



## امتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2022-2021

التخصص: كيمياء المواد	الشعبة: كيمياء	المنطقة: علوم المادة
اليوم: 24 فبراير 2022	التوقيت: 00:15 المدة: 2 س	المادة: كيمياء عضوية معمقة

### الموضوع الأول

#### Exercice 1: 5pts

Le phénylethylène traité par l'acide 3-chloroperoxybenzoïque a donné un mélange de deux produits A et B. le composé B de configuration absolue S, est soumis à l'action de LiAlH<sub>4</sub>, pour donner après hydrolyse un composé majoritaire C. Ce dernier est ensuite traité par SOCl<sub>2</sub> et par chauffage pour conduire à D.

1. Donner la formule avec la configuration absolue des produits A, B, C et D
2. Schématiser le mécanisme de la 1<sup>ère</sup> réaction (formation de A+B), en montrant les ruptures et formation des liaisons
3. Donner pour la 2<sup>ème</sup> réaction (B-->C) et la 3<sup>ème</sup> réaction (C-->D) le nom des mécanismes réactionnels impliqués
4. Indiquer si les réactions sont stéréospécifiques et/ou régiosélectives.

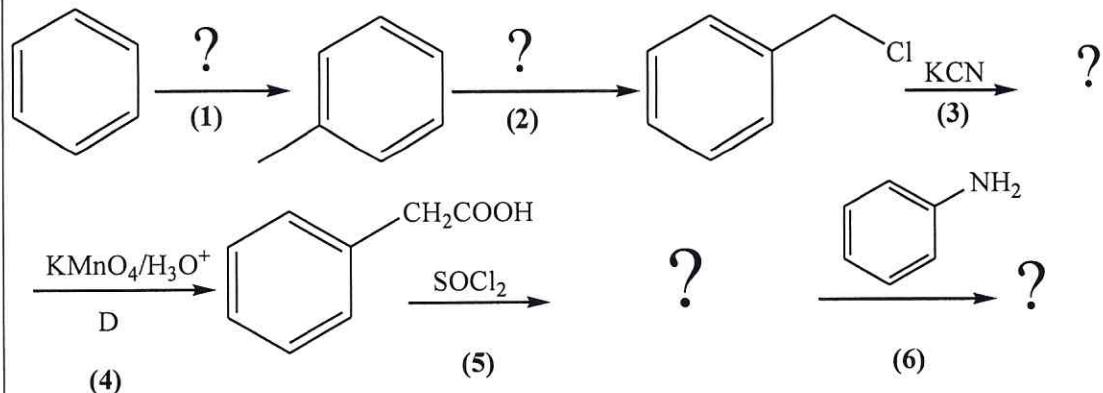
#### Exercice 2: 5pts

On se propose d'étudier l'effet d'un réactif de Grignard sur un ester R<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub>. La réaction est suivie par l'hydrolyse acide du milieu réactionnel.

1. Donner la formule générale de ce réactif
2. Donner le produit final de cette réaction, si
  - a. si on utilise un équivalent de ce réactif
  - b. si on utilise deux équivalents de ce réactif
3. Détailler le mécanisme de la réaction si on utilise deux équivalents de ce réactif
4. Quel sera le produit obtenu si on utilise ce réactif avec un aldéhyde ?

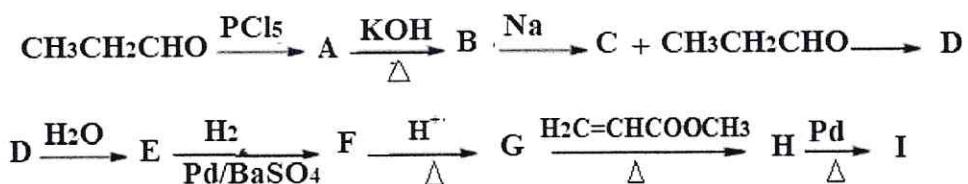
### Exercice 3: 5pts

a) Compléter la chaîne réactionnelle suivante en détaillant le mécanisme correspondant pour les réactions (1), (3) et (6) et en identifiant les réactifs de la réaction (1) et (2).



### Exercice 4: 5pts

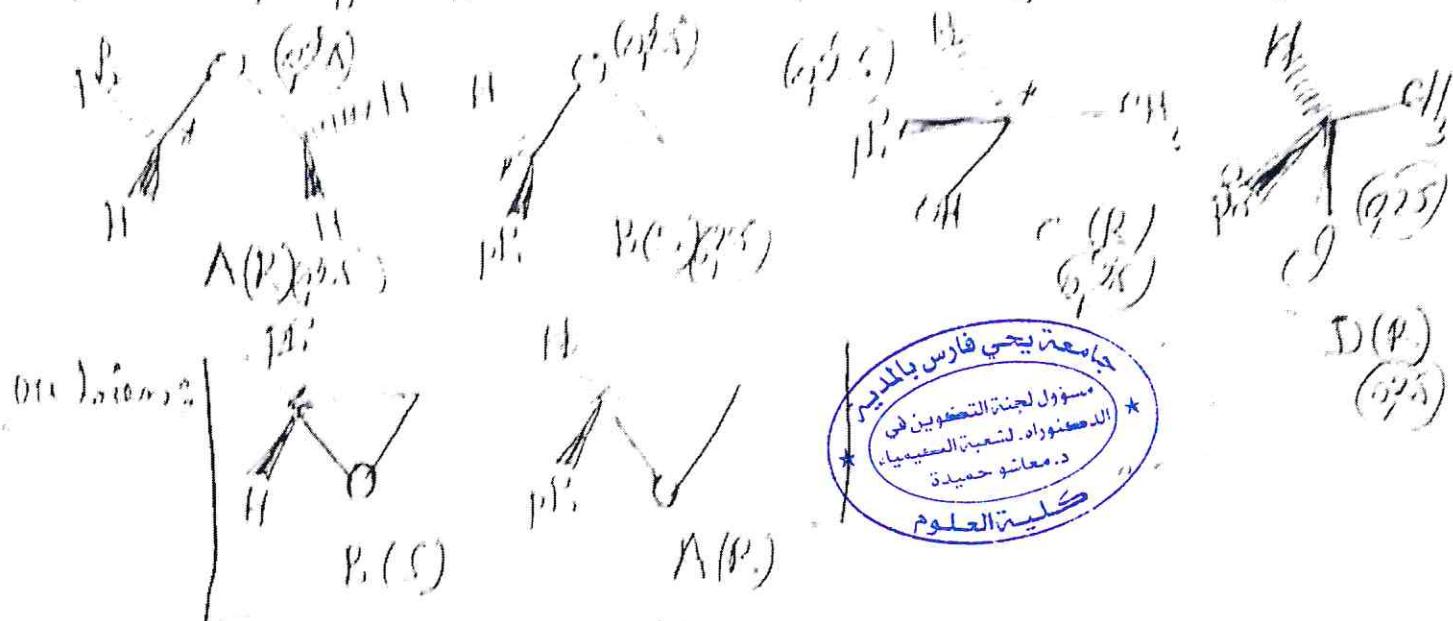
Identifier les composés inconnus (sans donner le mécanisme), et commenter la réaction  $\text{G} \rightarrow \text{H}$ .



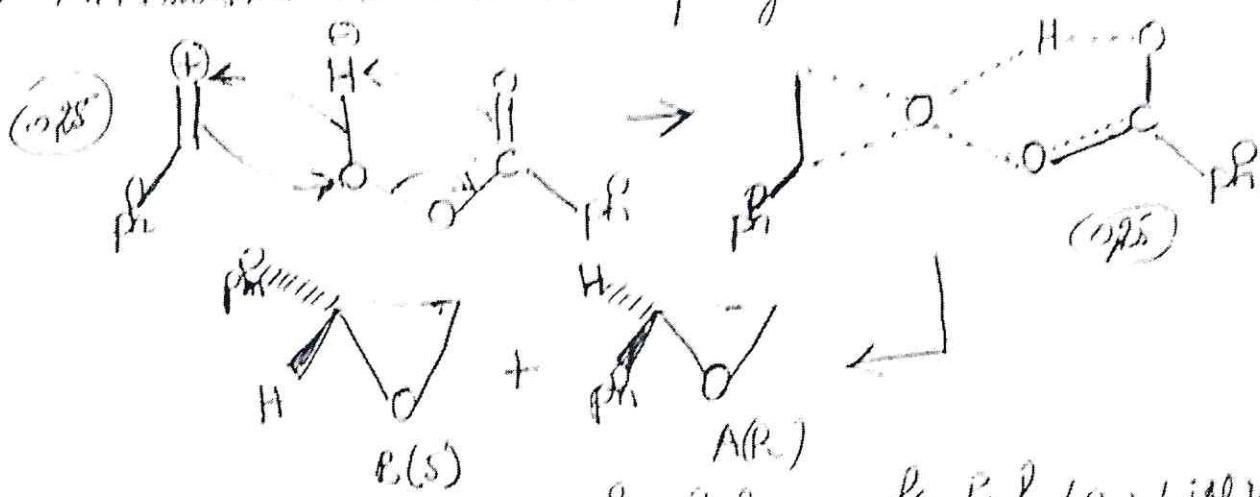
### 1. *Character of the tip*

Consequently, the model of the system is given by the following equation:

40/19, 1993, 1994, 1995 und 1996 (siehe Abbildung 15)



## 2) Mechanisms to the $\text{P}^{(b)}_{\text{kin}}$ Exploration



3% Reaktion: Additivum nucleophile (P<sub>2</sub> + LiAlH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O)

\* Reaction 3 : Solubilität von Phosphaten (Ca +  $\text{SO}_4^{2-}$ )

4% Réaction 1 et 2 : propagation et elongation spécifique : Ajout  
de H au contraire du mélange initial.

(6,25) sole Hall (contarre no minimo)   
 & Reaktion 3: Non registrata (9,25)

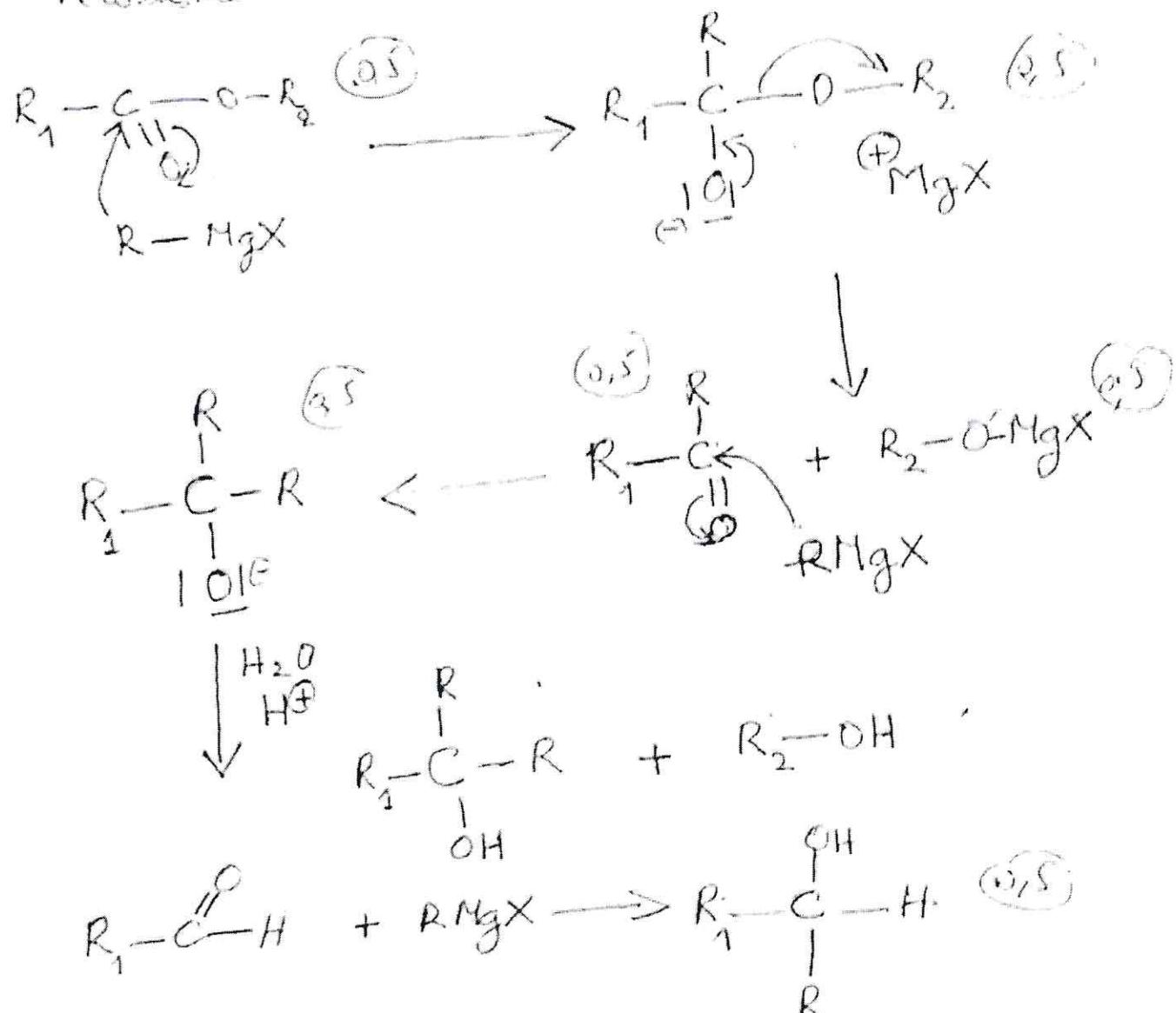
stereoselectivity  $\rightarrow$  formation of enantiomer  
(6,25) (6,25)

Exercise 02: 10X015

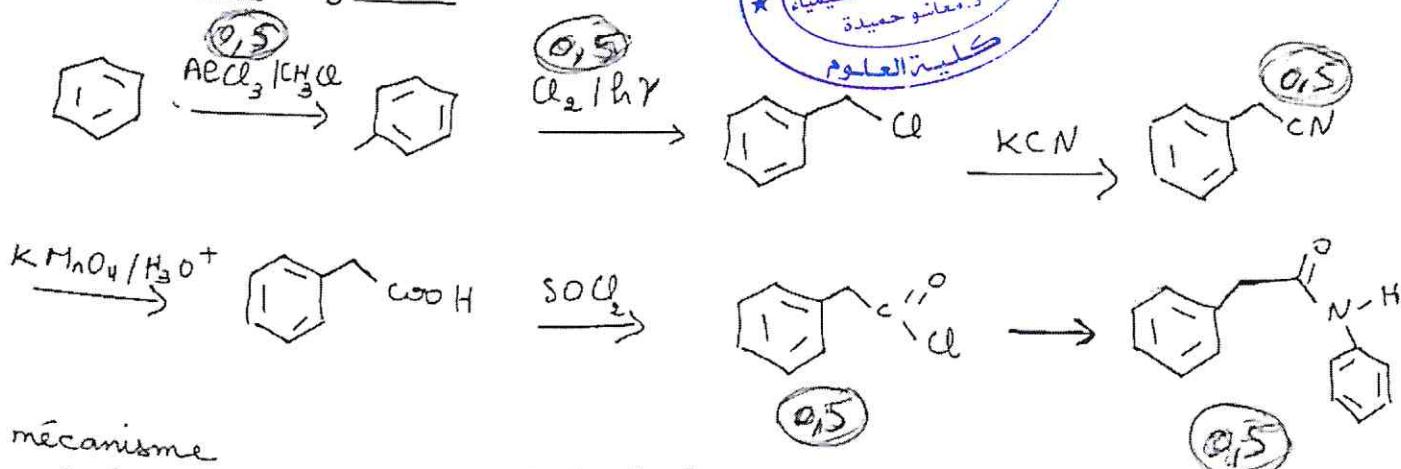
٤٩/  $R_2MgX$  ٨٣

٢٩ a: Cétone.  $R_2-C(=O)-R$  ٦١٥  
b: alcohol tertiaire.  $R_2-C(\overset{R}{I})-R$  ٦١٦

٣٩/ Mécanisme

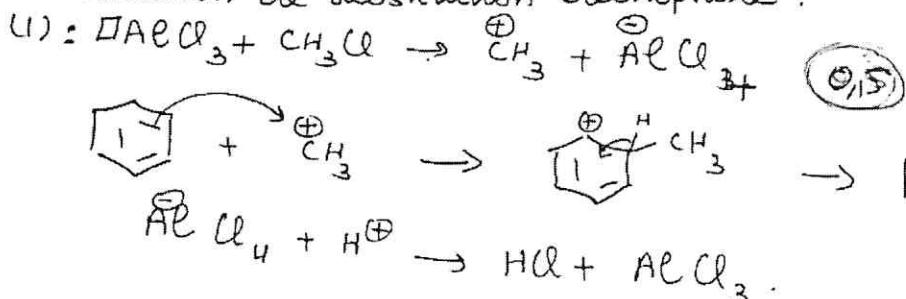


(٦١٩) Alcool secondaire

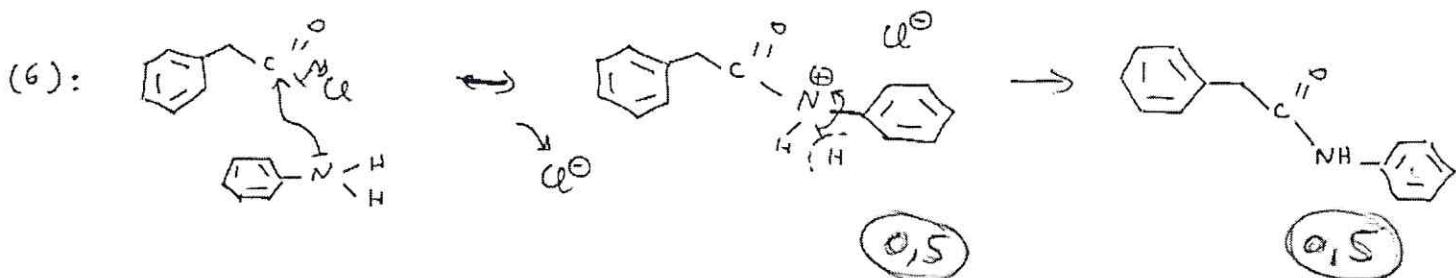
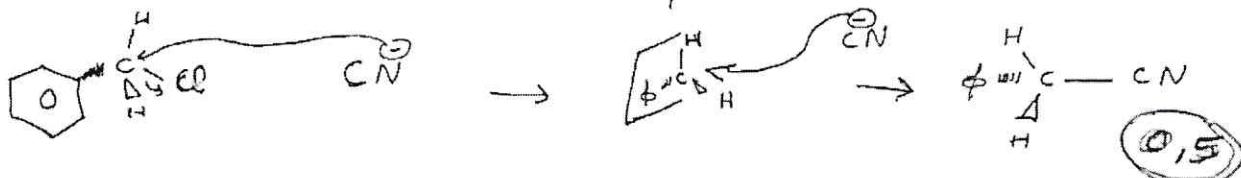
Solution de l'exercice 3 : 15 pts

mécanisme

Réaction de substitution électrophile.

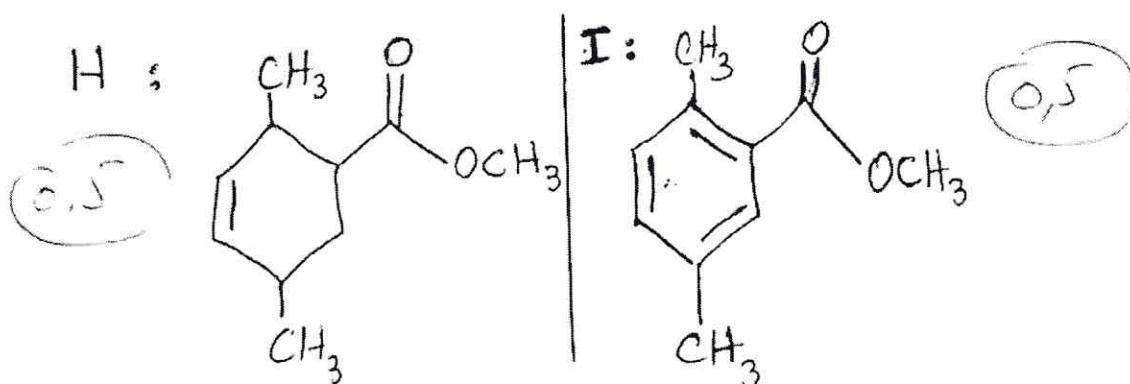
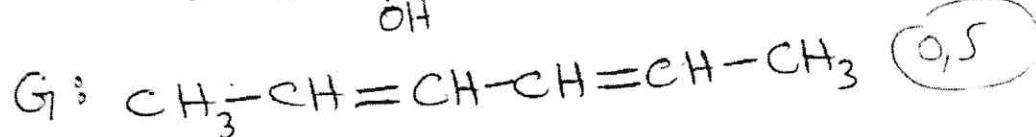
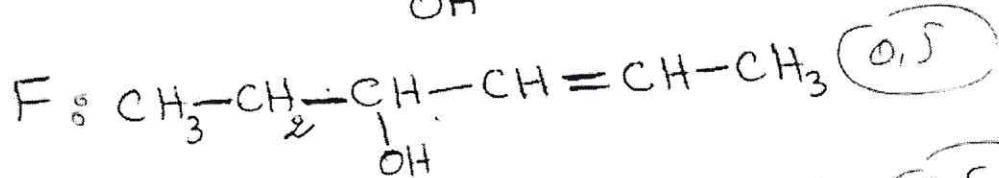
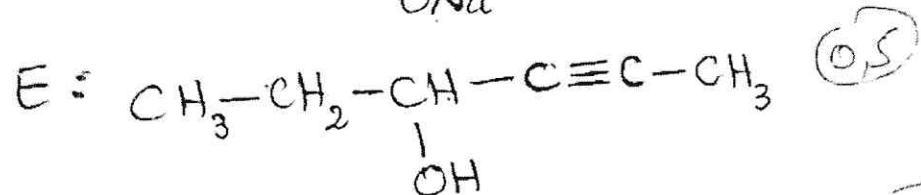
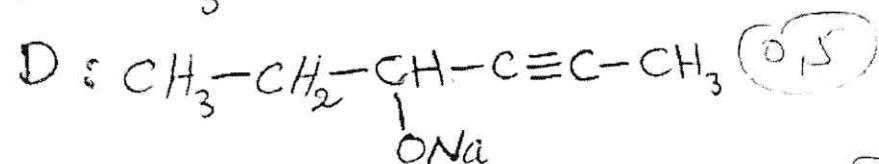
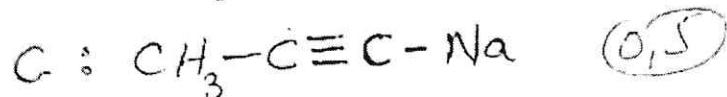
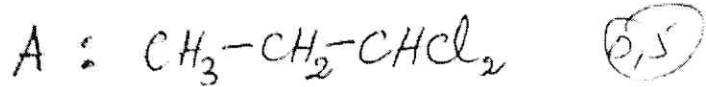


## (3) Réaction de substitution nucléophile d'ordre 1



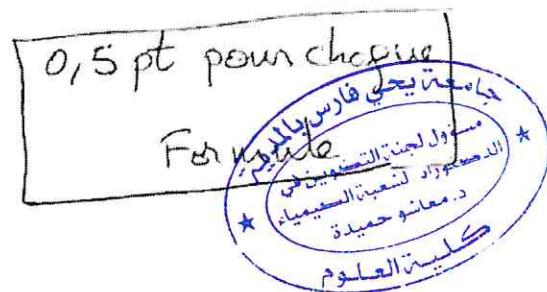
# Solution Exercice 07 85 pts

سujet 1



\* Réaction G  $\rightarrow$  H

C'est la Réaction de Diels-Alder  $\Rightarrow$  Cyclisation entre un diène et un diénophile. (0,5)





## امتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2022-2021

التخصص: كيمياء المواد	الشعبة: كيمياء	الميدان: علوم المادة
اليوم: 24 فيفري 2022	التوقيت: 00:15 المدة: 2 سا	المادة: كيمياء عضوية معمقة

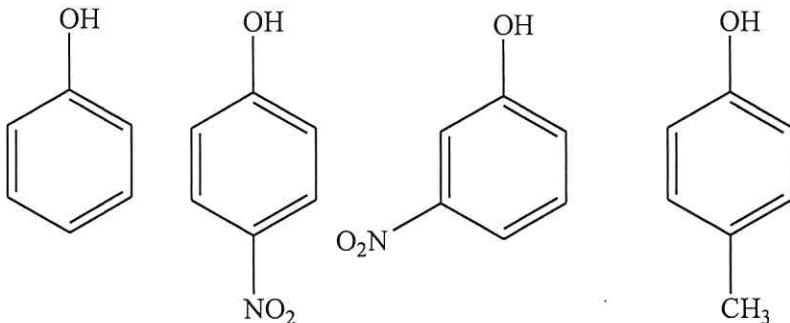
### الموضوع الثاني

#### Exercice 1: 5pts

On donne les valeurs de  $pK_a$  dans le tableau suivant :

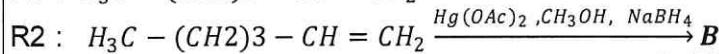
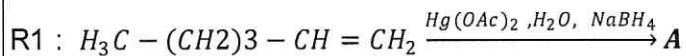
$pK_a$	7,15	8,36	9,95	10,17
--------	------	------	------	-------

Attribuer à chaque composé son  $pK_a$  correspondant et expliquer cette attribution au moyen des formes limites.



#### Exercice 2: 5pts

Soient les réactions d'oxydation suivantes:

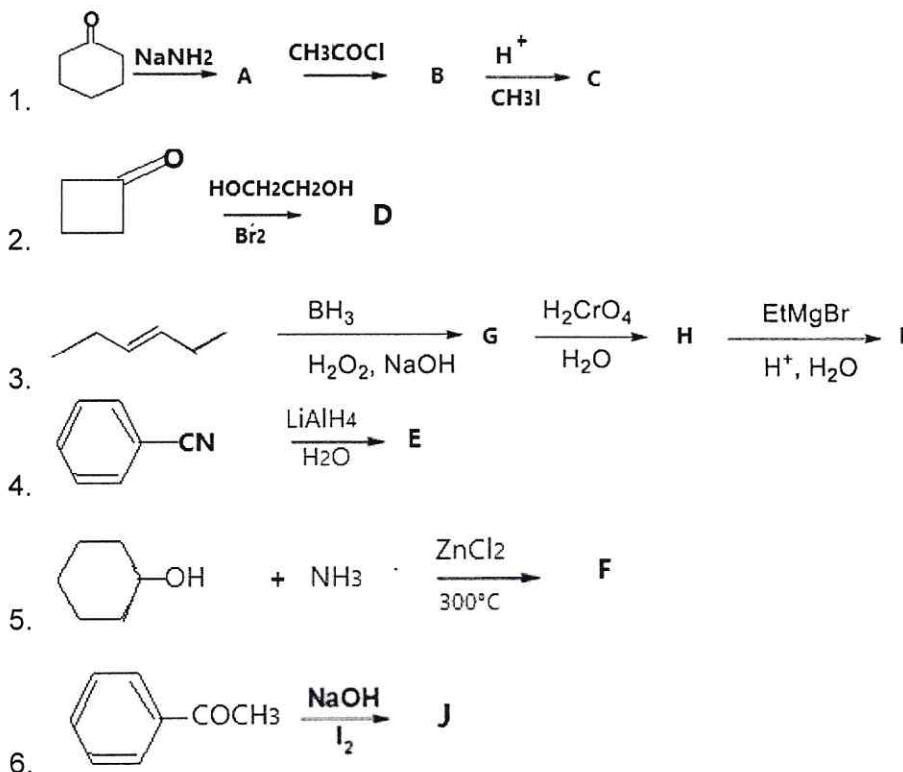


On donne pour l'ac\'etate mercurique :  $Hg(OAc)_2 \leftrightarrow AcOHg^+ + OAc^-$

- Identifier les produits A, B, C et D, et indiquer les atomes asymétriques
- Schématiser le mécanisme de la 1<sup>ère</sup> réaction (formation de A), en montrant les ruptures et formation des liaisons, et indiquer l'intermédiaire réactionnel formé.
- Parmi les réactifs, lesquels possèdent des isomères géométriques
- Indiquer si les réactions sont st\'eréospécifiques et/ou régiosélectives.

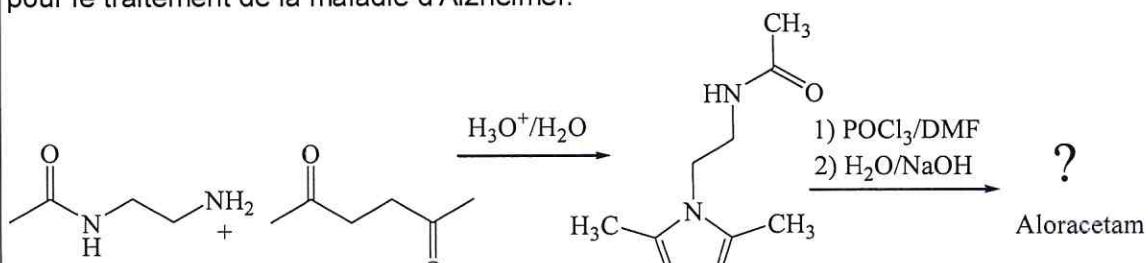
### Exercice 3: 5pts

Donner la formule de tous les composés (sans mécanisme).



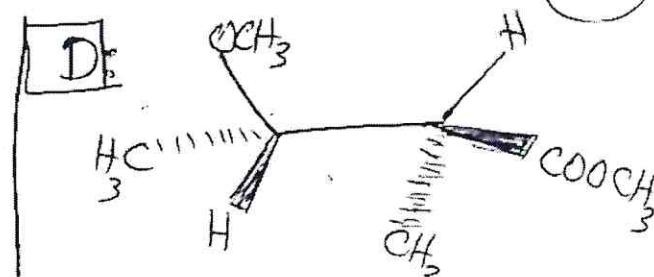
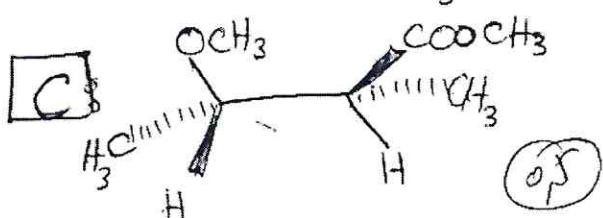
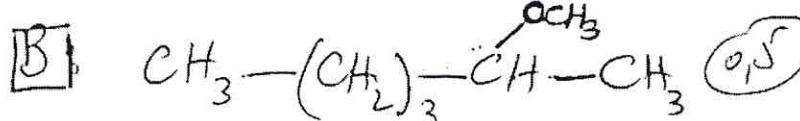
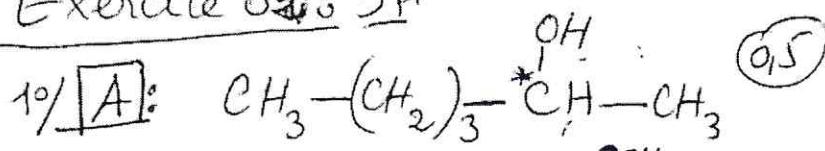
### Exercice 4: 5pts

Aloracetam est un médicament décrit comme un nootrope (Les nootropes sont des médicaments, plantes, compléments alimentaires et substances diverses possédant une action de modulation de la physiologie et de la psychologie impliquant une augmentation cognitive et qui ne présentent pas ou relativement peu d'effets nocifs sur la santé à dose standard) qui est étroitement apparenté, mais techniquement pas, à la famille des composés racétams (Les racétams sont une classe de médicaments psychotropes basés sur un noyau pyrrolidone). Il a été étudié par Aventis (un groupe pharmaceutique européen) pour le traitement de la maladie d'Alzheimer.

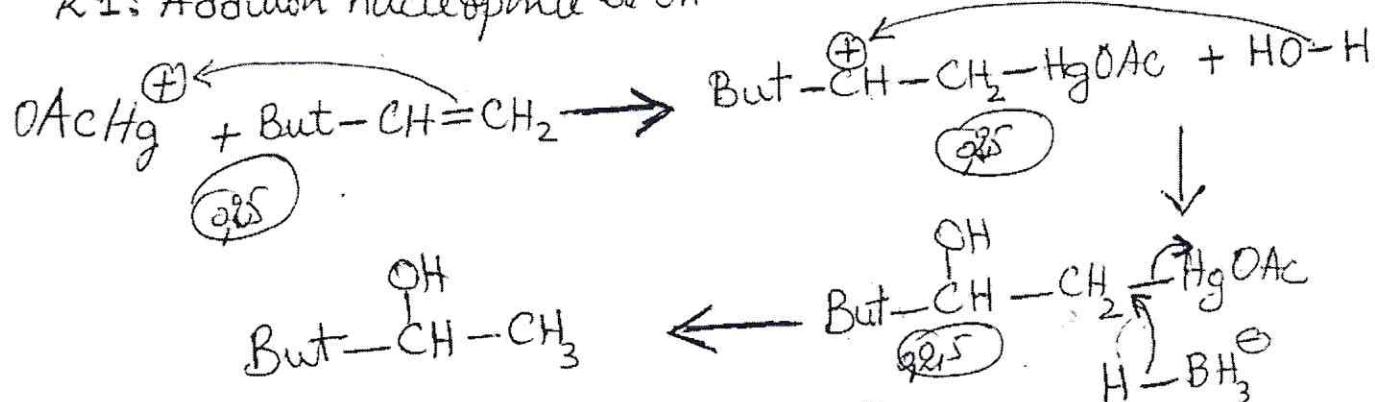


1/détailler le mécanisme de la synthèse de l'Aloracetam.

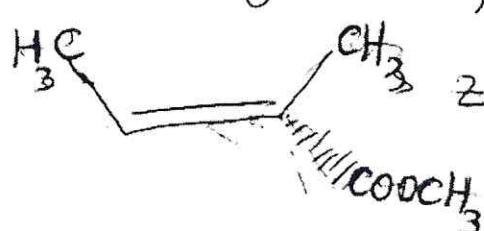
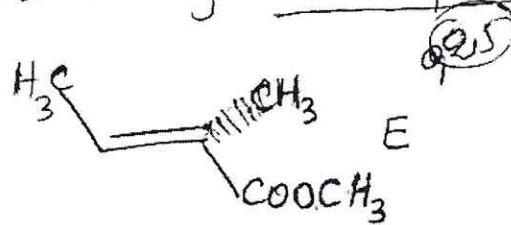
### Exercise 09: 5 pt



2<sup>o</sup> R1: Addition nucléophile de OH<sup>-</sup>



3) Le réactif de R3 possède 2 isomères géométriques.



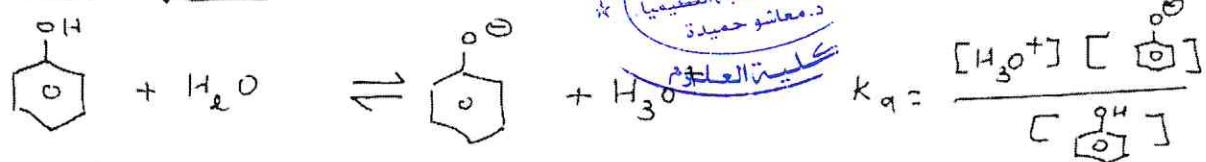
4%  $R_1$  et  $R_2$  : Régiosélective  $\Rightarrow$  Application de Kharlamov et formation du carbocation le plus stable (ou carbone moins substitué) :

\*  $R_1$  et  $R_2$  non stéréospécifiques.

\* R<sub>3</sub>: stéréospécifique (formation de 2 diastéréoisomères).

\*  $R_3$  : Régiosélective (6,25)

## Solution de l'exercice 1: 15



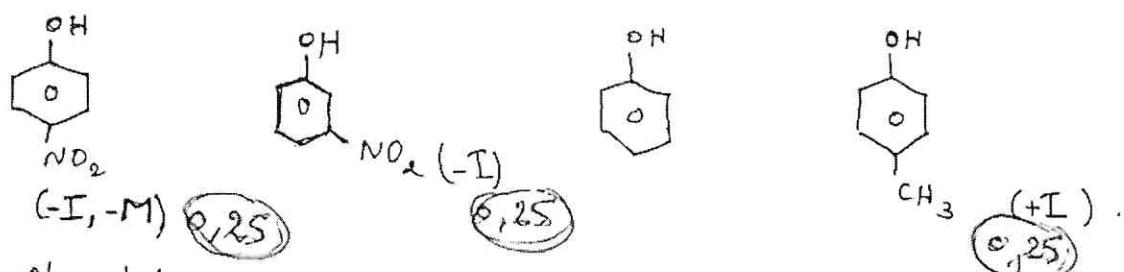
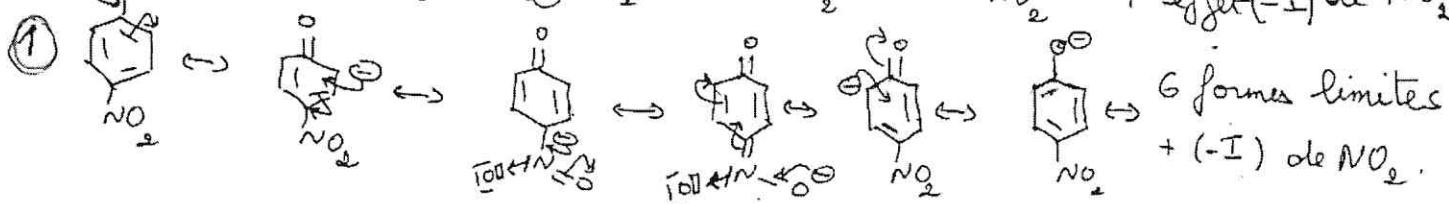
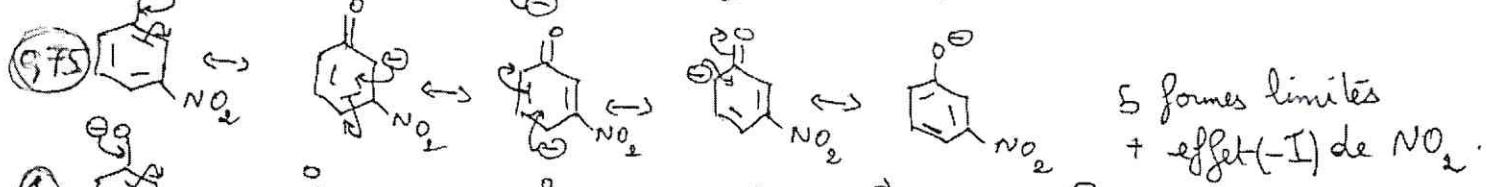
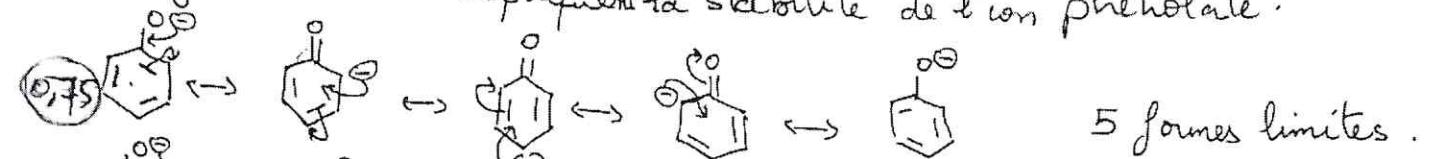
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pK}_a = -\log K_a \quad ; \quad K_a \uparrow \text{ lorsque } [\text{H}_3\text{O}^+] \uparrow \Rightarrow \text{pK}_a \downarrow$$

L'acide le plus faible a un  $\text{pK}_a$  le plus grand. (0,25)

L'ion phénolate le plus stable correspond à l'acide le plus fort. (0,25)

Les formes limites expliquent la stabilité de l'ion phénolate.



Stabilité diminue avec les effets donneurs et augmente avec les effets attracteurs. (0,25)

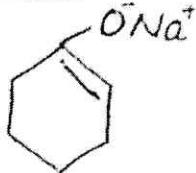
l'ion phénolate le plus stable est celui qui a plus de formes limites.

D'après les explications précédentes le classement sera comme suit: :

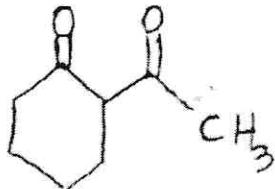
Valeur de $\text{pK}_a$	7,15	8,36	9,95	10,17
Composé				

Exercice 03 5 pt

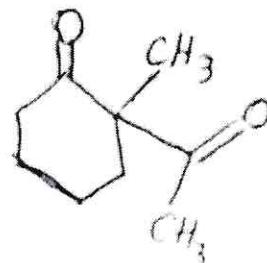
1/



A

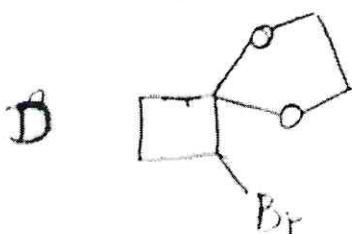


B



C

2/



D

3/

E:



0,5 pt  $\rightarrow$  complete



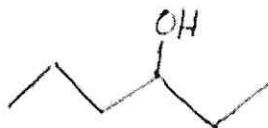
4/

F:

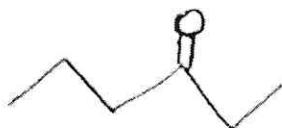


5/

G:



H:

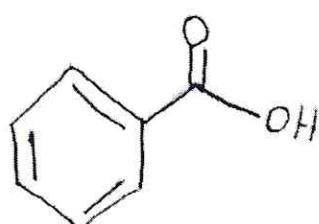


I:



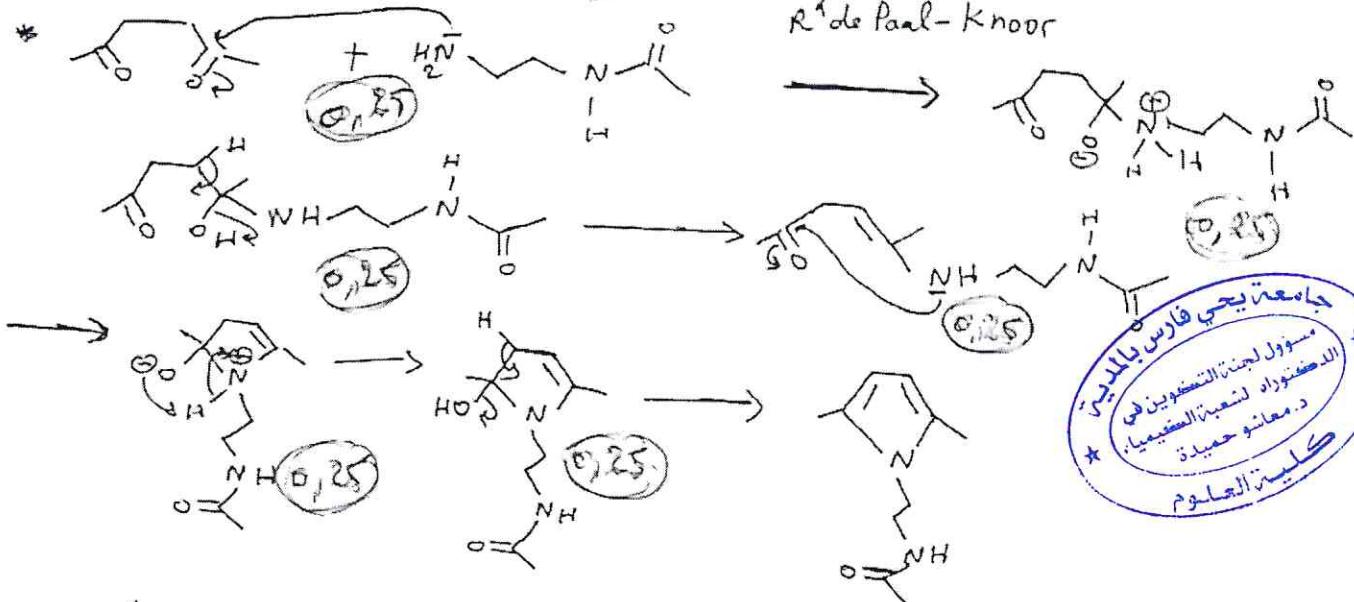
6/

j:



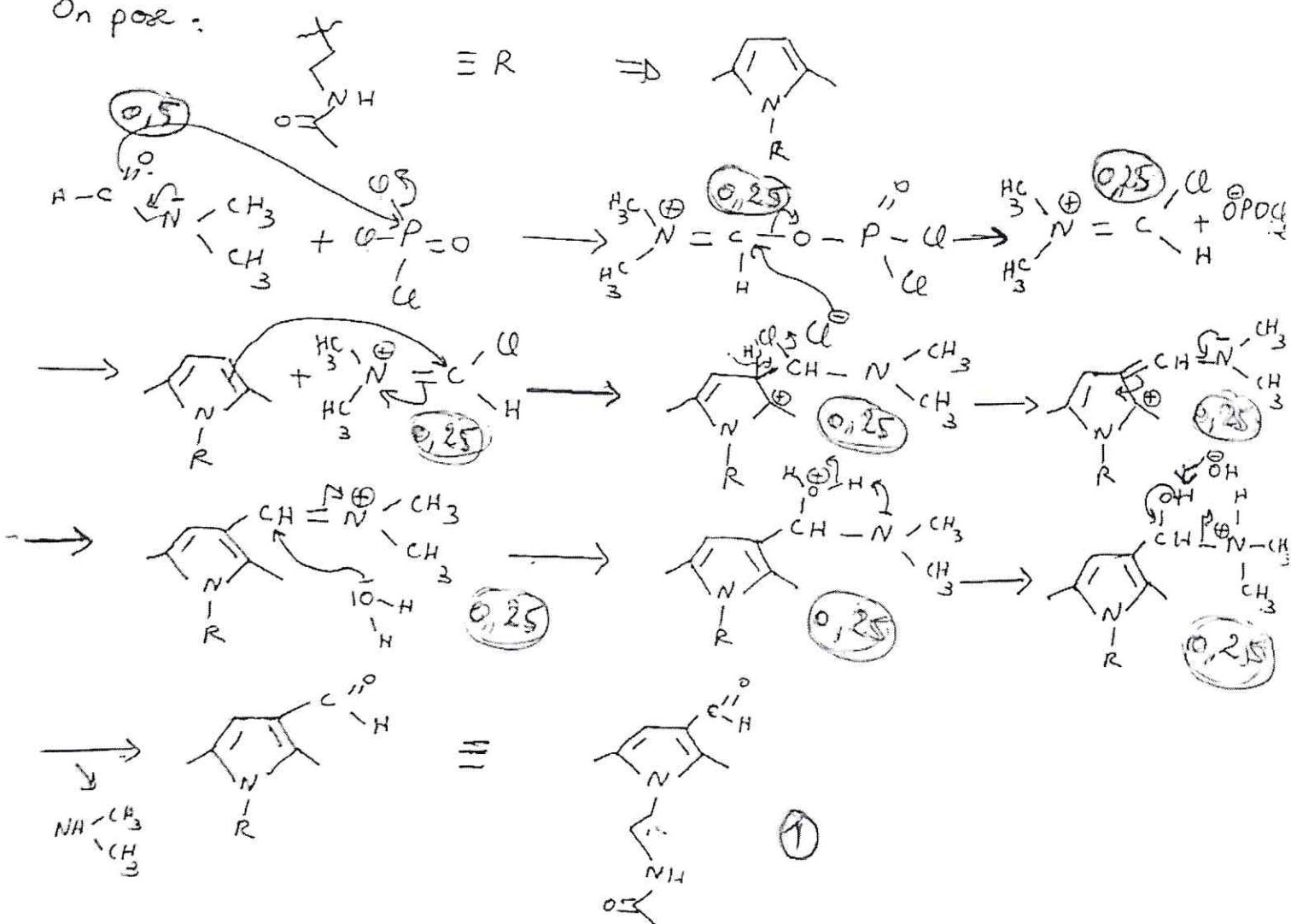
# Solution de l'exercice 4 : / 5 pts

سچ 2



\*  $R^{\alpha}$  de Vilsmeier - Haack.

On pose :





## امتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2022-2021

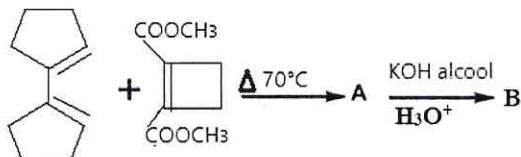
التخصص: كيمياء المواد	الشعبة: كيمياء	الميدان: علوم المادة
اليوم: 24 فبراير 2022	التوقيت: 00:15:00 المدة: 2 س	المادة: كيمياء عضوية معقدة

### الموضوع الثالث

#### Exercice 1: 5pts

a/ On fait réagir dans un milieu acide le cyclohexylamine avec le propanone. Après déshydratation un produit X est obtenu. Ecrire la réaction, en indiquant le centre nucléophile, électrophile et la formule et le nom du produit final X.

b/ Identifier les composés A et B ainsi que le nom des deux réactions :

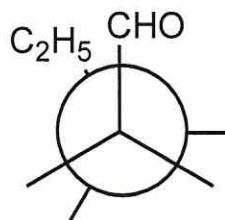


#### Exercice 2: 5pts

Soit le composé A: 2,3-diaminopentanal.

1-Sous combien de stéréoisomères se présente le composé A?

2-Compléter la représentation de Newman ci-dessous du stéréoisomère A<sub>1</sub> de configuration (2S,3R)



3-Donner en représentation de Fischer le composé A<sub>1</sub> et son énantiomère A<sub>2</sub>. En déduire la configuration de A<sub>2</sub>.

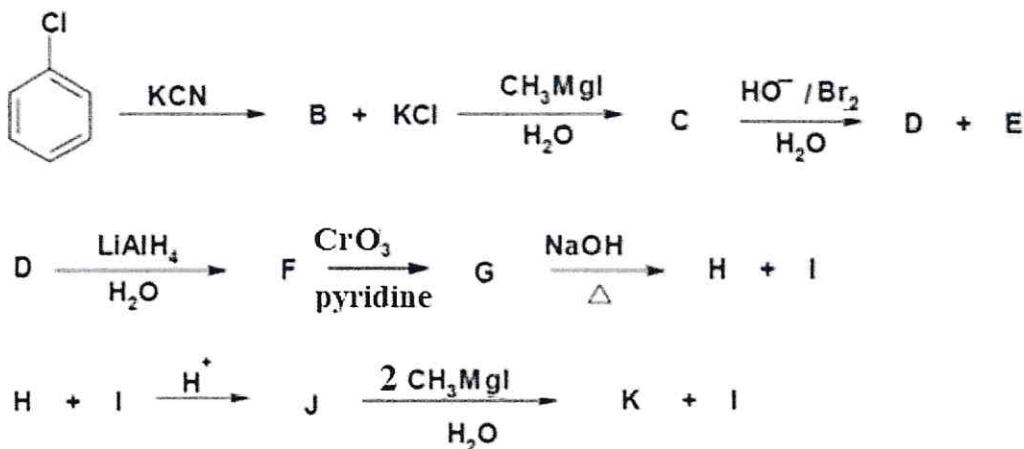
4-Représenter en représentation de Newman les stéréo-isomères érythro du composé A.

5-En remplaçant dans le composé A l'hydrogène en position 5 par un atome de Chlore et la liaison C4-C5 par une double liaison on obtient un nouveau composé B. Sous combien de stéréoisomères se présente le composé B?



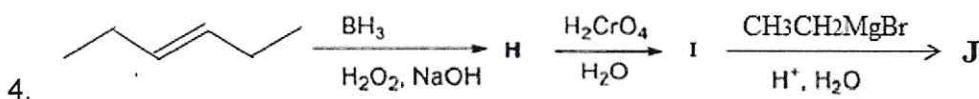
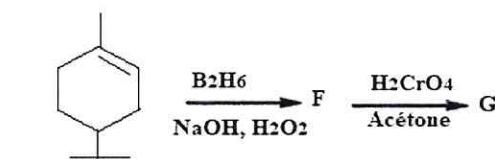
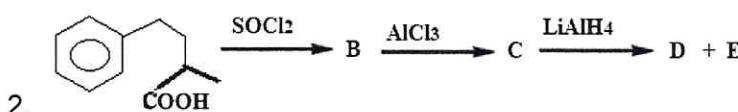
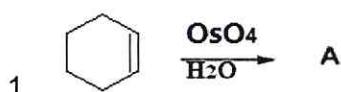
### Exercice 3: 5pts

Compléter les réactions suivantes réalisées sur le Chlorobenzène (A).



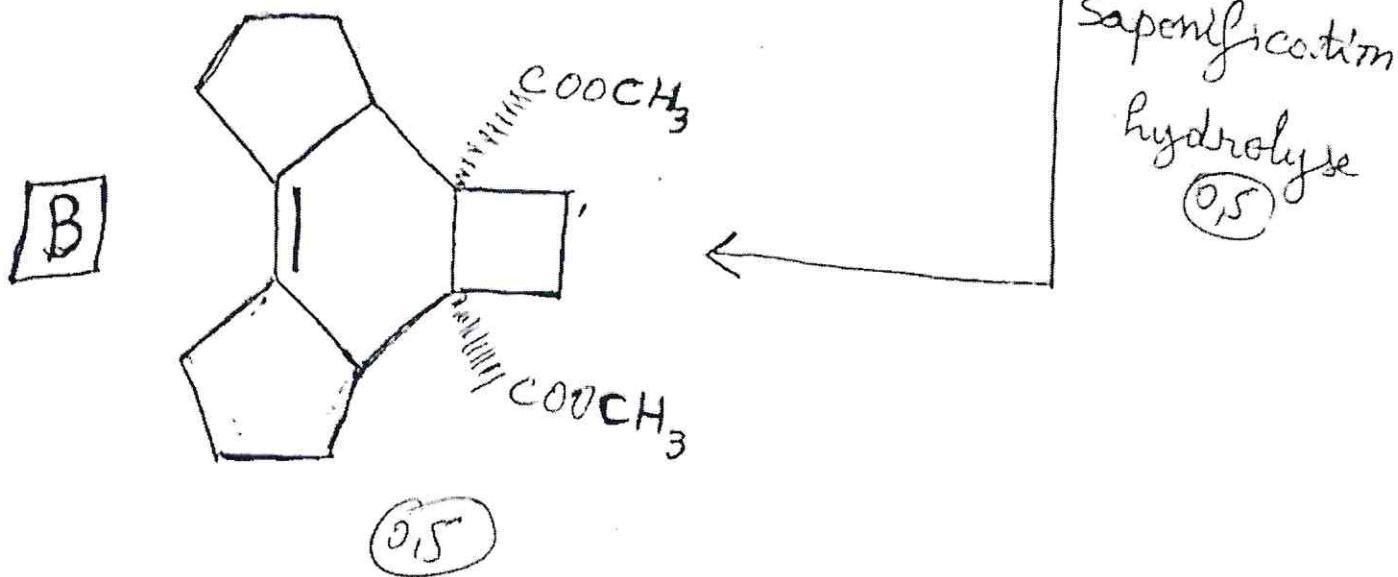
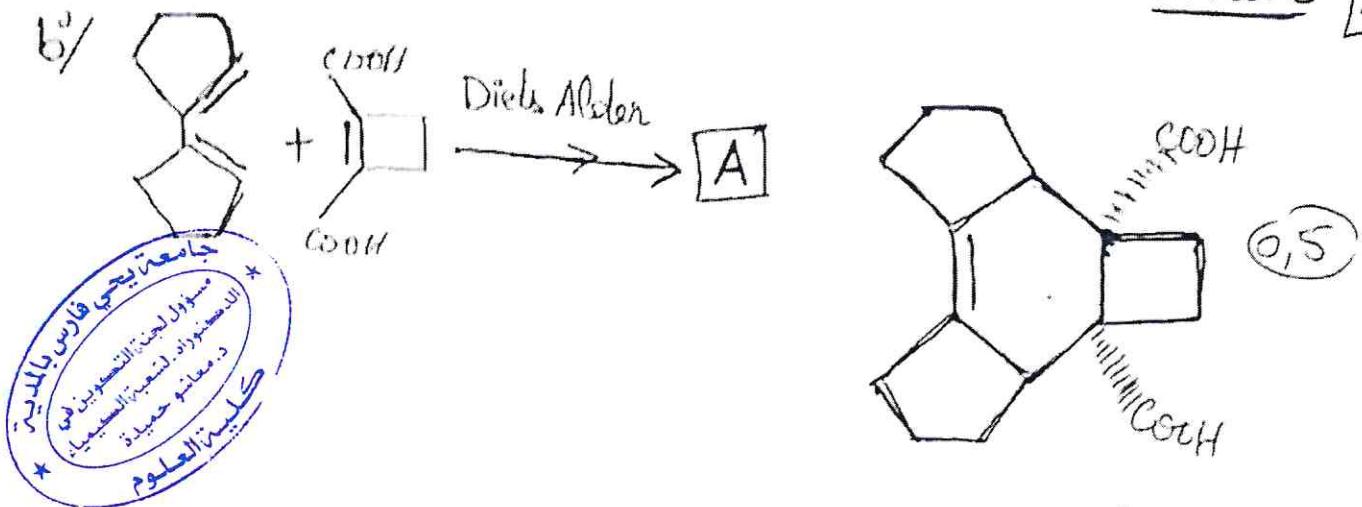
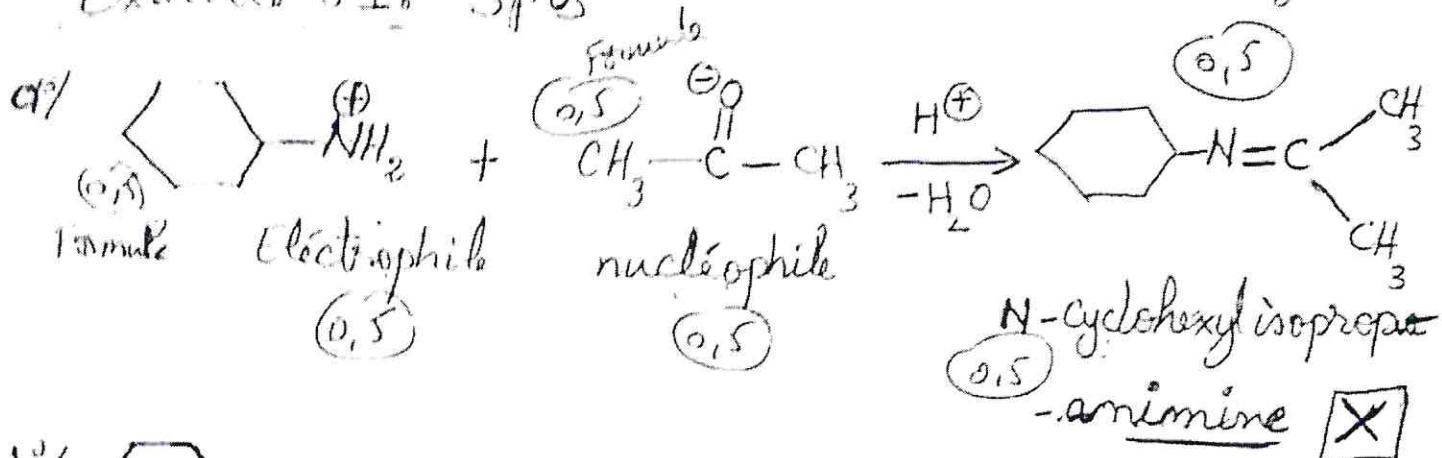
### Exercice 4: 5pts

Identifier les composés inconnus (sans donner le mécanisme).



Exercice 01<sup>e</sup> 5 pts

Sujet 3

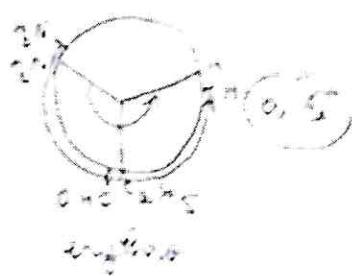
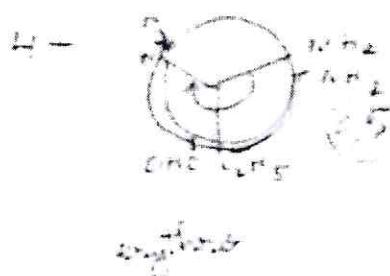


### Solutions de l'exercice 2 :

3.  $\frac{C^2}{C_0^2} = 1 - 2e^{-2} = e^{-2} = 0.135335$



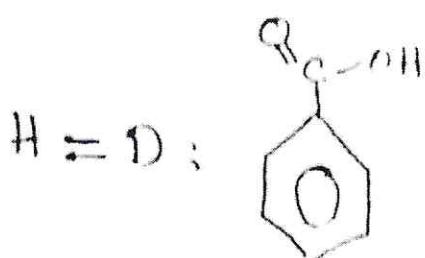
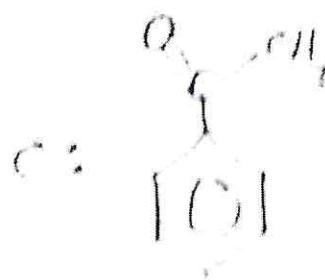
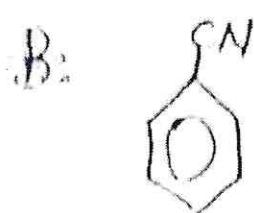
## Isomérisation de l'acide de complexe A<sub>1</sub> et son énantiomère A<sub>2</sub>



5.  $\text{The complex } b: \text{O}(\text{H}=\text{C}_n-\text{C}_n-\text{H}) = \text{C}_n-\text{H}$  (B)

1 block }  $2^2$  (6,6)  $2^{2+2} = 16$  : 3 dimensions  
10,85      16,00

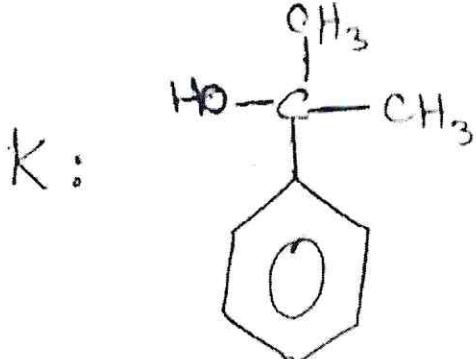
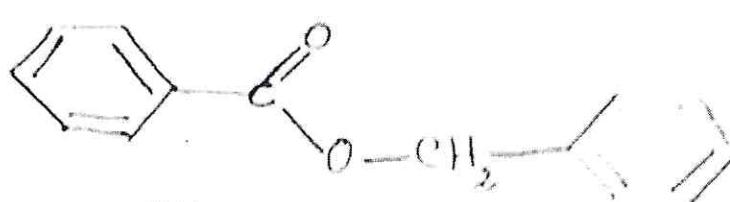
Exercice 03 05 pt



I = F:



J:



0,5 pt - 2 points

