

Annales L3

Chimie organique

S6



Sommaire

- Sujet session 1, 2017-2018 : page 3
- Correction session 1, 2018-2019 : page 9

- Sujet session 1, 2018-2019 : page 15
- Correction session 1, 2018-2019 : page 21

- Sujet session 1, 2020-2021 : page 27

- Sujet session 1, 2021-2022 : page 31
- Sujet session 1, 2021-2022 : page 36



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2017-2018

Session 1 – S6
Sujet

Chimie organique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris



UNIVERSITÉ
**PARIS
DESCARTES**

UFR des Sciences Fondamentales
et Biomédicales

L3
Année 2017-2018
Deuxième Semestre
Première session

Faculté des Sciences Pharmaceutiques
et Biologiques

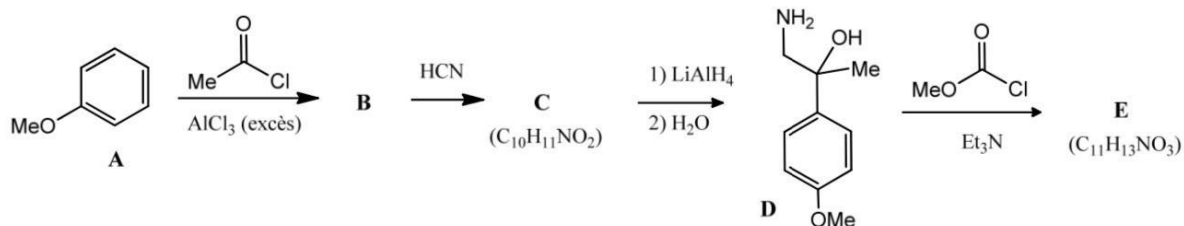
UE 6-03a EPREUVE DE SYNTHÈSE ORGANIQUE

Durée : 90 min

- *Le texte du sujet comporte 3 pages, dont celle de garde, imprimées recto verso.*
- *Le sujet comporte cinq exercices indépendants.*
- *Il est signalé, à titre indicatif, le temps qu'il convient de consacrer à chaque exercice.*
- *L'utilisation de documents ou support de tout e nature n'est pas autorisée pendant l'épreuve.*

NB : Tout signe distinctif porté sur la copie pouvant indiquer sa provenance constitue une fraude.

Exercice 1 : (30 min) L'ainoalool **D** ci-dessous a été obtenu à partir de l'ainole **A** selon la séquence réactionnelle schématisée ci-après.



1 – Ecrire le mécanisme de la transformation **A** \rightarrow **B** et représenter la formule développée de **B**.

Il s'agit d'une $S_{\text{E}}\text{Ar}$ classique :



2 – Représenter la formule développée du composé **C** de formule brute ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$) et écrire le mécanisme de sa formation à partir de **B**.



3 – Expliquer pourquoi le composé **C** n'est pas stable en milieu basique et détailler le mécanisme de sa décomposition en présence d'une base.



4 – Peut-on réaliser la réduction **C** \rightarrow **D** par hydrogénation (H_2 , Pd/C) ? Justifier.



5 – Représenter la formule développée du carbamate **E** et écrire le mécanisme de sa formation à partir de **D** et du chloroformiate de méthyle en catalyse basique.

Exercice 2 : (20 min) La séquence ci-après permet de transformer un dérivé de la L-tyrosine en un bicycle azoté, obtenu sous forme d'un mélange d'isomères :

1 - Proposer une méthode (réactifs et conditions, *sans le mécanisme*) pour réaliser la réduction **A** → **B**.

2 - Ecrire le mécanisme de la transformation **B** → **C**.

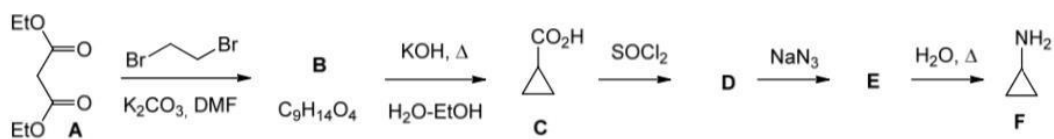
3 - Ecrire le mécanisme de la cyclisation $C \rightarrow D + E$.

4 - Quelle relation d'isomérisie y a-t-il entre **D** et **E** ?

5 - Sans en détailler les mécanismes, proposer une méthode pour préparer **A**, sous sa forme racémique, à partir du 2-(4-hydroxyphényl)acétaldéhyde ($p\text{-OH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH=O}$).

Exercice 3 : (5 min) Le traitement de l'aminodialdéhyde **A** ci-dessous par le cyanoborohydrure de sodium à pH 4, suivi par une extraction en milieux basique permet d'obtenir la pyrrolizidine **B**.

Exercice 4 : (15 min) L'amine **E** a été préparée en cinq étapes à partir du malonate de diéthyle **A**, selon le schéma ci-après :



1 - Ecrire le mécanisme de formation du diester **B** et représenter sa formule développée.



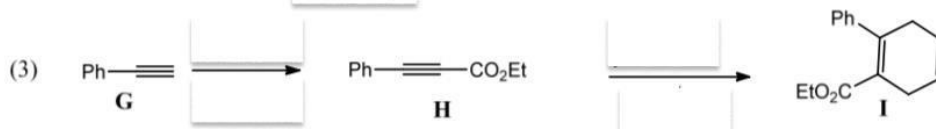
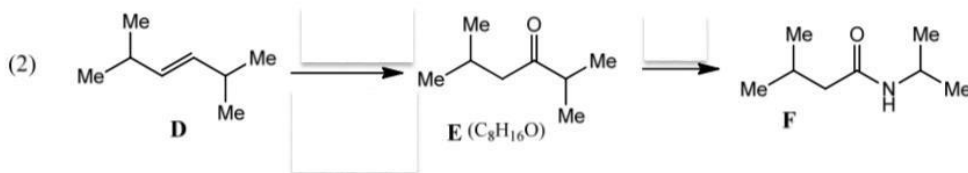
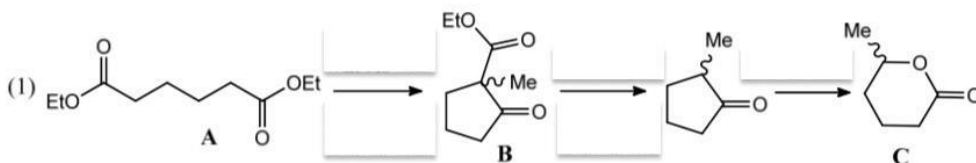
2 - Représenter les formules développées des composés **D** et **E**, sans en détailler les mécanismes de formation.



3 - Ecrire le mécanisme du réarrangement du dérivé carboxylique **E** en l'amine **F**.



Exercice 5 : (20 min) Proposer une méthode (réactifs et conditions) pour réaliser chacune des trois séquences ci-dessous, et représenter les formules développées des composés **E** et **H**. *Aucun mécanisme n'est demandé.*



Fin de l'épreuve



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2017-2018

Session 1 – S6
Correction

Chimie organique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris



UNIVERSITÉ
**PARIS
DESCARTES**

UFR des Sciences Fondamentales
et Biomédicales

L3
Année 2017-2018
Deuxième Semestre
Première session

Faculté des Sciences Pharmaceutiques
et Biologiques

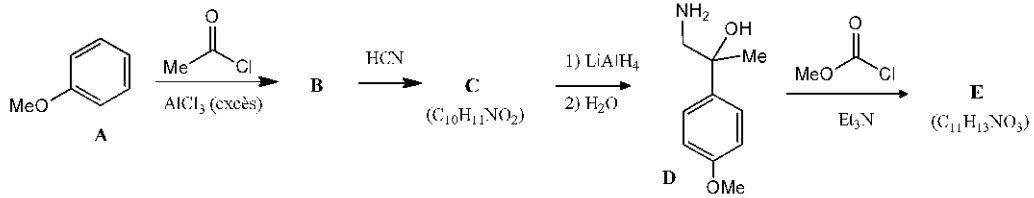
UE 6-03a EPREUVE DE SYNTHÈSE ORGANIQUE

Durée : 90 min

- *Le texte du sujet comporte 3 pages, dont celle de garde, imprimées recto verso.*
- *Le sujet comporte cinq exercices indépendants.*
- *Il est signalé, à titre indicatif, le temps qu'il convient de consacrer à chaque exercice.*
- *L'utilisation de documents ou support de tout e nature n'est pas autorisée pendant l'épreuve.*

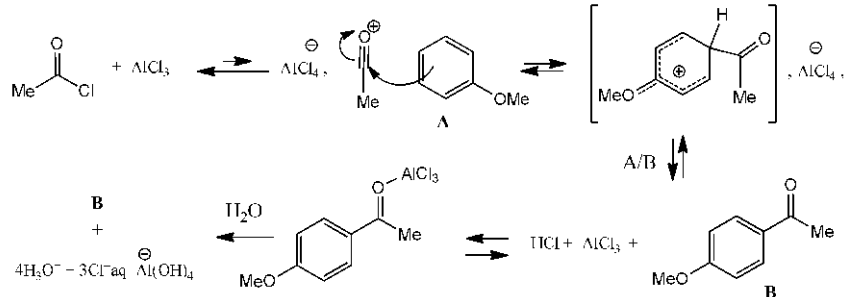
NB : Tout signe distinctif porté sur la copie pouvant indiquer sa provenance constitue une fraude.

Exercice 1 : (30 min) L'ainoalcool **D** ci-dessous a été obtenu à partir de l'ainose **A** selon la séquence réactionnelle schématisée ci-après.



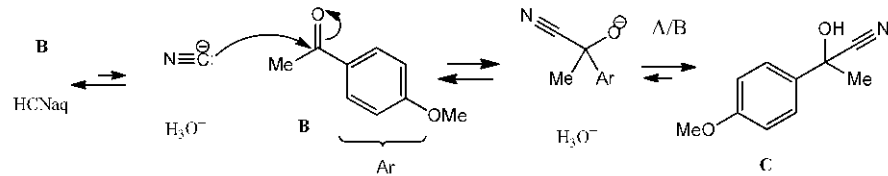
1 – Ecrire le mécanisme de la transformation A → B et représenter la formule développée de B.

Il s'agit d'une S_EAr classique :



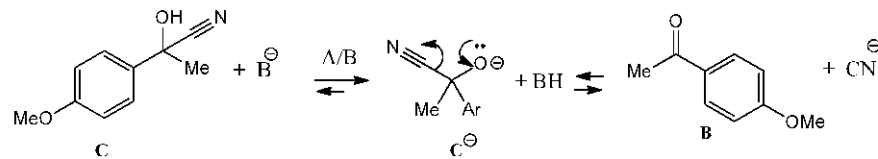
2 – Représenter la formule développée du composé C de formule brute (C₁₀H₁₁NO₂) et écrire le mécanisme de sa formation à partir de B.

Il s'agit de la formation d'une cyanhydrine :



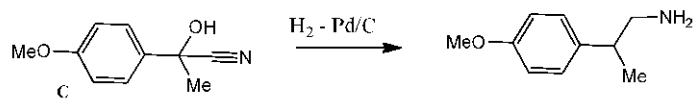
3 – Expliquer pourquoi le composé C n'est pas stable en milieu basique et détailler le mécanisme de sa décomposition en présence d'une base.

En milieu suffisamment basique, la cyanhydrine C est déprotonée, sa base conjuguée C⁻, de pKa environ 18, donne spontanément l'élimination de CN⁻, base plus stable (pKa 9,2) que l'alcoolate C⁻.

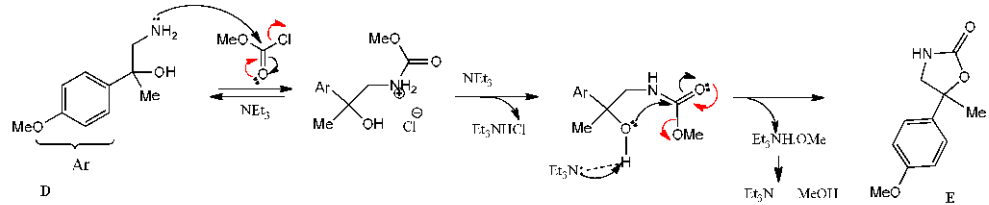


4 – Peut-on réaliser la réduction C → D par hydrogénation (H₂, Pd/C) ? Justifier.

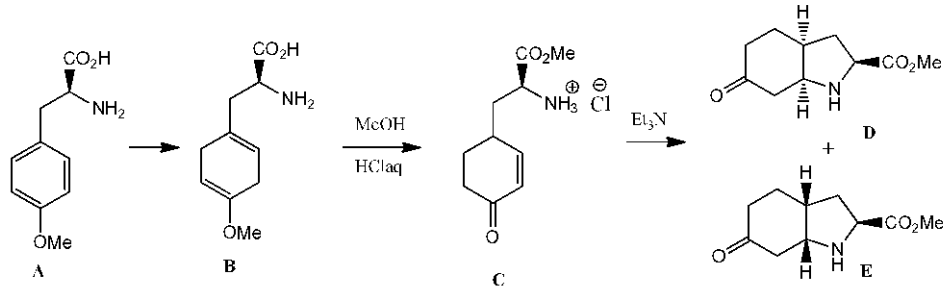
Non, en plus de la réduction espérée de la triple liaison, voire avant, il y aura hydrogénélyse de la liaison C-O en position benzylique :



5 – Représenter la formule développée du carbamate E et écrire le mécanisme de sa formation à partir de D et du chloroformiate de méthyle en catalyse basique.



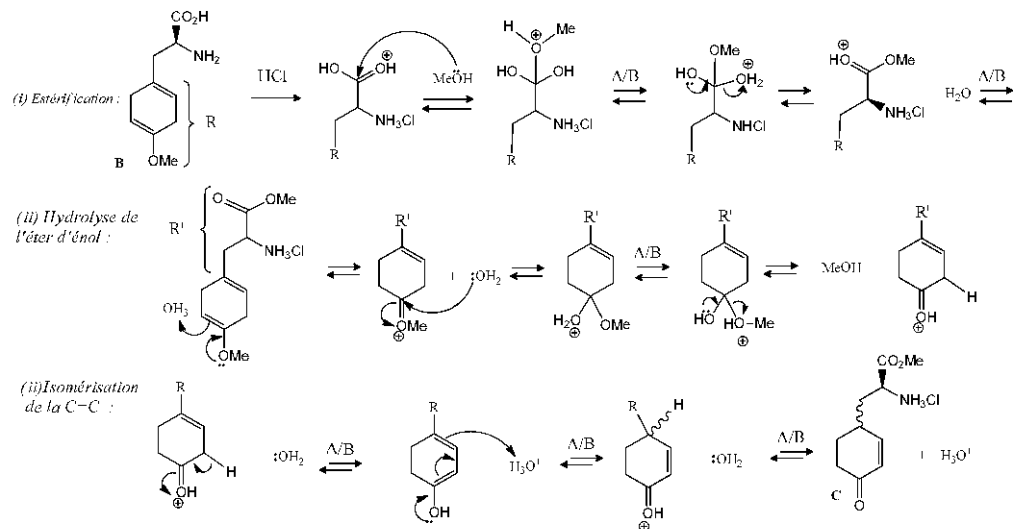
Exercice 2 : (20 min) La séquence ci-après permet de transformer un dérivé de la L-tyrosine en un bicyclic azoté, obtenu sous forme d'un mélange d'isomères :



1- Proposer une méthode (réactifs et conditions, sans le mécanisme) pour réaliser la réduction A → B. Réduction De Birch (lithium ou sodium dans l'ammoniac liquide, en présence d'un alcool), le cycle de départ étant symétriquement d substitué, il n'y a qu'un seul régioisomère possible.

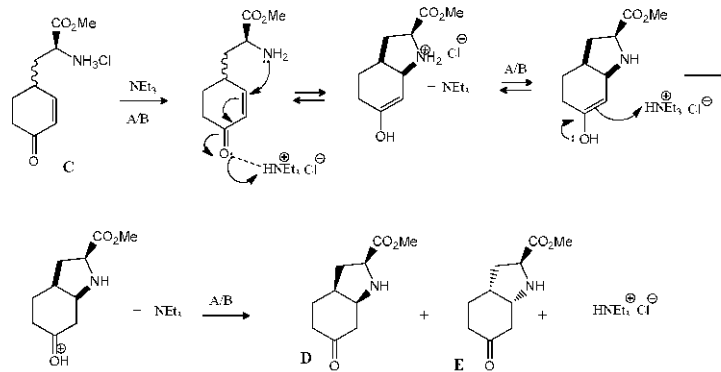
2- Ecrire le mécanisme de la transformation B → C.

Cette transformation commence par une protonation quantitative de la l'acide, ensuite elle met en jeux l'estérification acido-catalysée de l'acide carboxylique, ainsi qu'une hydrolyse acido-catalysée de l'éther d'énol en cétone, suivie d'une isomérisation de la double liaison C=C du cycle pour la conjuguer avec la cétone issue de l'hydrolyse d'éther d'énol :



3- Ecrire le mécanisme de la cyclisation C → D + E.

Il s'agit d'une cyclisation par addition-1,4 intramoléculaire d'une amine primaire sur une énone :



4- Quelle relation d'isomérisme y a-t-il entre D et E ?

Les deux composés D et E ont la même formule et même connectivité, ils ne sont pas image l'un de l'autre et ne se superposent pas, ils se distinguent par les configurations de deux de leurs trois centres stéréogènes, ils sont donc diastéréoisomères.

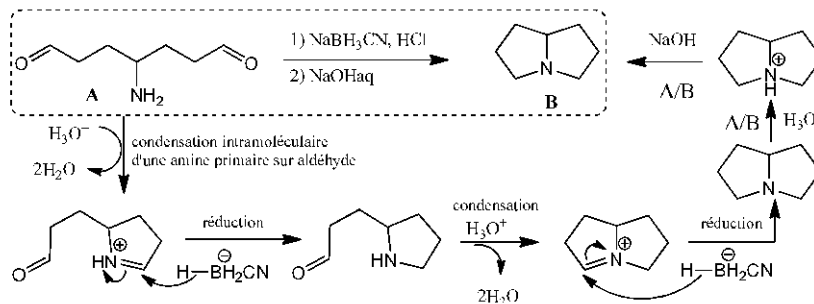
5- Sans en détailler les mécanismes, proposer une méthode pour préparer A, sous sa forme racémique, à partir du 2-(4-hydroxyphényl)acétaldéhyde ($p\text{-OH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH=O}$).

- O-méthylation du phénol ($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Me}_2\text{SO}_4$ ou autre combinaison Base/agent méthyliant)*
- Synthèse de Strecker : NH_4CN (pour obtenir un α -amino nitrile), puis hydrolyse du nitrile (HCl/reflux) en acide carboxylique.*

Exercice 3 : (5 min) Le traitement de l'aminodialdéhyde A ci-dessous par le cyanoborohydrure de sodium à pH 4, suivi par une extraction en milieu basique permet d'obtenir la pyrrolizidine B.

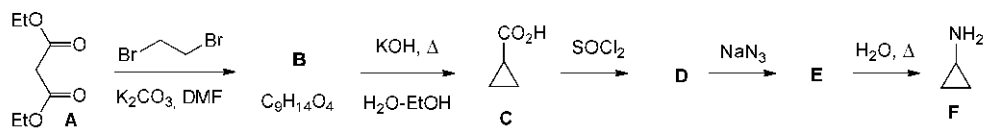
Ecrire le mécanisme de cette transformation de A en B.

Il s'agit d'une double amination réductrice intramoléculaire :

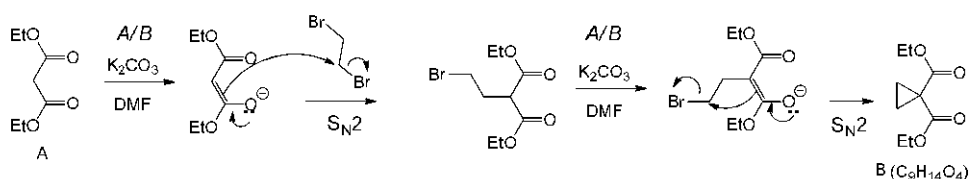


Remarque: NaBH_3CN est un réducteur moins nucléophile que NaBH_4 , il réduit beaucoup plus rapidement les iminiums que les dérivés carbonyles.

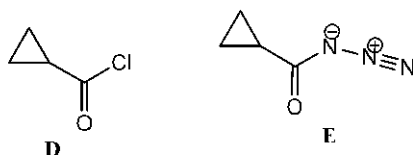
Exercice 4 : (15 min) L'amine E a été préparée en cinq étapes à partir du malonate de diéyle A, selon le schéma ci-après :



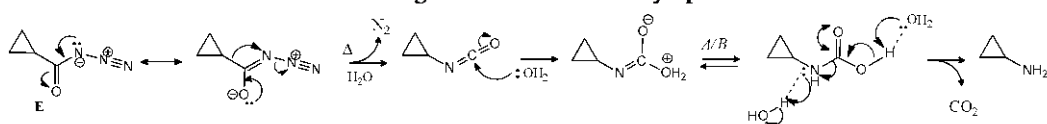
1 - Ecrire le mécanisme de formation du diester **B** et représenter sa formule développée.
Il s'agit d'une double C-alkylation d'un composé à méthylène actif (malonate d'éthyle) ; la première alkylation est intermoléculaire, la seconde est intramoléculaire :



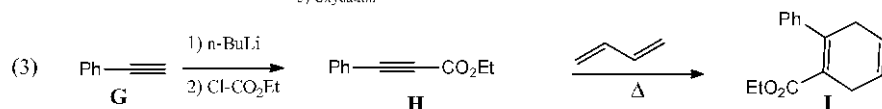
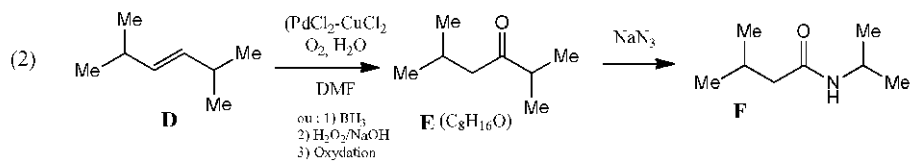
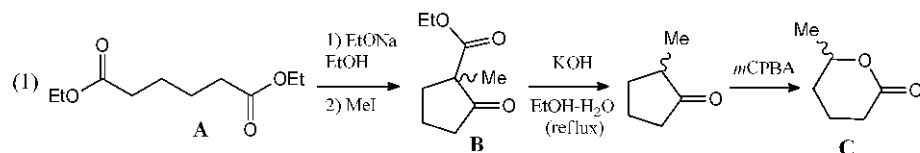
2 - Représenter les formules développées des composés **D** et **E**, sans en détailler les mécanismes de formation.



3 - Ecrire le mécanisme du réarrangement du dérivé carboxylique **E** en l'amine **F**.



Exercice 5 : (20 min) Proposer une méthode (réactifs et conditions) pour réaliser chacune des trois séquences ci-dessous, et représenter les formules développées des composés **E** et **H**. *Aucun mécanisme n'est demandé*



Fin de l'épreuve



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2018-2019

Session 1 – S6
Sujet

Chimie organique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris



UNIVERSITÉ
PARIS
DESCARTES

UFR des Sciences Fondamentales
et Biomédicales

L3
Année 2018-2019
Deuxième Semestre
Première session

Faculté des Sciences Pharmaceutiques
et Biologiques

UE 6-03a

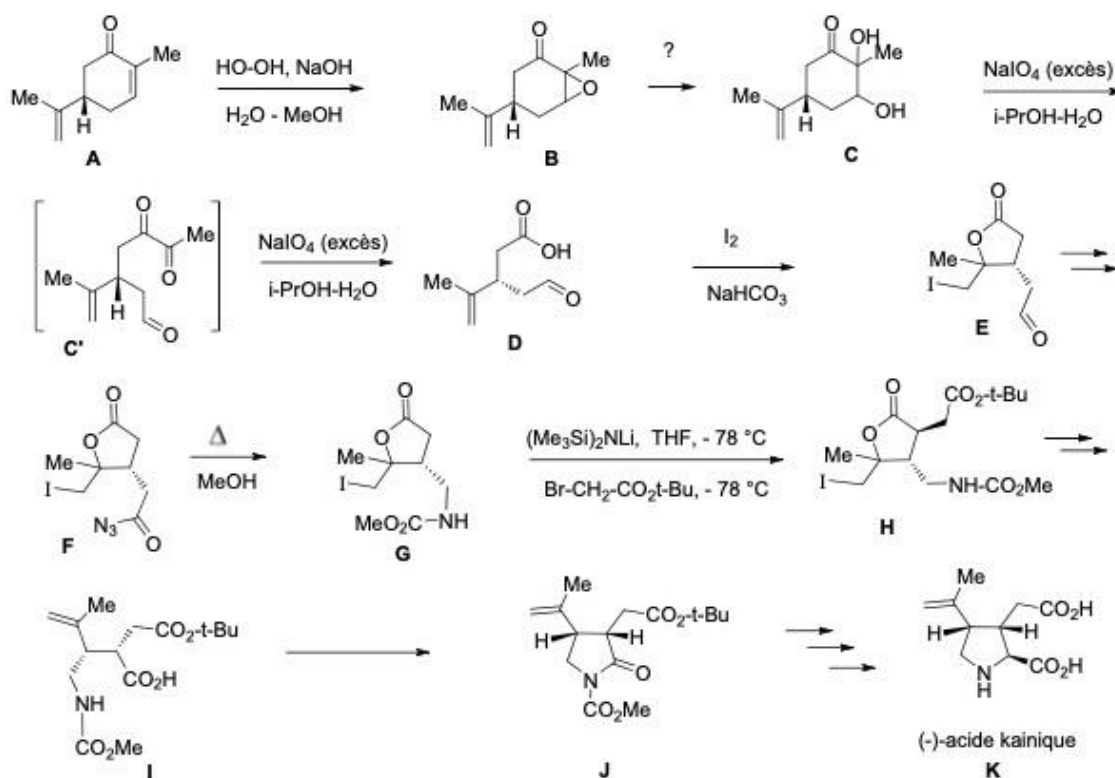
EPREUVE DE SYNTHÈSE ORGANIQUE - *CORRIGE*

Durée : 90 min

- *Le texte du sujet comporte 3 pages, dont celle de garde, imprimées recto verso.*
- *Le sujet comporte trois exercices indépendants.*
- *Il est signalé, à titre indicatif, le temps qu'il convient de consacrer à chaque exercice.*
- *L'utilisation de documents ou support de toute nature n'est pas autorisée pendant l'épreuve.*

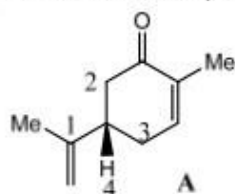
NB : Tout signe distinctif porté sur la copie pouvant indiquer sa provenance constitue une fraude.

Exercice I : (50 min) Etude de quelques étapes d'une synthèse de l'acide Kainique à partir de la Carvone dextrogyre



Remarque préalable : Il est conseillé d'utiliser des structures simplifiées pour faciliter et alléger l'écriture de certaines mécanismes

1 – Déterminer la configuration absolue du(des) centre(s) asymétrique(s) de la Carvone **A**, justifier.



2 – Ecrire le mécanisme de la réaction d'époxydation régio-sélective **A** → **B**. Justifier cette régio-sélectivité en faveur de l'époxydation de la double liaison C=C conjuguée.

3 – Proposer une méthode (réactif, solvant et catalyseur) pour réaliser l'hydratation de **B** en **C**.

4 – La transformation passe par l'intermédiaire **C'**.

4a) Ecrire le mécanisme de l'étape **C** → **C'**.

4b) Sachant que le motif 1,2-dicarbonylé (conjugué) de l'intermédiaire **C'** peut subir une double hydratation dans les conditions de la réaction, proposer un mécanisme pour sa transformation en **D**. Quel autre produit se forme en plus de **D** ?

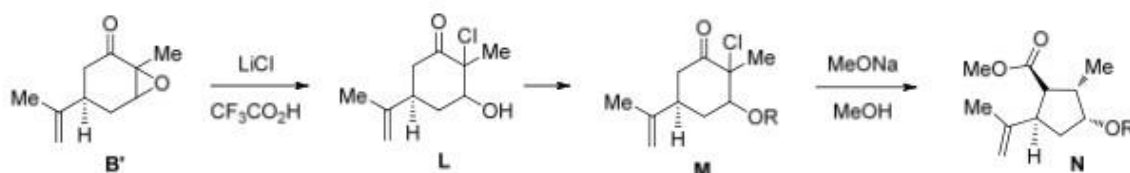
5 – Ecrire le mécanisme de l'iodolactonisation **D** → **E**.

6 – Ecrire le mécanisme de la transformation **F** → **G**.

7 – Ecrire le mécanisme de la transformation $G \rightarrow H$, sans justifier sa stéréo-sélectivité.

8 – Proposer une méthode (conditions sans mécanisme) pour réaliser la transformation $I \rightarrow J$.

Exercice II : (10 min) La Carvone lévogyre a été utilisée dans la synthèse du Cladantholide, dont voici une courte séquence :



1 - Ecrire le mécanisme de la transformation $B' \rightarrow L$.

2 - Proposer un mécanisme pour rendre compte de la contraction de cycle $M \rightarrow N$.

Exercice III : (30 min) Pour seulement quatre parmi les six transformations ci-dessous, proposer une méthode de synthèse (réactifs et conditions), en une ou plusieurs étapes, en utilisant les réactifs et/ou catalyseurs nécessaires. *Aucun mécanisme n'est demandé.*

Fin de l'épreuve



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2018-2019

Session 1 – S6
Correction

Chimie organique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris



UNIVERSITÉ
PARIS
DESCARTES

UFR des Sciences Fondamentales
et Biomédicales

L3
Année 2018-2019
Deuxième Semestre
Première session

Faculté des Sciences Pharmaceutiques
et Biologiques

UE 6-03a

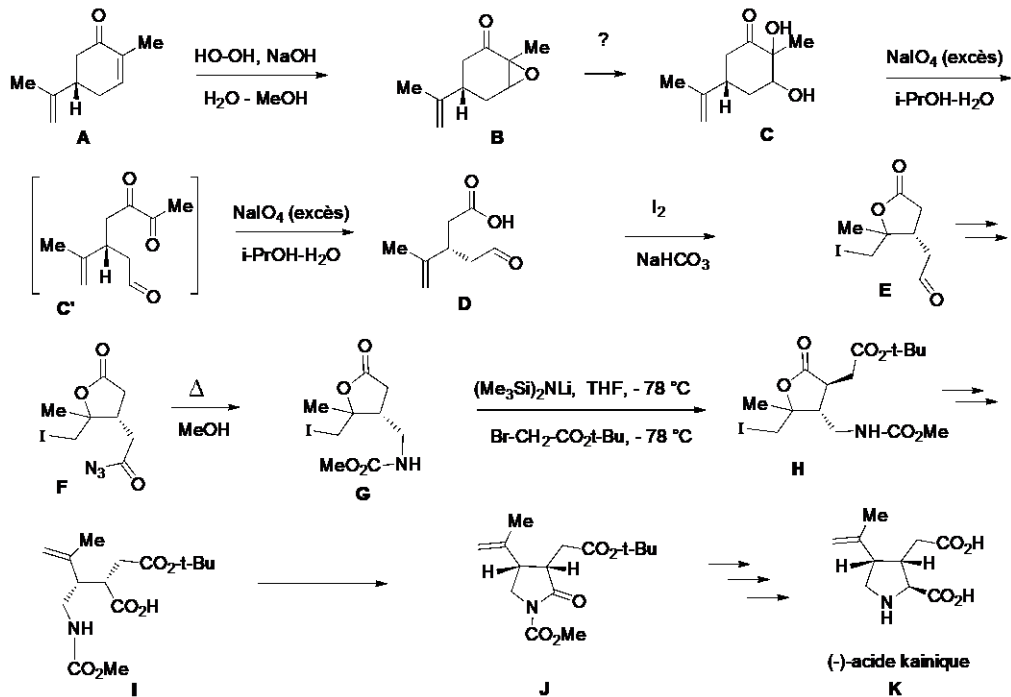
EPREUVE DE SYNTHÈSE ORGANIQUE - *CORRIGE*

Durée : 90 min

- *Le texte du sujet comporte 3 pages, dont celle de garde, imprimées recto verso.*
- *Le sujet comporte trois exercices indépendants.*
- *Il est signalé, à titre indicatif, le temps qu'il convient de consacrer à chaque exercice.*
- *L'utilisation de documents ou support de toute nature n'est pas autorisée pendant l'épreuve.*

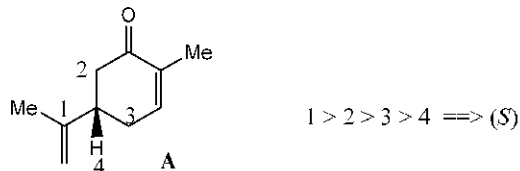
NB : Tout signe distinctif porté sur la copie pouvant indiquer sa provenance constitue une fraude.

Exercice I : (50 min) Etude de quelques étapes d'une synthèse de l'acide Kainique à partir de la Carvone dextrogyre

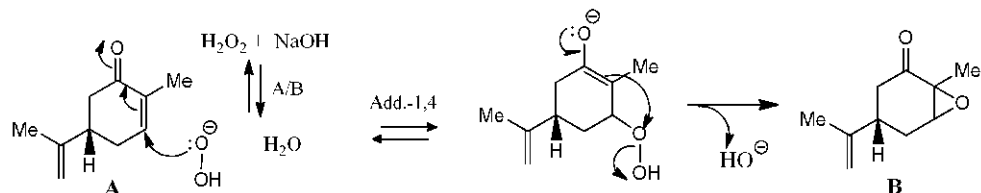


Remarque préalable : Il est conseillé d'utiliser des structures simplifiées pour faciliter et alléger l'écriture de certains mécanismes

1 – Déterminer la configuration absolue du(des) centre(s) asymétrique(s) de la Carvone **A**, justifier.



2 – Ecrire le mécanisme de la réaction d'époxydation régio-sélective **A** \rightarrow **B**. Justifier cette régio-sélectivité en faveur de l'époxydation de la double liaison C=C conjuguée.



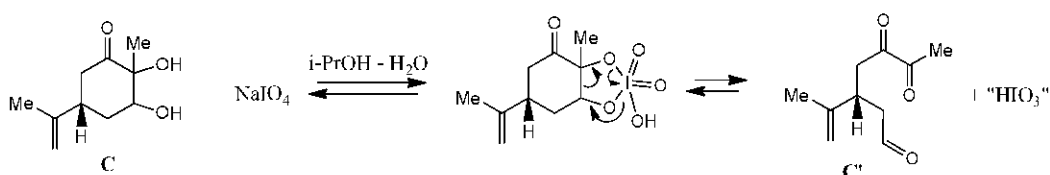
La base conjuguée de l'eau oxygénée est une espèce nucléophile qui donne une addition-1,4 sur la double liaison de l'énone (C=C conjuguée avec le carbonyle, mésomère accepteur qui la rend électrophile), l'autre C=C est plutôt riche en électron (son époxydation sélective peut être réalisée par des peracides).

3 – Proposer une méthode (réactif, solvant et catalyseur) pour réaliser l'hydratation de **B** en **C**.

H₂SO₄ aqueux dans le THF (ouverture d'un époxyde en milieu acide) ; en milieu basique il y aurait risque d'énolisation et d'oligomérisation.

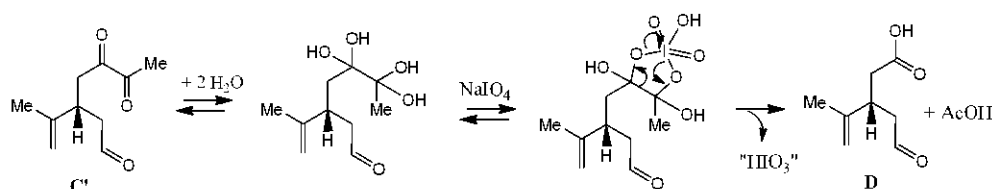
4 – La transformation passe par l'intermédiaire **C'**.

4a) Ecrire le mécanisme de l'étape **C** → **C'**.



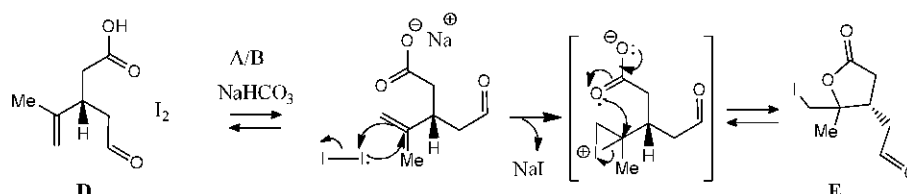
Remarque : i-PrOH est un co-solvant, pour avoir un mélange homogène et permettre aux deux réactifs de se rencontrer et de réagir, ce n'est pas un oxydant !

4b) Sachant que le motif 1,2-dicarbonylé (conjugué) de l'intermédiaire **C'** peut subir une double hydratation dans les conditions de la réaction, proposer un mécanisme pour sa transformation en **D**. Quel autre produit se forme en plus de **D** ?



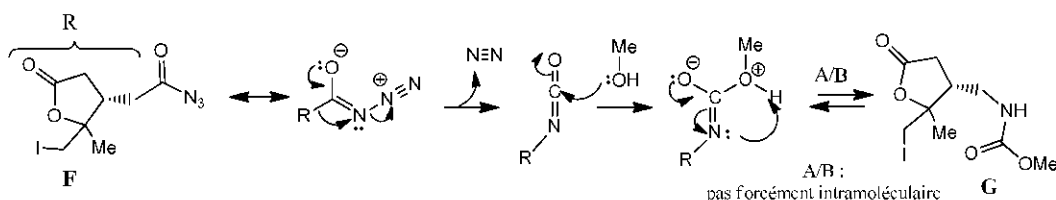
Remarque : Cette deuxième coupure oxydante nécessite l'hydratation des deux fonctions cétones vicinale ; la fonction aldéhyde est également hydratée, mais elle n'a pas de groupe hydroxyle vicinal.

5 – Ecrire le mécanisme de l'iodolactonisation **D** → **E**.

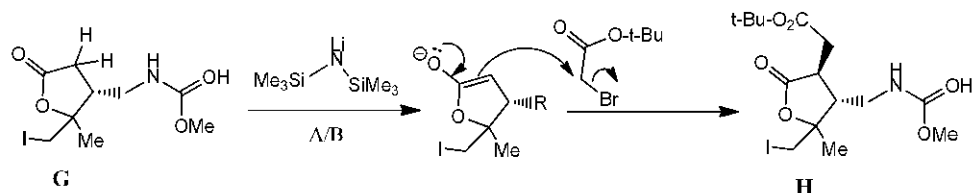


Remarque : L'ouverture du pont iodonium par une attaque nucléophile intramoléculaire du carboxylate est plus favorable (probable) que son ouverture par une attaque intermoléculaire de l'iode.

6 – Ecrire le mécanisme de la transformation **F** → **G**.



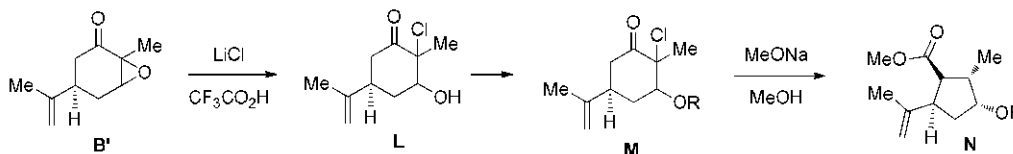
7 – Ecrire le mécanisme de la transformation **G** → **H**, sans justifier sa stéréo-sélectivité.



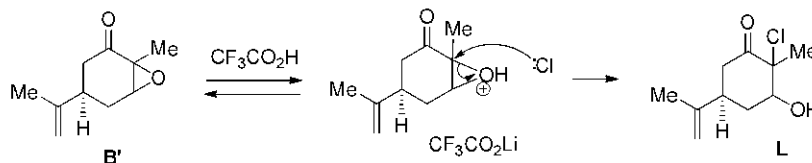
8 – Proposer une méthode (conditions sans mécanisme) pour réaliser la transformation **I** → **J**.

Un carbodiimide (DCC, EDCI...) en présence d'une base (Et_3N ...).

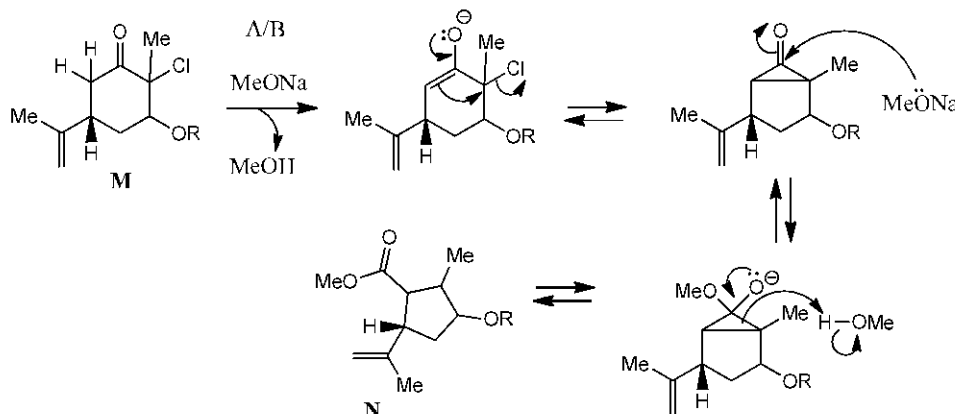
Exercice II : (10 min) La Carvone lévogyre a été utilisée dans la synthèse du Cladantholide, dont voici une courte séquence :



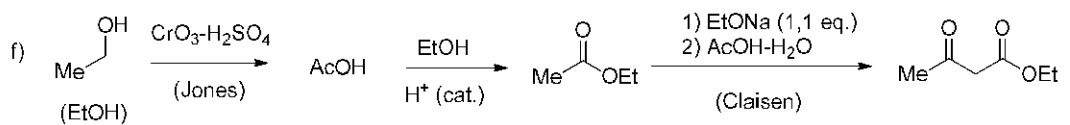
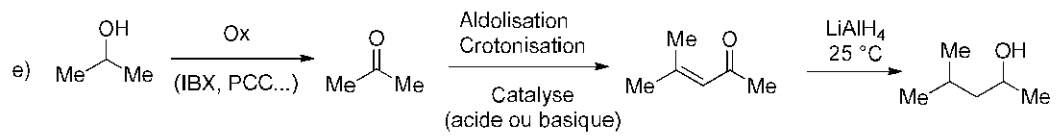
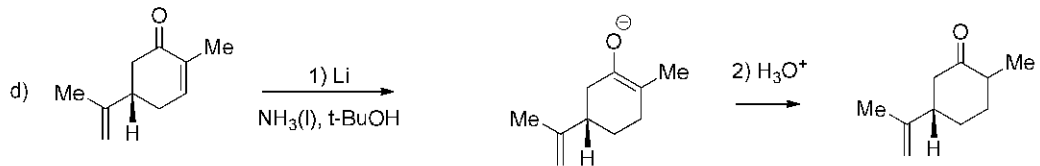
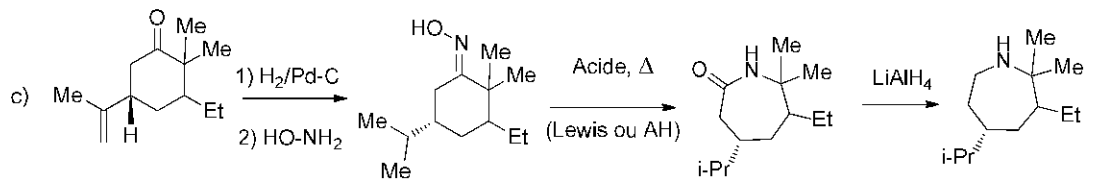
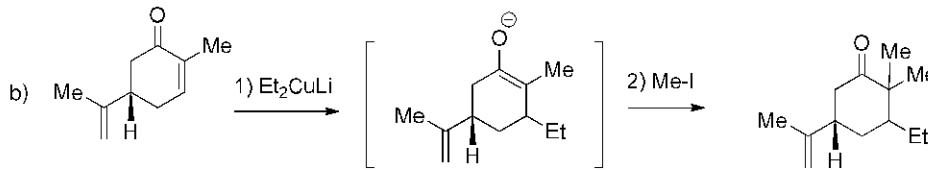
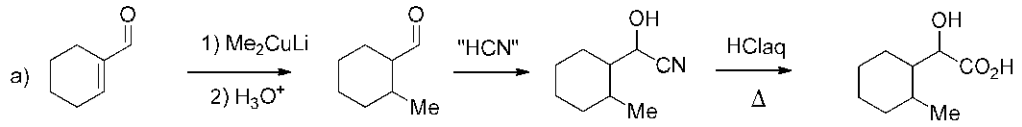
1 - Ecrire le mécanisme de la transformation **B'** → **L**.



2 - Proposer un mécanisme pour rendre compte de la contraction de cycle **M** → **N**.



Exercice III : (30 min) Pour seulement quatre parmi les six transformations ci-dessous, proposer une méthode de synthèse (réactifs et conditions), en une ou plusieurs étapes, en utilisant les réactifs et/ou catalyseurs nécessaires. **Aucun mécanisme n'est demandé.**



Fin de l'épreuve



Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2020-2021

Session 1 – S6
Sujet

Chimie organique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES

*UFR DES SCIENCES FONDAMENTALES ET BIOMEDICALES
& FACULTE DE PHARMACIE*



Licence Sciences Biomédicales L3

UE Chimie 7 - Chimie Organique (H. Dhimane)

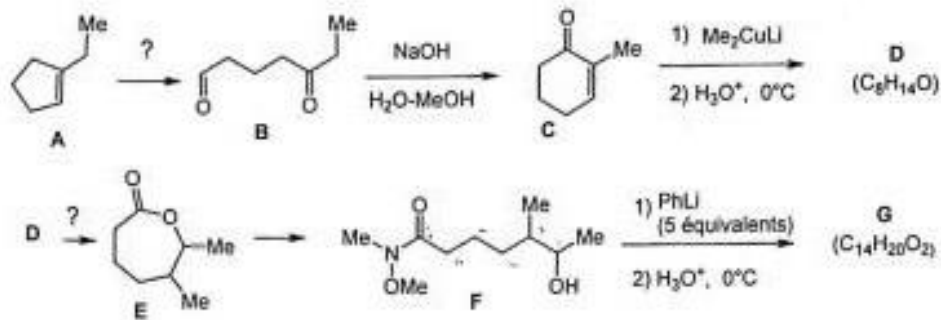
Année universitaire 2020-2021, Semestre 2 (Session initiale)

Durée de l'épreuve : 90 min

- *Le texte du sujet comporte 3 pages, dont celle de garde, imprimées recto verso.*
- *Le sujet comporte trois problèmes indépendants.*
- *L'utilisation de documents ou support de toute nature n'est pas autorisée pendant l'épreuve.*

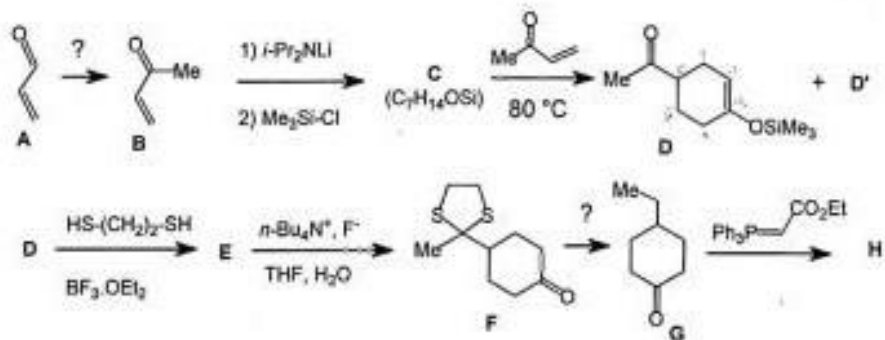
NB : Tout signe distinctif porté sur la copie pouvant indiquer sa provenance constitue une fraude.

Problème I – Soit la séquence ci-après :



- 1) Proposer une m\u00e9thode s\u00e9lective pour transformer l'ol\u00e9fine A en c\u00e9toald\u00e9hyde B.
- 2) Ecrire le m\u00e9canisme de la transformation B \rightarrow C.
- 3) Ecrire le m\u00e9canisme de la transformation C \rightarrow D, repr\u00e9senter la formule semi-d\u00e9velopp\u00e9e de D et justifier la r\u00e9gios\u00e9lectivit\u00e9 de sa formation.
- 4) Proposer une m\u00e9thode r\u00e9gios\u00e9lective permettant de r\u00e9aliser l'oxydation de D en E.
- 5) Repr\u00e9senter la structure de l'hydroxyc\u00e9tone G et \u00e9crire le m\u00e9canisme de sa formation \u00e0 partir de F.

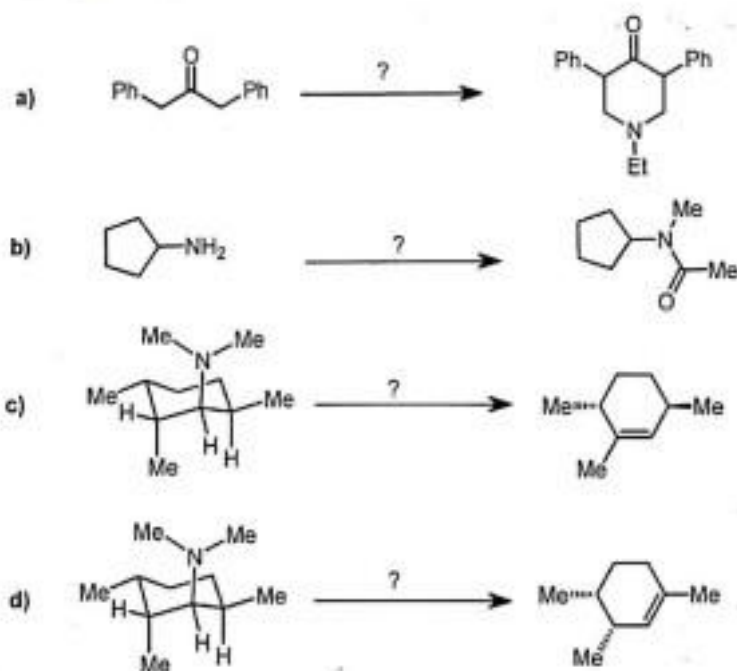
Probl\u00e8me II – Soit la s\u00e9quence r\u00e9actionnelle suivante :



- 1) Proposer une m\u00e9thode, en deux \u00e9tapes ou plus (*r\u00e9actifs et conditions, sans en \u00e9crire les m\u00e9canismes*) pour r\u00e9aliser la transformation de A en B.

- 2) Donner la formule développée du composé **C** et écrire le mécanisme de sa formation à partir de **B**.
- 3) Par chauffage, **C** réagit avec **B** pour conduire à un mélange de deux régioisomères dont **D** est majoritaire, représenter la structure du régioisomère minoritaire **D'**, et nommer la réaction impliquée dans la transformation $B + C \rightarrow D + D'$.
- 4) Représenter la structure du composé **E**.
- 5) Proposer une méthode (réactifs, catalyseur) pour réaliser la transformation $F \rightarrow G$.
- 6) Le traitement de **G** par $Ph_3P=CH-CO_2Et$ conduit au composé **H** obtenu sous forme d'un mélange équimolaire de deux stéréoisomères.
- 6a) Représenter la formule semi-développée de **H** et écrire le mécanisme de sa formation.
- 6b) Représenter les deux stéréoisomères de **H** et préciser leur relation d'isomérisie.

Problème III – Proposer des méthodes pour réaliser les transformations ci-dessous (réactifs et conditions, *sans donner les mécanismes*).





Amicale Paris Sciences

Licence Sciences Biomédicales 2021-2022

Session 1 – S6
Sujet

Chimie organique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

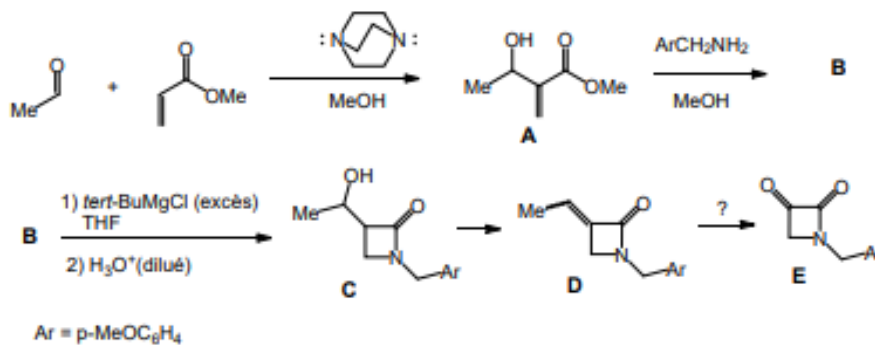
<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

Licence Sciences Biomédicales L3 – S6
 UE Chimie 7 - Chimie Organique (H. Dhimane)
 Annales (Session initiales : 2021 & 2022)

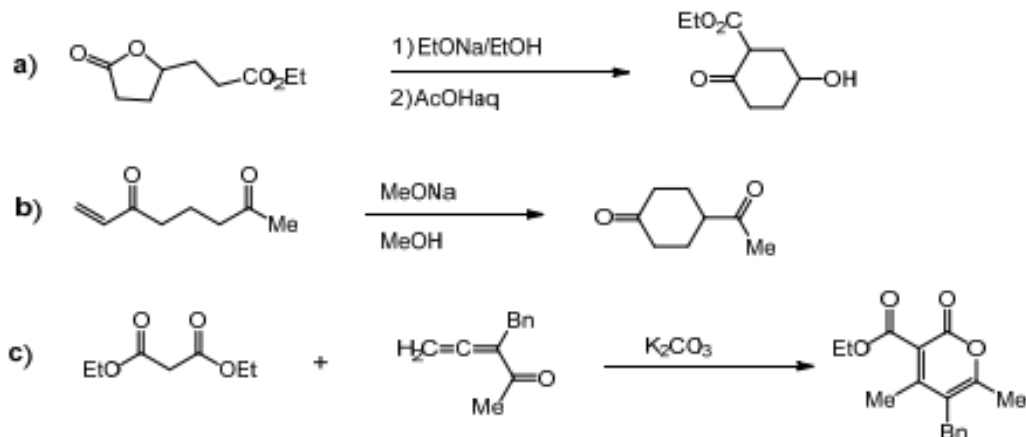
Session 1 (2022)

Problème I – Soit la séquence réactionnelle suivante :

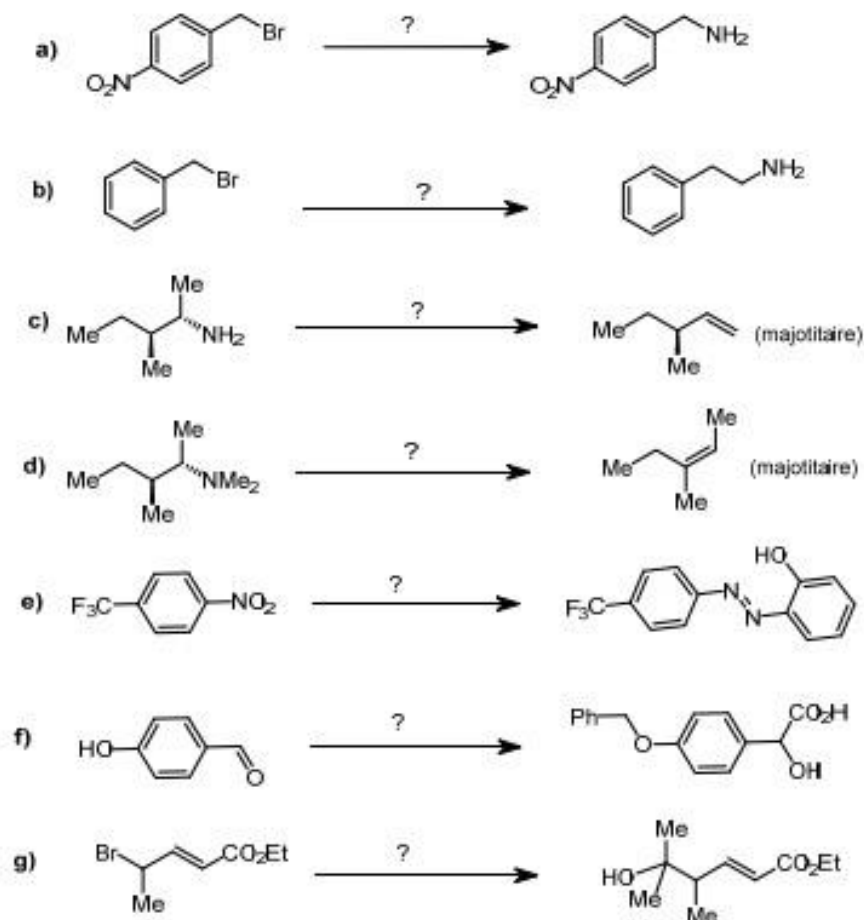


- 1) Ecrire le mécanisme de formation du composé A à partir de l'acétaldéhyde et de l'acrylate de méthyle.
- 2) Proposer un mécanisme pour la réaction du composé A avec l'amine ArCH₂NH₂ et donner la structure du produit B.
- 3) Le traitement de B par un excès de tert-BuMgCl permet sa cyclisation en C, proposer un mécanisme pour cette cyclisation, et expliquer pourquoi ce réactif de Grignard se comporte comme base, plutôt que comme nucléophile.
- 4) Proposer une méthode (réactifs, catalyseur) pour réaliser la transformation D → E.

Problème II – Proposer un mécanisme pour chacune des transformations ci-dessous :

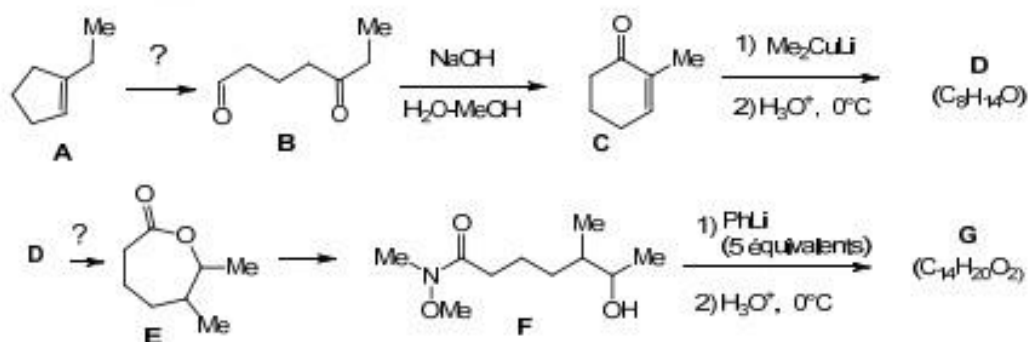


Problème III – Proposer des méthodes pour réaliser les transformations ci-dessous (réactifs et conditions, *sans donner les mécanismes*), en une ou plusieurs étapes.



Session 1 (2021)

Problème I – Soit la séquence ci-après :



1) Proposer une méthode sélective pour transformer l'oléfine **A** en cétoaldéhyde **B**.

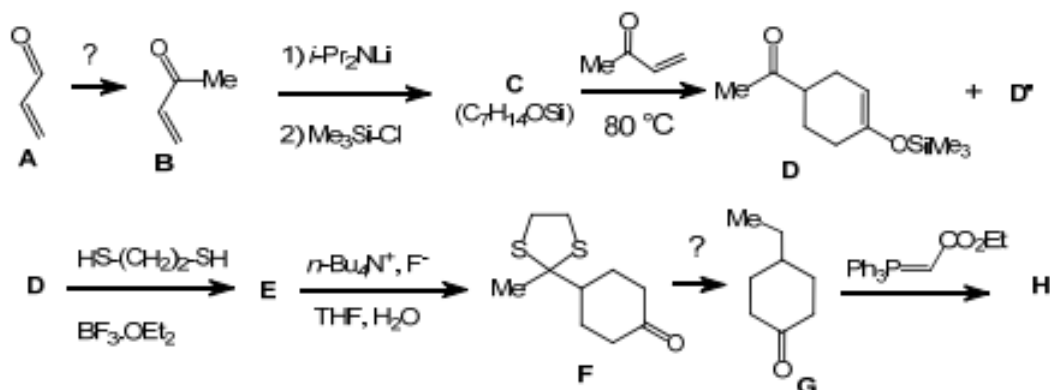
2) Ecrire le mécanisme de la transformation **B** \rightarrow **C**.

3) Ecrire le mécanisme de la transformation $C \rightarrow D$, représenter la formule semi-développée de D et justifier la régiosélectivité de sa formation.

4) Proposer une méthode régiosélective permettant de réaliser l'oxydation de D en E .

5) Représenter la structure de l'hydroxycétone G et écrire le mécanisme de sa formation à partir de F .

Problème II – Soit la séquence réactionnelle suivante :



1) Proposer une méthode, en deux étapes ou plus (*réactifs et conditions, sans en écrire les mécanismes*) pour réaliser la transformation de A en B .

2) Donner la formule développée du composé C et écrire le mécanisme de sa formation à partir de B .

3) Par chauffage, C réagit avec B pour conduire à un mélange de deux régioisomères dont D est majoritaire, représenter la structure du régioisomère minoritaire D' , et nommer la réaction impliquée dans la transformation $B + C \rightarrow D + D'$.

4) Représenter la structure du composé E .

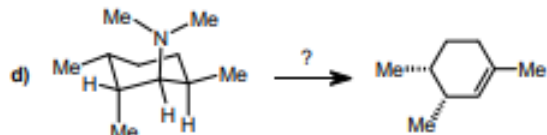
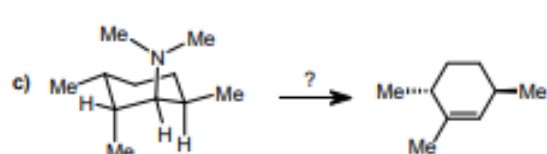
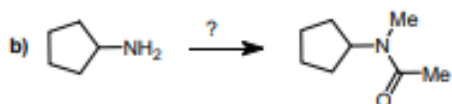
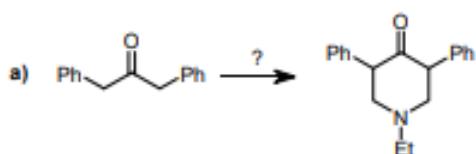
5) Proposer une méthode (*réactifs, catalyseur*) pour réaliser la transformation $F \rightarrow G$.

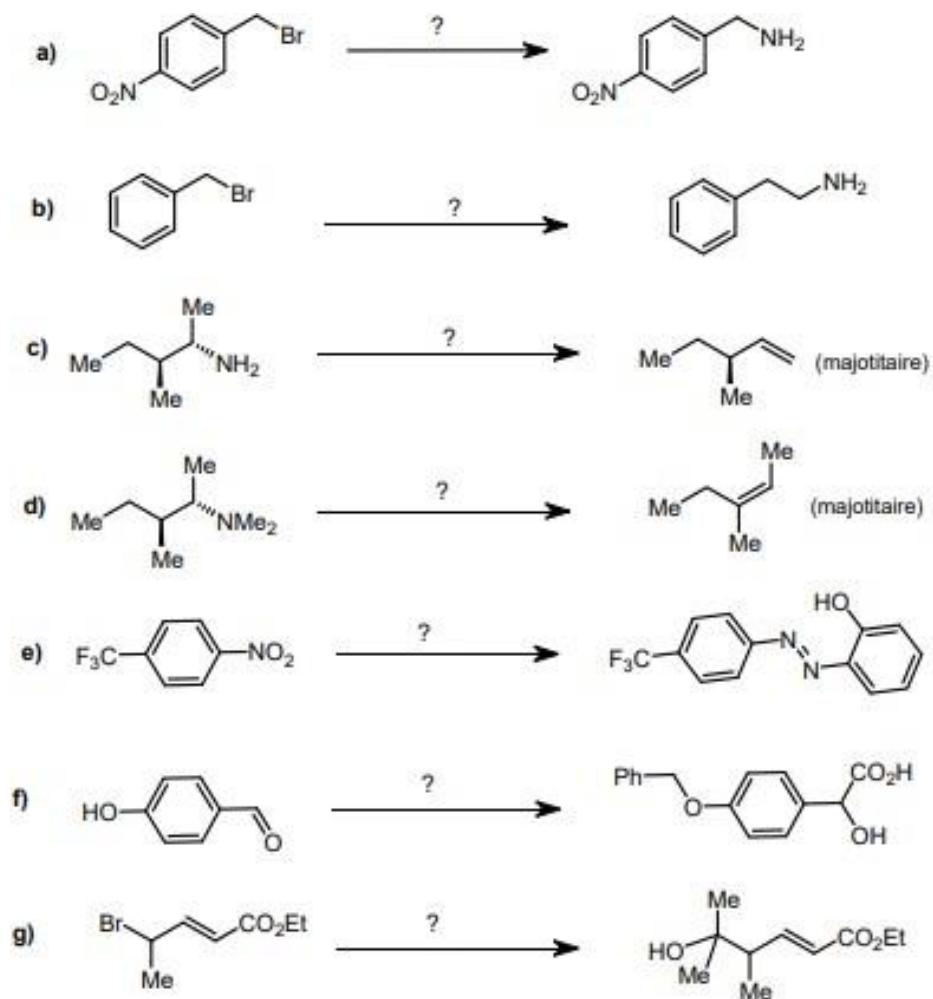
6) Le traitement de G par $Ph_3P=CH-CO_2Et$ conduit au composé H obtenu sous forme d'un mélange équimolaire de deux stéréoisomères.

6a) Représenter la formule semi-développée de H et écrire le mécanisme de sa formation.

6b) Représenter les deux stéréoisomères de H et préciser leur relation d'isomérisie.

Problème III – Proposer des méthodes pour réaliser les transformations ci-dessous (*réactifs et conditions, sans donner les mécanismes*).







Amicale Paris Sciences

**Licence Sciences Biomédicales
2022-2023**

Session 1 – S6
Sujet

Chimie organique

Les annales reprises par l'association Amicale Paris Sciences ne présentent en rien des documents officiels distribués par l'UFR Biomédicale. Aucune réclamation ne pourra être effectuée à l'encontre de l'UFR.

Siège administratif : Amical Paris Sciences – 45 Rue des Saints-Pères – 75006 Paris

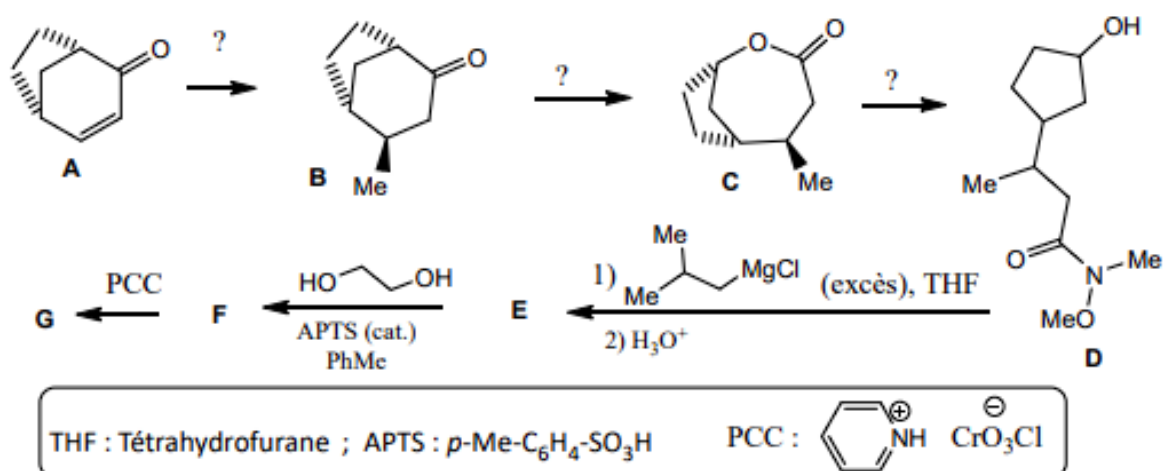
<http://www.aps-paris5.fr> - Email : assosaps@gmail.com

Association régit par la loi 1901 enregistrée à la préfecture de Paris

Licence Sciences Biomédicales L3 – S6
 UE Chimie 7 - Chimie Organique (H. Dhimane)
 Annales (Sessions initiales : 2021 - 2023)

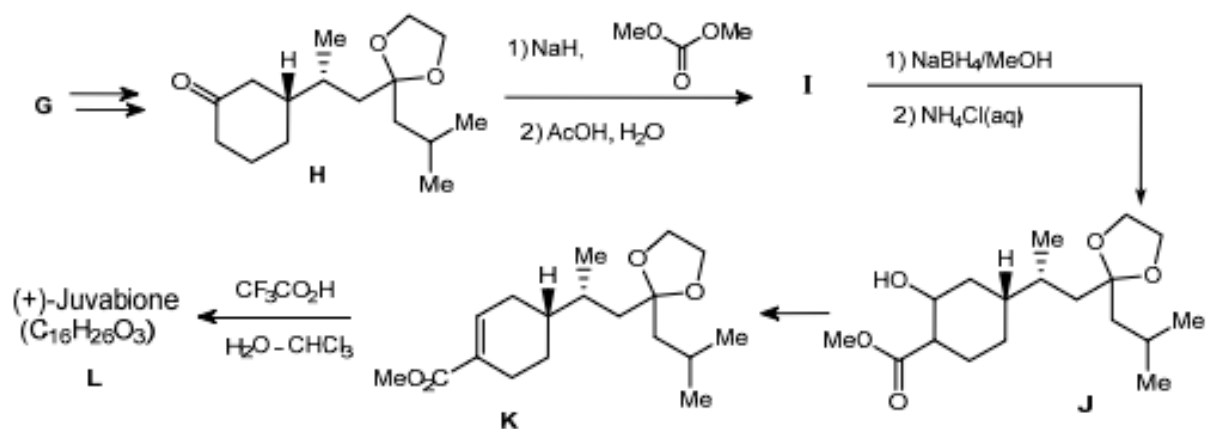
Session 1 (2023)

Problème – I : Les différentes transformations étudiées dans ce problème ont été décrites dans le cadre d'une synthèse énantiosélective de la (+)-juvabione, sesquiterpène naturel.



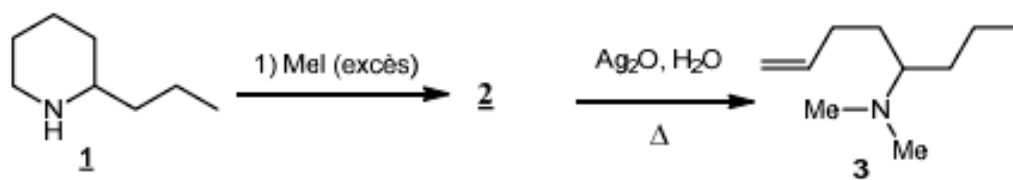
- 1) Donner la formule et le nom de l'organométallique qui permet la transformation régiosélective de l'énone **A** en **B**. Justifier le choix de cet organométallique.
- 2) Suggérer une méthode (réactif et conditions, *sans donner le mécanisme*) permettant de réaliser la transformation **B** \rightarrow **C**.
- 3) Proposer une méthode pour l'obtention de **D** à partir de **C**. Représenter la formule développée de **D** de manière à indiquer clairement la configuration absolue de chacun de ses centres asymétriques. *Ne pas déterminer les configurations en nomenclature R et S.*
- 4) Représenter la formule développée de **E** et écrire le mécanisme de sa formation.
- 5) Peut-on obtenir sélectivement **E** par réaction entre **C** et $\text{Me}_2\text{CH-CH}_2\text{MgCl}$, sans passer par l'amide de Weinreb **D** ? Justifier la réponse et commenter l'intérêt de passer par cet amide **D**.
- 6) Donner la formule développée de **F** ainsi que celle de **G** (les mécanismes ne sont pas demandés).

La suite de la synthèse de la juvabione est schématisée ci-dessous :

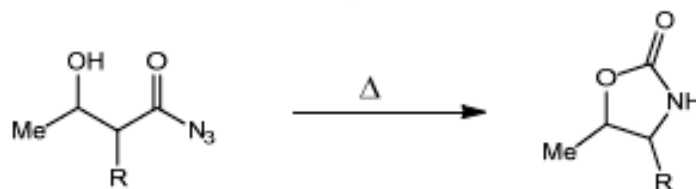


- 7) Représenter les deux énolates susceptibles d'être formés à partir de la cétone **H**. Lequel de ces deux énolates peut être qualifié de cinétique, justifier.
- 8) Donner la formule développée de **I** et écrire le mécanisme de sa formation à partir de l'énolate cinétique de **H**.
- 9) Les transformations **H** → **I** et **I** → **J** ont nécessité des traitements qui ont été réalisés en milieux aqueux faiblement acides. Justifier la nécessité de ces précautions pour chacune des deux transformations.
- 10) Proposer une méthode pour réaliser la transformation **J** → **K** en tenant compte de la présence des différentes fonctions de J.
- 11) Représenter la formule développée de la (+)-juvabione **L**. Quelle est la réaction impliquée dans cette dernière étape (**K** → **L**) ? Ne pas en écrire le mécanisme.

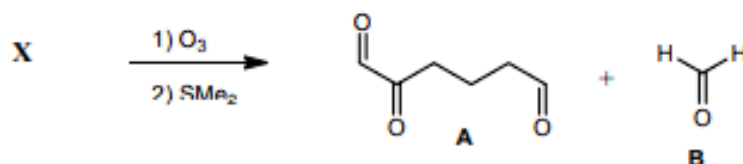
Exercice 1 : Représenter la structure du composé ionique **2**, écrire le mécanisme de sa conversion en l'amine tertiaire **3**, et justifier la régiosélectivité de cette transformation **2** → **3** (Schéma ci-après).



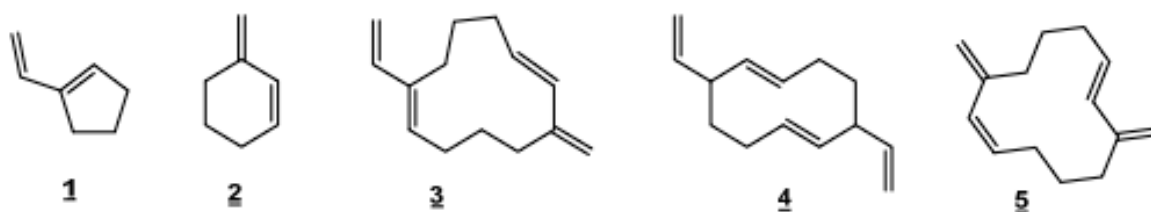
Exercice 2 : Ecrire le mécanisme de la réaction ci-après :



Exercice 3 : Soit la réaction d'ozonolyse ci-après :



Parmi les composés ci-après, lequel dont l'ozonolyse selon l'équation ci-dessus ne peut pas conduire aux deux produits **A** et **B** ?



Exercice 4 : Proposer des méthodes pour réaliser chacune des transformations ci-dessous, en une ou plusieurs étapes (réactifs et conditions, *sans donner les mécanismes*).

