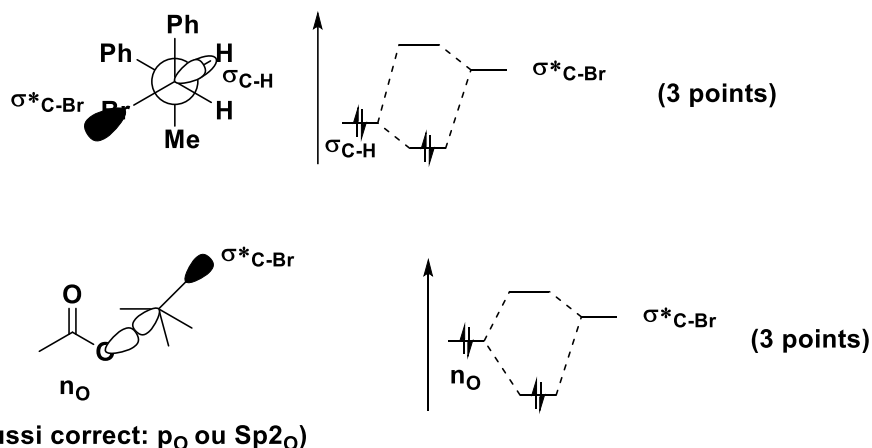
[barème: 3 points pour la réponse, 8 points pour le mécanisme]

[Commentaires : Les conditions 1 incluent une base forte et stériquement encombrée dans un solvant polaire non-protique. Ce sont des conditions idéales pour une élimination E2, si la conformation nécessaire avec un group partant anti (à 180°) d'un proton peut être atteinte. C'est ici aucun problème, car la molécule est non cyclique et la rotation autour de la liaison simple est facile. Le positionnement anti conduit à la formation de l'alcène Z.

Dans les conditions 2, on chauffe dans de l'éthanol, un solvant protique et un faible nucléophile. Dans ces conditions, une élimination par mécanisme E1 passant par le carbocation benzylique stabilisé est favorisée. L'élimination du proton à partir du carbocation conduit à un mélange d'alcènes E et Z.

Finalement, dans les conditions 3, l'acétate est une base faible et un nucléophile moyen. Dans un solvant polaire non-protique comme le DMSO, une réaction de substitution suivant un mécanisme de SN2 est alors favorisée, et une inversion de la configuration est observée.]

2)

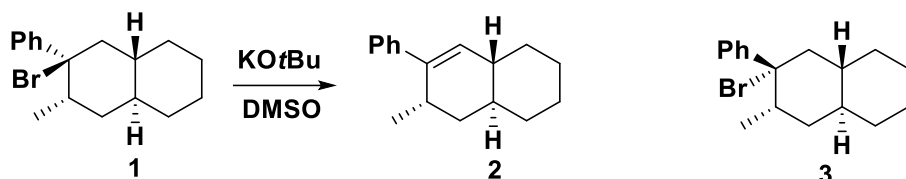


[Commentaires : Ici la question de sélectivité concerne la géométrie de l'alcène dans le premier cas, et l'inversion de la configuration dans le second cas. Il faut donc représenter les

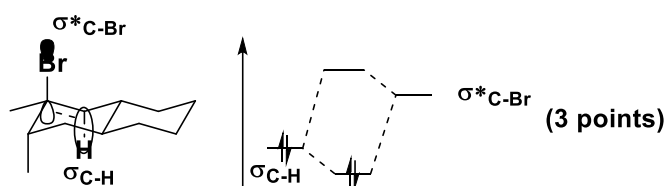
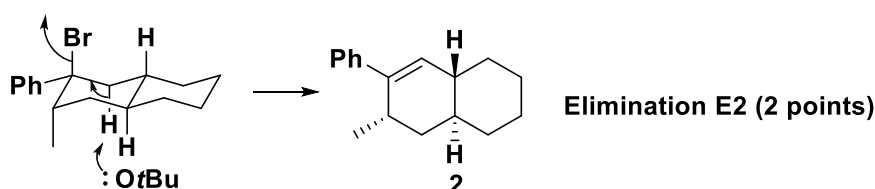
interactions orbitales avec diagramme d'énergie qui rationalise ce résultat. Pour l'élimination E2, il s'agit de l'interaction entre l'orbitale sigma C-H (HOMO) et l'orbitale sigma* C-Br. Pour la réaction SN2, il s'agit de l'interaction entre la paire d'électron sur l'oxygène de l'acétate (probablement dans une orbitale sp2, HOMO) et l'orbital sigma* C-Br.]

Exercice 2 (17 points, examen 2022)

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



Solutions:



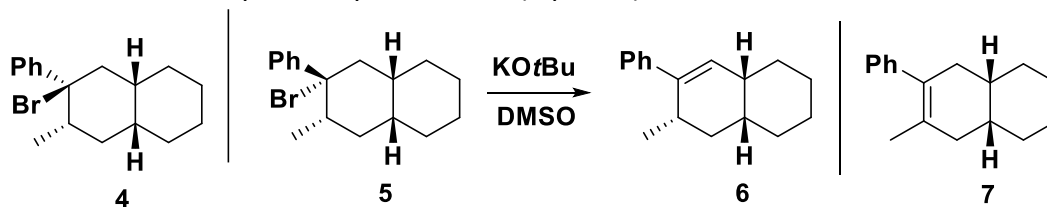
[Commentaires : ici, nous avons un bromure tertiaire. Le KOtBu est une base forte et stériquement encombrée qui ne va pas pouvoir faire de substitution et va conduire à une élimination. Le type d'élimination va dépendre surtout du solvant : Avec du DMSO, une élimination E2 est possible, mais uniquement si un proton en position anti à 180° est disponible. Ici, il y a uniquement un proton dans cette position dans le composé **1**, conduisant à la régiosélectivité observée. Il n'y a pas de proton à 180° pour le composé **3**, qui ne réagit donc pas. Il est important de noter que les deux molécules sont des *trans* décalines avec 2 cycles à 6 en conformation de chaise et une seule conformation possible.

Pour rationaliser cet angle à 180°, il faut dessiner l'interaction orbitale entre l'orbitale sigma(C-H) (HOMO) et l'orbitale sigma*(C-Br) (LUMO), qui conduisent à la liaison pi.

B)

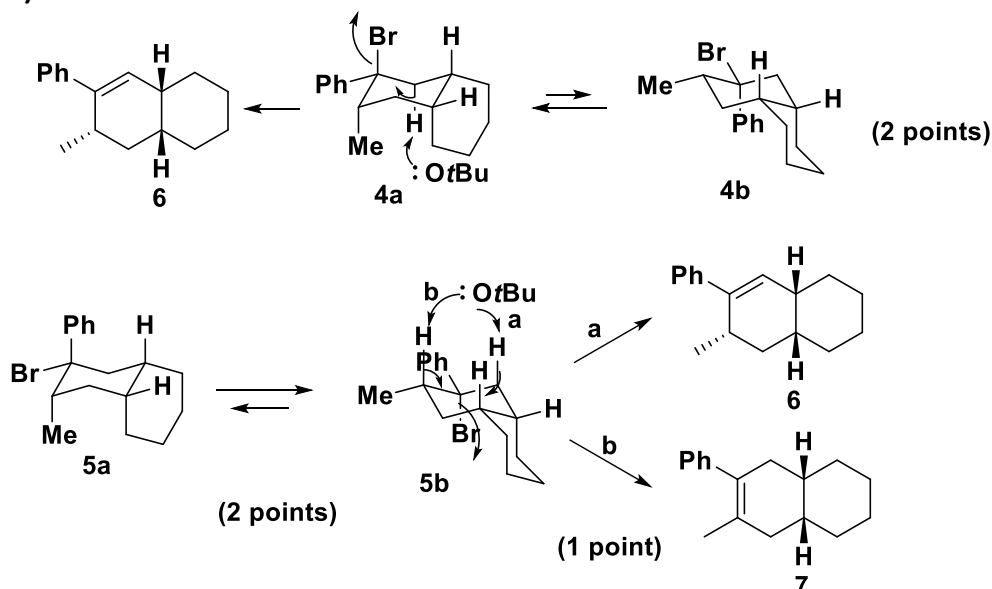
1) Dessiner les conformations possibles pour les composés **4** et **5**, et indiquer quelles conformations conduisent à la formation des produits **6** et **7**. (5 points)

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 reflète vos conclusions de la question précédente. (6 points)

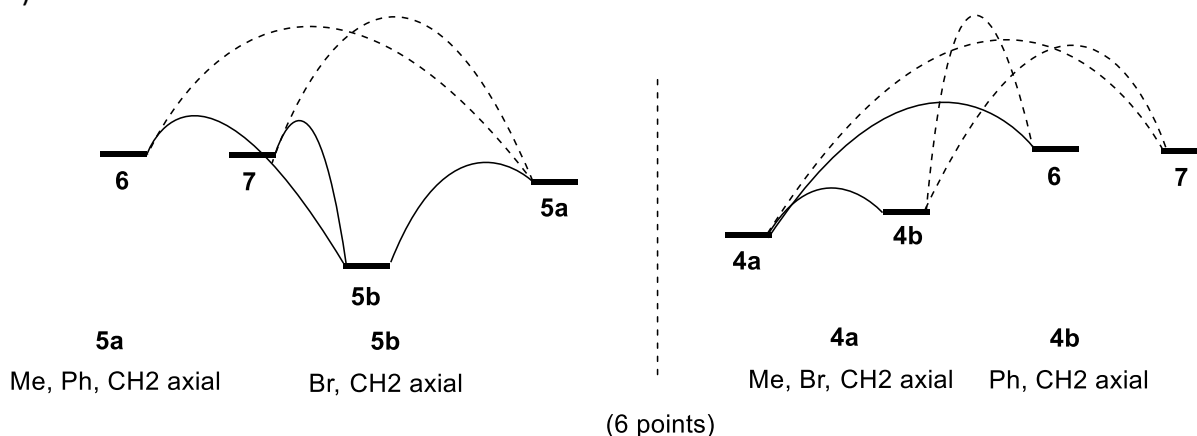


Solutions:

A)



B)

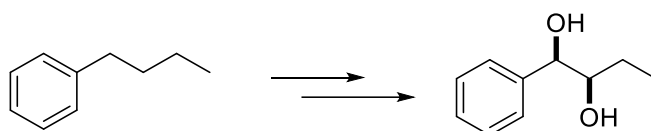


[Commentaires : Ici les deux molécules sont des *cis* décalines. Il est donc possible d'inverser les chaise et l'on a deux conformères possibles pour les molécules **4** et **5**. Un angle de 180° entre le H et le Br est de nouveau nécessaire pour l'élimination E2. Cela est possible uniquement pour les conformères avec Br en position axiale (**4a** et **5b**). Le conformère **4a** a ensuite seulement un H à 180° de Br, conduisant à la formation du produit **6** uniquement. Le conformère **5b** par contre a deux H disponibles, conduisant à un mélange des produits **6** et **7**. Pour le profil d'énergie, il faut d'abord déterminer la stabilité relative des conformères en considérant la stérique des substituants : $\text{Ph, CH}_2 > \text{Me} > \text{Br}$. **5a** a 3 gros groupes en position

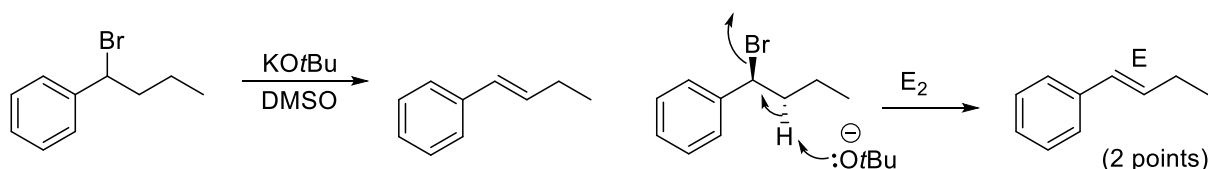
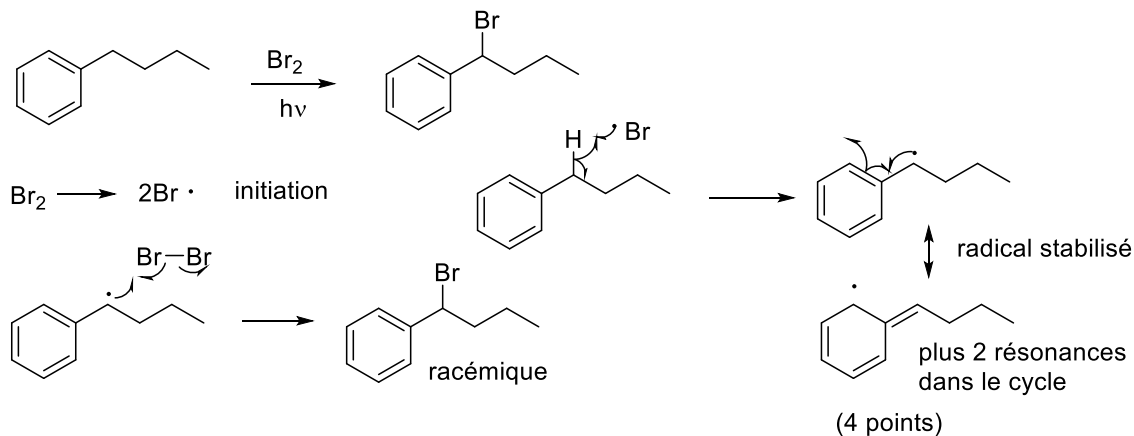
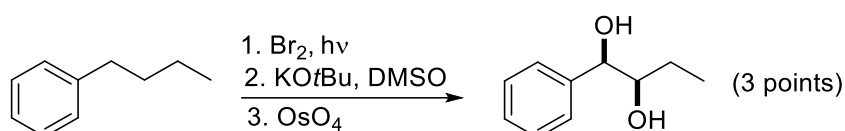
axiale et **5b** seulement un gros groupe et le plus petit Br. **5b** est donc clairement plus stable. Entre **4a** et **4b**, la situation est moins claire car **4a** a un grand groupe, un moyen et un petit en axial et **4b** 2 grands groupes. On peut supposer que les grands groupes dominant et **4a** est légèrement plus stable. Les produits **6** et **7** sont légèrement moins stables que **4** et **5**, car ils contiennent des liaisons pi au lieu de sigma (la réaction globale reste favorable grâce à la formation de tBuOH et KBr plus stables que KOtBu). Ensuite, les états de transitions identifiés dans la partie A comme étant possibles pour une réaction E2 sont bas en énergie. Tous les autres états de transitions sont très hauts en énergie.]

Exercice 3 (11 points)

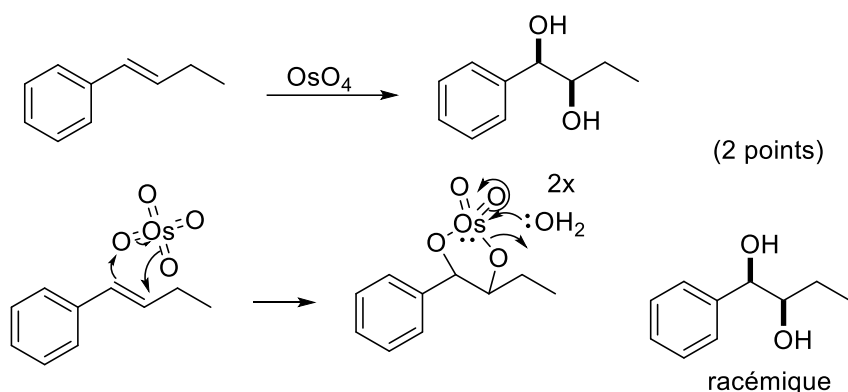
Proposer des conditions pour la réaction multi-étape suivante. Donner les mécanismes pour les étapes proposées.



Solution possible:



E thermodynamiquement plus stable
(probablement un peu de Z comme produit secondaire)



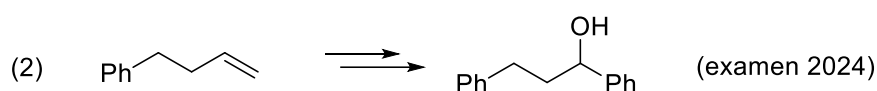
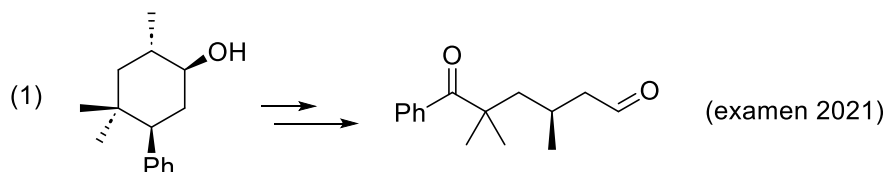
[Commentaires : Dans cet exercice, il est plus facile de commencer « à l'envers » en considérant le produit. Celui-ci contient un diol *cis*, qui peut être obtenu efficacement par une dihydroxylation de l'alcène. Le problème est ensuite de transformer l'alcène de façon régiosélective. Nous n'avons pas vu une telle réaction dans le cours ! Par contre, nous savons que l'on peut obtenir les alcènes par élimination d'un composé halogéné. Pour être sûr d'obtenir le bon alcène, on doit installer le groupe partant en position benzylique. Le choix du groupe partant et ensuite fait de telle sorte à faciliter la synthèse du composé halogéné : Nous avons vu que les réactions de bromination radicalaires sont très sélectives pour la position où le radical est le plus stable, dans ce cas la position benzylique.]

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 être également 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– 12 mai 2026

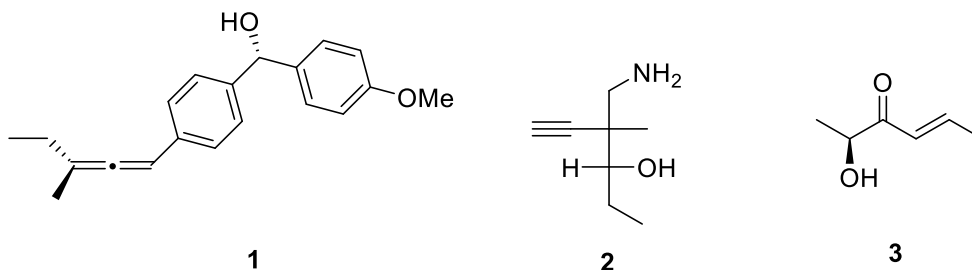
Exercice 1 (23 points)

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



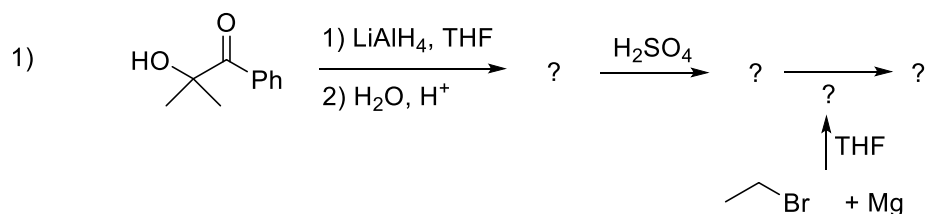
Exercice 2 (15 points, examen 2024)

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.



Exercice 3 (13 points)

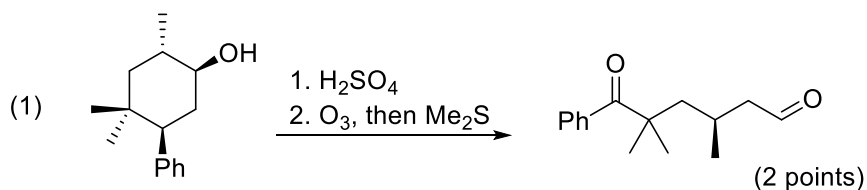
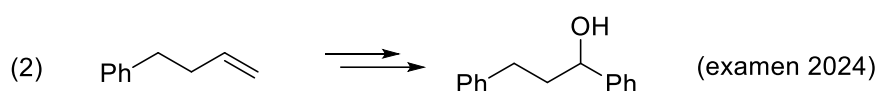
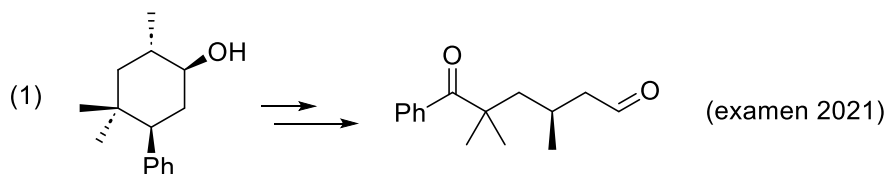
Donner les produits formés sous les conditions indiquées. Donner les mécanismes pour les étapes.



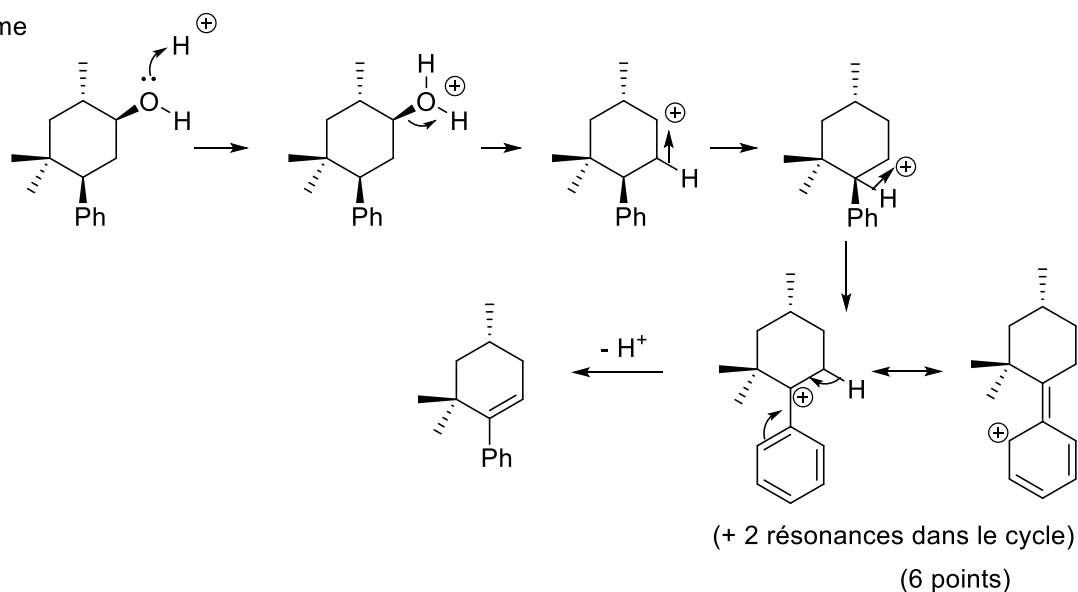
Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°11– 11 mai 2026-solutions

Exercice 1 (20 points)

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



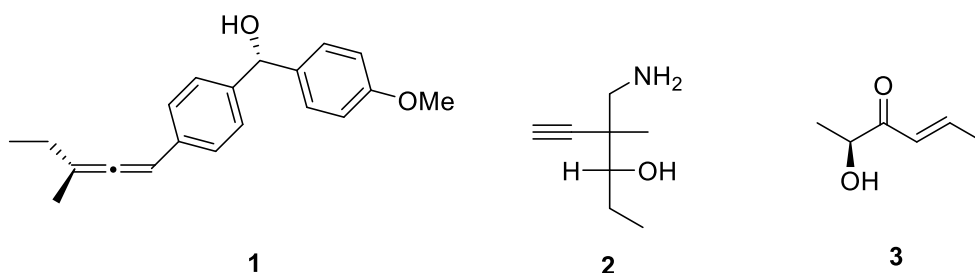
mécanisme



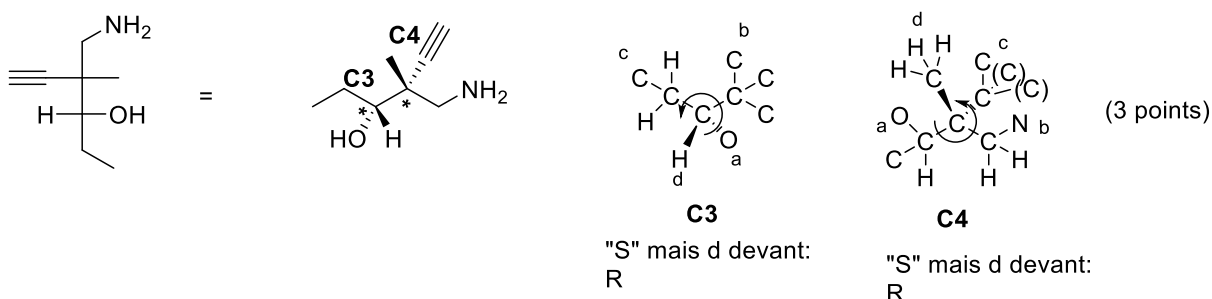
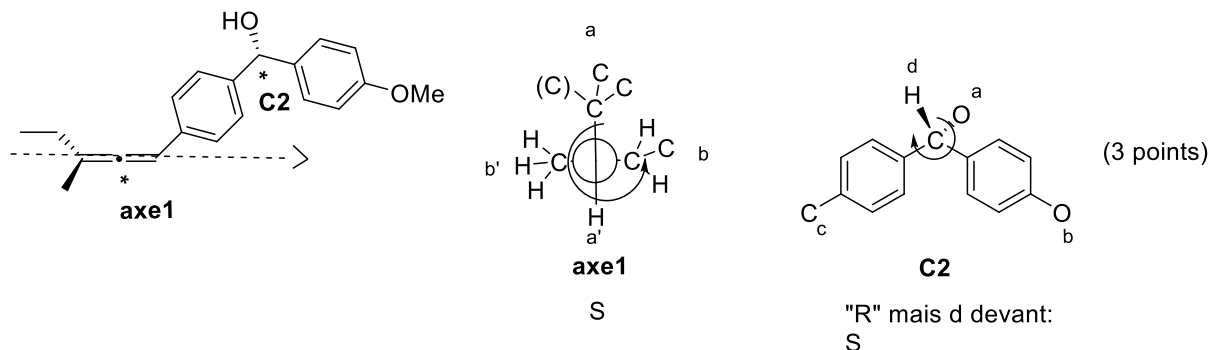
d'étapes et sans erreur, alors bien sûr la totalité des points sera accordée! N'hésitez donc pas à faire analyser vos solutions par un(e) assistant(e).

Exercice 2 (15 points)

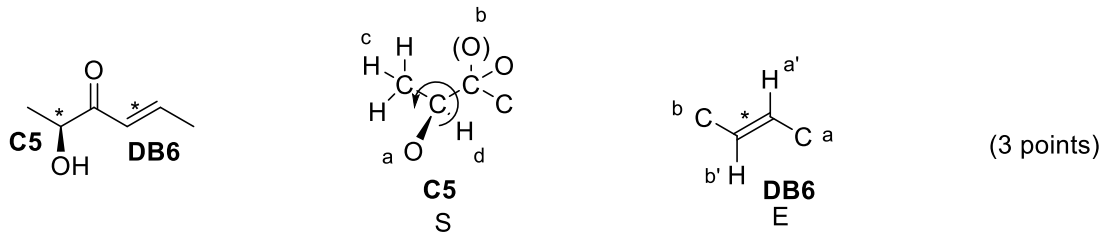
Dans les molécules suivantes, indiquez par un astérisque les éléments de chiralité et les oléfines de géométrie définie. Donnez la configuration absolue de ces éléments de chiralité en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z et indiquez l'ordre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



(3*R*,4*R*)-4-(aminométhyl)-4-méthylhex-5-yn-3-ol

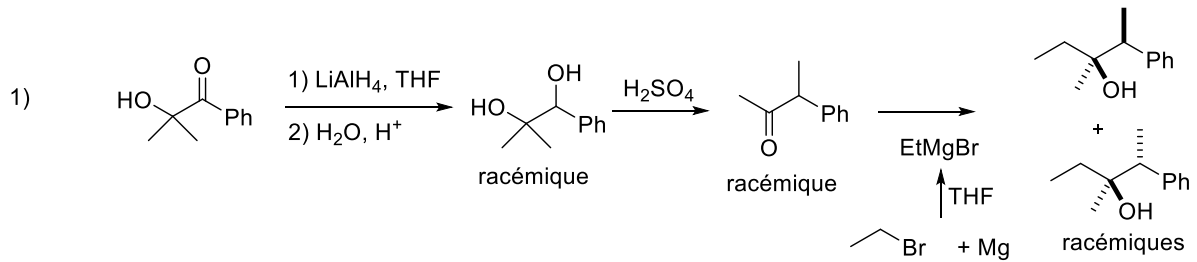
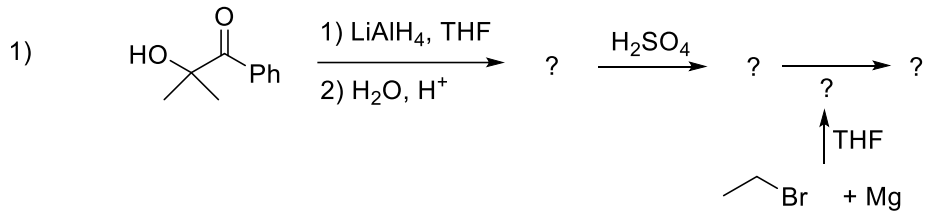


(*S,E*)-2-hydroxyhex-4-en-3-one

[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]

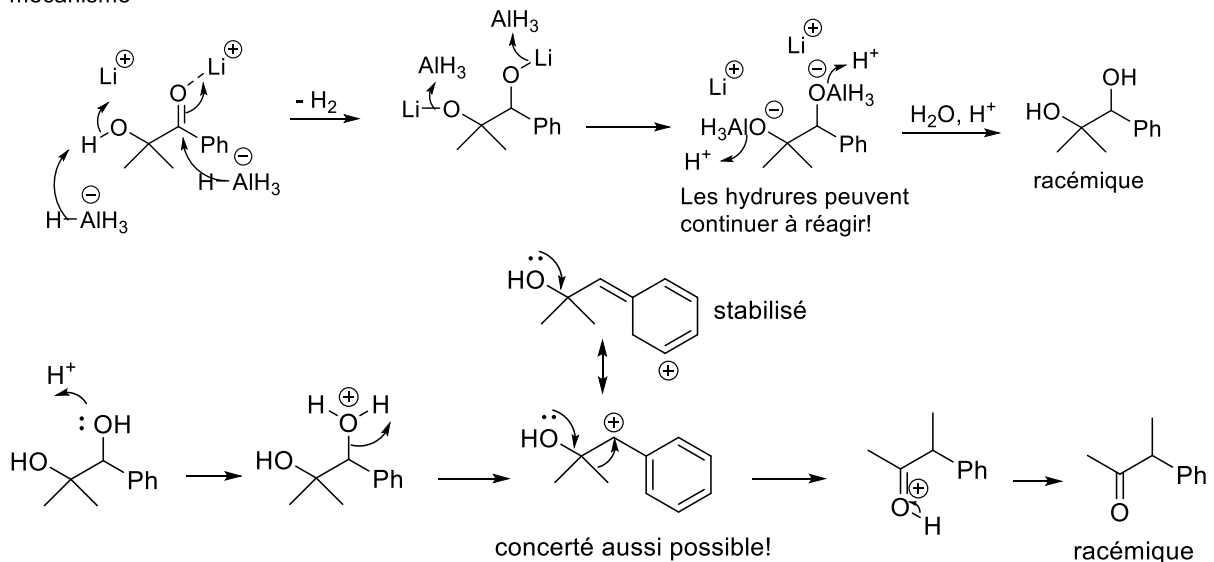
Exercice 3 (13 points)

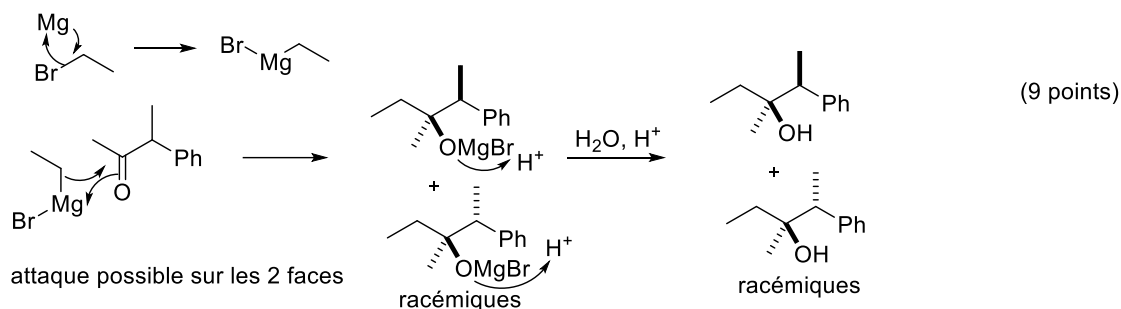
Donner les produits formés sous les conditions indiquées. Donner les mécanismes pour les étapes.



(4 points)

mécanisme



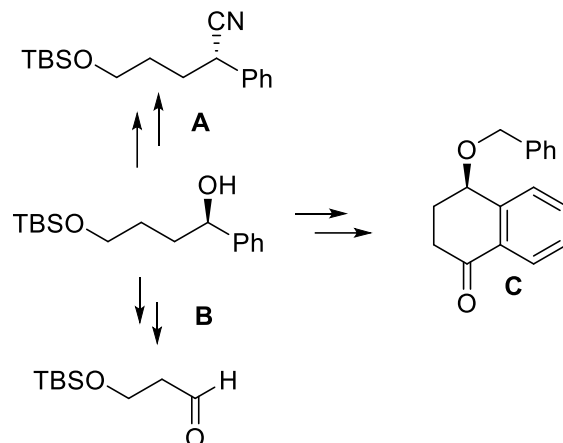


[Commentaires : La première réaction est une réduction du groupe carbonyle par LiAlH_4 . Le seul point particulier est que le proton acide de l'alcool va également réagir pour former de l'hydrogène, nécessitant deux équivalents d'hydrure. Le diol est alors formé après le work-up acide. En présence d'un acide fort, une molécule d'eau peut être éliminée pour former le carbocation en position benzylique, qui est stabilisé par résonance. La migration d'un groupe méthyle est alors facilitée par le second groupe hydroxy (réaction de pinacol). Finalement, une déprotonation donne la cétone. La dernière réaction est une addition de Grignard, résultant en un mélange de diastéréoisomères sous forme racémique.]

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°12 – 22 mai 2026

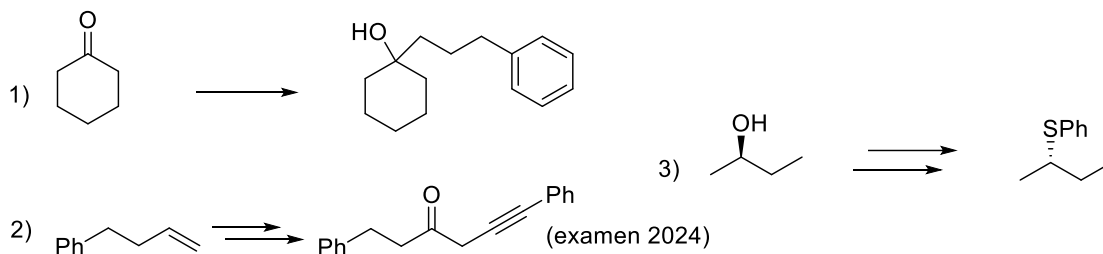
Exercice 1 (30 points, examen 2022)

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



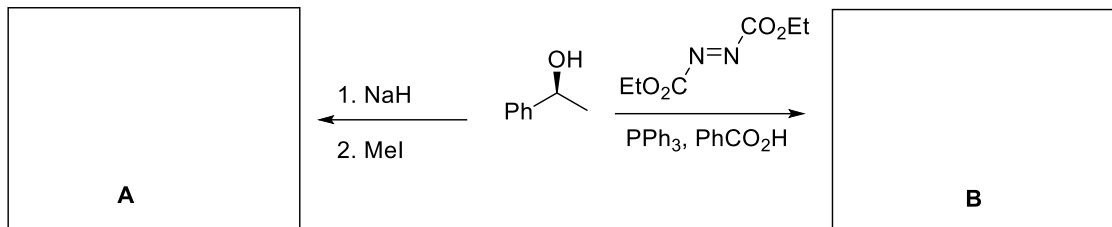
Exercice 2 (24 points)

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



Exercice 3 (7 points, examen 2020)

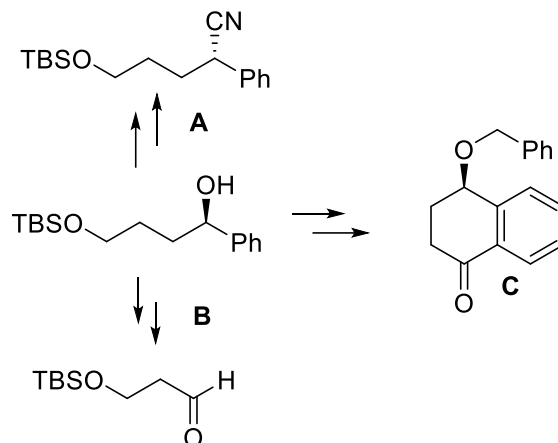
Indiquer les produits obtenus sous les conditions suivantes et proposer un mécanisme pour les transformations. Justifier les sélectivités observées si nécessaire.



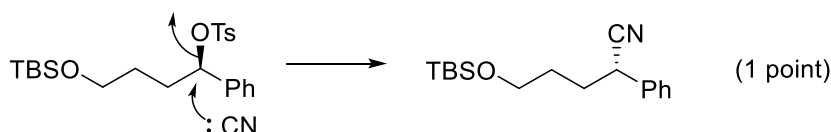
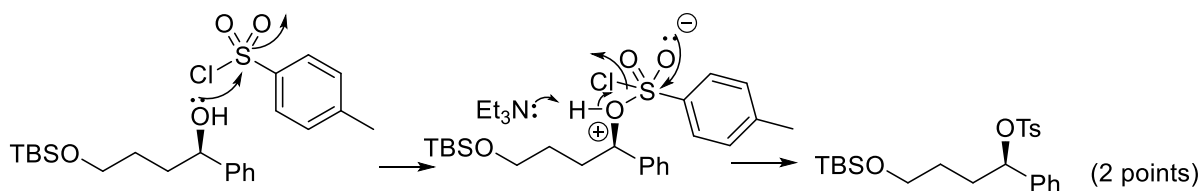
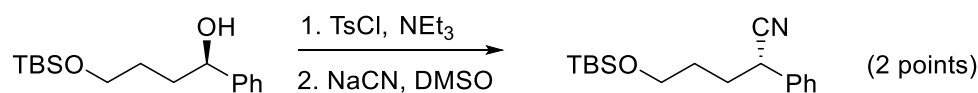
Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°12– 22 mai 2026-solutions

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.

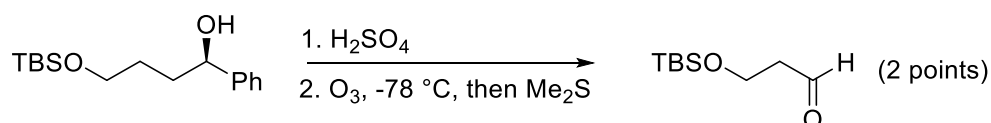


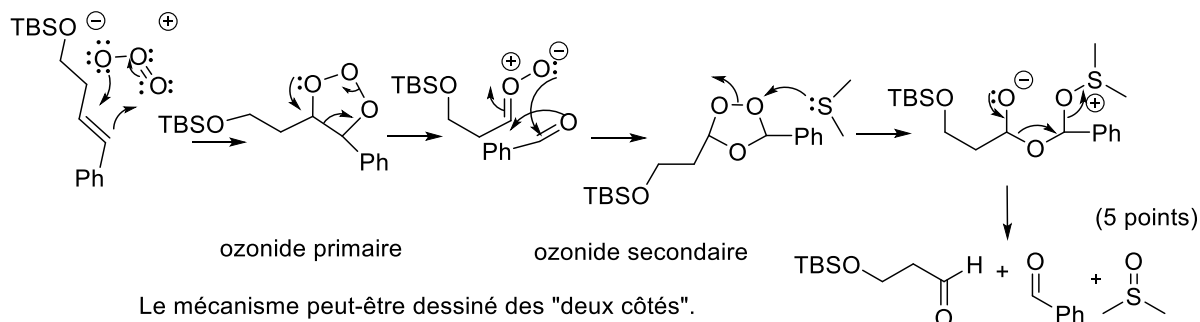
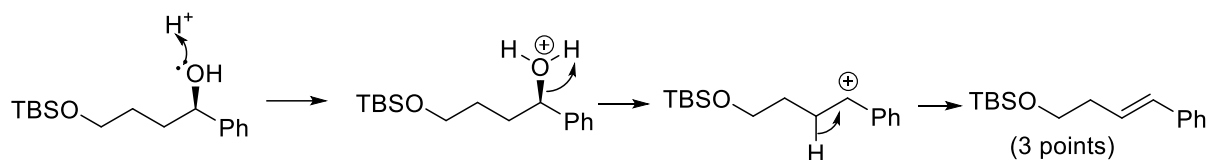
A)



[Commentaires : Ici on doit substituer le groupe OH par un cyanure avec inversion de la stéréochimie. Cela nécessite de faire une réaction contrôlée de SN2. Il faut donc faire une « activation douce » de l'alcool pour le rendre un meilleur group partant (ici le tosylate a été choisi, mais un mésylate est également correct !). Ensuite, la substitution avec le cyanure dans un solvant polaire aprotique comme le DMSO ou l'acétone permet d'obtenir proprement la SN2. Une substitution direct avec du cyanure en milieu acide aurait conduit à une réaction de SN1 avec perte de la stéréochimie (et de plus est dangereuse à cause de la toxicité de HCN)]

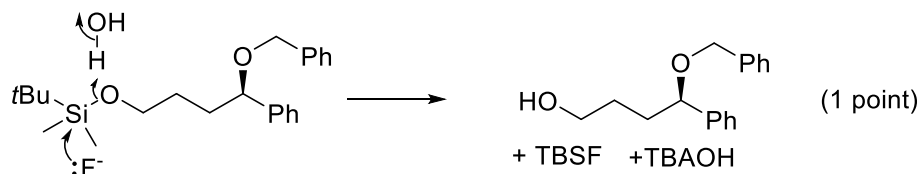
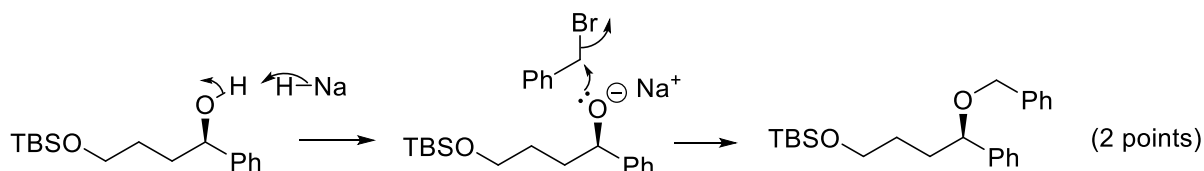
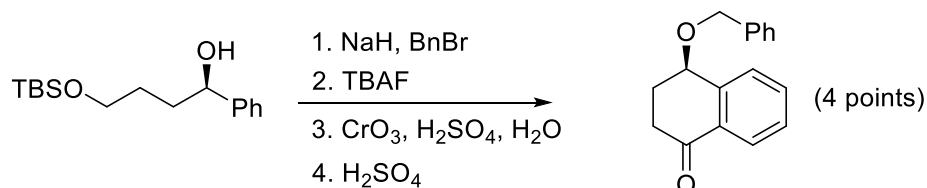
B)

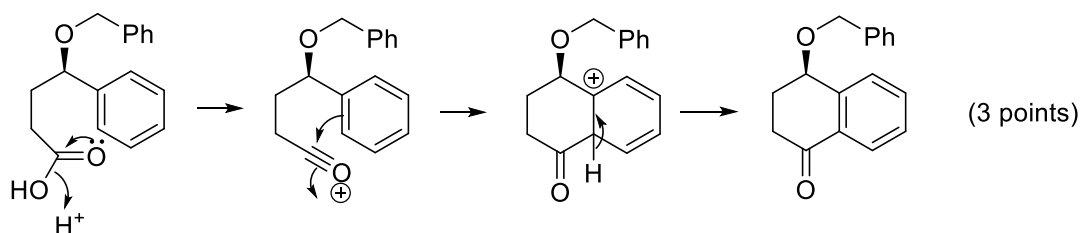
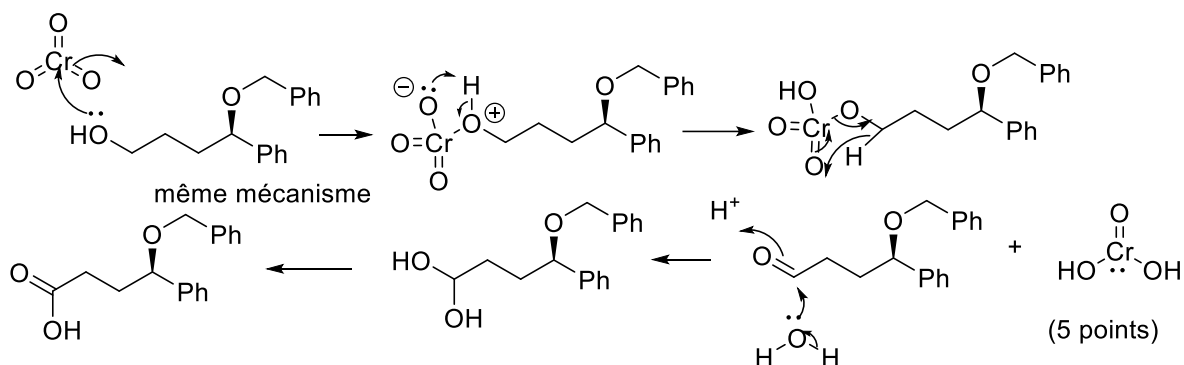




[Commentaires : Pour cette seconde réaction, on remarque qu'une liaison C-C a été coupée pour donner un groupe carbonyle. C'est caractéristique pour une réaction d'ozonolyse en partant de l'alcène. Il faut alors convertir l'alcool en alcène. Dans ce cas, une réaction de E1 en milieu acide fonctionne bien, car l'on forme le carbocation benzylique stabilisé. Il aurait été possible de faire également une E2 après activation de l'alcool, mais cela aurait demandé une étape de plus (-1 point pour chemin de réaction moins efficace).]

C)

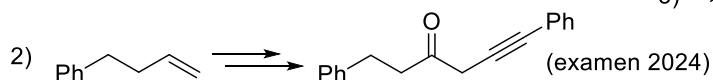
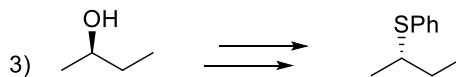
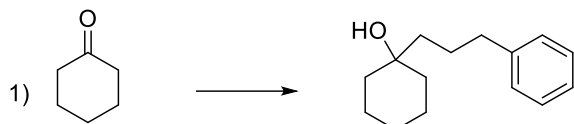


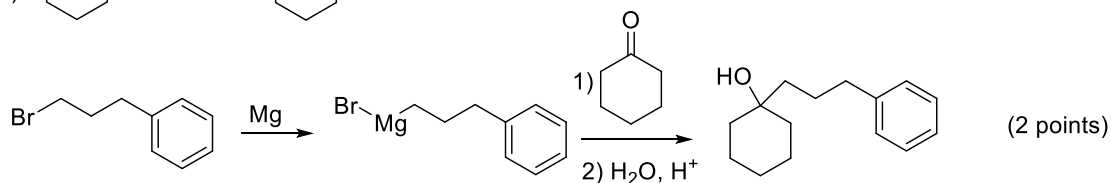
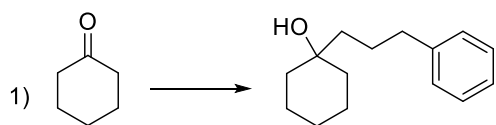


[Commentaires : Il s'agit là d'un problème plus difficile, car plusieurs liaisons sont brisées ou formées : 1) On doit introduire un groupe benzyle sur l'alcool ; 2) On doit enlever le groupe silyl sur l'éther ; 3) On doit former une nouvelle liaison C-C entre le groupe phényl et la chaîne de carbone, adjacent à une cétone. Les actions 1 et 2 sont relativement faciles. Il fait sens de d'abord introduire le groupe benzyle, car si l'on enlève le silyl d'abord, on obtient deux alcools difficiles à différencier. Cela se fait par une réaction de Williamson classique : déprotonation avec une base forte comme NaH, et SN2 avec le bromure de benzyle. Le groupe silyl peut ensuite être enlevé avec un réactif fluoré comme TBAF. Pour trouver la solution pour former la nouvelle liaison avec le phényl, on peut se rappeler qu'une réaction de Friedel-Crafts à partir d'acides activés est la meilleure méthode pour former une cétone sur un benzène. L'acide peut ensuite être activé par un acide fort (une activation via la formation d'un chlorure suivi de AlCl₃ est aussi correcte). L'acide peut ensuite être obtenu par oxidation de l'alcool avec un réactif de chrome(VI) en présence d'eau.]

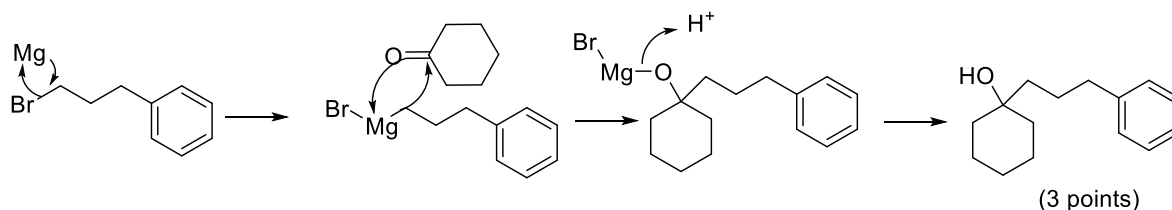
Exercice 2 (24 points)

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

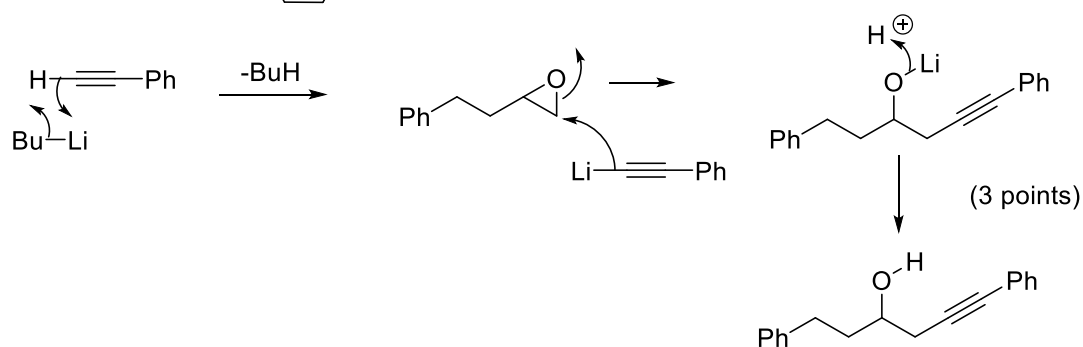
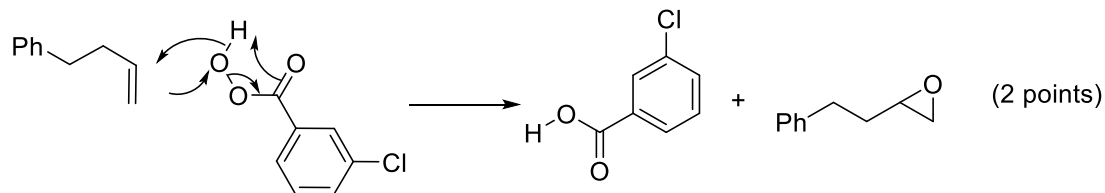
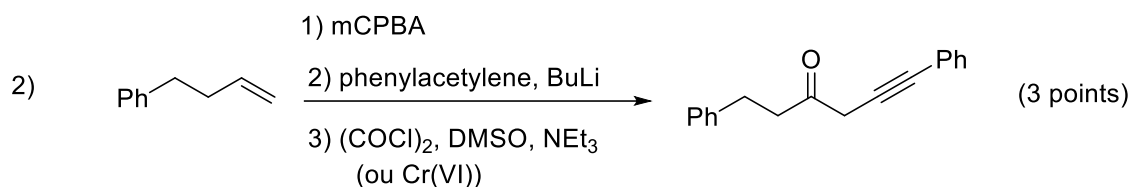




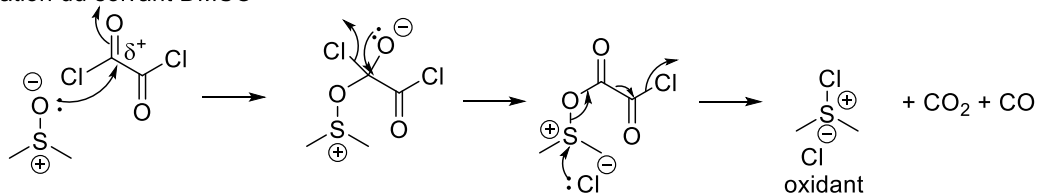
mécanisme



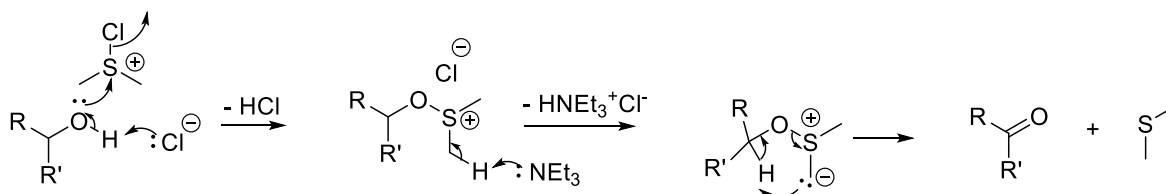
[Commentaires : Pour cette première réaction, il faut ajouter la chaîne de carbone comme nucléophile sur la position électrophile de la cétone. Une méthode vue encore et l'addition du réactif de Grignard correspondant, obtenu par réaction de Mg(0) avec le bromure.]



1) Activation du solvant DMSO

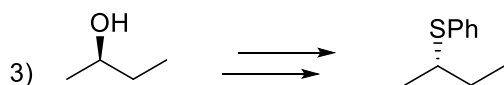


2) oxydation

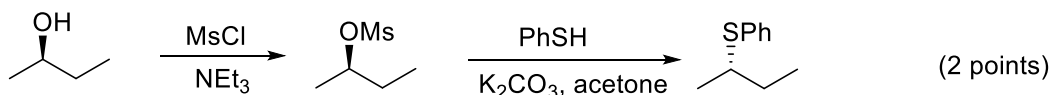


(6 points)

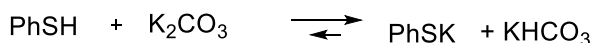
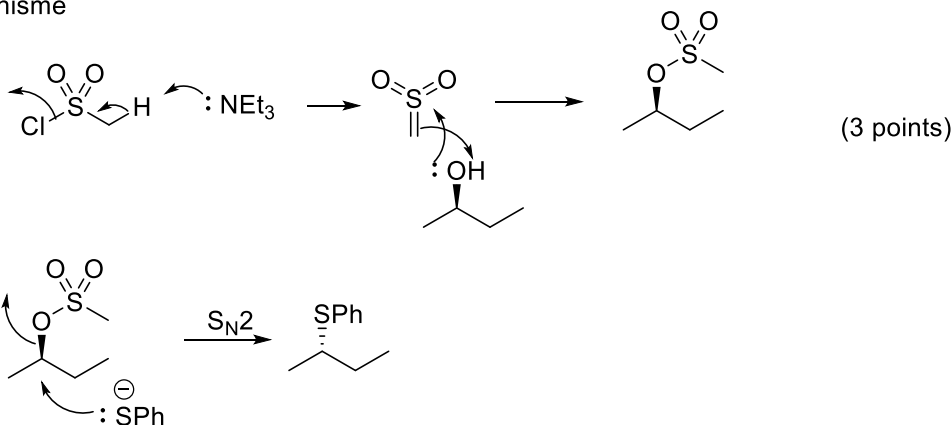
[Commentaires : Ici, il s'agit d'introduire la cétone en position secondaire et l'alcyne en position primaire. La cétone peut facilement être obtenue par oxydation de l'alcool correspondant (par exemple avec la méthode de Swern. Une oxydation avec chrome(VI) est aussi possible, mais moins « verte »). On peut ensuite se rappeler qu'il est facile de générer un dérivé de lithium nucléophile à partir des alcynes terminaux, à cause de leur acidité. L'addition d'un tel nucléophile sur un époxyde nous donne ensuite la relation 1,2 désirée (l'addition de l'alcyne déprotoné sur un carbonyle par contre nous donne une relation 1,1). L'époxyde peut être obtenu de l'alcène par époxydation avec le *m*CPBA.]



solution possible:



mécanisme

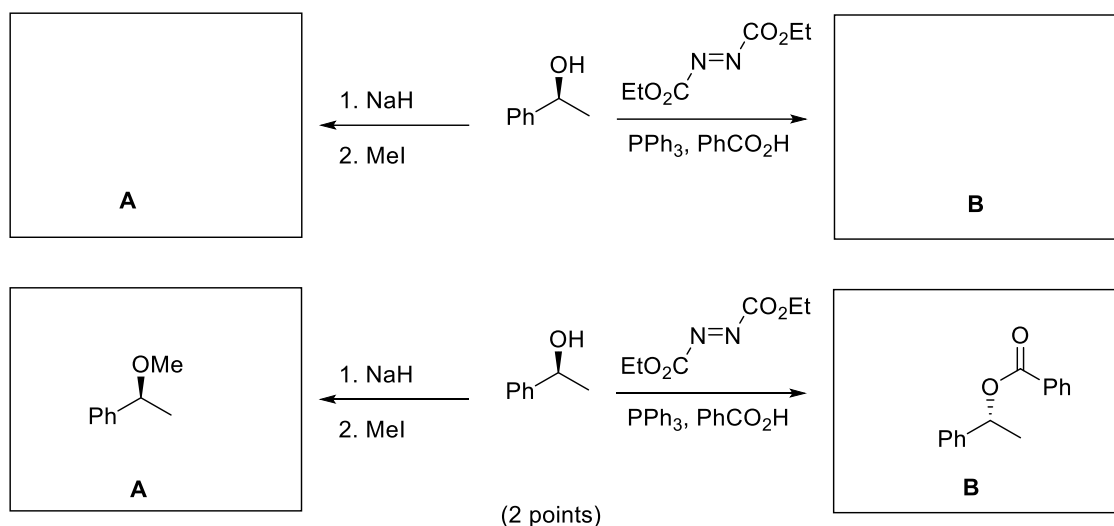


[Commentaires : Ici on doit substituer le groupe OH par PhS avec inversion de la stéréochimie. Cela nécessite de faire une réaction contrôlée de SN2. Il faut donc faire une « activation douce » de l'alcool pour le rendre un meilleur group partant (ici le mésylate a été choisi, mais un tosylate est également correct !). Ensuite, la substitution avec le thiol en présence d'une base douce dans

un solvant polaire aprotique comme le DMSO ou l'acétone permet d'obtenir proprement la SN2. Une substitution direct avec du PhSH en milieu acide aurait conduit à une réaction de SN1 avec perte de la stéréochimie]

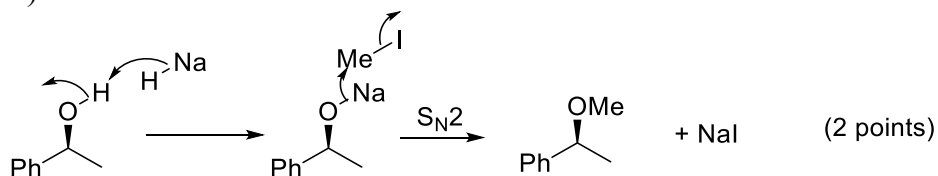
Exercice 3 (7 points, examen 2020)

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

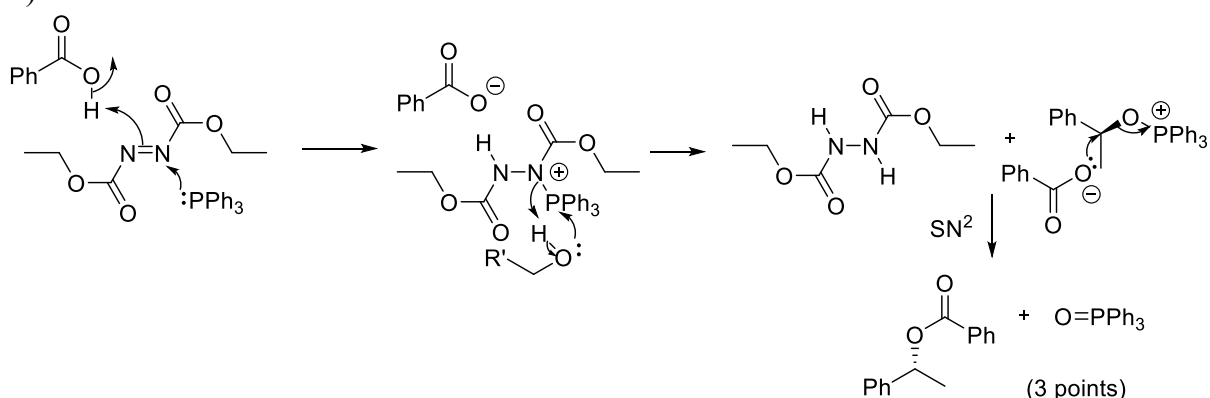


Mécanisme

A)



B)



[Commentaires : Pour le produit **A**, on a une base forte NaH, qui va conduire à une déprotonation de l'alcool avec formation d'hydrogène. L'alkoxide formé est alors un bon nucléophile qui va réagir avec MeI via une réaction de SN2 (synthèse des éthers selon Williamson). La second réaction conduisant à **B** est une réaction de Mitsunobu : La phosphine est d'abord activée par DEAD en présence de l'acide. L'alcool est ensuite activé sous la forme du phosphonium. Finalement une réaction de SN2 avec le carboxylate donne l'ester avec inversion de la configuration.]

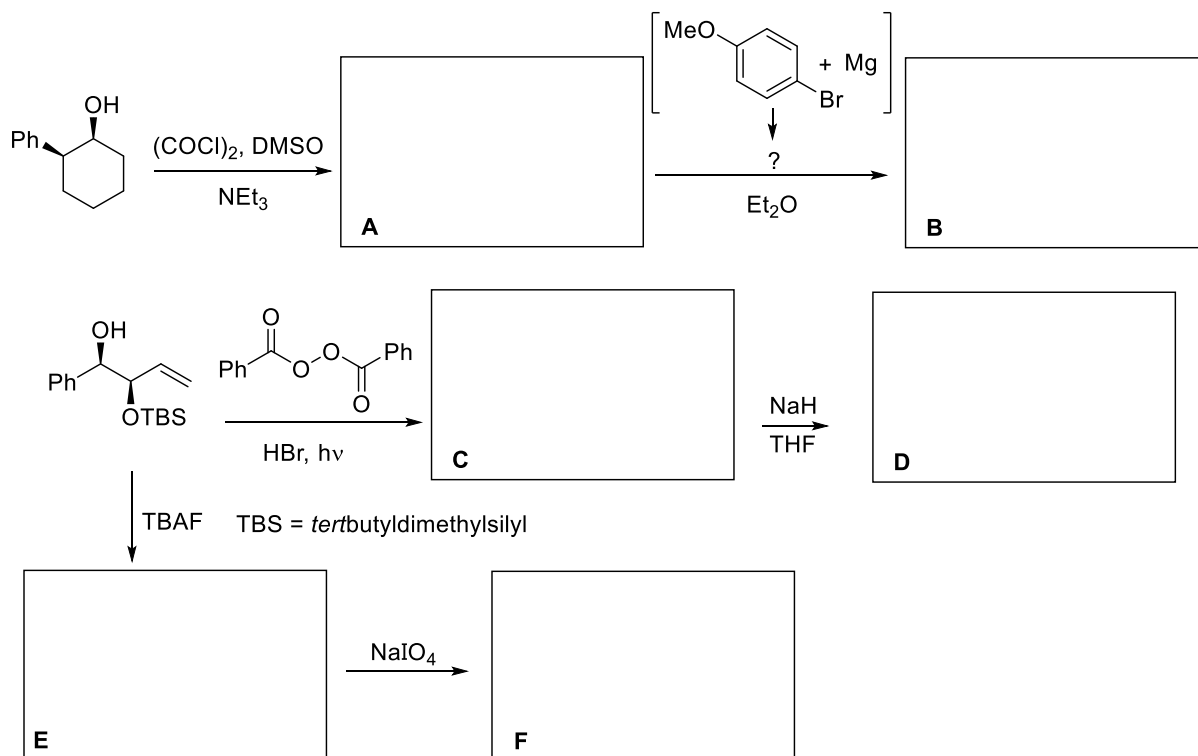
[barème: 1 point par réponse correcte, la stéréochimie compte pour 0.5 points pour A et B. 1 point par étape du mécanisme. 0.5 point possible pour réponses partiellement correctes.]

Chimie Générale Avancée II: Partie Organique

Exercices - Séance n°13– 29 mai 2026

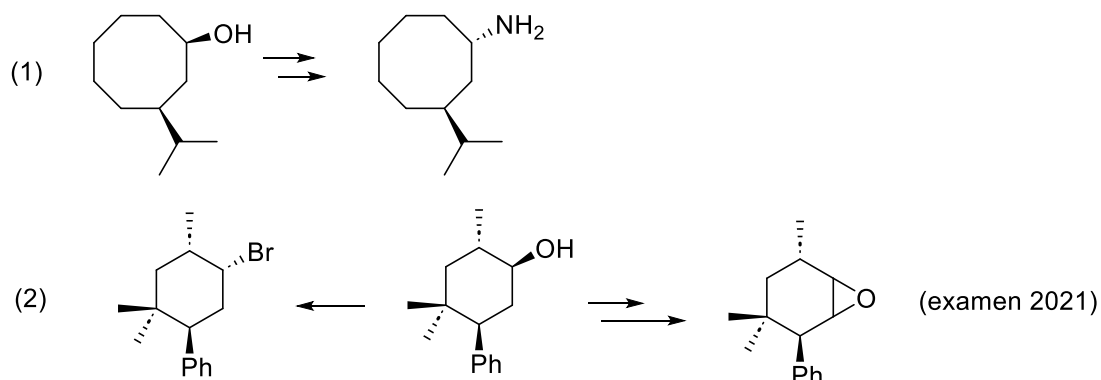
Exercice 1 (25 points, examen 2023)

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.



Exercice 2 (25 points)

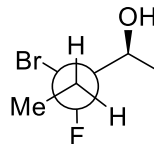
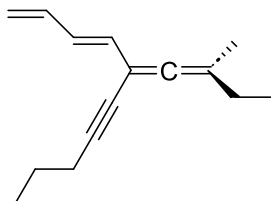
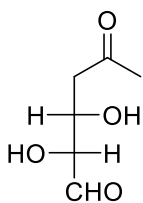
Proposer des conditions pour les réactions suivantes. Donner les mécanismes pour les étapes proposées.



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

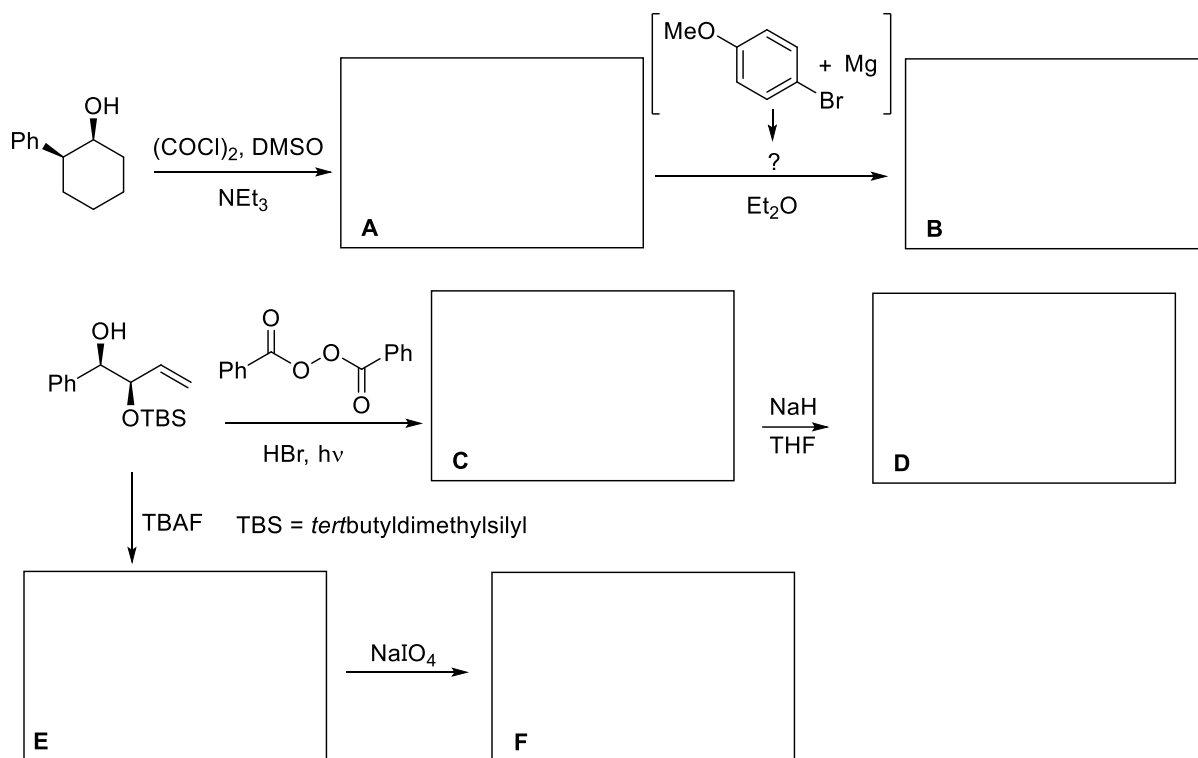
en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z et indiquer l'ordre de priorité des substituants. Donner ensuite la nomenclature systématique des composés. Les réponses peuvent être en Français ou en Anglais.



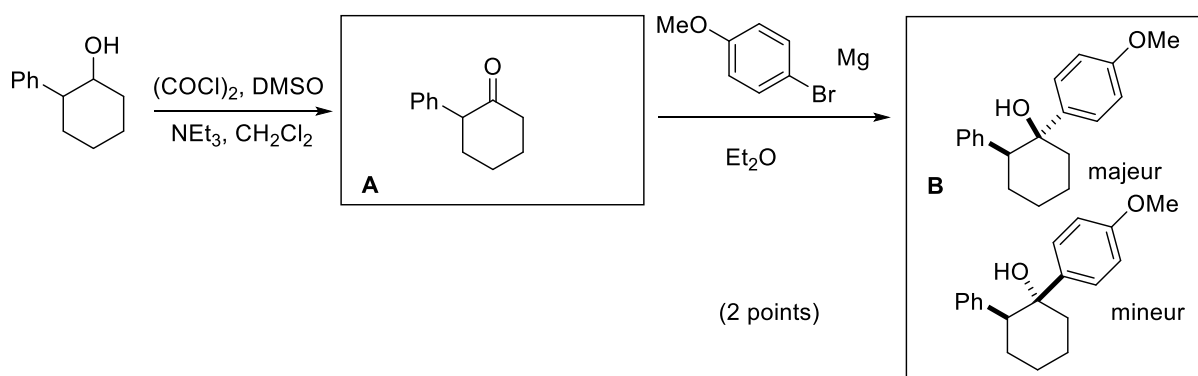
Chimie Générale Avancée II: Partie Organique
Exercices - Séance n°13– 29 mai 2026

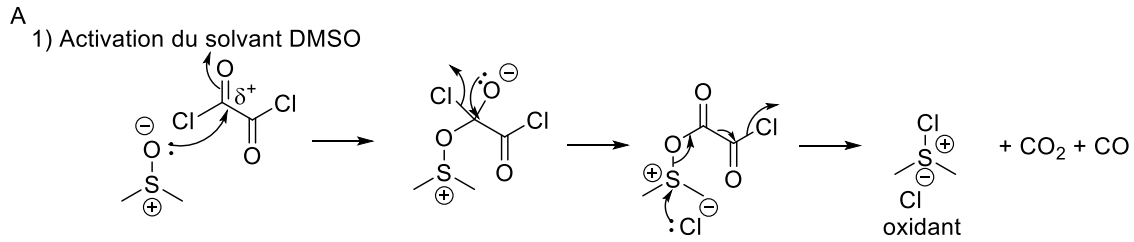
Exercice 1 (25 points, examen 2023)

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.

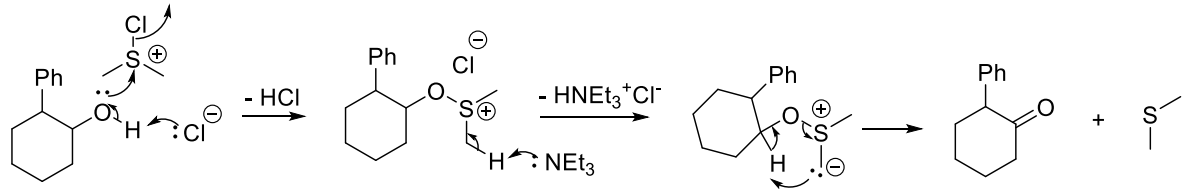


Solutions





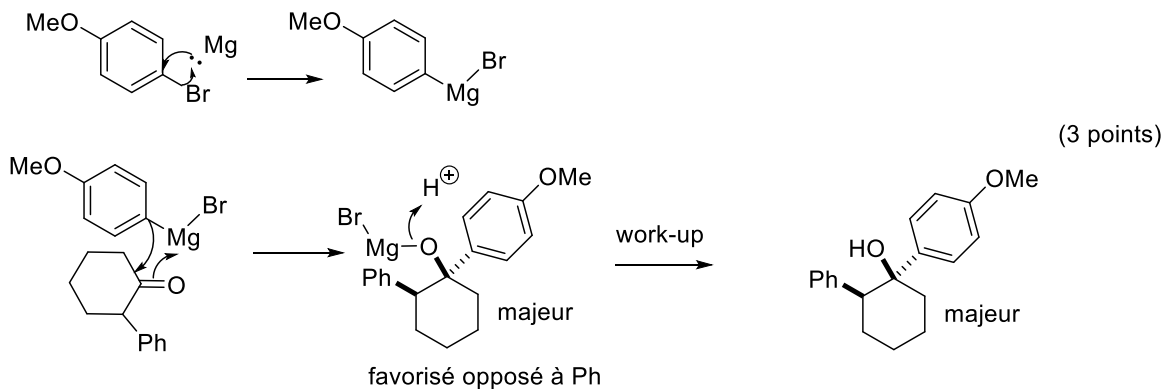
2) oxidation



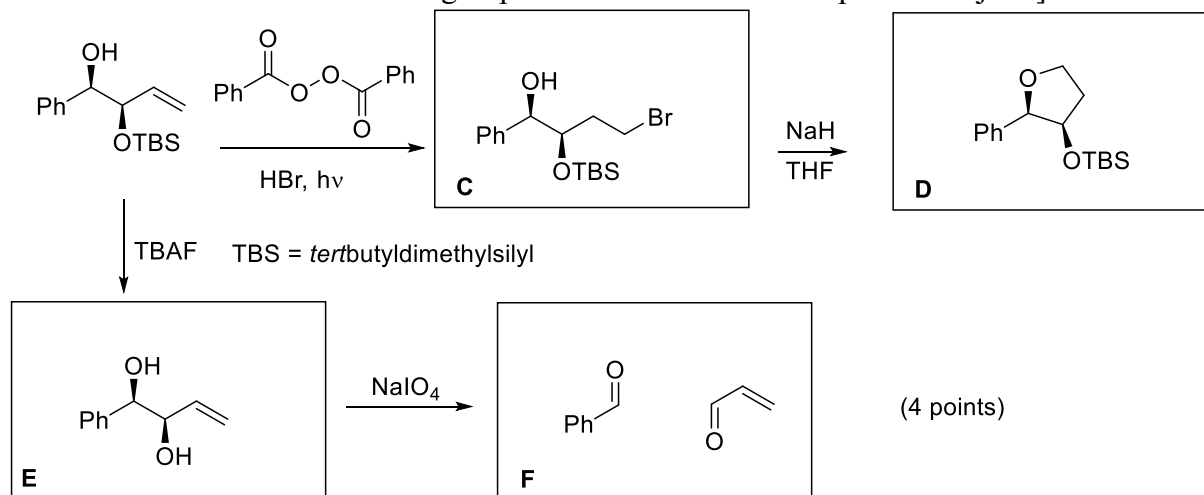
(6 points)

[Commentaires : Un mélange de DMSO et de $(\text{COCl})_2$ conduit à la formation du sulfonium chloré activé, qui réagit ensuite avec l'alcool. Après déprotonation, l'alcool est oxydé pour former la cétone (méthode de Swern)]

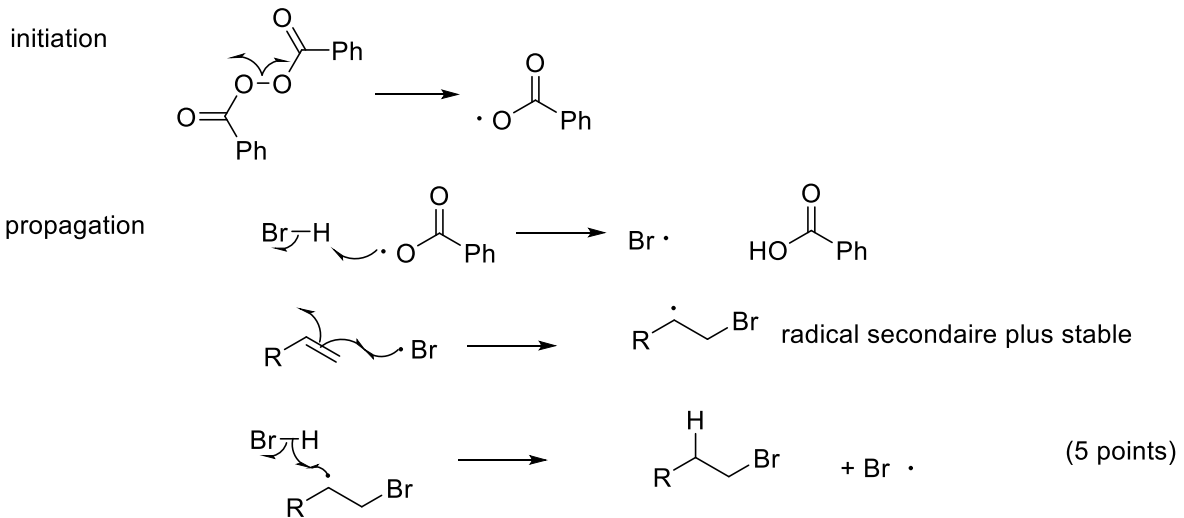
B



[Commentaires : En présence de $\text{Mg}(0)$, le bromure est activé pour former le réactif de Grignard, un fort nucléophile. La position la plus électrophile de la molécule est le carbone de la cétone. L'addition du réactif de Grignard donne ensuite l'alkoxide, qui est protoné durant le work-up. Deux diastéréoisomères peuvent être formés durant cette réaction, et l'on peut admettre que l'attaque du nucléophile à l'opposé du grand groupe phényl sera favorisé, donnant le diastéréoisomère avec les deux groupes arène en trans comme produit majeur.]

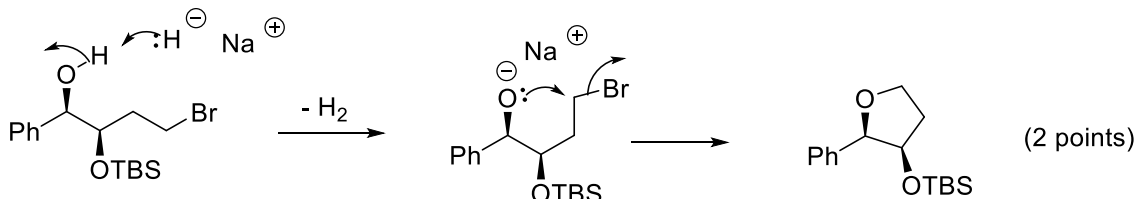


C



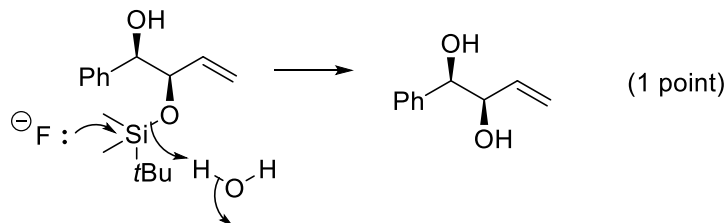
[Dans cette réaction, on irradie un peroxyde, conduisant au clivage de la liaison faible O-O et à la formation du radical sur l'oxygène. On a ensuite des réactions de propagation conduisant à la bromination de l'alcène. La stabilité plus grande du radical secondaire explique la régiosélectivité observée et la formation du produit anti-Markovnikov.]

D

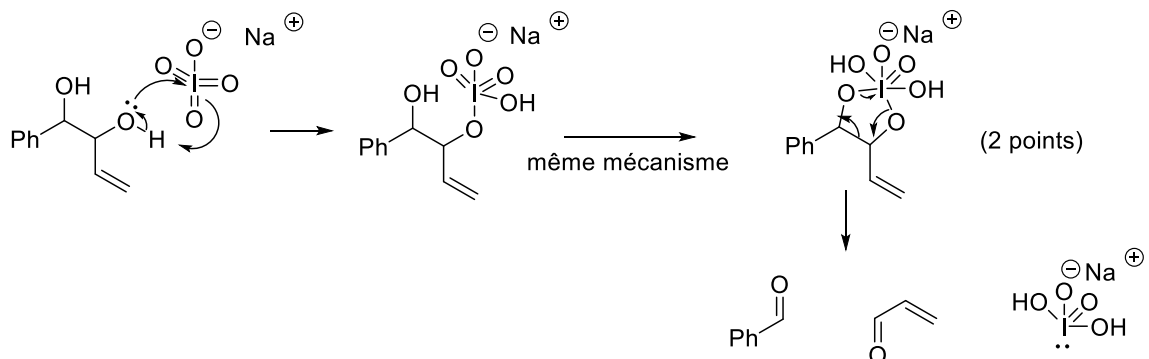


[Ici on a d'abord une déprotonation de l'alcool par la base forte (NaH) produisant de l'hydrogène. Une SN2 intramoléculaire peut alors avoir lieu pour donner l'éther cyclique (méthode de Williamson).]

E



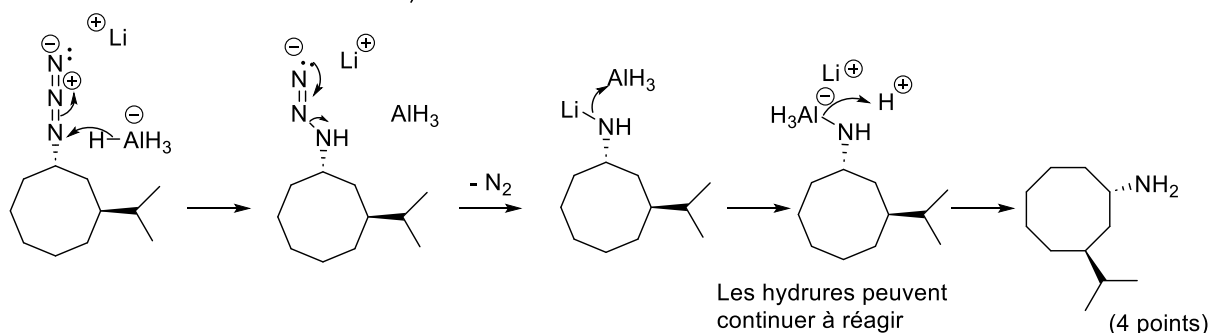
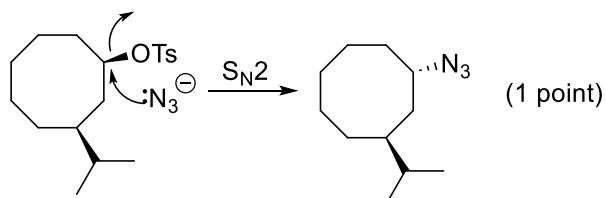
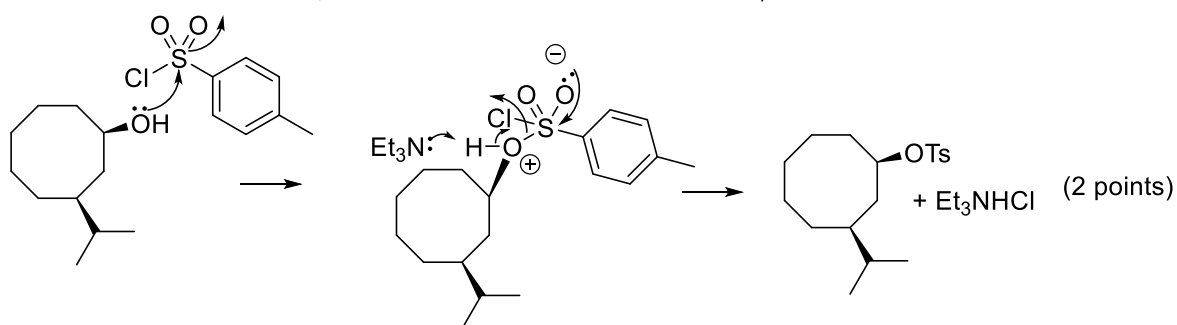
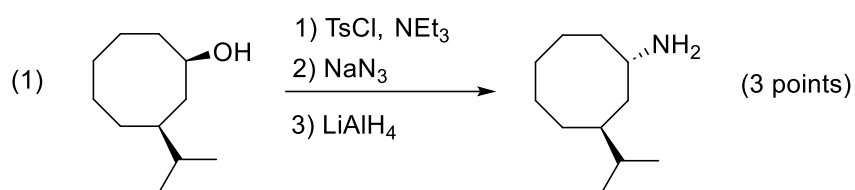
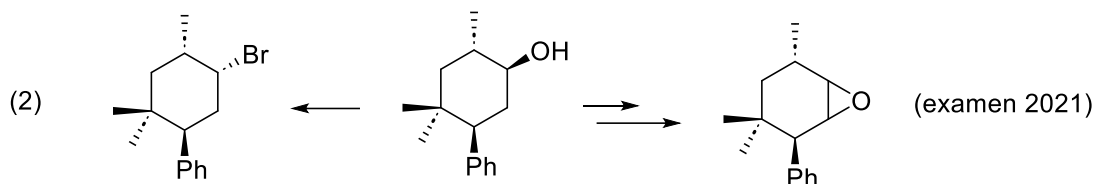
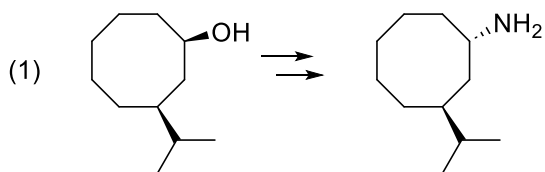
F



[Commentaires : La première étape est une déprotection du groupe silyl par le fluorure. Ensuite, on a un clivage de la liaison C-C sur le diol avec le periodate.]

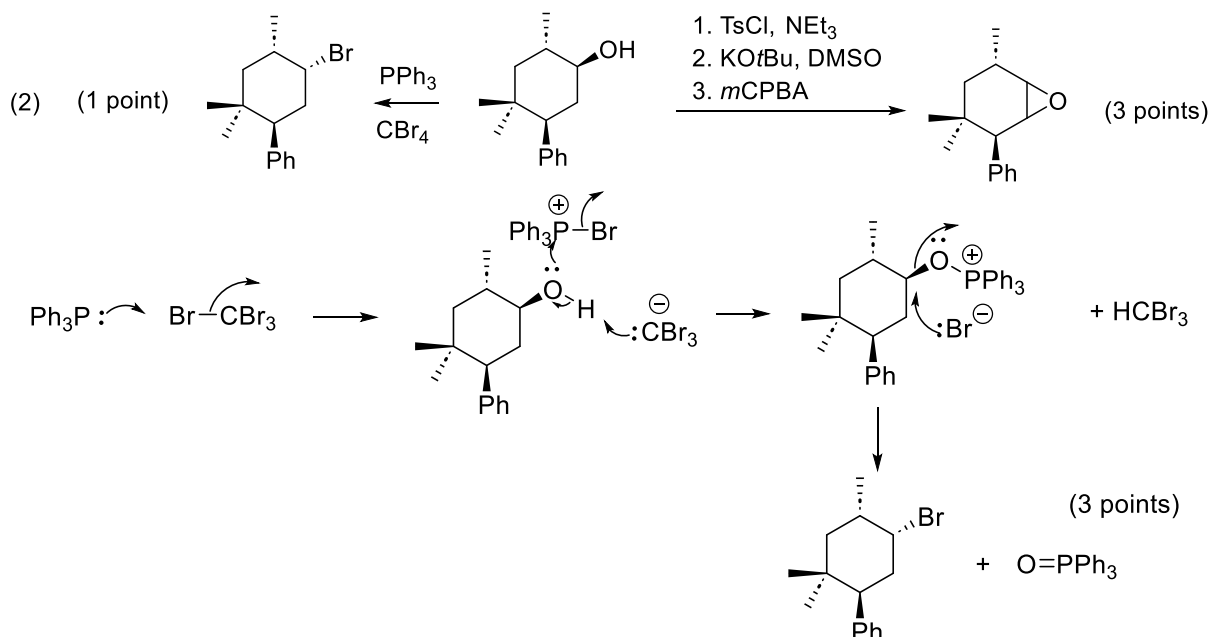
Exercice 2 (25 points)

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

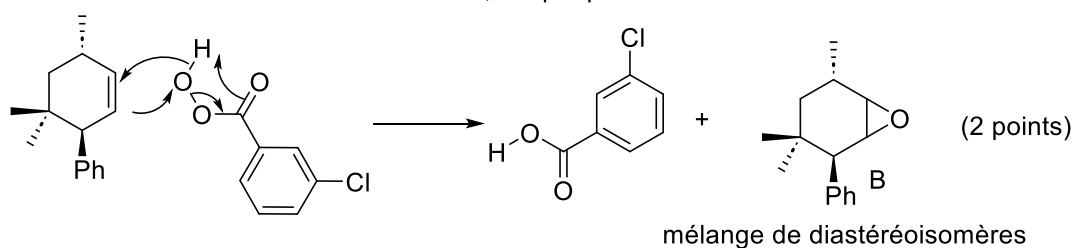
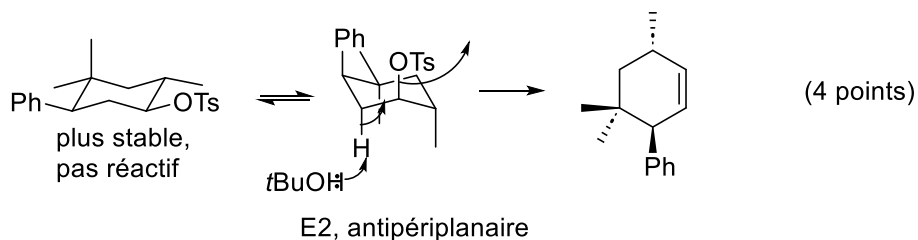
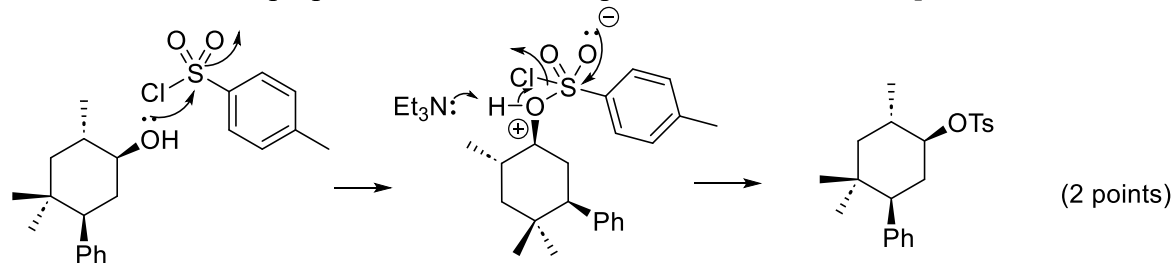


[Commentaires : Ici, il s'agit de substituer l'alcool par une amine avec une inversion de la stéréochimie. Cette réaction n'est pas possible directement : En milieu basique, le groupe OH n'est pas un bon groupe partant. En milieu acide, l'ammoniaque serait protoné et donc pas nucléophile, et en plus on a des risques de SN1... Il faut donc d'abord activer l'alcool (ici la formation du tosylate est montrée, mais on peut aussi utiliser un mésylate ou un bromure). Ensuite, la substitution directement avec l'ammoniaque fonctionnerait mal, car l'amine formée

continuerait à réagir. Il faut donc utiliser un azoture, qui ne peut réagir qu'une fois et ensuite le réduire avec un hydruure d'aluminium (une réduction avec Pd/H₂ est également correcte).]



[Pour convertir l'alcool en bromure en une étape, on peut utiliser les conditions de Appel. CBr₄ et PPh₃, qui conduisent à la formation d'un phosphonium activé qui réagit par réaction de SN₂. La formation d'un tosylate/mésylate suivie d'une réaction de SN₂ avec sel de bromure est également possible, mais une étape plus longue. Une substitution en milieu acide avec HBr conduirait à une forte proportion de SN₁ et une perte de la stéréochimie.]

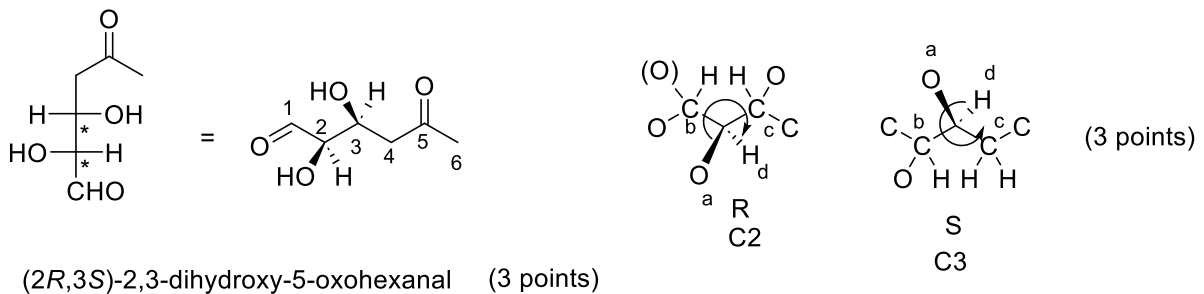
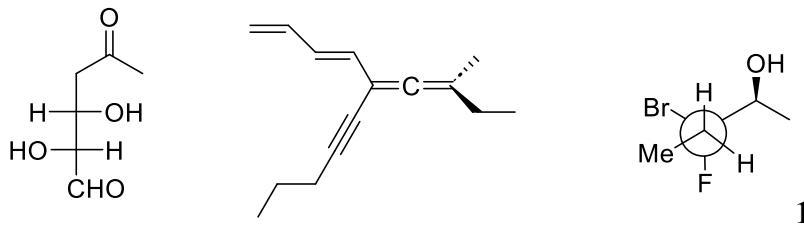


[Commentaires : Introduire directement l'époxyde n'est pas possible. Par contre, l'époxyde est facilement obtenu par l'époxydation de l'alcène avec mCPBA. Pour obtenir l'alcène nécessaire, il est impératif de faire une élimination de E2, qui fera réagir le seul hydrogène en position

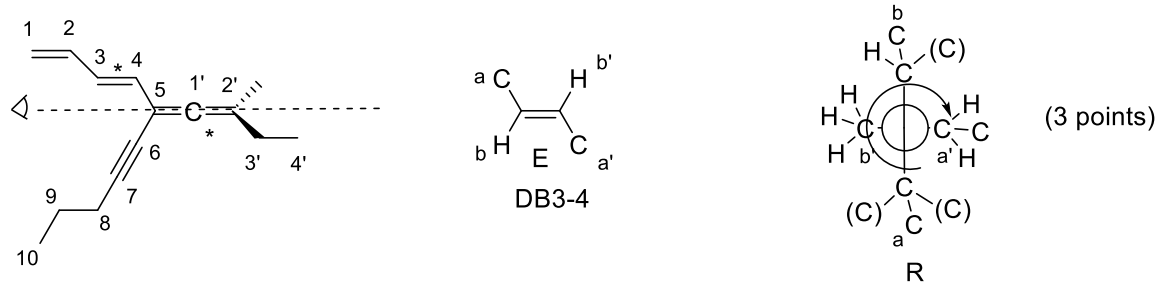
trans de l'alcool. Pour que la réaction E2 fonctionne, il faut d'abord activer l'alcool (ici un tosylate est montré, mais un mésylate aurait aussi pu être utilisé).

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.



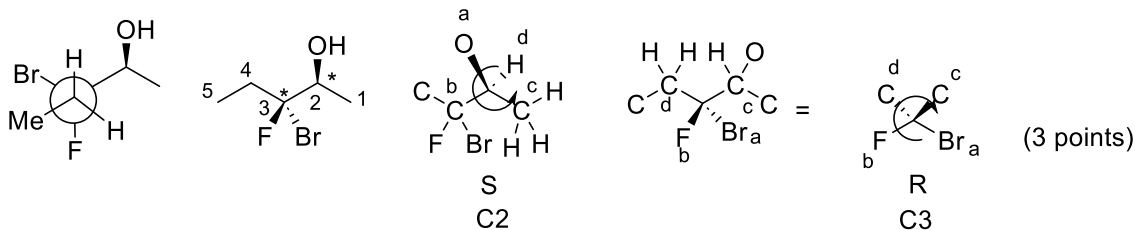
(2*R*,3*S*)-2,3-dihydroxy-5-oxohexanal (3 points)



(*R*,*E*)-5-(2-methylbut-1-en-1-ylidene)deca-1,3-dien-6-yne
 (old: (*R*,*E*)- 7-methyl-5-(pent-1-ynyl)-nona-1,3,5,6-tetraene)

(3 points)

axe5-6-7



(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)]