

## Chimie Générale Avancée II-Partie Organique

Vendredi 28 juin 2024, examen, 15h15 – 18h45, CE 1, CE 12

### Conditions d'examen

- Les sacs doivent être fermés et déposés sous votre pupitre.
- Les réponses peuvent être faites en Français ou en Anglais.
- Les ordinateurs, les traducteurs électroniques, les calculatrices programmables et les smart phones sont interdits.
- Les candidat(e)s doivent déposer un **document d'identité** comportant une photographie en évidence sur la table. Ils/elles devront signer une **feuille de présence** en rendant leur examen.
- Prière **de ne pas rédiger vos réponses au crayon à papier**.
- Merci de donner vos réponses sur les feuilles prévues à cet effet dans ce document. Il est autorisé de mettre une partie de la réponse sur la question elle-même. Des feuilles de brouillons seront mises à disposition. Si les feuilles de brouillon sont rendues avec l'examen, leur contenu sera considéré comme réponse à part entière.
- Durée de l'examen : 210 min pour les deux parties.
- Les dessins/explications illisibles seront considérées comme fausses. Si vous vous rendez compte qu'une partie de votre réponse est incorrecte, vous devez impérativement la tracer et écrire "FAUX" à côté. Cette partie ne sera alors pas considérée.
- La partie organique compte pour **deux tiers de la note finale**. 100 points sont possibles à la partie organique de l'examen.
- **A la fin de l'examen**: Merci de contrôler votre nom et numéro de place en première page et que vous avez mis votre nom sur les feuilles supplémentaires que vous désirez rendre. Merci d'attendre ensuite à votre place que l'assistant soit venu récupérer votre examen.
- **Pour la partie organique**: Des explications basées sur les orbitales sont nécessaires seulement si demandées spécifiquement. Les flèches indiquant le flot des électrons **doivent impérativement être dessinées** dans la description des mécanismes. Pour les composés contenant un/des centre(s) de chiralité, merci d'indiquer s'il s'agit d'un seul composé ou un mélange racémique/de diastéréoisomères.

### Matériel autorisé

- Modèles moléculaires
- Tableau périodique donné
- Calculatrice non programmable

NOM : .....

Prénom : .....

N° de place : .....

Ex N°1 : ...../26

Ex. N°2...../28

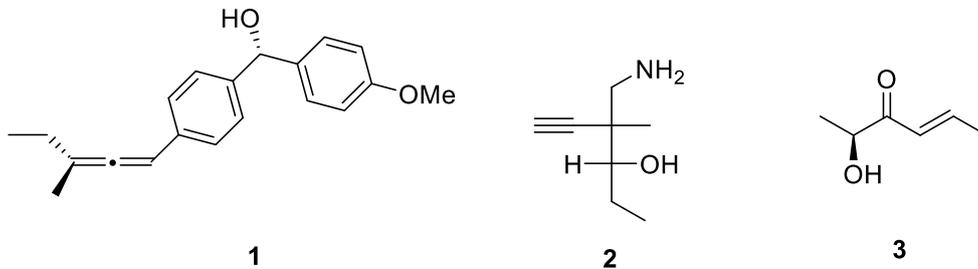
Ex. N°3...../22

Ex N°4 : ...../24

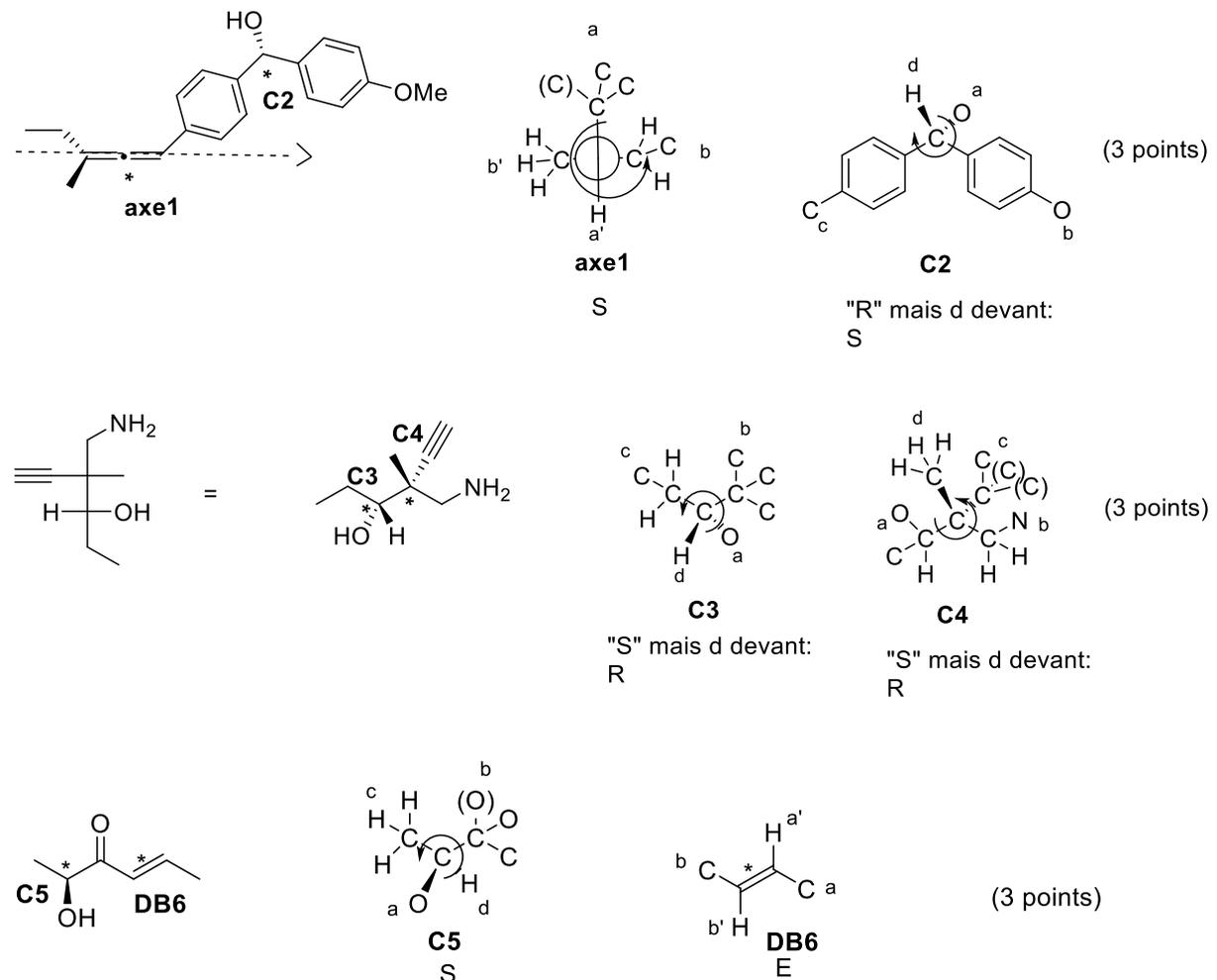
**Total** : ...../100

## Exercice 1 (26 points)

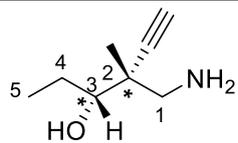
A) Dans les molécules suivantes, indiquez par un astérisque les éléments de chiralité et les oléfines de géométrie définie. Donnez la configuration absolue de ces éléments de chiralité en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z et indiquez l'ordre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



Solutions:

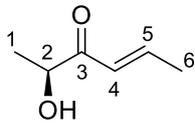


[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]



(2R,3R)-1-amino-2-ethynyl-2-methyl-pentan-3-ol

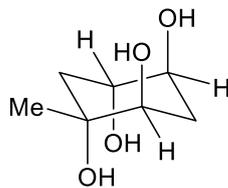
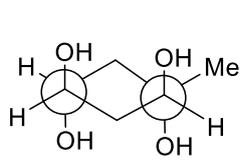
(3 points)



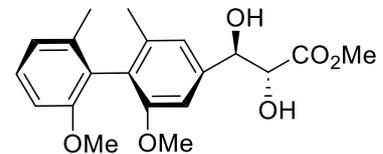
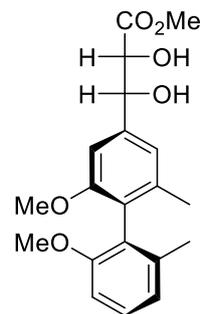
(S, E)-2-hydroxy-hex-4-en-3-one

(3 points)

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



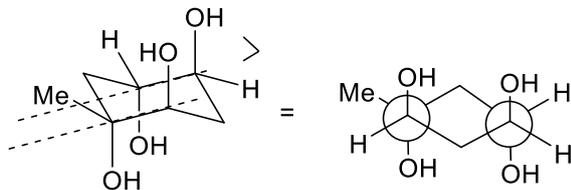
paire 1



paire 2

## Solutions

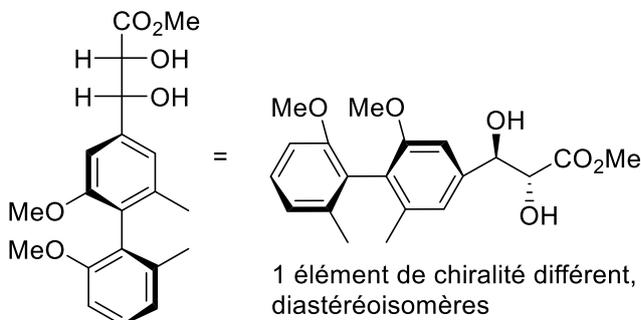
### Paire 1



images miroirs, énantiomères

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

### Paire 2



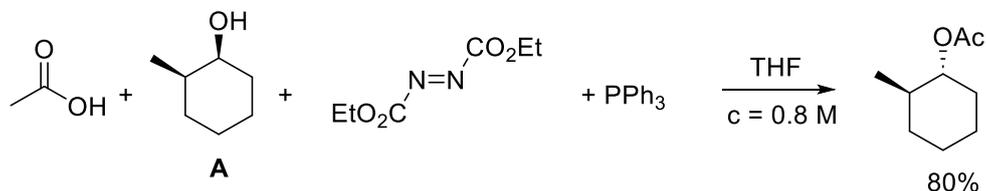
1 élément de chiralité différent,  
diastéréoisomères

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

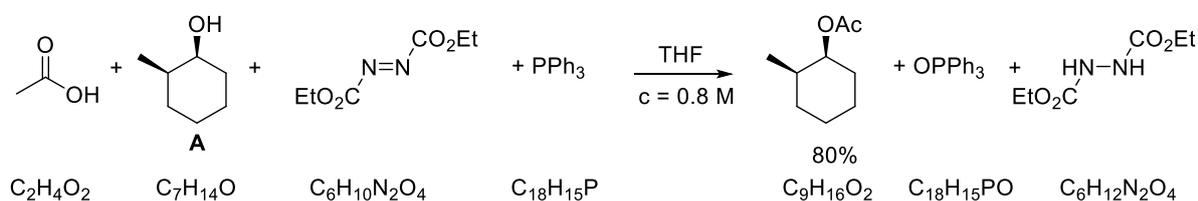
C) Pour la réaction suivante

1) Si nécessaire, complétez l'équation.

2) Calculez l'économie d'atome, le PMI et le facteur E pour cette réaction. Information supplémentaire : Densité du solvant: THF = 0.888 kg/L. La concentration indiquée est celle de la molécule A dans le solvant. Pour les calculs, 4 chiffres significatifs sont suffisants. (6 points)



### Solutions



(1 point)

#### Economie d'atomes:

Produits de départ: 86 atomes

Produit désiré: 27 atomes

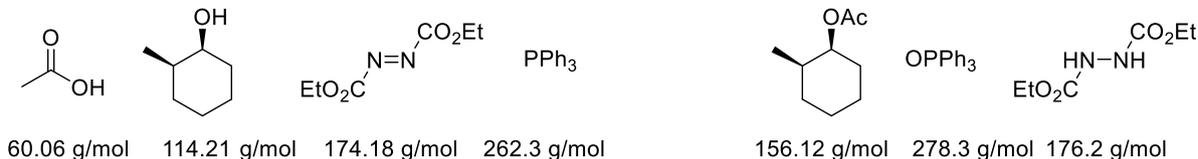
économie d'atomes:  $27/86 = 31.4\%$

(1 point)

#### PMI et facteur E

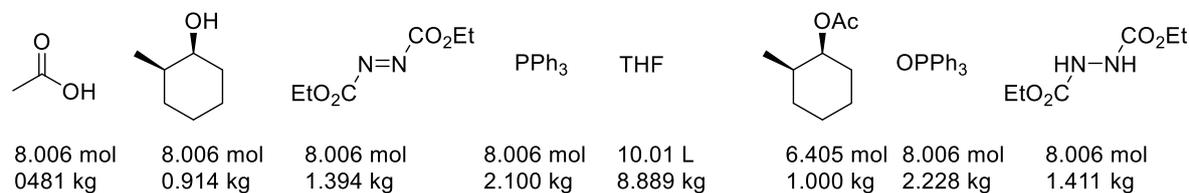
Masse atomique selon tableau périodique: C = 12.01, H = 1.01, O = 16.00, P = 30.97, N = 14.01

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)

## Exercice 2 (28 points)

La réaction du produit **A** donne un mélange de 2 produits **B** sous les conditions (1) et un mélange de 4 produits **C** sous les conditions (2).

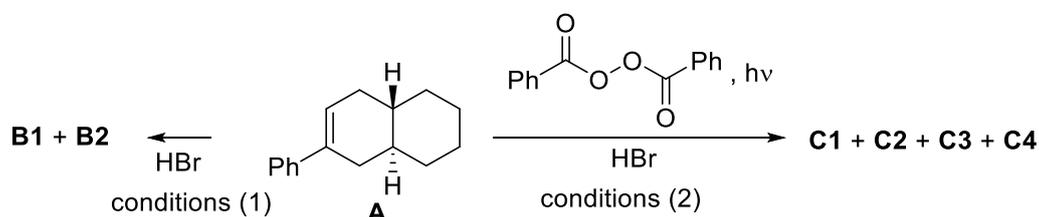
1) Donnez la structure des produits **B** et **C** obtenus (4 points).

2) Proposez un mécanisme pour les deux réactions qui rationalise la formation des produits observés (8 points).

3) Rationalisez la régiosélectivité des réactions par des interactions orbitales avec diagrammes d'énergie (4 points).

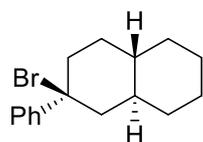
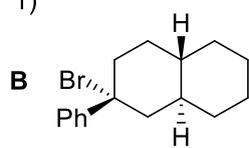
4) Dessinez la conformation la plus favorable pour les produits obtenus, et classifiez les produits selon leur stabilité. Attribuez les structures de telle sorte que l'on a pour la stabilité: **B1 > B2**, **C1 > C2 > C3 > C4**. Il n'est pas nécessaire de comparer la stabilité de **B** et **C** (6 points).

5) En présence de KOtBu dans le DMSO, seulement un des produits les plus stables **B1** et **C1** réagit: Lequel? Quels sont le (ou les) produits obtenus? Rationalisez votre réponse par des interactions orbitales avec diagramme d'énergie (6 points).

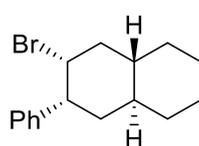
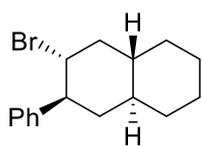
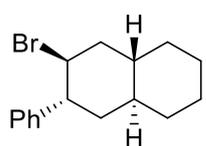
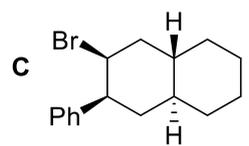


### Solutions

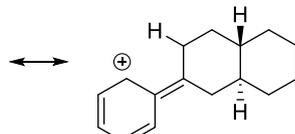
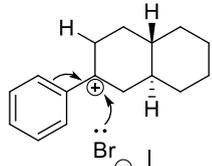
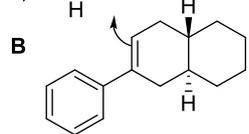
1)



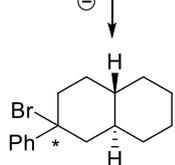
(4 points)



2)



+ 2 résonances dans le cycle

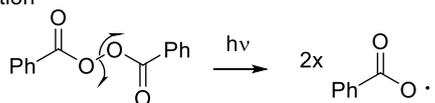


mélange de diastéréoisomère

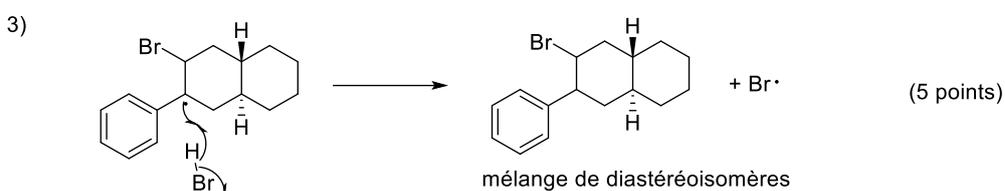
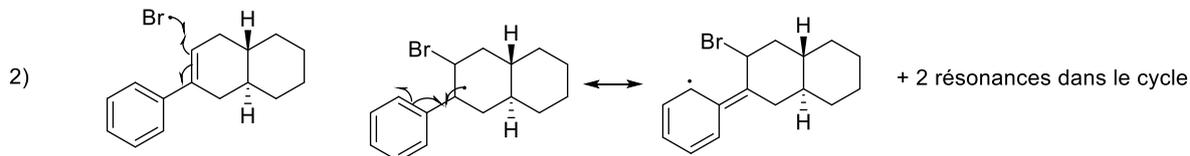
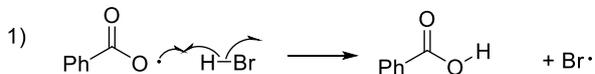
(3 points)

C

Initiation



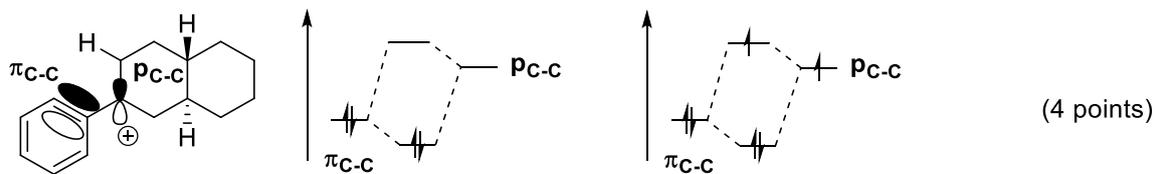
Propagation



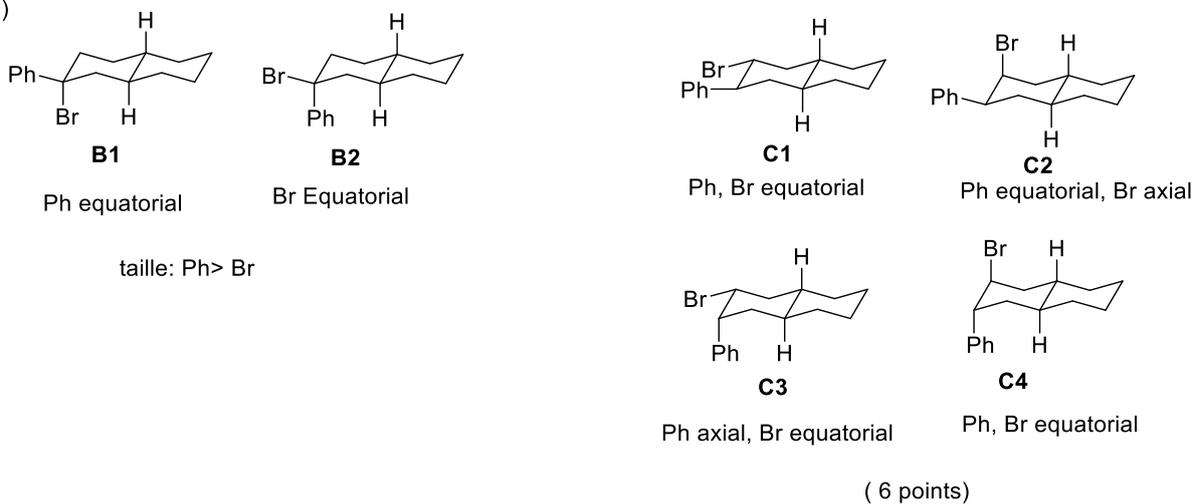
3)

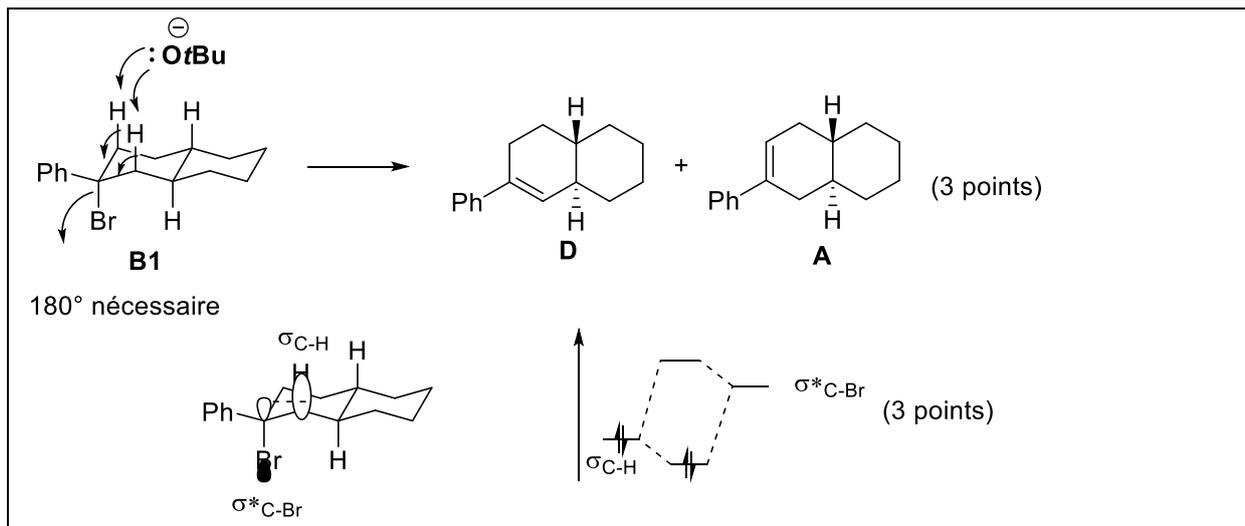
cation

radical (identical, just one electron more)



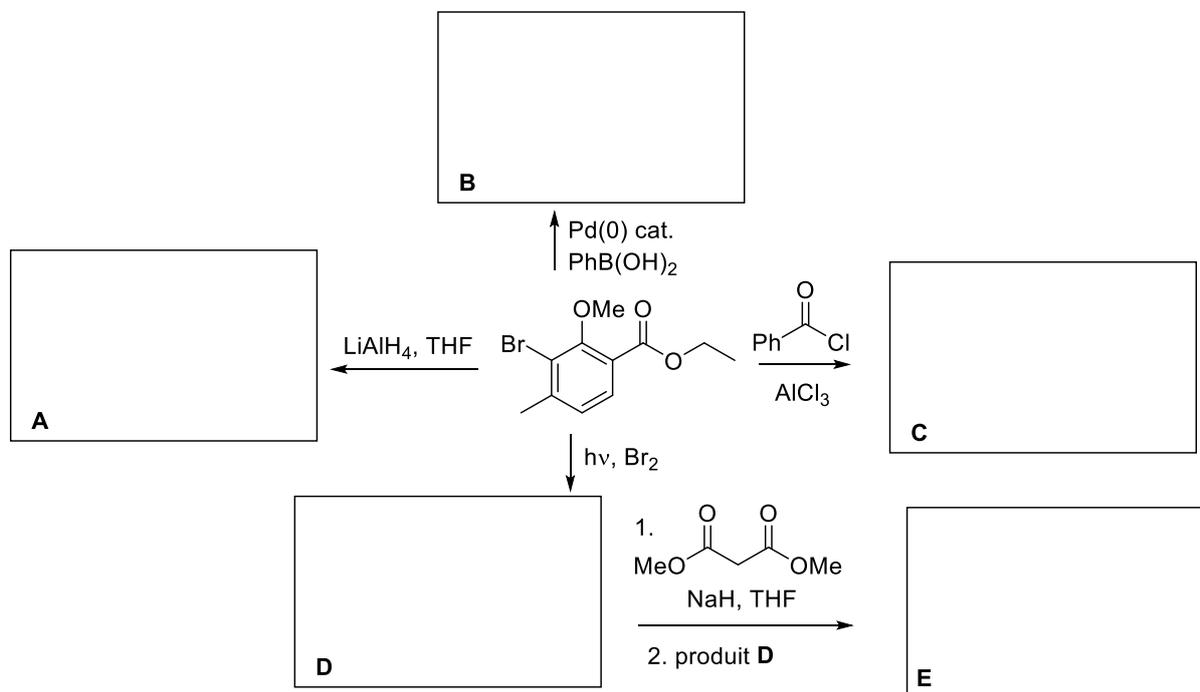
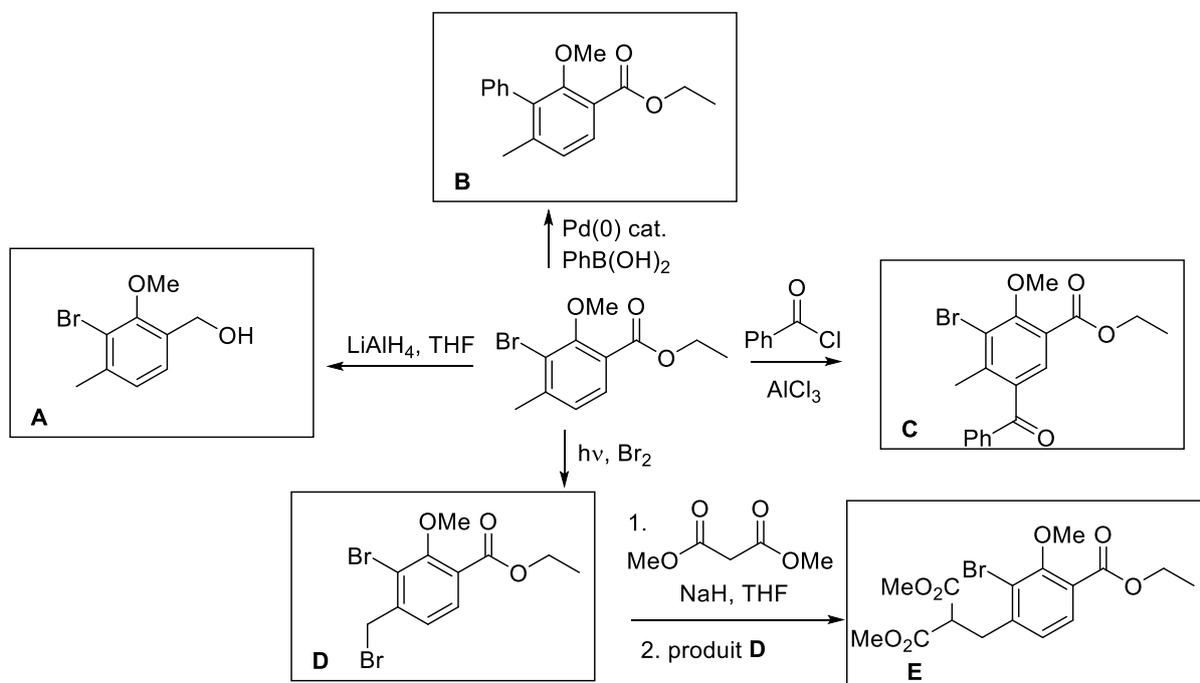
4)





**Exercice 3 (22 points)**

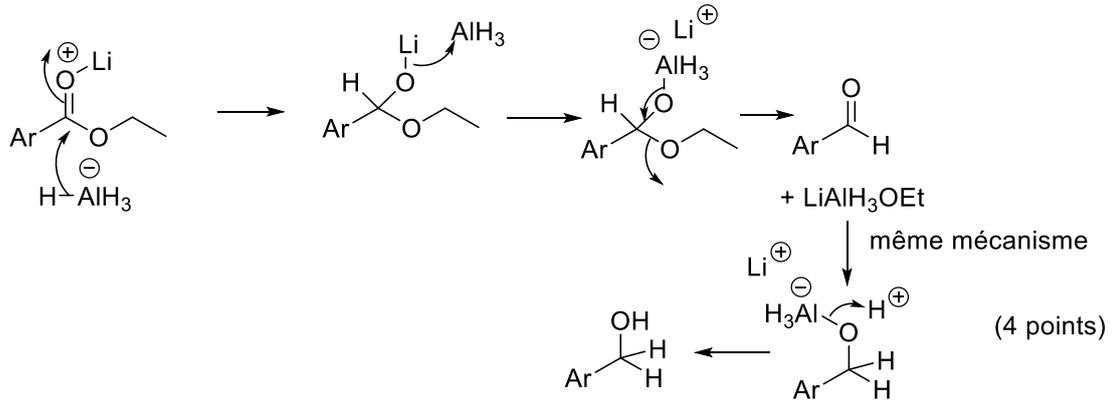
Indiquer le ou les produit(s) obtenus sous les conditions suivantes et proposer un mécanisme pour chaque transformation. Justifier les sélectivités observées si nécessaire. Les « work-up », s'ils sont nécessaires, ne sont pas mentionnés.

**Solutions**

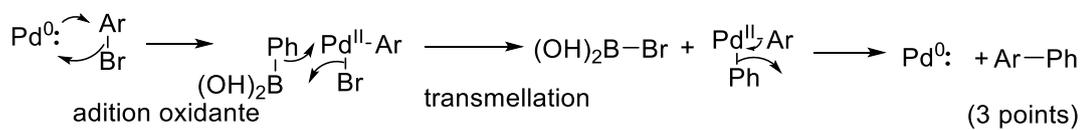
(5 points)

Mechanismes

A

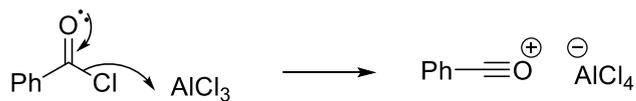


B

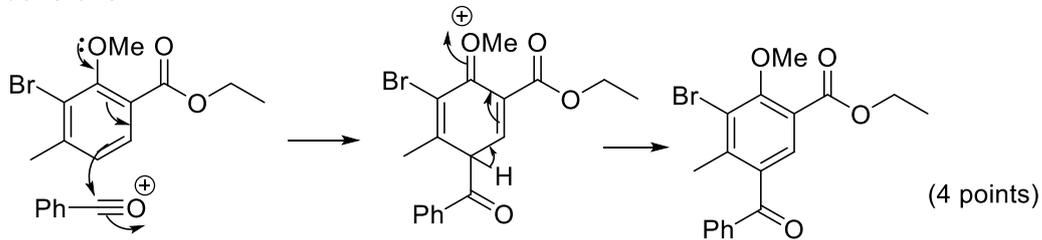


C

activation

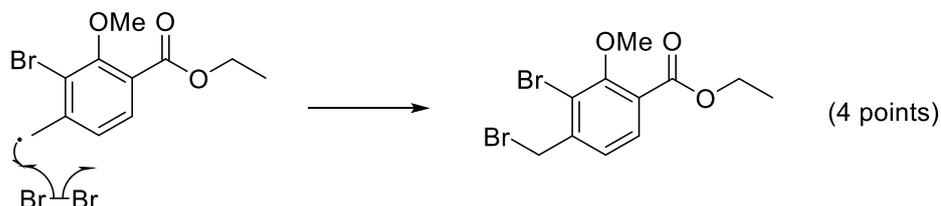
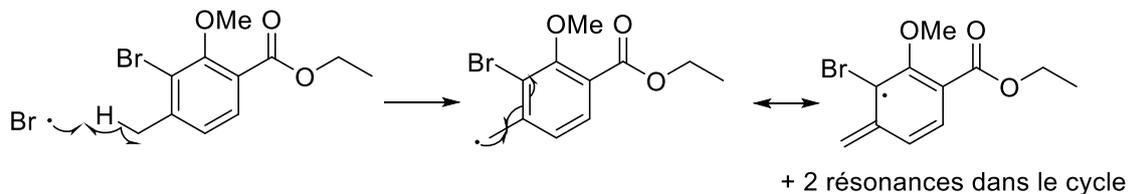
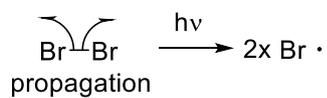


Friedel Crafts

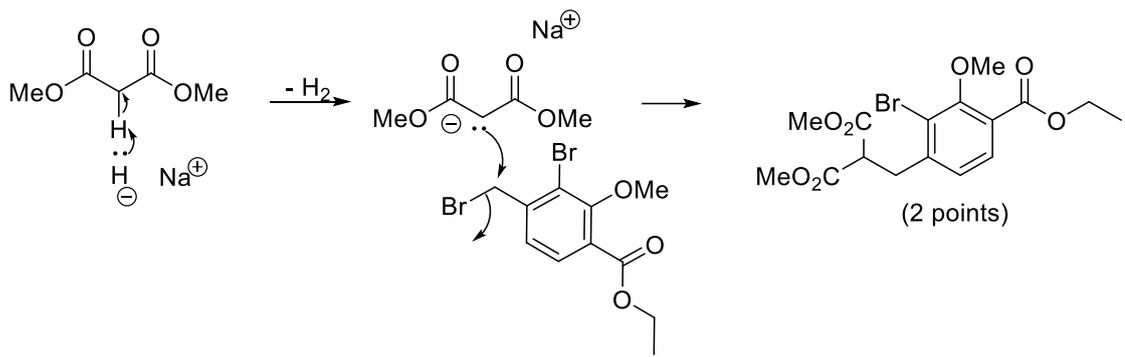


D

Initiation

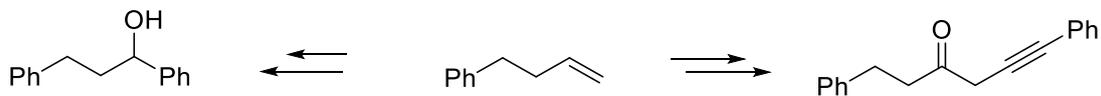
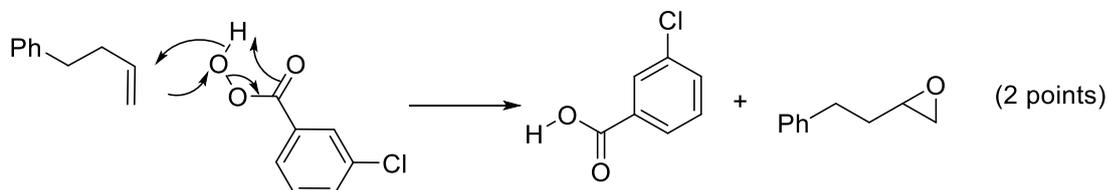
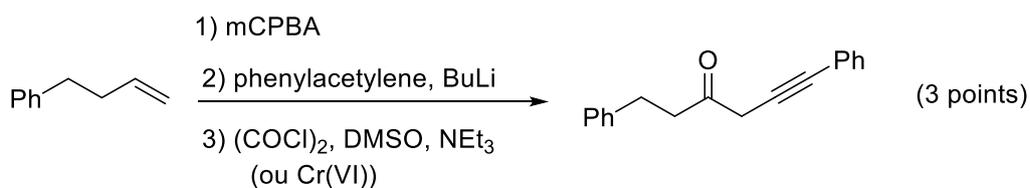
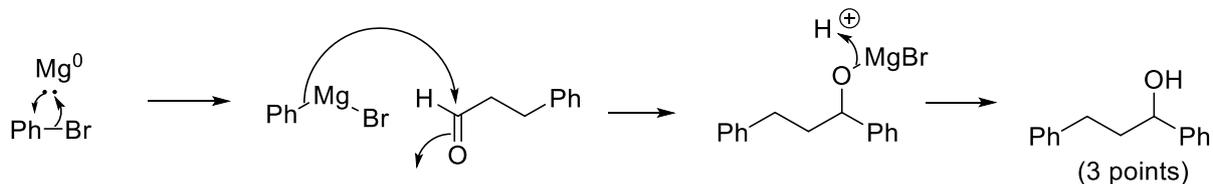
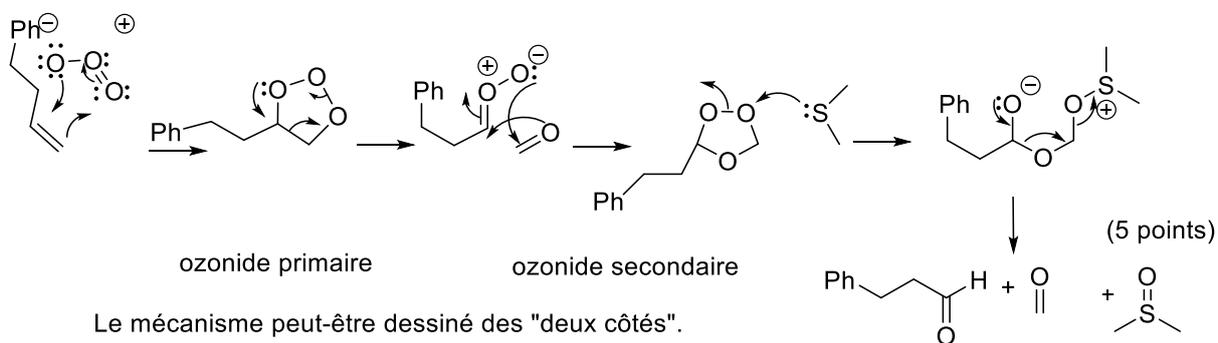
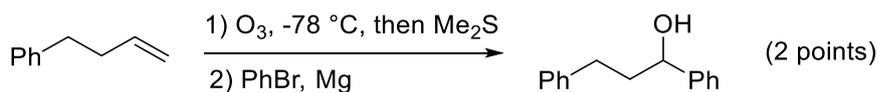


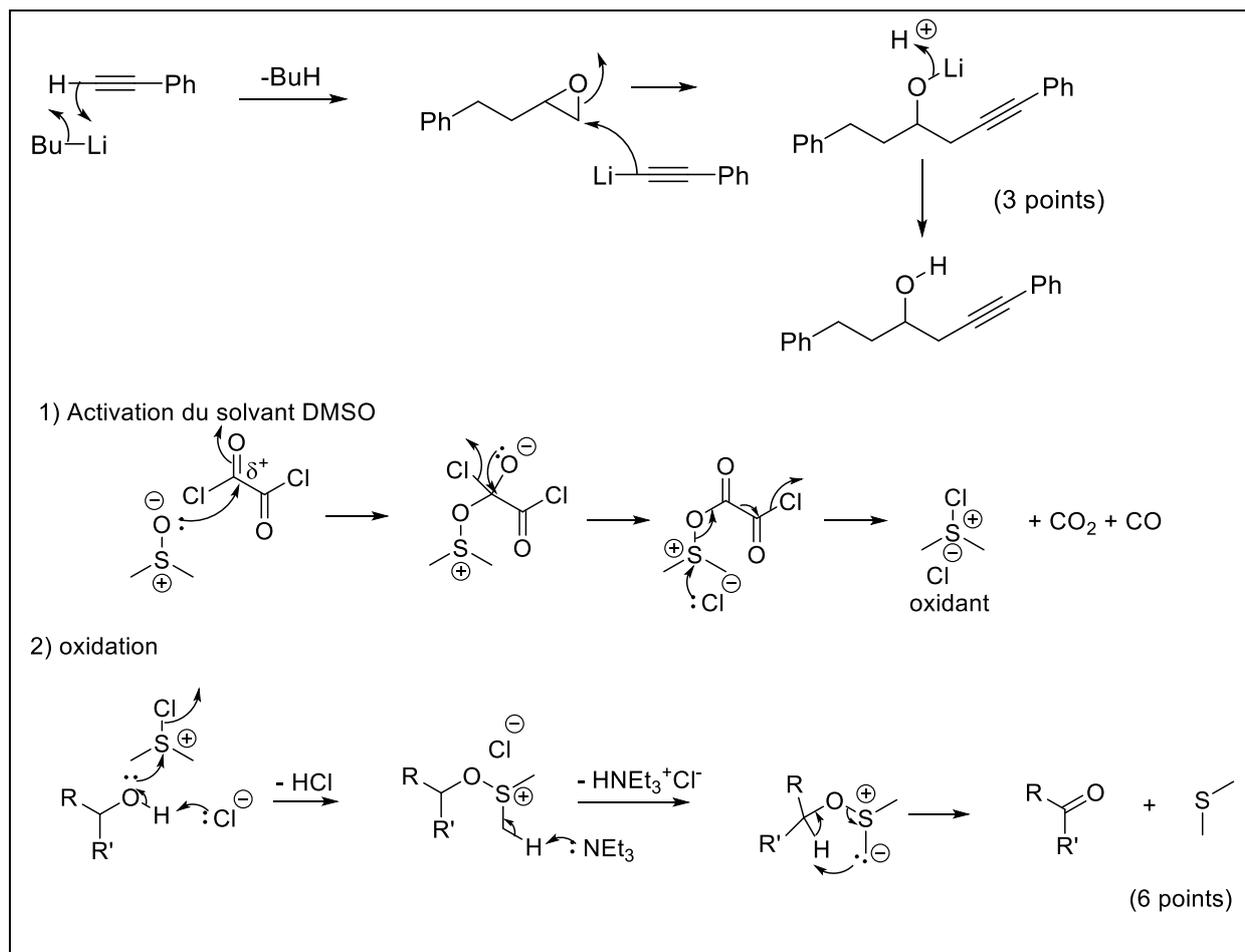
E



**Exercice 4 (24 points)**

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

**Solutions possibles:**



Autres rétrosynthèses acceptées :

**Produit 1:**

Dihydroxylation avec  $\text{OsO}_4$  suivi de clivage avec  $\text{NaIO}_4$ , suivi de l'addition du Grignard: totalité des points. Dans ce cas, 5 points ont été accordés pour les étapes avec  $\text{OsO}_4$  et  $\text{NaIO}_4$  en remplacement de l'ozonolyse.

**Produit 2:**

1) Ozonolyse/Addition de propargyl Grignard/oxidation: totalité des points. Dans ce cas, 2 points ont été accordé pour l'ozonolyse en remplacement de l'époxidation.

2) Stratégie utilisant une dihydroxylation/dibromination suivie d'une  $\text{SN}_2$  (une stratégie OK du point de vue réactivité, mais qui ne conduirait pas à la sélectivité désirée):

2/3 des points si un groupe activateur a été utilisé pour former un groupe partant (OTs, OMs)

1/3 des points si un groupe activateur n'a pas été utilisé.

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