CHIMIE ORGANIQUE II (CHM–2000) – Professeur Thierry Ollevier Corrigé–Examen partiel nº 1 – vendredi 14 février 2014

Cet examen est d'une durée de 110 minutes. Inscrivez votre nom, prénom et code d'étudiant sur chacun des cahiers d'examen que vous utilisez. Cet examen comporte 10 questions. Il est noté sur 100 points (10 points par question) et constitue 30 % de la note globale du cours. Le questionnaire ne doit pas être rendu.

1. Question de connaissances (10 points)

Dessinez la structure des produits **A** et **B** (2 points). Donnez le nom de cette réaction équilibrée (2 points). Écrivez tous les mécanismes de la manière la plus détaillée possible pour toutes les étapes (6 points).

$$H_3CO$$
 OCH₃ + HO OH HCl (g) A + B

MeO OMe + HO OH HCl anhydre O + 2 CH₃OH

transacétalisation

2. Question de connaissances (10 points)

Dessinez la structure du produit **A** (3 points). Donnez le nom de la réaction (1 point). Écrivez tous les mécanismes de la manière la plus détaillée possible (6 points).

$$\begin{array}{c}
O \\
H_2NNH_2, KOH, \Delta \\
HO OOOOO
\end{array}$$

3. Question de connaissances (10 points)

Expliquez de manière détaillée comment vous effectueriez la transformation suivante par la méthode des thioacétals. Dessinez la structure de tous les réactifs et de tous les produits impliqués dans la transformation (10 points). Indiquer clairement toutes les étapes nécessaires. Les mécanismes ne sont pas demandés! Bonus si vous indiquez une variante pour la transformation demandée.

O HS HS S S N Buli ou NaH S S
$$X = CI, Br, I ...$$

HgCl₂, H₂O / HgO

SiPh₃
 $X = CI, Br, I ...$

BONUS : avec \bigcirc puis XSiPh₃ avec X = Cl, Br, I ...

4. Question de connaissances (10 points)

Dessinez la structure du produit **A** (2 points). Écrivez tous les mécanismes de la manière la plus détaillée possible pour les 3 étapes (8 points).

5. Question de théorie (10 points)

Donnez les p K_a des produits suivants (2 points par réponse). Le H impliqué dans la dissociation acide-base est indiqué par une flèche. Recopiez les valeurs dans votre cahier d'examen.

- 5.1. $pK_a de : MeH_2 NH Br^- pKa = 10-11$
- 5.2. O pKa = 4.7

- 5.5. S S pKa = 31

6. Questions à choix multiples (10 points)

Donnez la bonne réponse (une seule bonne réponse par question) (2 points par question). Indiquez votre réponse dans le cahier d'examen!

- 6.1. La réaction de Clemmensen est une réaction :
 - a) d'oxydation
 - b) sans changement du niveau d'oxydation
 - ⇒ c) de réduction
 - d) d'homologation
 - e) d'hydrolyse
- 6.2. La réaction d'un thioacétal avec le nickel de Raney est une réaction :
 - a) d'oxydation du thioacétal
 - ⇒b) de réduction du thioacétal
 - c) acide-base
 - d) d'acétalisation
 - e) sans changement du niveau d'oxydation du thioacétal
- 6.3. L'acétalisation d'un dérivé carbonylé avec deux moles d'alcool doit se faire dans des conditions :
 - a) basiques
 - b) neutres
 - ⇒ c) acides
 - d) acides ou basiques
 - e) oxydantes
- 6.4. La réaction de transacétalisation doit se faire dans des conditions :
 - a) basiques aqueuses
 - b) neutres aqueuses
 - ⇒c) acides anhydres
 - d) basiques anhydrides
 - e) acides aqueuses
- 6.5. L'oxydation sélective d'un alcool primaire en présence d'un aldéhyde :
 - a) peut être effectuée uniquement avec KMnO₄
 - ⇒b) peut être effectuée uniquement avec le PCC
 - c) est impossible
 - d) est possible en milieu aqueux
 - e) est possible et conduit à deux acides carboxyliques

7. Question d'exercices (10 points)

Donnez la structure des produits manquants (**A** à **E**) (2 points par structure) des réactions suivantes. Les mécanismes ne sont pas demandés.

7.1.
$$O$$
 OEt O OET

8. Question d'exercices (10 points)

Donnez la structure des produits manquants (**A** à **E**) (2 points par structure) des réactions suivantes. Les mécanismes ne sont pas demandés.

8.1.
$$\begin{array}{c} H_2 \\ Pd \end{array}$$

$$\begin{array}{c} H_2 \\ Pd \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ Ph \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ 2)HOAC \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ Cl_3C \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ H_2O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ H_2O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ Ph \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ H_2O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ Ph \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ H_2O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ Ph \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ H_2O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ Ph \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ H_2O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ H_2O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ OH \\ NH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ OH \\ NH_2 \end{array}$$

9. Question de raisonnement (10 points)

Écrivez un mécanisme <u>détaillé</u> pour les réactions suivantes (5 points pour 9.1., 5 points pour 9.2.). Déduisez le mécanisme en fonction des principes généraux vus au cours. Dessinez toutes les structures.

9.1.
$$HO \longrightarrow OH \xrightarrow{H_2O} HO \longrightarrow OH$$

$$HO \longrightarrow OH \xrightarrow{H^+} HO \longrightarrow OH \longrightarrow HO \longrightarrow OH \longrightarrow OH$$

10. Question de raisonnement (10 points)

Décrivez comment il serait possible de préparer les composés suivants (5 points pour 10.1., 5 points pour 10.2.). Écrivez toutes les réactions (plusieurs étapes peuvent être nécessaires) pour préparer le produit et indiquez clairement

tous les réactifs à utiliser. Dessinez toutes les structures. Les mécanismes sont facultatifs et ne seront pas notés.

10.3. Bonus (2 points): Quelle est la structure du produit de départ suivant ? Écrivez toutes les réactions pour former le produit (plusieurs étapes peuvent être nécessaires). Le mécanisme n'est pas demandé.