

Chimie Générale Avancée II-Partie Organique

Vendredi 28 juin 2024, examen, 15h15 – 18h45, CE 1, CE12

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

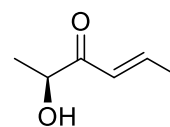
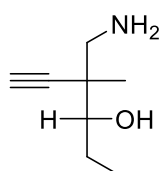
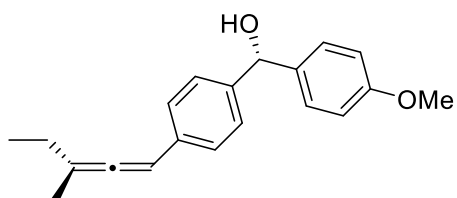
Ex. N°3...../22

Ex N°4 :/24

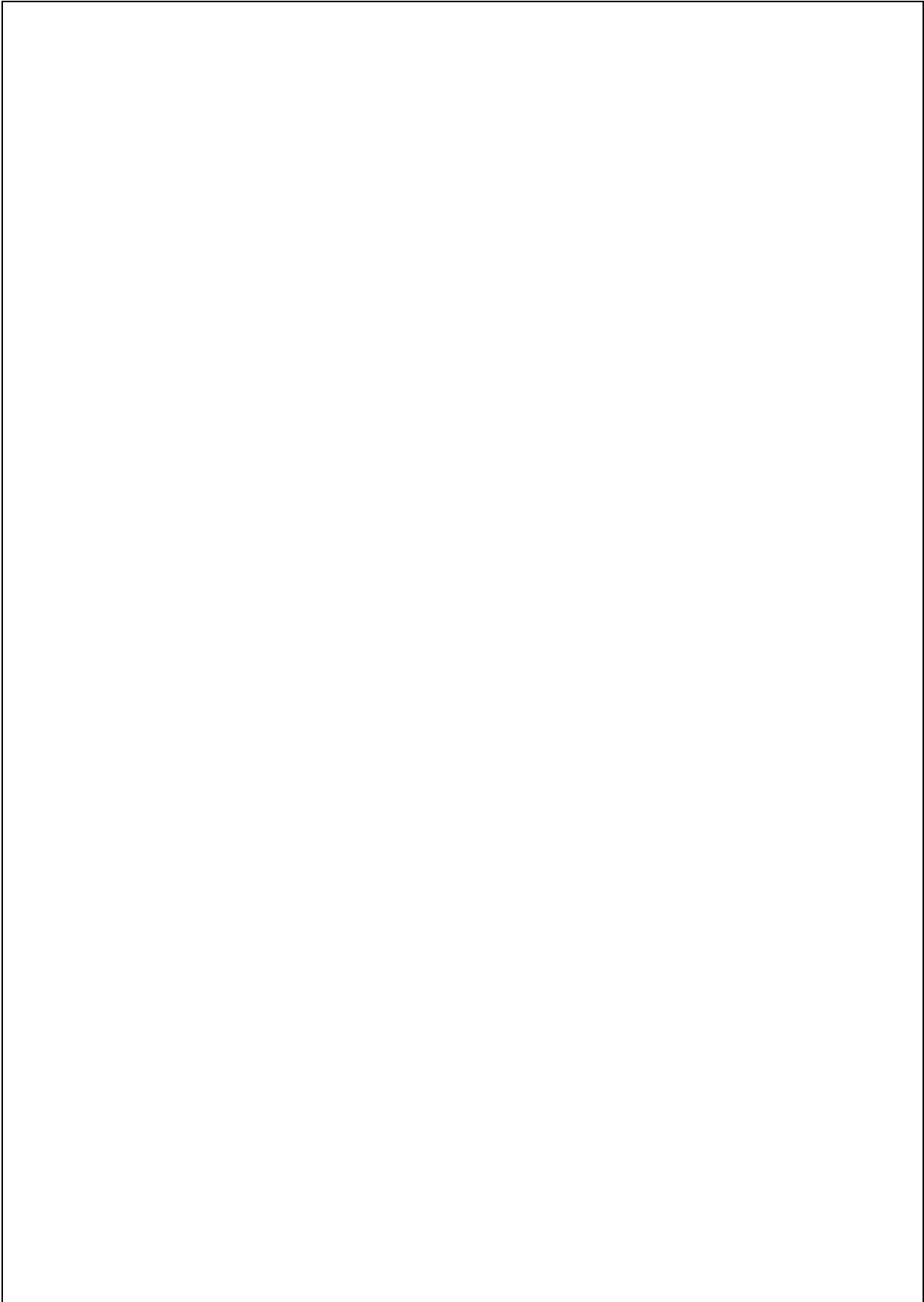
Total :/100

Exercice 1 (26 points)

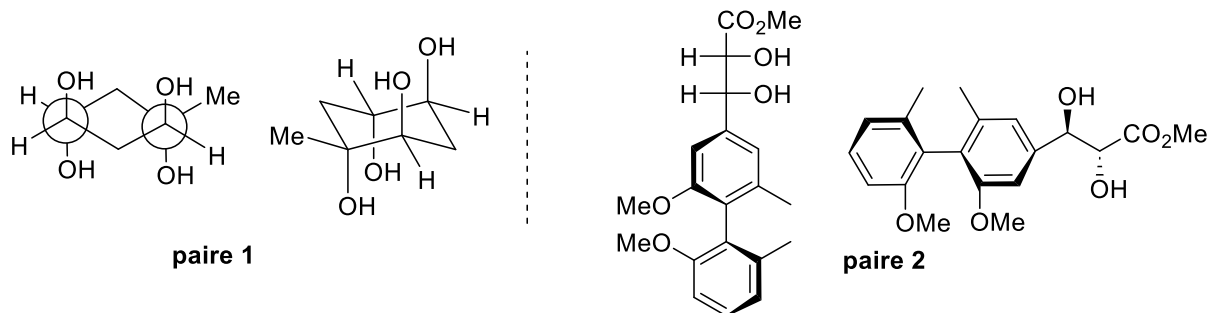
A) Dans les molécules suivantes, indiquez par un astérisque les éléments de chiralité et les oléfines de géométrie définie. Donnez la configuration absolue de ces éléments de chiralité en utilisant les stéréodescripteurs R et S et la géométrie des oléfines avec les descripteurs E et Z et indiquez l'ordre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



Vos réponses



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)

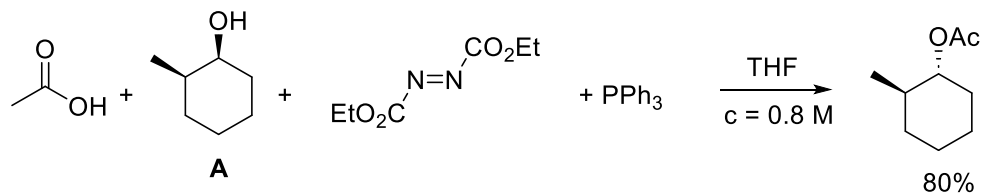


Vos réponses

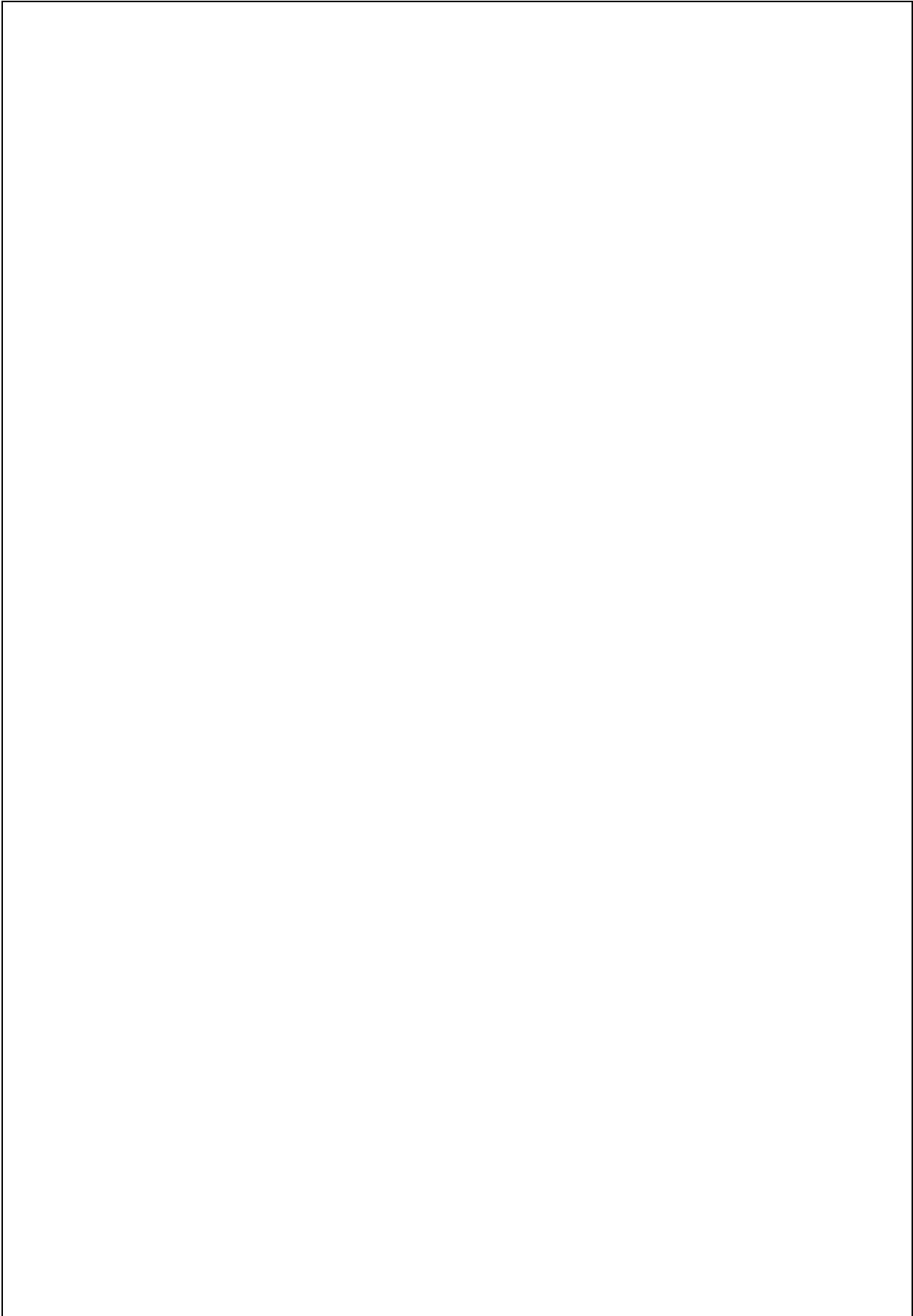
C) Pour la réaction suivante

1) Si nécessaire, complétez l'équation.

2) Calculer l'économie d'atome, le PMI et le facteur E pour cette réaction. Information supplémentaire : Densité du solvant: 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)



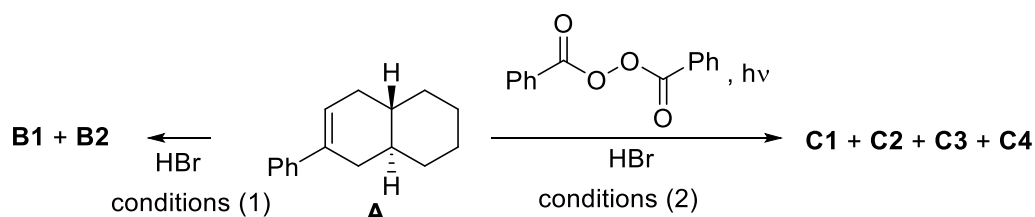
Vos réponses



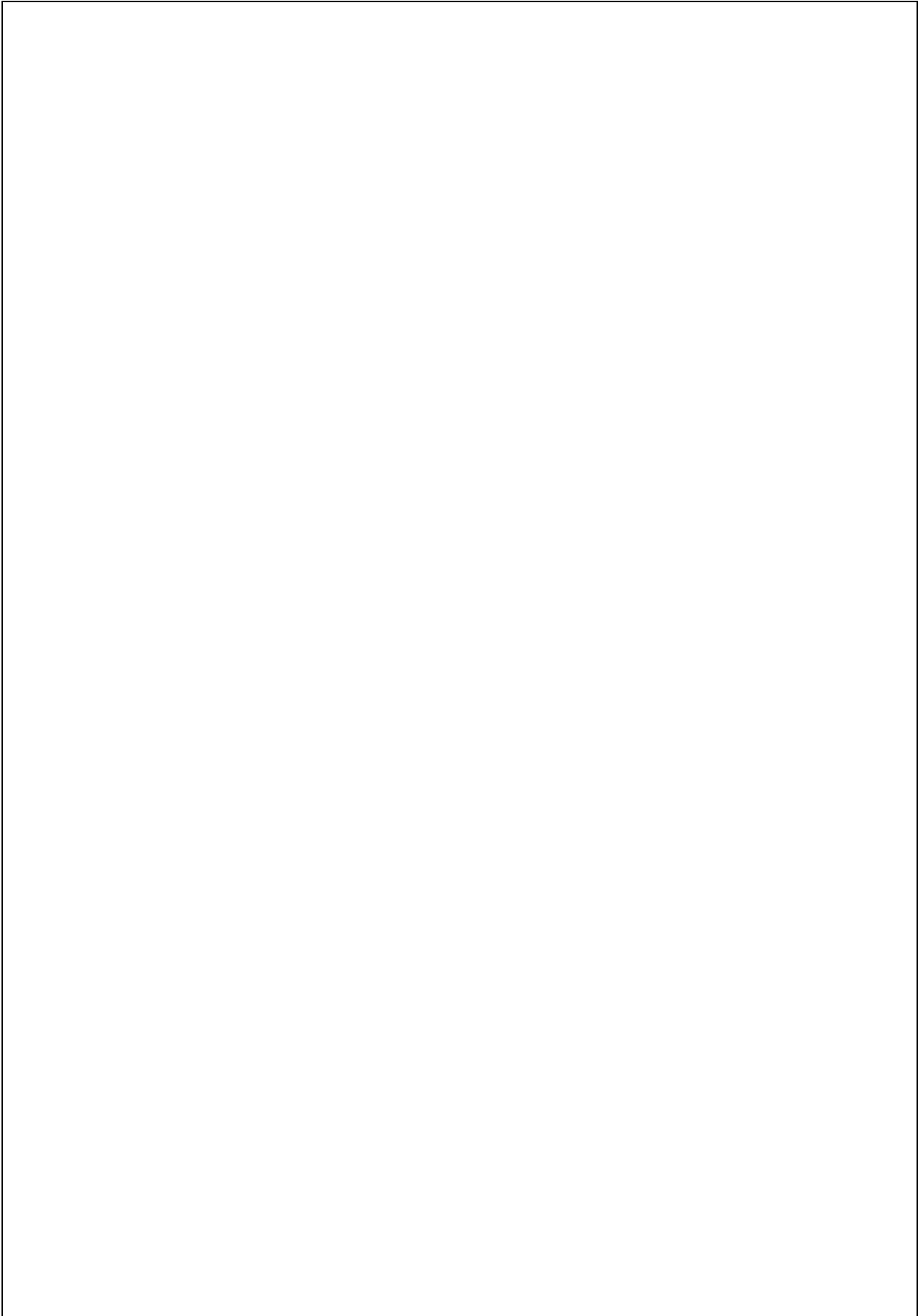
Exercice 2 (28 points)

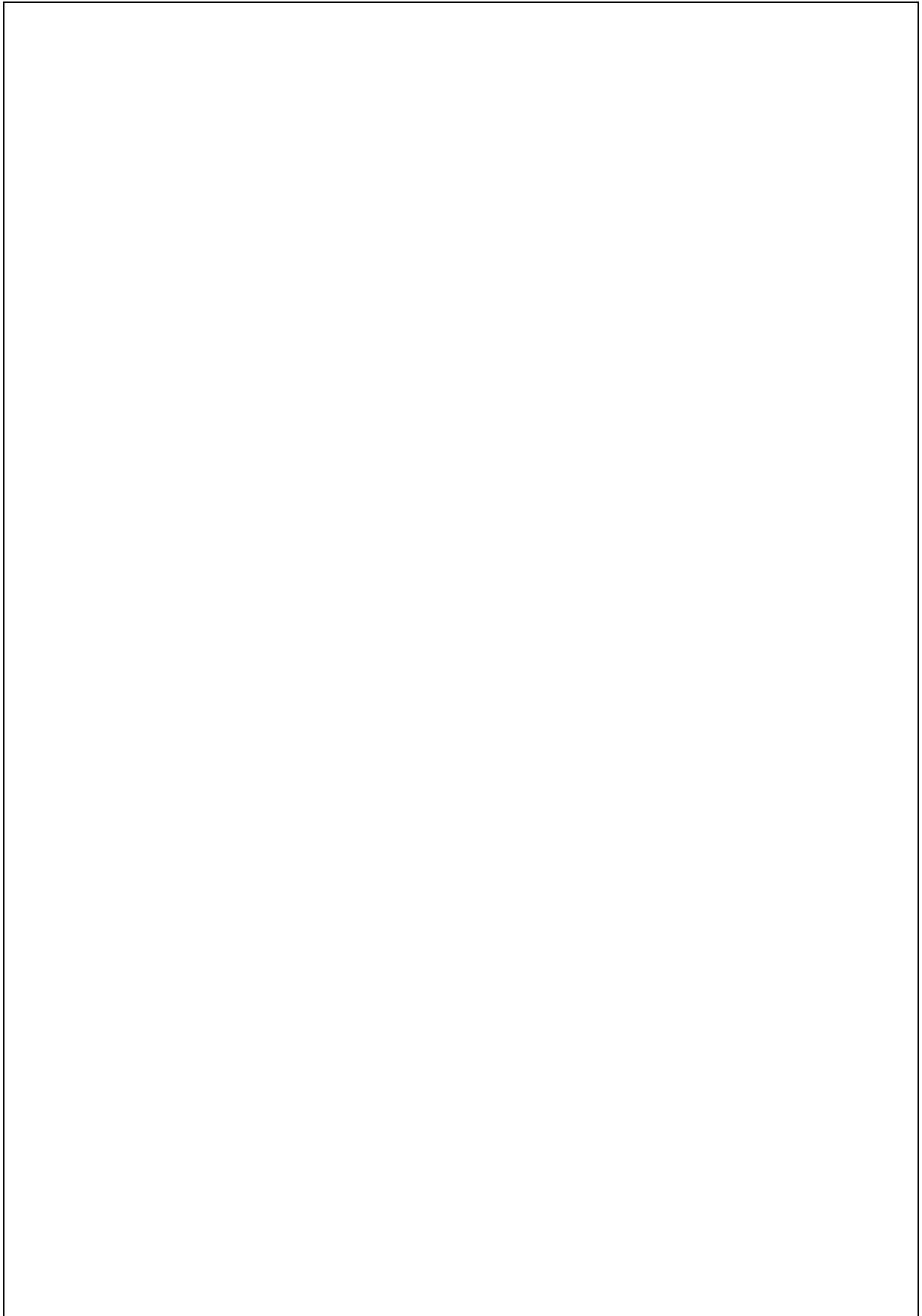
La réaction du produit **A** donne un mélange de 2 produits **B** sous les conditions (1) et un mélange de 4 produits **C** sous les conditions (2).

- 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 KO^tBu 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).



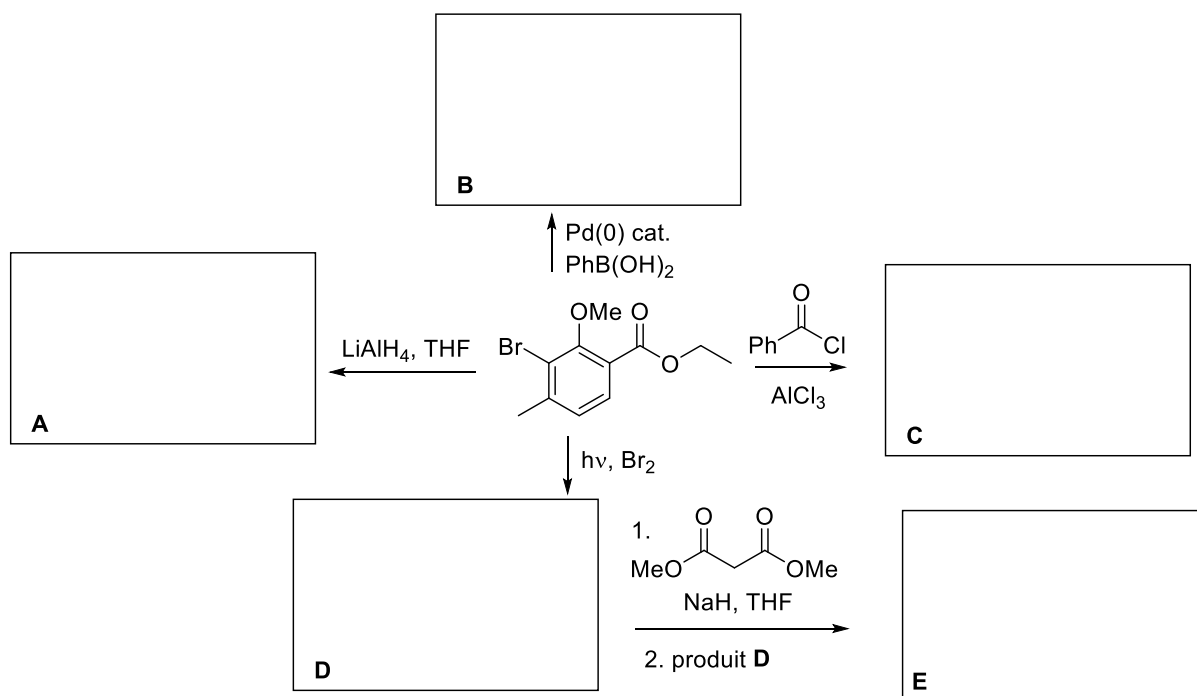
Vos réponses

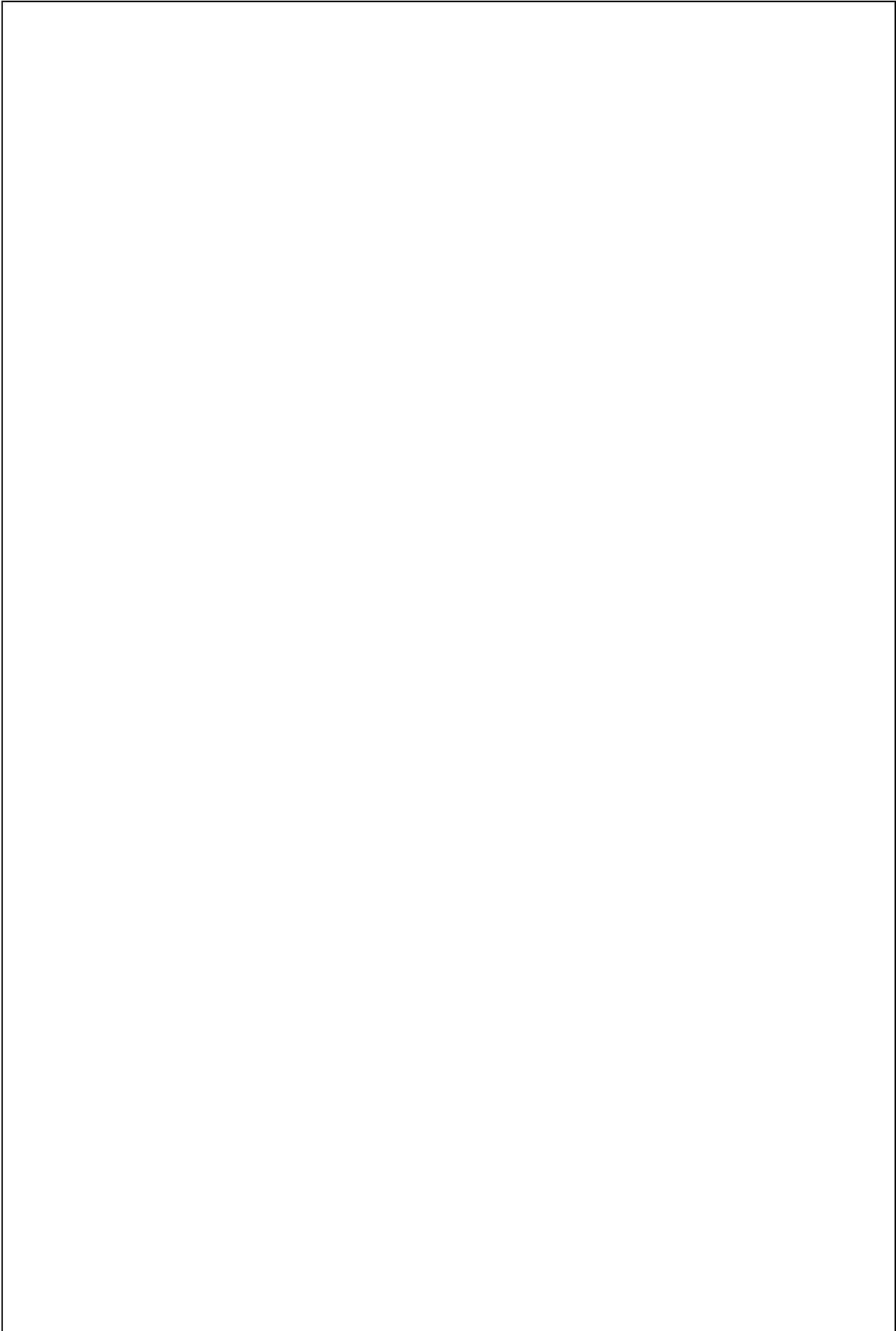


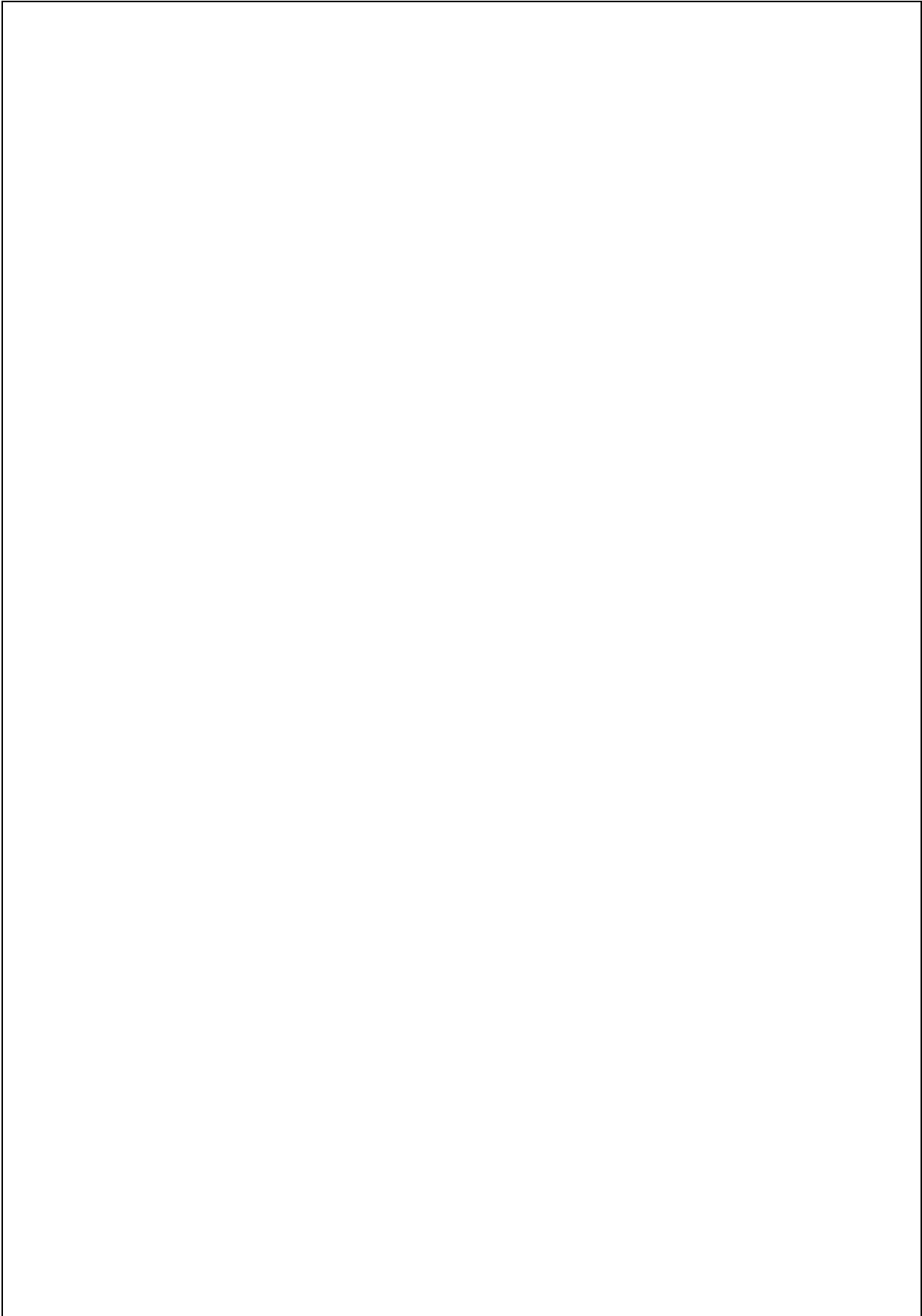


Exercice 3 (22 points)

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

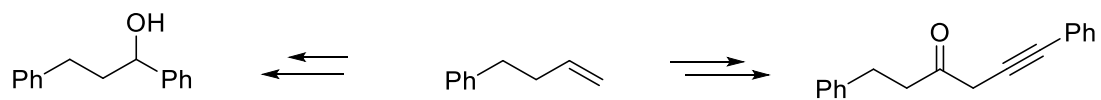
**Mécanismes**





Exercice 4 (24 points)

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



Vos réponses

