

امتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2021-2022

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

الموضوع الأول

Exercice 1: 5pts

Le phényléthylène 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_4 , pour donner après hydrolyse un composé majoritaire C. Ce dernier est ensuite traité par SOCl_2 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^{ère} réaction (formation de A+B), en montrant les ruptures et formation des liaisons
3. Donner pour la 2^{ème} réaction (B \rightarrow C) et la 3^{ème} réaction (C \rightarrow D) le nom des mécanismes réactionnels impliqués
4. Indiquer si les réactions sont stéréospécifiques et/ou régiosélectives.

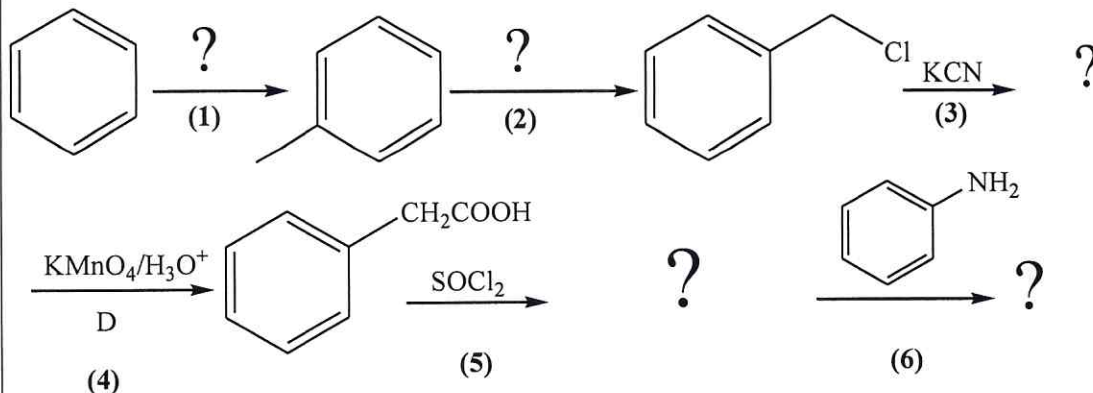
Exercice 2: 5pts

On se propose d'étudier l'effet d'un réactif de Grignard sur un ester R_1COOR_2 . 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 ?

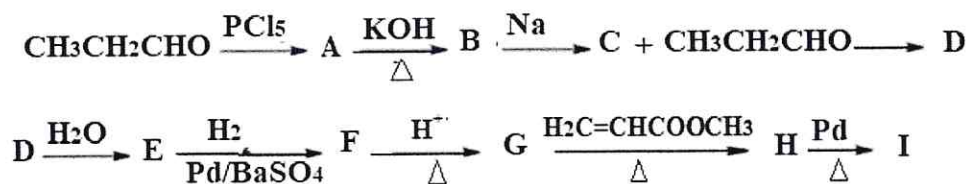
Exercice 3: 5pts

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 $G \rightarrow H$.



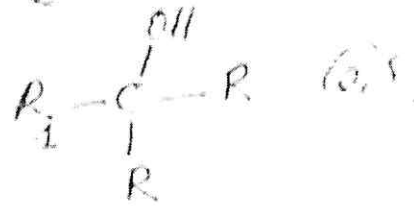


Exercice 02 : 10x0,5

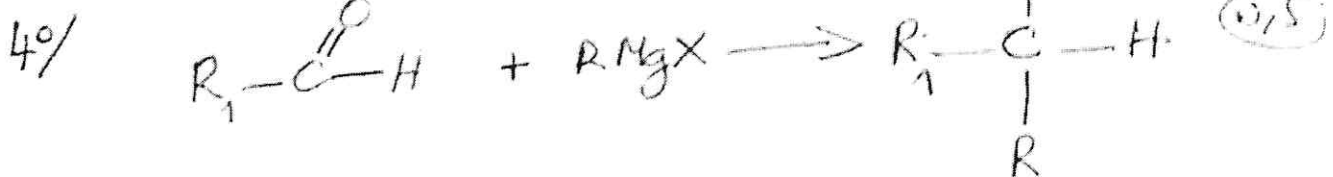
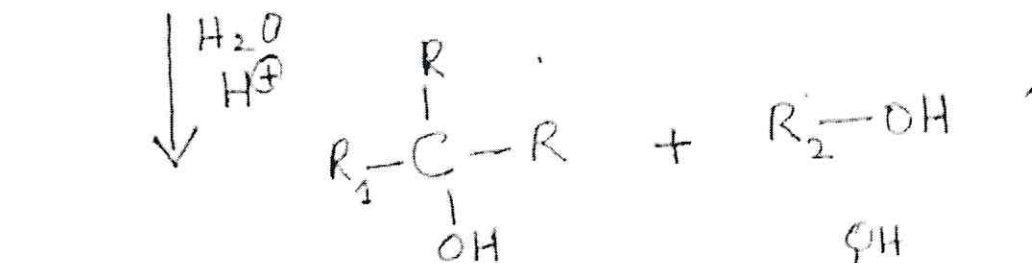
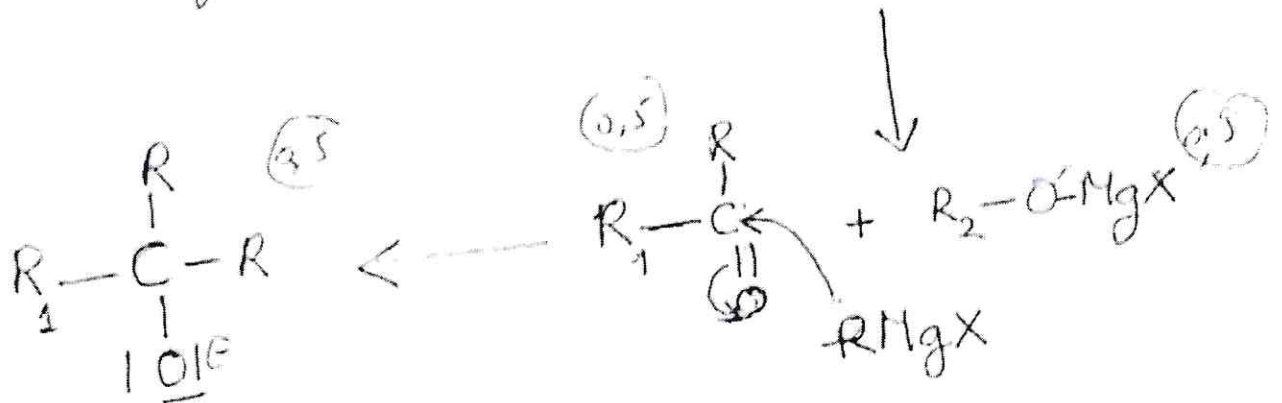
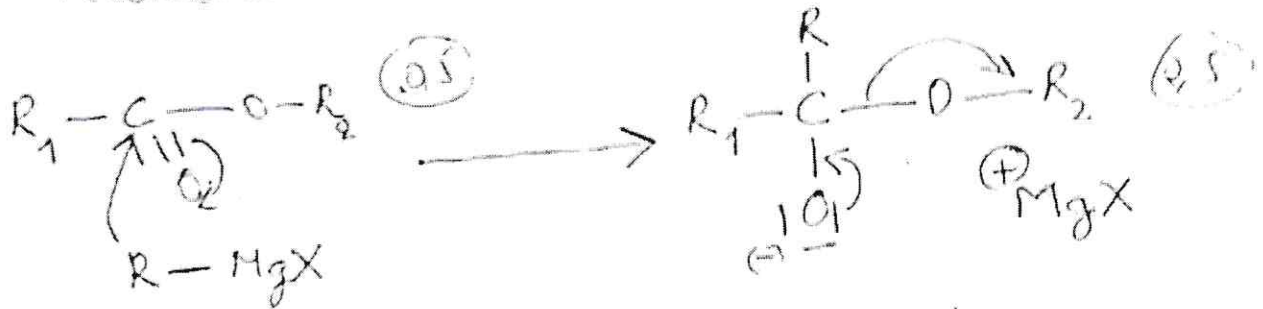
1°/ $RMgX$ (0,5)

2° a : Cétone. $R_2-C(=O)-R$ (0,5)

b : alcool tertiaire

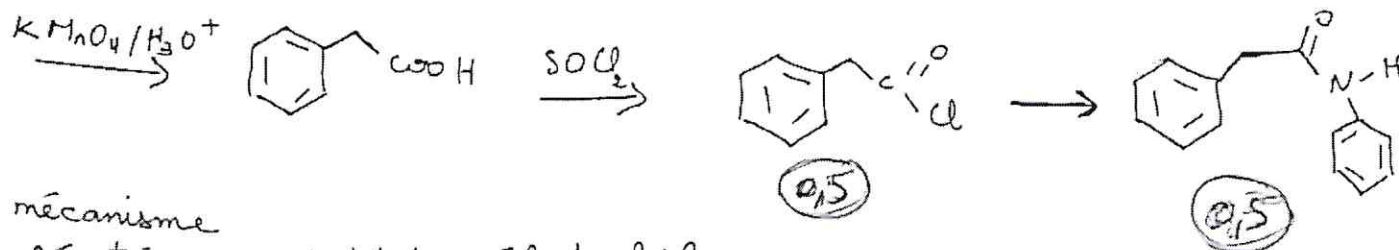
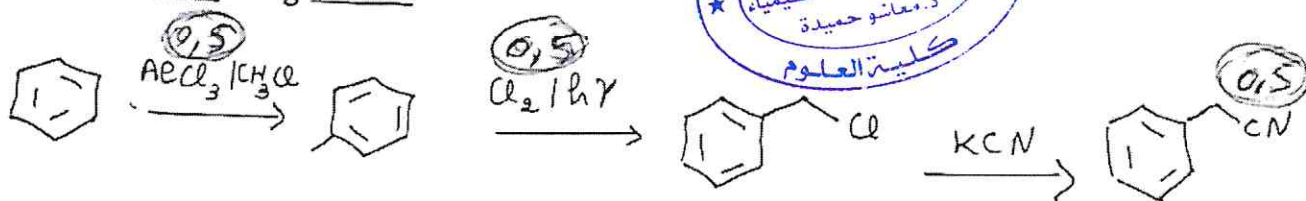


3° Mécanisme :



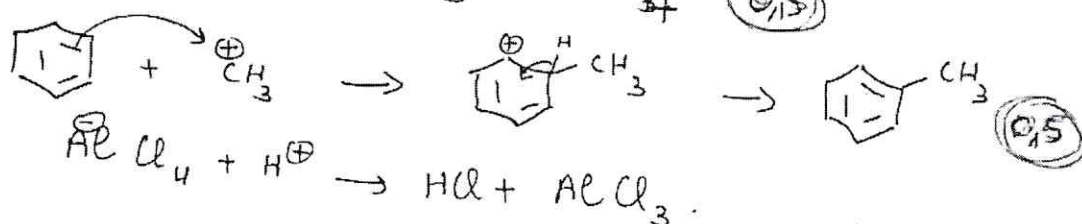
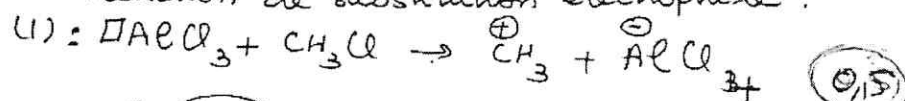
(0,5) Alcool secondaire

Solution de l'exercice 3 : 1/5 pts

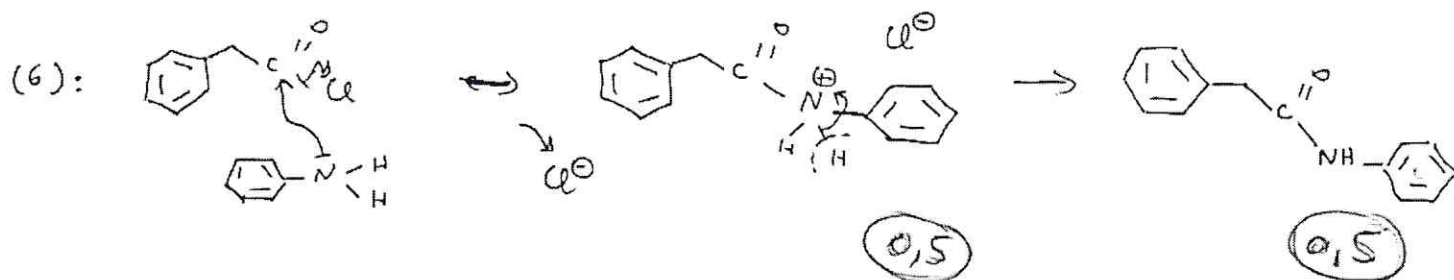
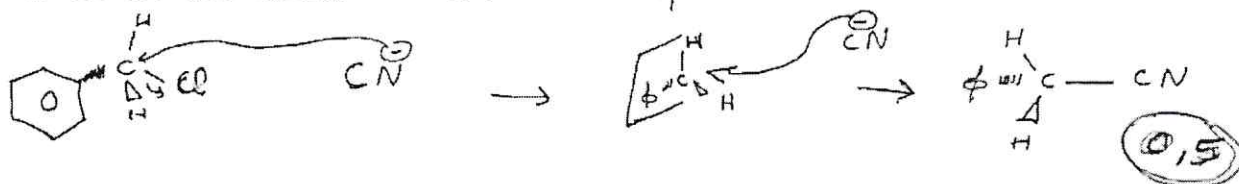


mécanisme

Réaction de substitution électrophile.

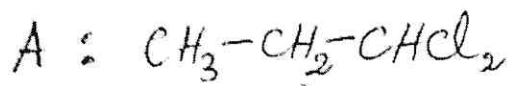


(3) Réaction de substitution nucléophile d'ordre 1

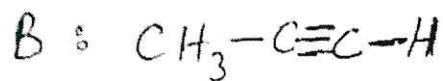


Solution Exercice 0/48 5 pts

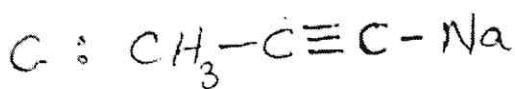
Snijder



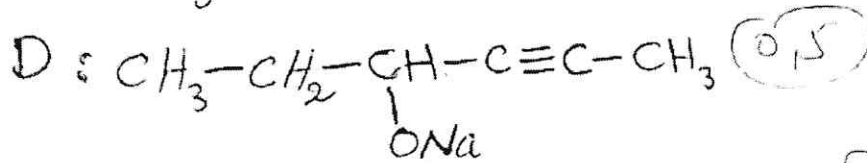
(0,5)



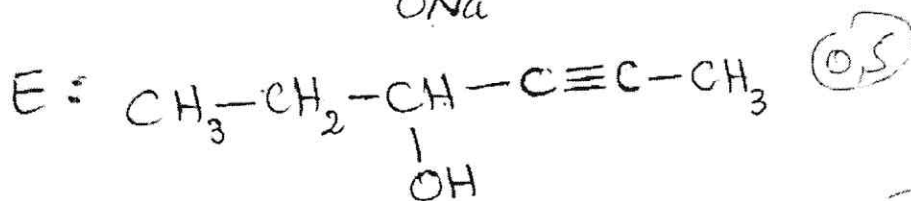
(0,5)



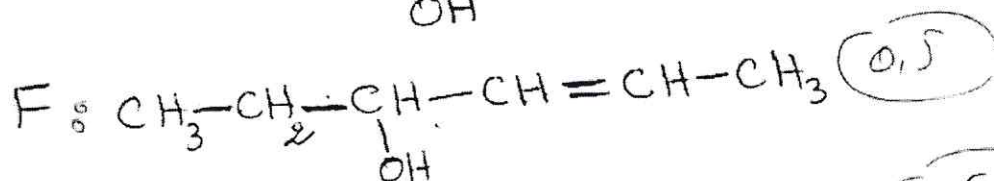
(0,5)



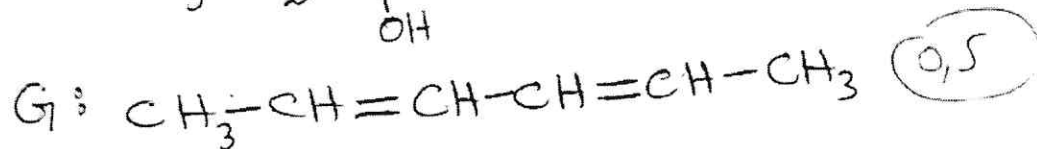
(0,5)



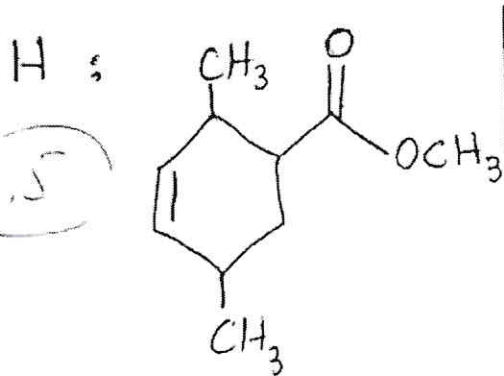
(0,5)



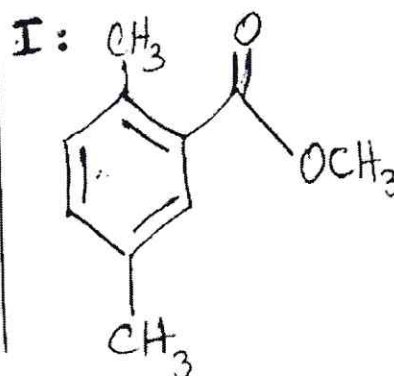
(0,5)



(0,5)



(0,5)

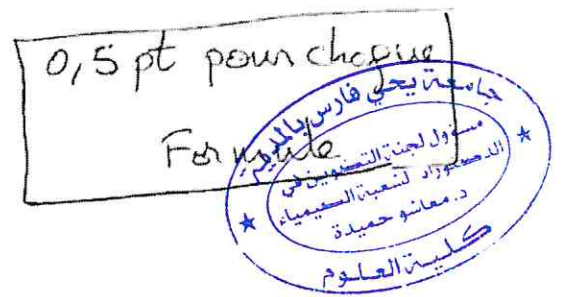


(0,5)

* Réaction $G \rightarrow H$

C'est la Réaction de Diels-Alder \Rightarrow Cyclisation entre un diène et un diénophile.

(0,5)



إمتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2021-2022

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

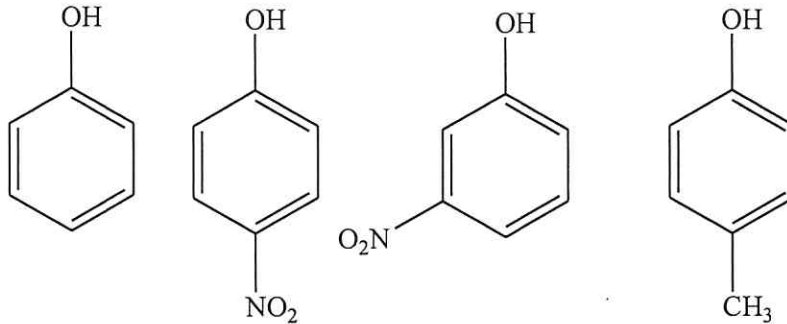
الموضوع الثاني

Exercice 1: 5pts

On donne les valeurs de pKa dans le tableau suivant :

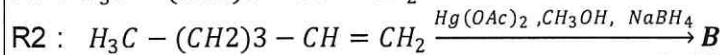
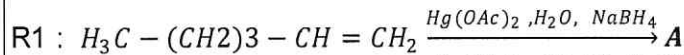
pKa	7,15	8,36	9,95	10,17
-----	------	------	------	-------

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



Exercice 2: 5pts

Soient les réactions d'oxydation suivantes:



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

1. Identifier les produits **A, B, C et D**, et indiquer les atomes asymétriques
2. Schématiser le mécanisme de la 1^{ère} réaction (formation de A), en montrant les ruptures et formation des liaisons, et indiquer l'intermédiaire réactionnel formé.
3. Parmi les réactifs, lesquels possèdent des isomères géométriques
4. Indiquer si les réactions sont stéréospécifiques et/ou régiosélectives.

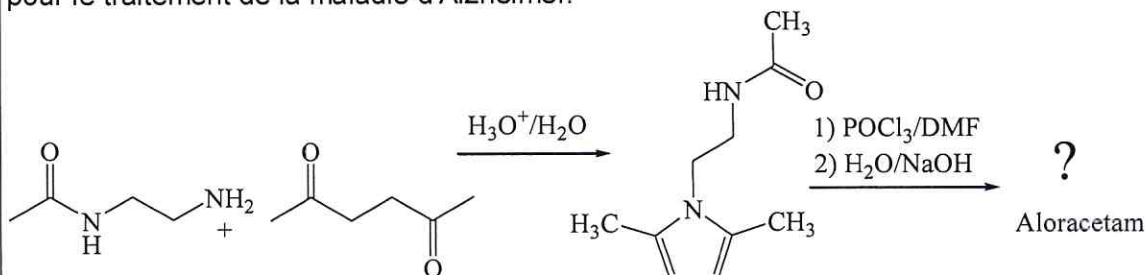
Exercice 3: 5pts

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

- C1CCCCC1=O $\xrightarrow{\text{NaNH}_2}$ A $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{COCl}}$ B $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{I}]{\text{H}^+}$ C
- C1CCC1=O $\xrightarrow[\text{Br}_2]{\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$ D
- CCC=CCC $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2, \text{NaOH}]{\text{BH}_3}$ G $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{CrO}_4}$ H $\xrightarrow[\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}]{\text{EtMgBr}}$ I
- c1ccccc1C#N $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{LiAlH}_4}$ E
- C1CCCCC1O + NH_3 $\xrightarrow[300^\circ\text{C}]{\text{ZnCl}_2}$ F
- c1ccccc1C(=O)C $\xrightarrow[\text{I}_2]{\text{NaOH}}$ J

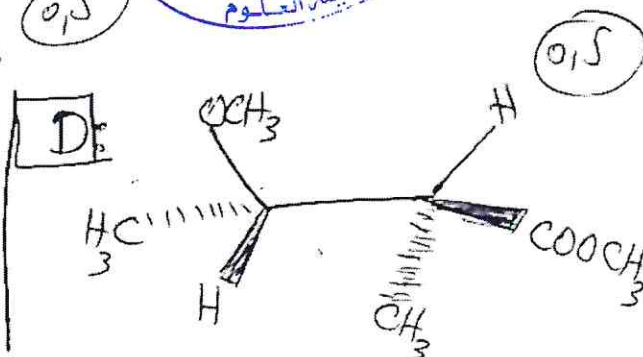
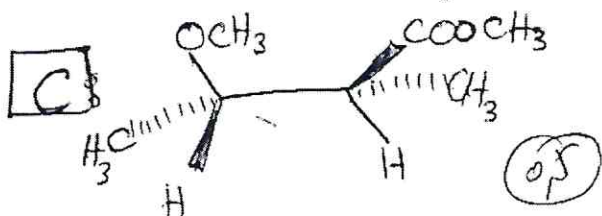
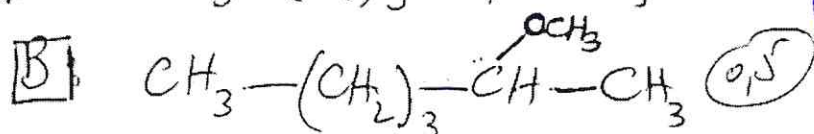
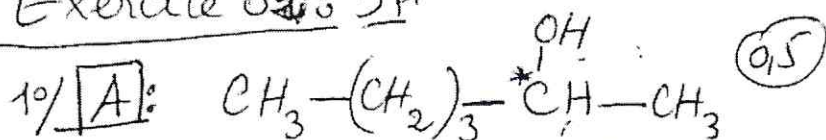
Exercice 4: 5pts

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.

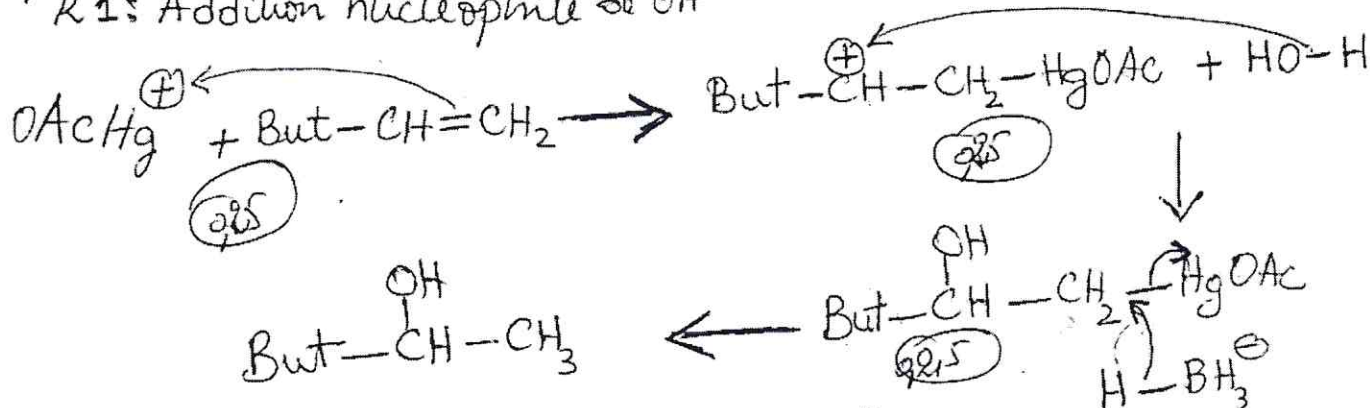


1/détailler le mécanisme de la synthèse de l'Aloracetam.

Exercice 02 : 5 pt



20/ R1: Addition nucléophile de OH^-



30/ Le réactif de R3 possède 2 isomères géométriques. (0,5)



40/ * R1 et R2: Régiosélective \Rightarrow Application de Markovnikov et formation du carbocation le plus stable (ou carbone moins substitué). (0,25)

* R1 et R2: non stéréospécifiques. (0,25)

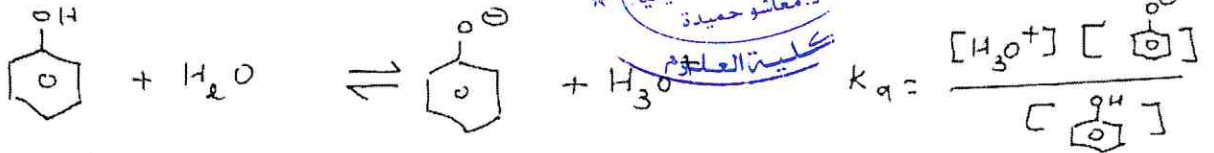
* R3: stéréospécifique (formation de 2 diastéréoisomères). (0,25)

* R3: Régiosélective. (0,25)

Solution de l'exercice 1: 15

مكتبة يحيى فارس بالمديرية
مسؤول لجنة التطوير في
مختبره. لشعبة المصنعية
د. معاشو حميدة
كلية العلوم

Sujet 2



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

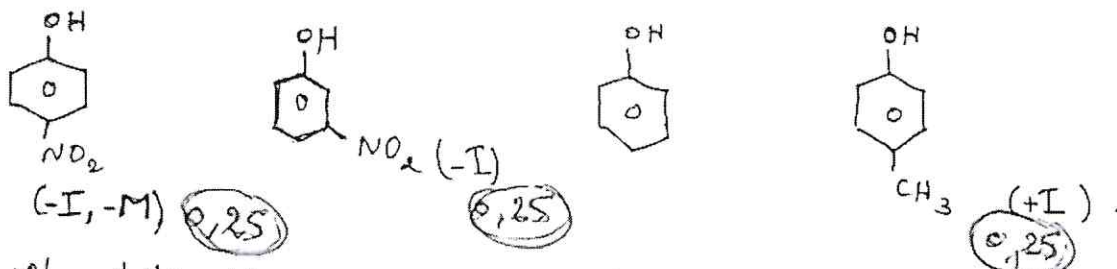
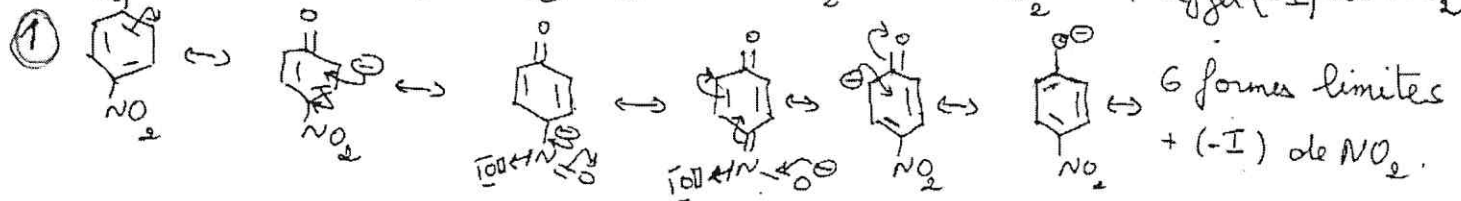
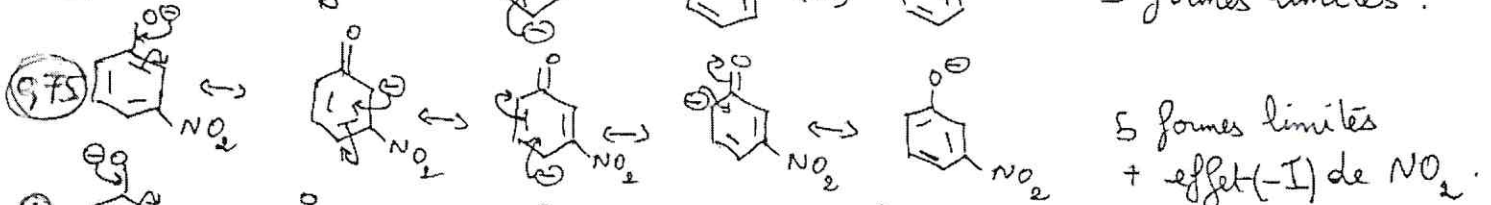
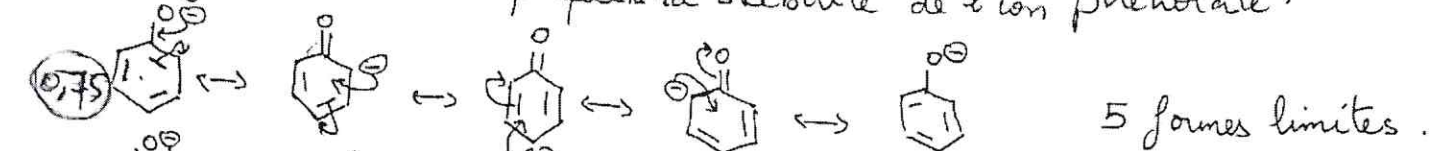
$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

$K_a \uparrow$ lorsque $[\text{H}_3\text{O}^+] \uparrow \Rightarrow \text{pK}_a \downarrow$.

L'acide le plus faible a un pK_a le plus grand. (0,25)

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

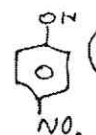
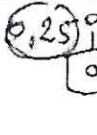

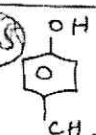
Les formes limites expliquent la stabilité de l'ion phénolate.



L'acidité diminue avec les effets donneurs et augmente avec les effets attracteurs. (0,25)

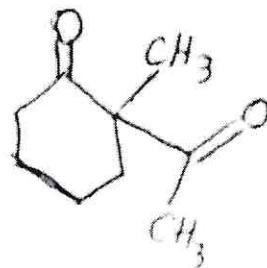
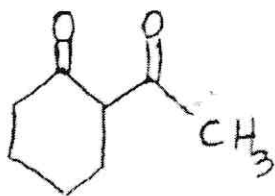
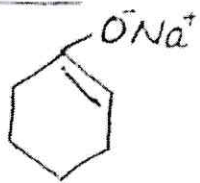
L'ion phénolate le plus stable est celui qui a plus de formes limites.

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

Valeur de pK_a	7,15	8,36	9,95	10,17
Composé	 (0,25)	 (0,25)	 (0,25)	 (0,25)

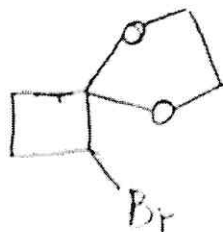
Exercice 03 3 5pt

1°/



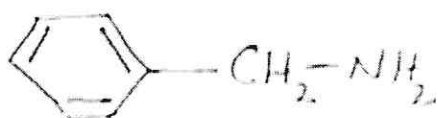
2°/

D:



3°/

E:



0,5pt → composé

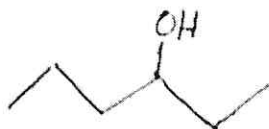
4°/

F:

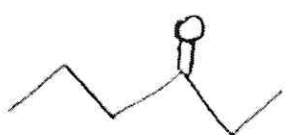


5°/

G:



H:

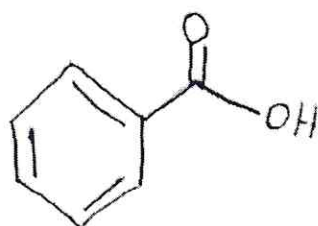


I:



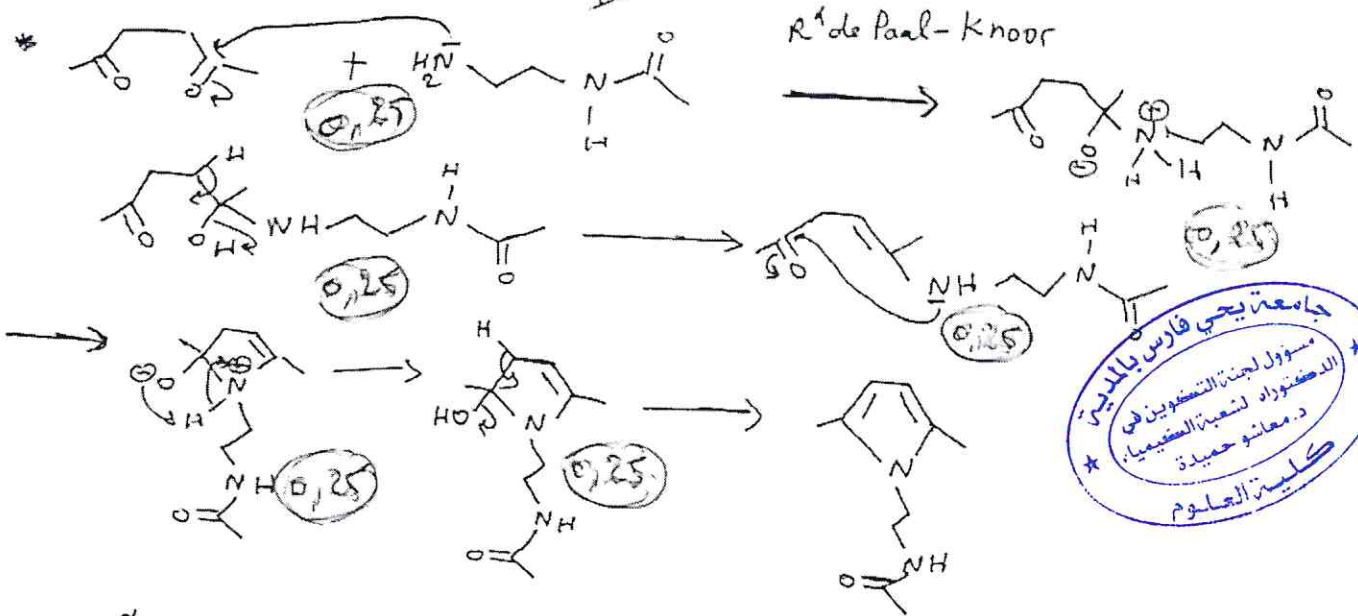
6°/

J:

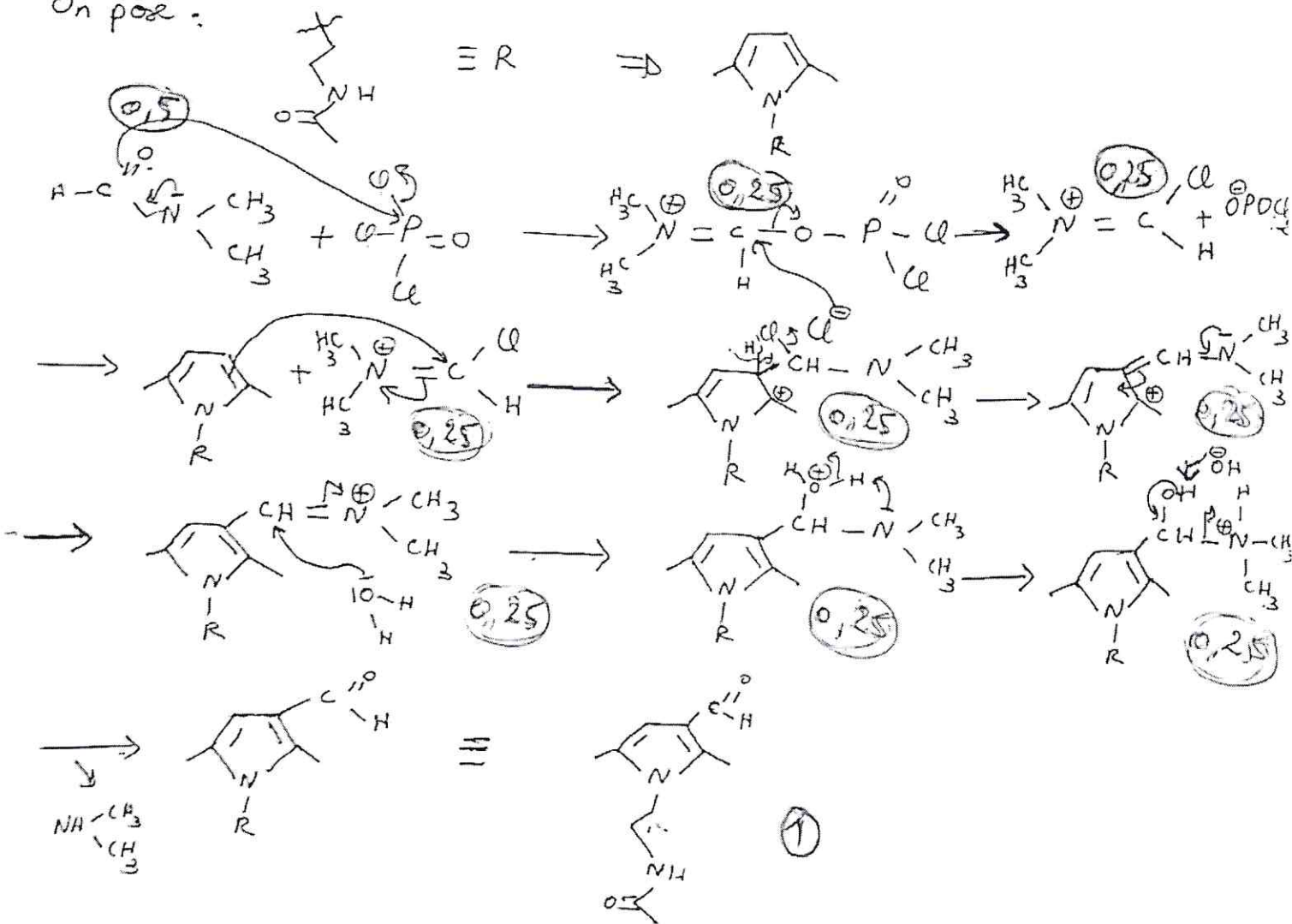


Solution de l'exercice 4 : 5pts

Sujet 2



* R^2 de Vilsmeier-Haack.
On pose :



إمتحان مسابقة الالتحاق بالتكوين في الطور الثالث 2021-2022

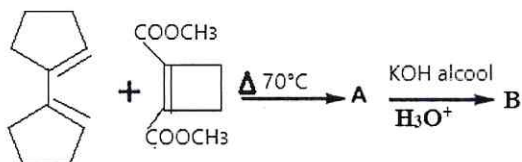
الميدان: علوم المادة	الشعبة: كيمياء	التخصص: كيمياء المواد
المادة: كيمياء عضوية معمقة	التوقيت: 00:15 المدة: 2 سا	اليوم: 24 فيفري 2022

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 :

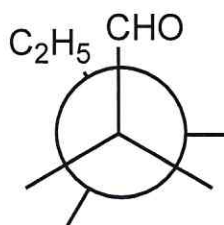


Exercice 2: 5pts

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_1 de configuration (2S,3R)



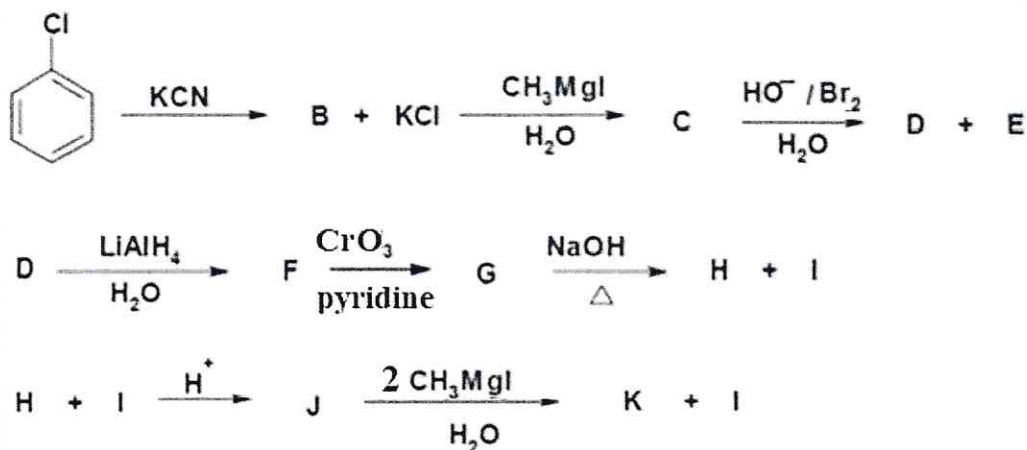
3- Donner en représentation de Fischer le composé A_1 et son énantiomère A_2 . En déduire la configuration de A_2 .

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?

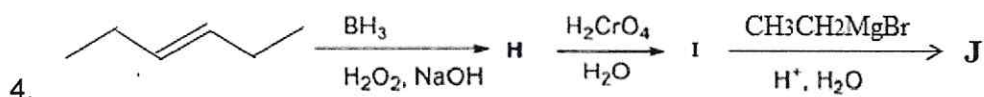
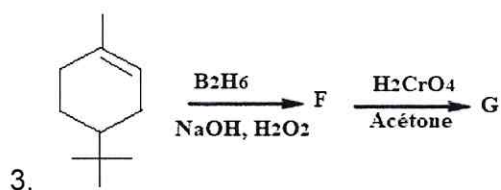
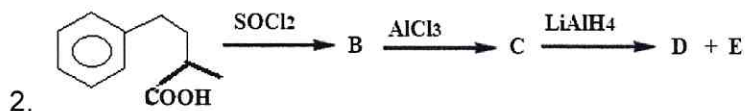
Exercice 3: 5pts

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



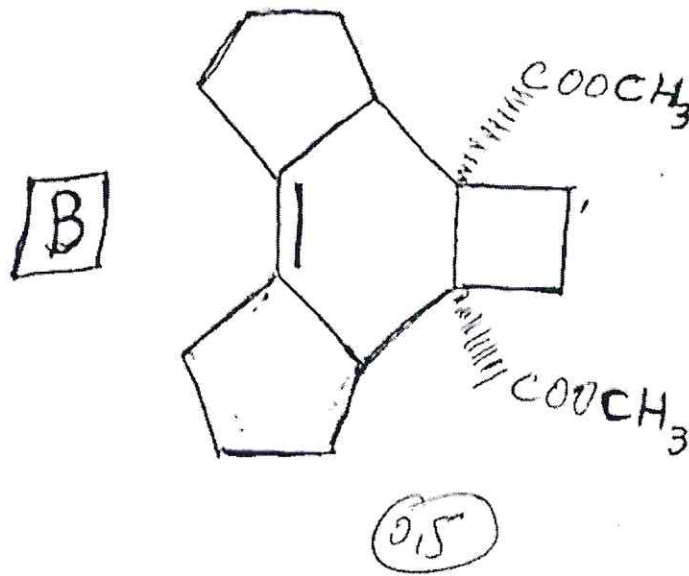
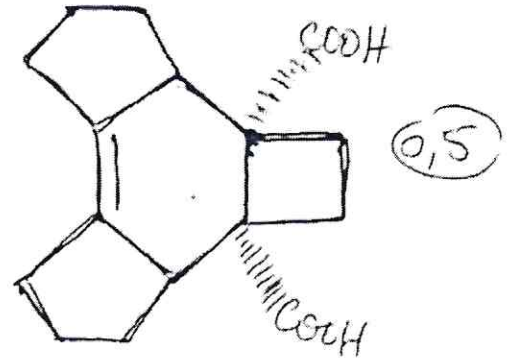
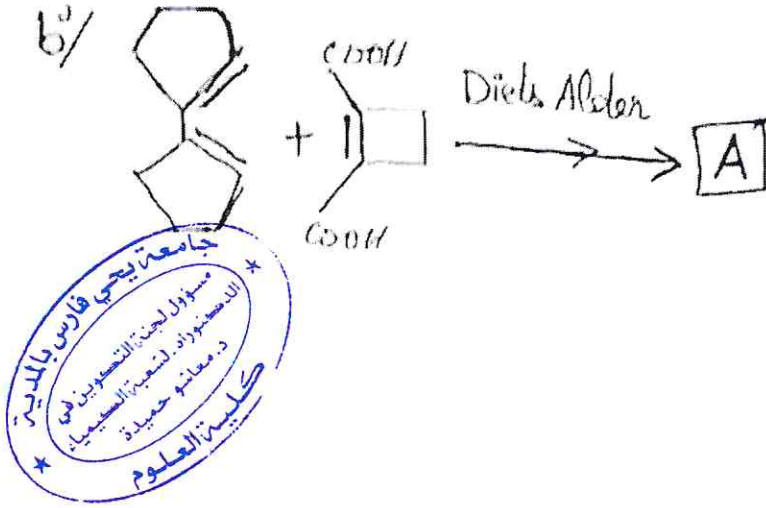
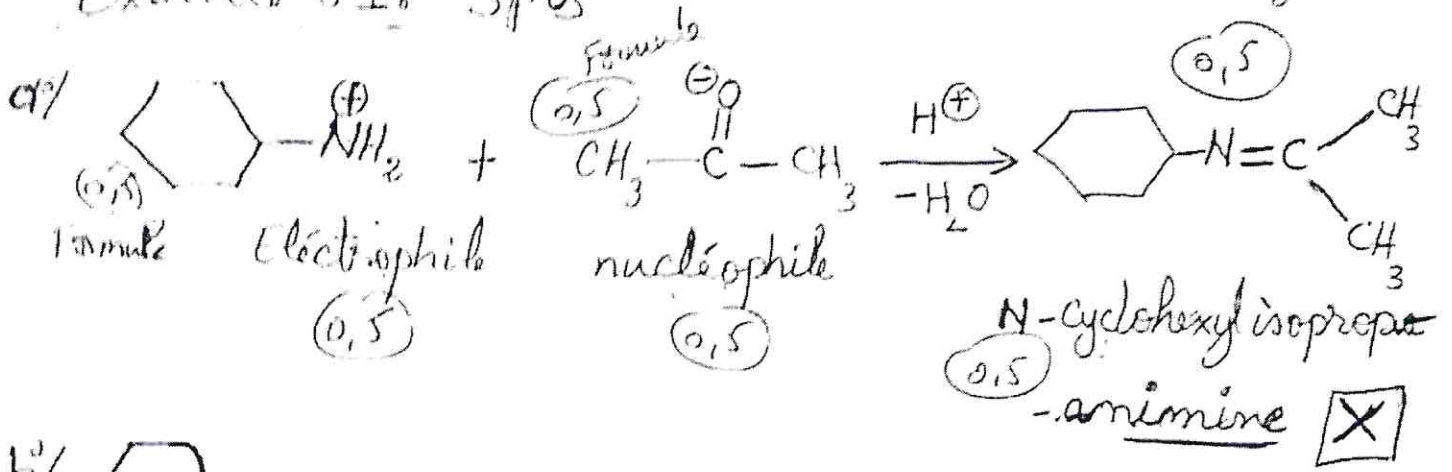
Exercice 4: 5pts

Identifier les composés inconnus (sans donner le mécanisme).



Exercice 01: 5pts

Surj. 13



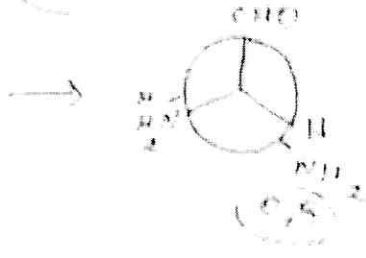
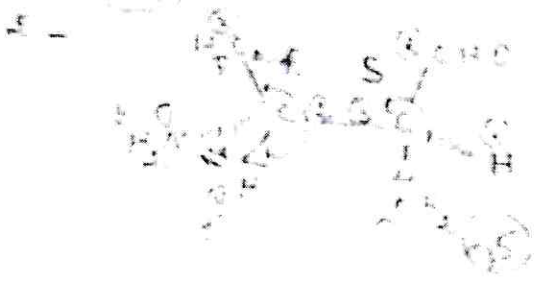
(0,5) Saponification
 hydrolyse (0,5)

Solution de l'exercice 2:

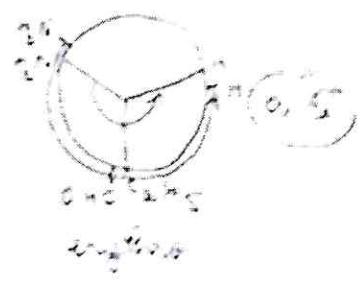
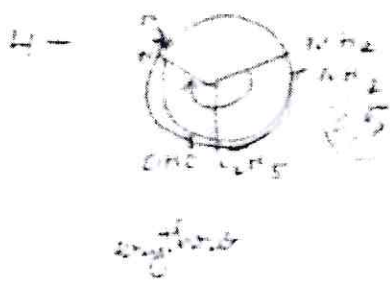
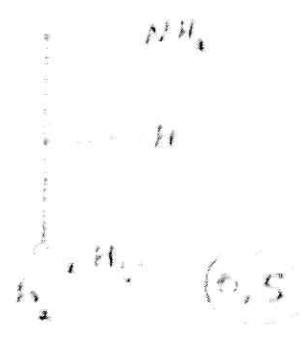
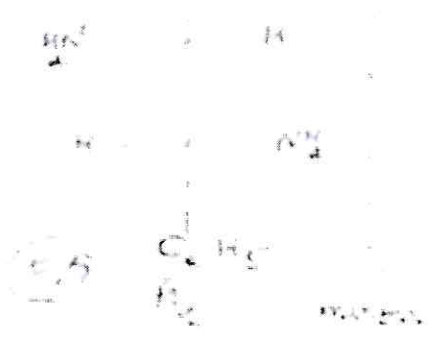
Le composé 2-3-diaminopentanal: $CH_3-CH_2-\overset{*}{CH}(NH_2)-\overset{*}{CH}(NH_2)-CHO$ (A)

1- Le nombre de carbons asymétriques

$2 \times C^* \Rightarrow 2^2 = 2^2 = 4$ stéréoisomères (0,5)



2- Représentation de Fischer du composé A₁ et son énantiomère A₂.

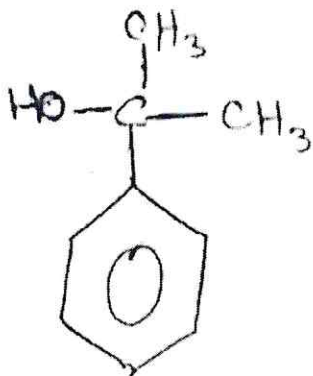
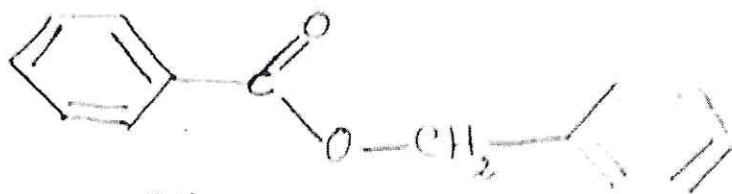
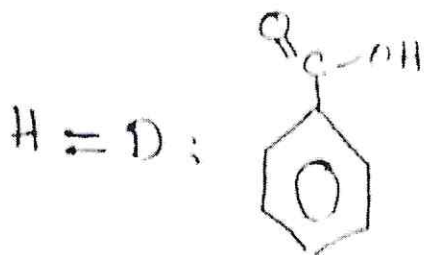
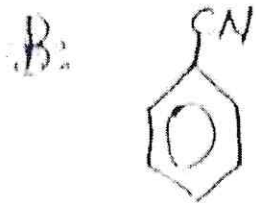


3- Le composé B: $CH_2=CH-\overset{*}{CH}(NH_2)-\overset{*}{CH}(NH_2)-CH_3$ (B)

$2 \times C^* \Rightarrow 2^2 = 2^2 = 4$ stéréoisomères (0,5)

$2^2 \times 2 = 4 \times 2 = 8$ stéréoisomères (0,5)

Exercice 033 5pt



0,5pt - 5 points

Exercice 4 (10 points)

Donner la structure chimique de :

