

## Chimie Générale Avancée II-Partie Organique

Lundi 17 aout 2020 examen, 8h15 – 11h15

Version modifiée (adaptée au nouveau programme)

### Conditions d'examen

- Les sacs doivent être déposés en bas de l'auditoire au début de l'examen.
- Les réponses peuvent être faites en Français ou en Anglais.
- Les ordinateurs, les traducteurs électroniques, les calculatrices et les smart phones sont interdits.
- Les candidats doivent déposer un **document d'identité** comportant une photographie en évidence sur la table. Ils 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.
- Prière de rendre ce document séparément de l'examen du Dr. Patiny
- Durée de l'examen : 180 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**. 108 points sont possibles à la partie organique de l'examen.
- **A la fin de l'examen**: Merci de contrôler votre nom en première page, descendre apporter vos copies complètes en bas de la salle, les deux parties séparément et signer pour confirmer, reprendre vos affaires et remplir la feuille d'évaluation.
- **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
- Le formulaire qui sera mis à disposition pour la partie analytique
- Une règle

NOM : .....

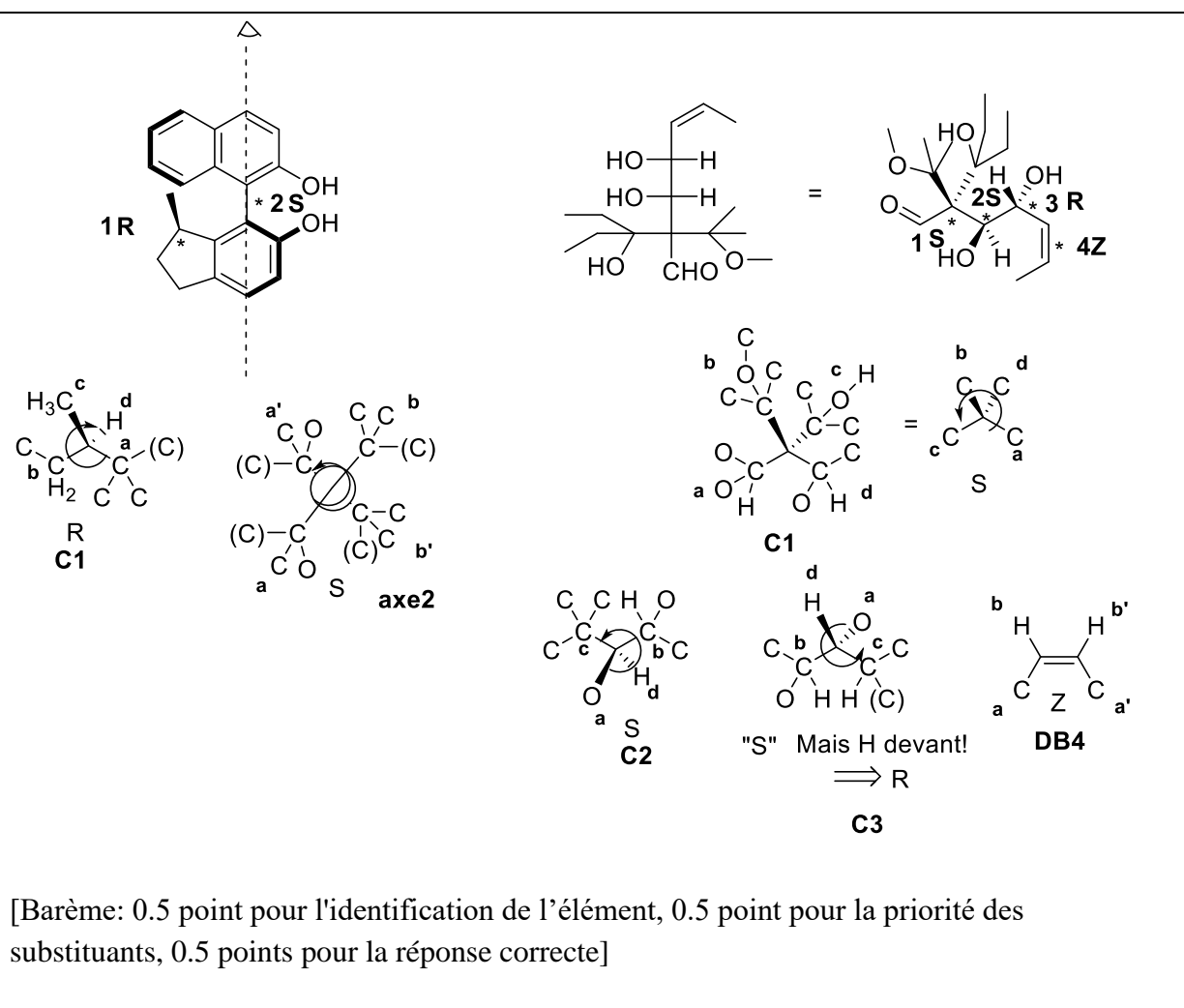
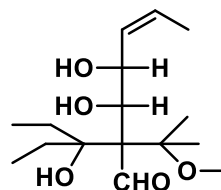
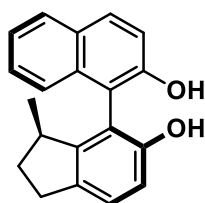
Prénom : .....

Section : .....

N° de place : .....

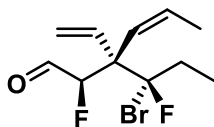
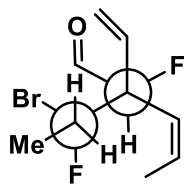
# **Exercice 1** (14 points, examen CGA I, 2019)

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)

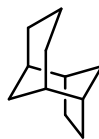


[Barème: 0.5 point pour l'identification de l'élément, 0.5 point pour la priorité des substituants, 0.5 points pour la réponse correcte]

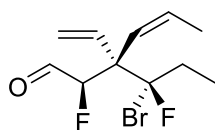
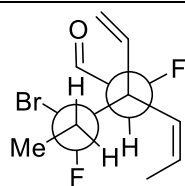
B) Pour les paires de molécules ci-dessous, indiquez la relation stéréochimique existant entre les molécules de la paire (identiques, énantiomères, diastéréoisomères). **Vous devez justifier clairement vos réponses.** (5 points)



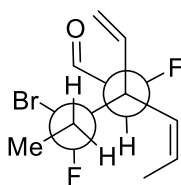
paire 1



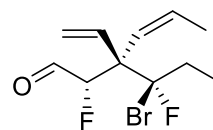
paire 2



paire 1

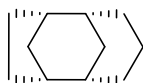


=

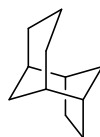


images miroirs, énantiomères

[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]



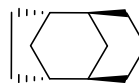
paire 2



=



=

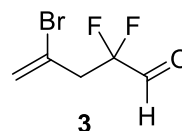
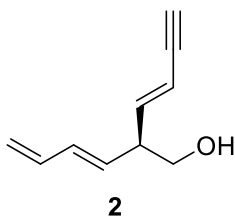
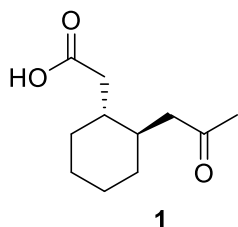


2 centres différents, 2 centres identiques:  
diastéréoisomères

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

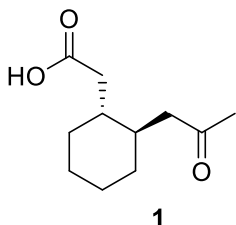
## Exercice 2 (15 points, examen CGA II, 2020)

Donner la nomenclature systématique des composés suivants. Les réponses peuvent être en Français ou en Anglais



### Vos réponses

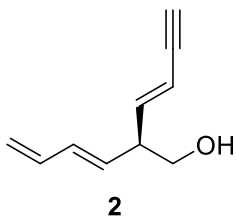
1



2-((1*R*,2*R*)-2-(2-oxopropyl)cyclohexyl)ethanoic acid  
2-((1*R*,2*R*)-2-(2-oxopropyl)cyclohexyl)acetic acid  
acide 2-((1*R*,2*R*)-2-(2-oxopropyl)cyclohexyl)acétique  
acide 2-((1*R*,2*R*)-2-(2-oxopropyl)cyclohexyl)éthanoïque

(6 points)

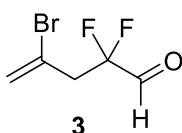
2



(*S,E*)-2-((*E*)-but-1-en-3-yn-1-yl)hexa-3,5-dien-1-ol

(6 points)

3



4-bromo-2,2-difluoropent-4-enal

(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)]

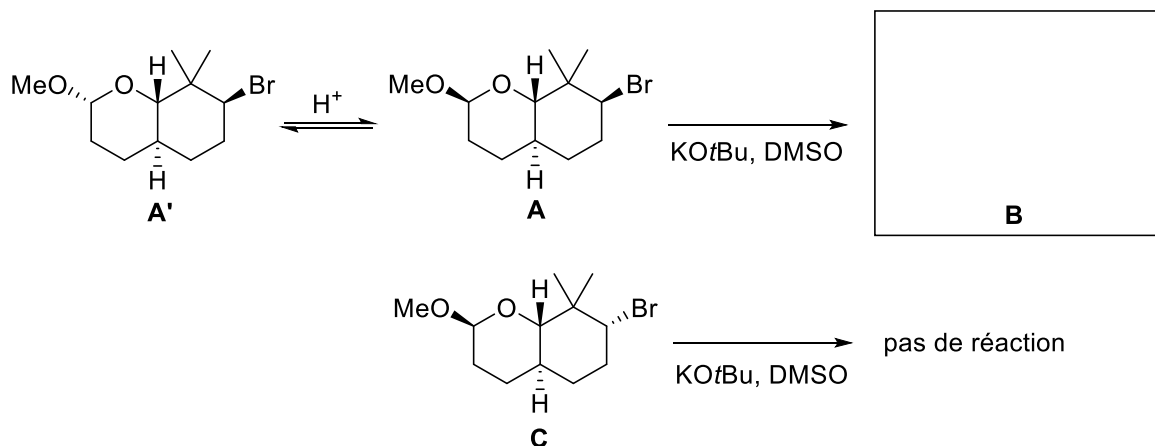
### Exercice 3 (22 points, examen CGA II, 2020)

Pour les transformations suivantes:

A) Dessiner la conformation la plus favorable pour A et A' et justifier votre choix. Donner le mécanisme qui permet de transformer A en A' en milieu acide. (8 points)

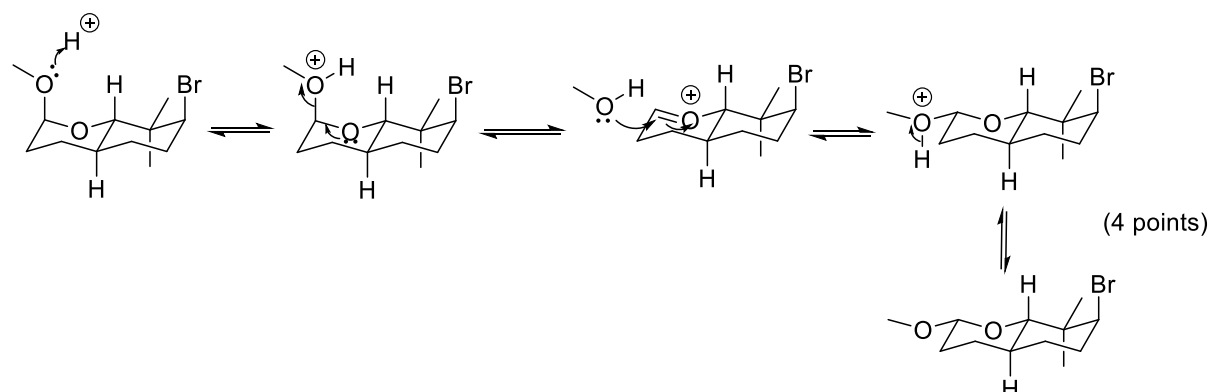
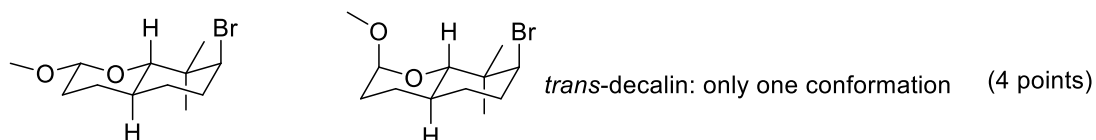
B) A est plus stable que A'. Pourquoi? Justifier votre réponse en vous reposant sur une analyse de la stérique et des interactions entre orbitales. Pour les orbitales, dessiner les interactions orbitales et les diagrammes d'énergie. (8 points).

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



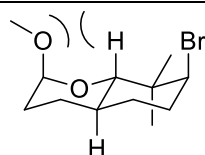
#### Vos réponses

A)



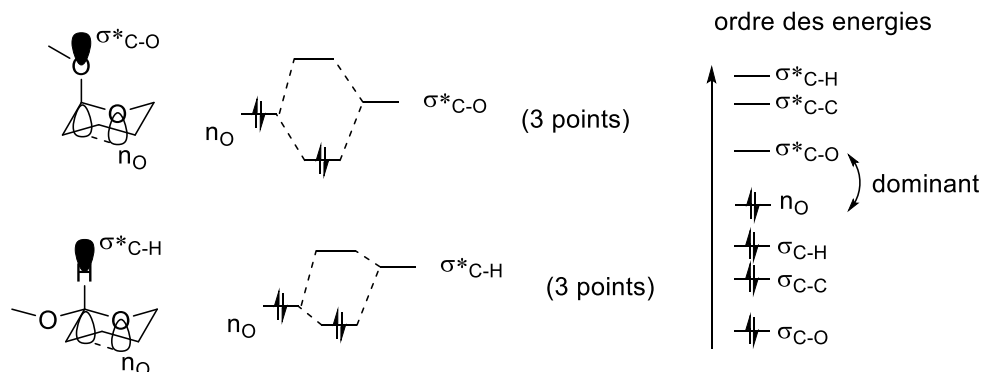
[barème: Structure: 2 points pour la décaline, 2 points pour les substituants (-0.5 points pour chaque erreur): Mécanisme: 1 point par étape, réponse partiellement correcte: 0.5 points]

B)



position axiale défavorisée stériquement (1 point)

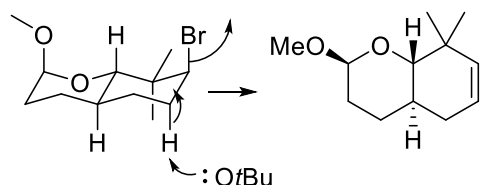
Analyse des orbitales:



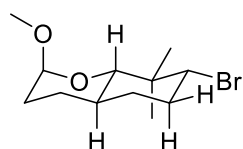
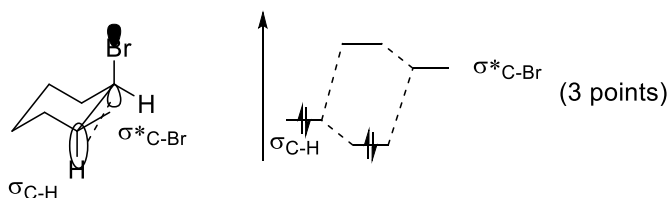
L'interaction dominante  $n_O \sigma^*_{C-O}$  favorise la position axiale, l'effet domine sur la stérique! (1 point)

[barème: 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]

C)



Elimination E2 (2 points)

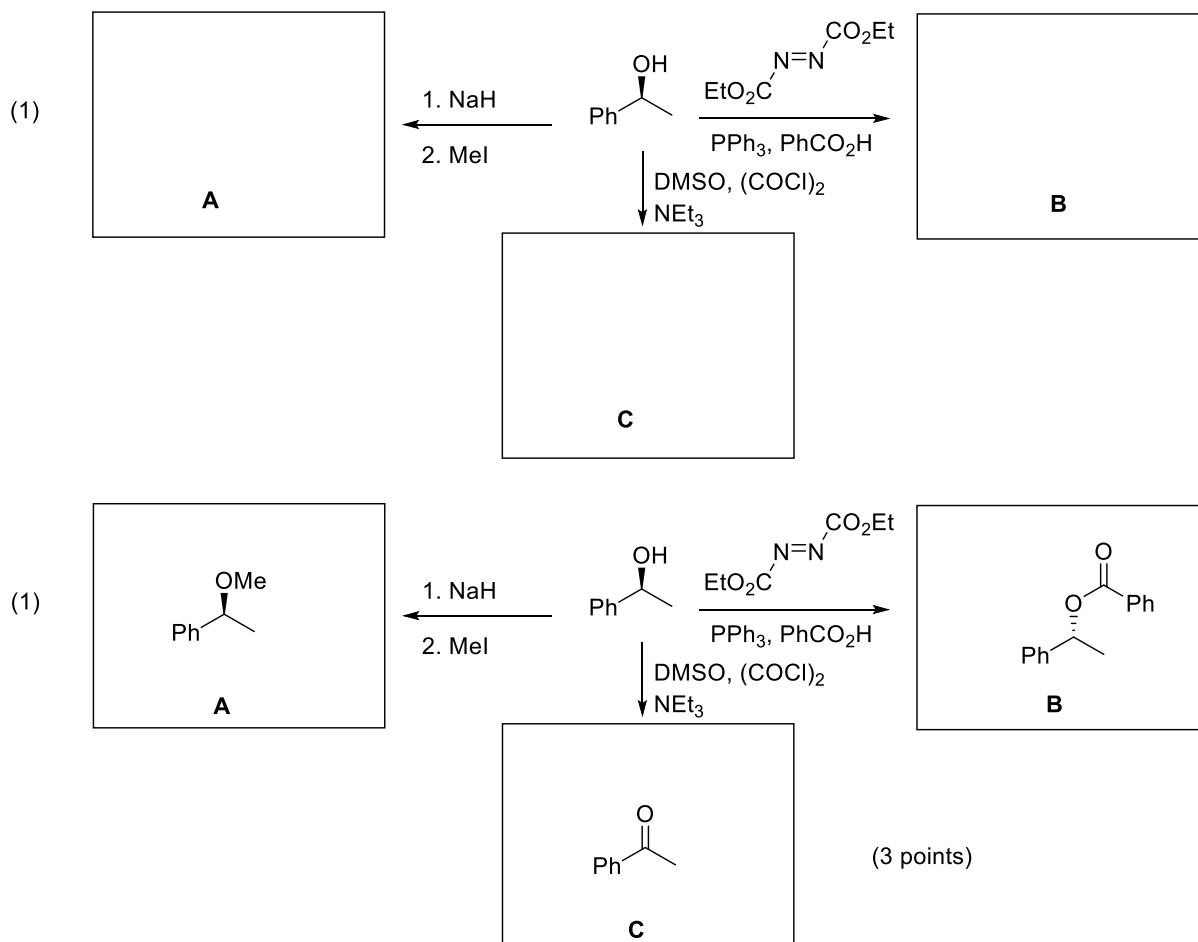


pas de H en anti, impossible (1 point)

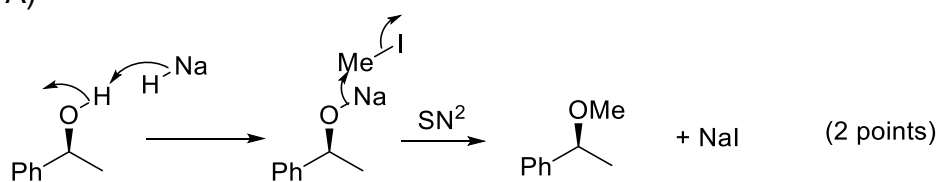
[barème: 1 point pour le mécanisme, 1 point pour la géométrie anti, 1.5 points pour les interactions orbitalaires, 1.5 points pour les énergies, 1 point pour la justification]

**Exercice 4** (23 points, CGA II 2020, raccourci de 15 points)

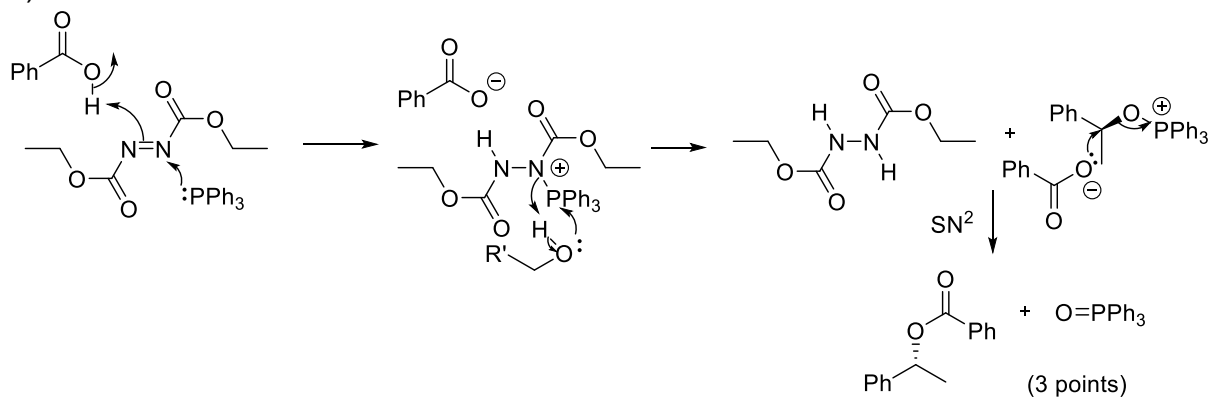
Indiquer les produits obtenus sous les conditions suivantes et proposer un mécanisme pour les transformations. Justifier les sélectivités observées si nécessaire.

**Mécanisme**

A)

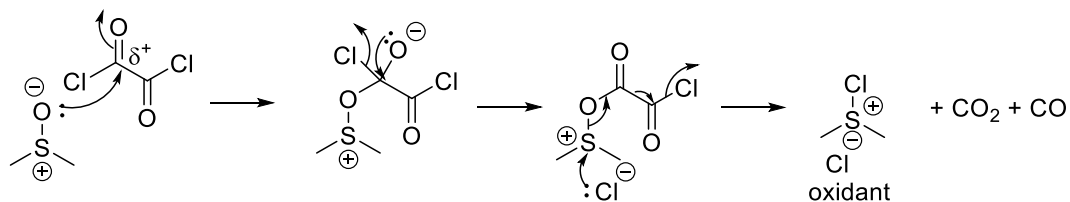


B)

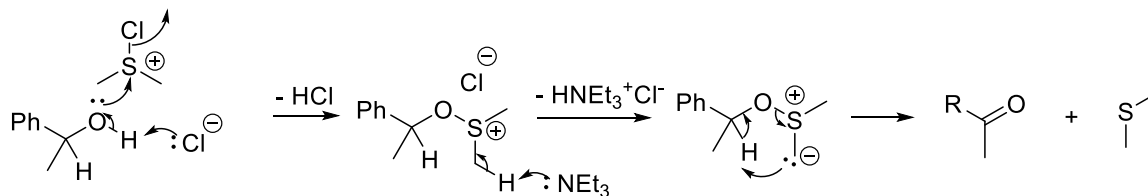


C)

1) Activation du solvant DMSO

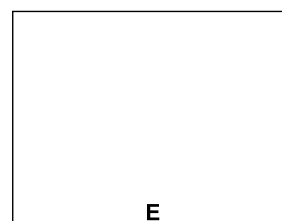
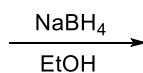
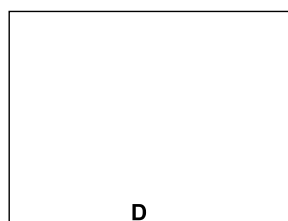
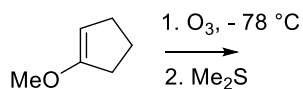


2) oxidation

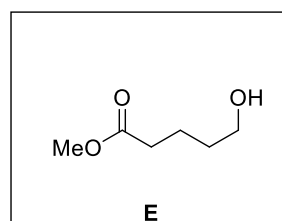
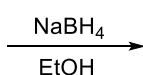
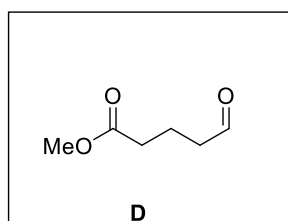
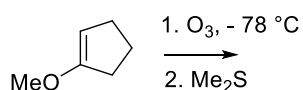


(6 points)

[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.]



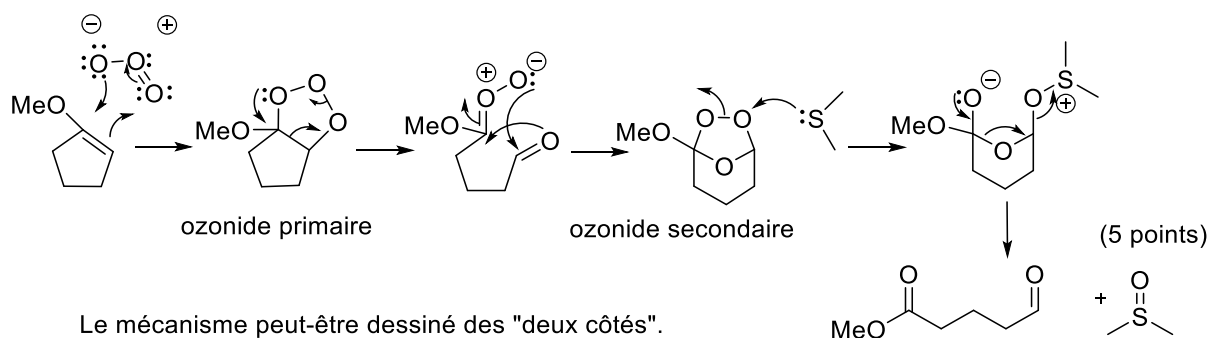
Solutions



(2 points)

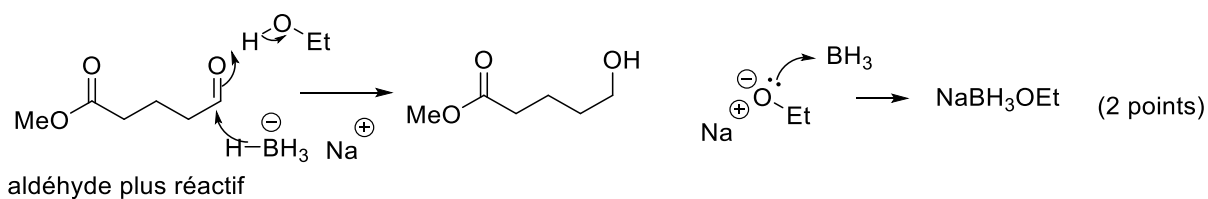
Mécanisme

D)



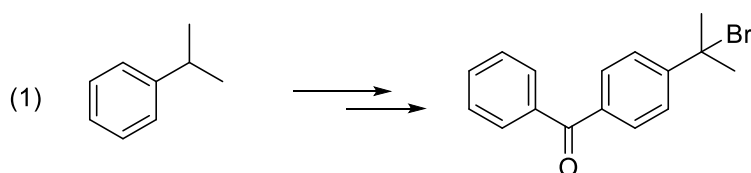


E)

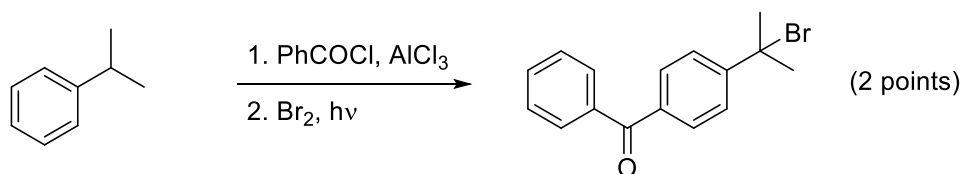


**Exercice 5** (19 points, examen CGA II 2020, raccourci de 14 points)

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

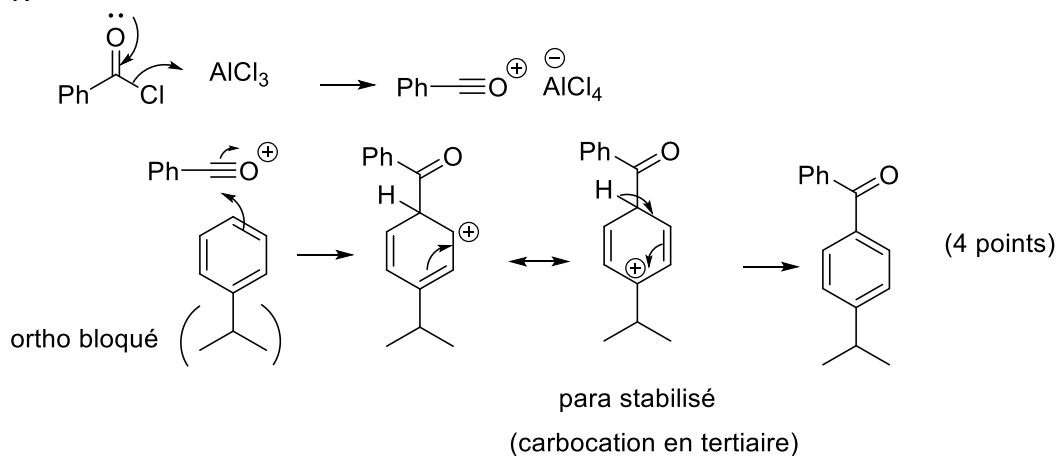


**Vos réponses**

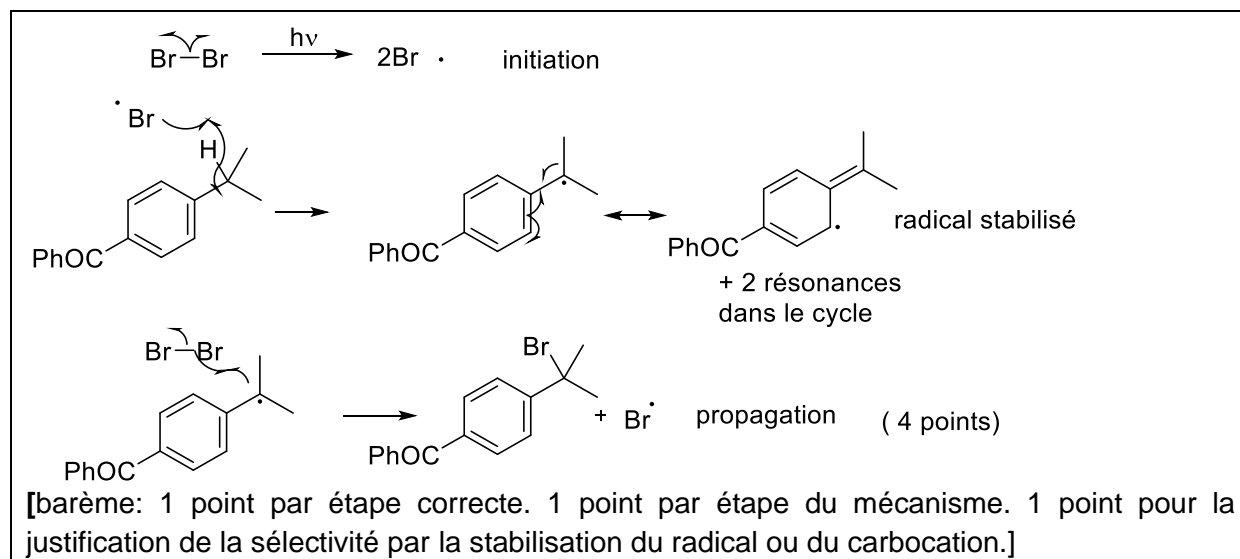


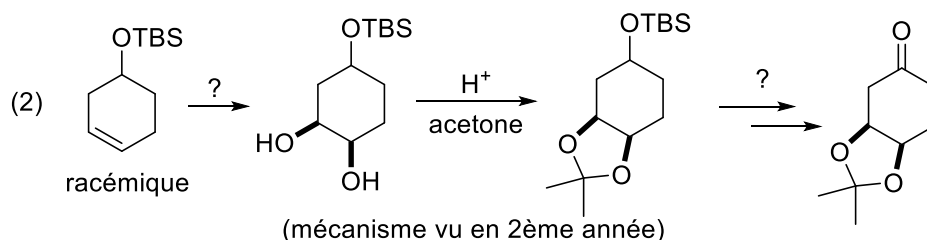
(ordre inverse aussi OK)

1.

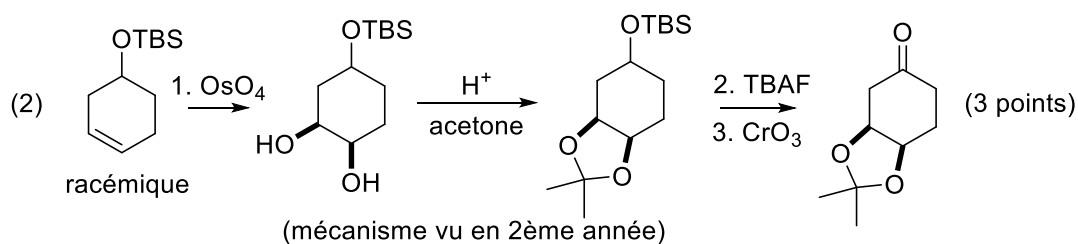


2.

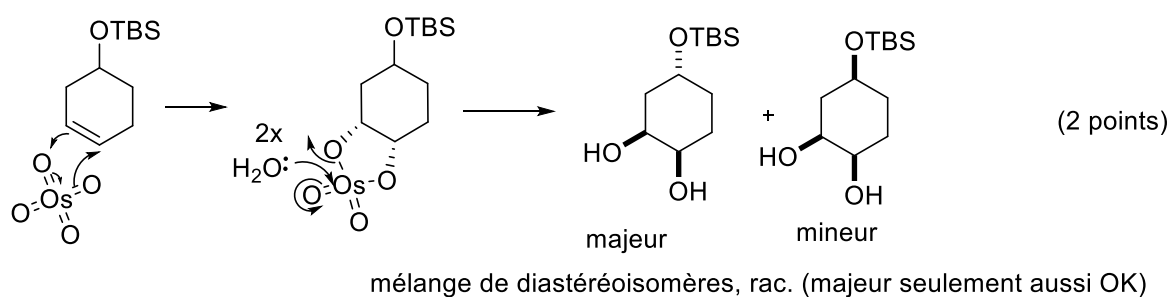




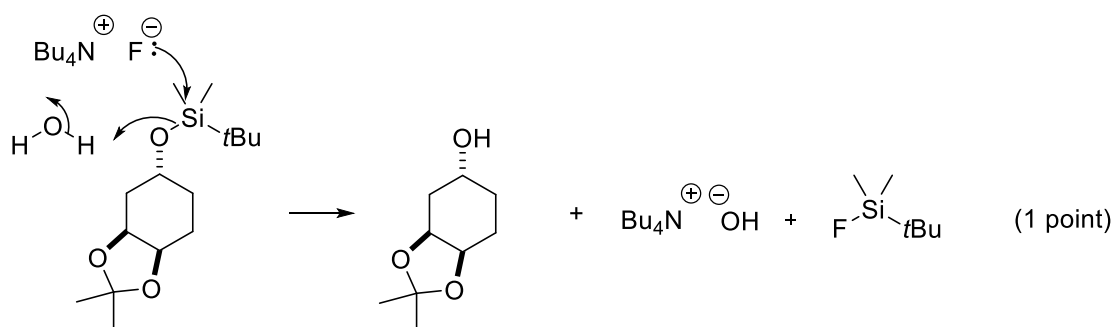
**remarque:** il n'est pas nécessaire de décrire le mécanisme de la deuxième étape, car ce type de réaction a été déplacé en deuxième année.



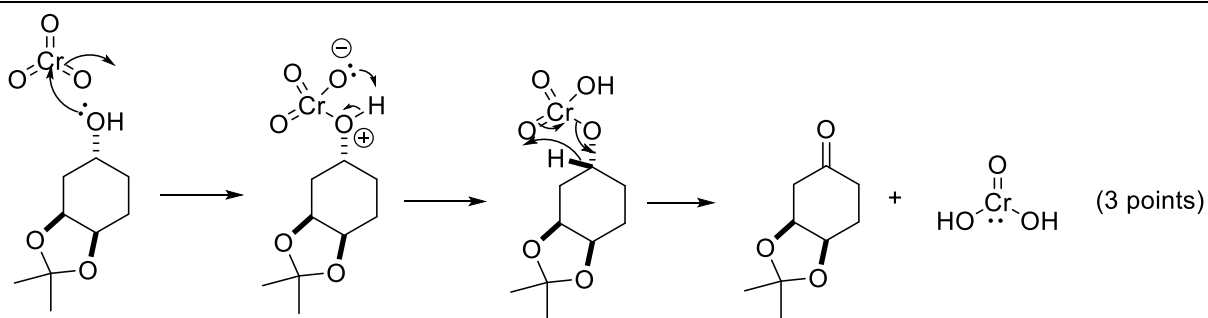
1.



2.



3.



[barème: 3 points pour la proposition d'étapes. 1 point par étape du mécanisme. 0.5 point possible pour réponses partiellement correctes. 1 point pour rationaliser la stéréochimie observée]

[barème pour autre solutions possibles: la solution est corrigée en mode négatif en partant du même maximum de point, pour l'étape si un autre réactif est proposé, pour l'exercice complet si une autre stratégie de synthèse a été choisie, seules les étapes rapprochant du produit désiré comptent.]