

UNIVERSITE DE  
NICE SOPHIA ANTIPOLIS

FACULTE DES SCIENCES

MODULE SL1V24CHC Chimie II  
EPREUVE CHIMIE ORGANIQUE  
DATE

Note

Sur  
25

Nombre d'intercalaires \_\_\_\_\_

Nom : \_\_\_\_\_  
Prénom : \_\_\_\_\_  
Né(e) à : \_\_\_\_\_  
Le : \_\_\_\_\_

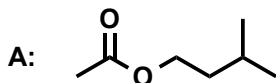
Cette feuille sera cachetée par vos soins au moyen de colle, agrafes ou de ruban adhésif après avoir rabattu le triangle noirci. Afin de faciliter le déchetage, n'opérez de fixation qu'à l'intérieur des ellipses hachurées.

**LES CALCULATRICES ET LES SUPPORTS DE COURS SONT INTERDITS – Modèle moléculaire accepté**  
Rappel des numéros atomiques :  ${}_1\text{H}$ ,  ${}_3\text{Li}$ ,  ${}_5\text{B}$ ,  ${}_6\text{C}$ ,  ${}_7\text{N}$ ,  ${}_8\text{O}$ ,  ${}_9\text{F}$ ,  ${}_{10}\text{Ne}$ ,  ${}_{11}\text{Na}$ ,  ${}_{12}\text{Mg}$ ,  ${}_{13}\text{Al}$ ,  ${}_{16}\text{S}$ ,  ${}_{17}\text{Cl}$ ,  ${}_{19}\text{K}$ ,  ${}_{35}\text{Br}$ ,  ${}_{53}\text{I}$

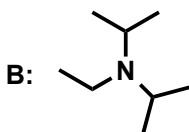
## I. NOMENCLATURE ET ISOMERIE

I.1 Etablir le nom dans le système IUPAC des composés organiques suivants :

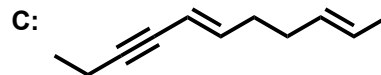
5 exemples x 0.5 = 2.5 points



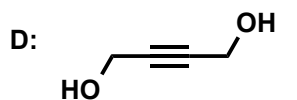
Acétate d'isopentyle  
ou  
Acétate de 3-méthylbutyle



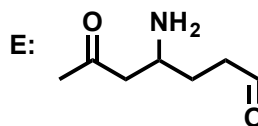
*N,N*-diisopropyléthylamine  
ou  
*N*-éthyl-diisopropylamine



(2*E*,6*E*)-undéca-2,6-dién-8-yne



but-2-yne-1,4-diol



4-amino-6-oxoheptanal

petite faute = - 0.25 (s'il manque un accent, un trait ou une lettre)  
grosse faute = 0 à l'exemple considéré

I.2 Lorsque cela est demandé, dessiner les structures des différents couples, et si elle existe, déterminer la relation d'isomérisation (isomérisation de constitution, de position, de configuration, de conformation, ..., ou aucune) qu'il y a entre les molécules de chacun des couples ci-dessous :

5 exemples x 0.5 = 2.5 points

Petite Faute :

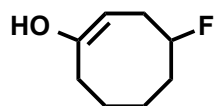
Si Couple A = Isomérisation de constitution mettre 0.25

Si couple B = Isomérisation de configuration mettre 0.25

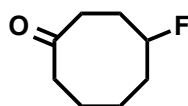
Si couple C = Isomérisation de configuration mettre 0.25

Couple A Structures :

(*E*)-4-fluorocyclooct-1-énol



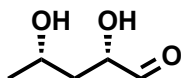
4-fluorocyclooctanone



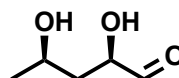
Relation d'isomérisation : **Tautomérie (équilibre céto-énolique)**

Couple B Structures :

(2*S*,4*S*)-2,4-dihydroxypentanal



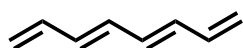
(2*R*,4*R*)-2,4-dihydroxypentanal



Relation d'isomérisation : **Enantiomérisation**

Couple C Structures :

(3*E*,5*E*)-octa-1,3,5,7-tétraène



(3*Z*,5*Z*)-octa-1,3,5,7-tétraène



Relation d'isomérisation : **Diastéréomérisation (diastéréoisomérisation) ou isomères géométriques**

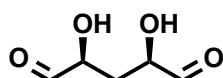
Couple D



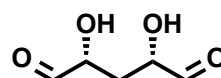
Relation d'isomérisation : **Isomérisation de conformation (Conformères)**

Couple E Structures :

(2*R*,4*S*)-2,4-dihydroxypentanedial



(2*S*,4*R*)-2,4-dihydroxypentanedial

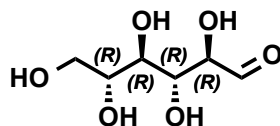


Relation d'isomérisation : **Aucune (c'est la même molécule)**

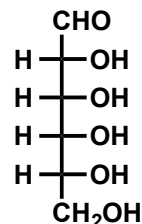
I.3 Considérons la molécule suivante :

(2*R*,3*R*,4*R*,5*R*)-2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal

a. Dessiner la selon les conventions de Cram. (0.5 point)



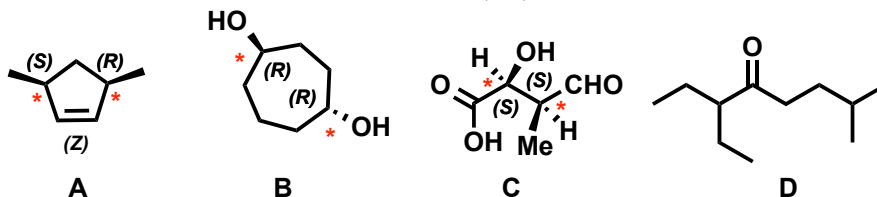
b. Représenter la selon les conventions de Fisher. (0.5 point)



c. Ce sucre est-il (L) ou (D). Justifier. (0.5 point)

Ce sucre est (D) car le dernier alcool secondaire se trouve sur la droite en représentation de Fisher.

I.4 On donne les molécules suivantes numérotées A, B, C et D.



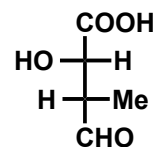
a. Indiquer par un astérisque (\*) pour les molécules précédentes, les carbones asymétriques. (6 x 0.25 point)

b. Quelle est pour chaque atome de carbone asymétrique, sa configuration absolue *R* ou *S* à indiquer sur la molécule ? (6 x 0.25 point)

c. Quelles sont les molécules qui présentent un pouvoir rotatoire non nul ? Justifier. (2 x 0.25 point si justification, sinon 0 à la question)

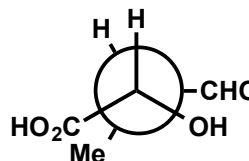
Les molécules présentant un pouvoir rotatoire non nul sont celles qui sont chirales à savoir B & C

d. Représenter en projection de Fischer la molécule C. (0.5 point)



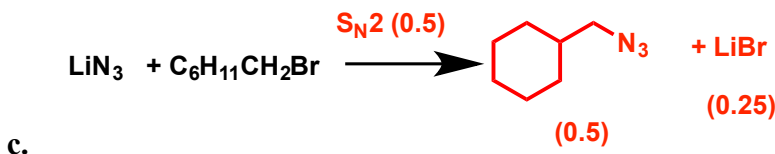
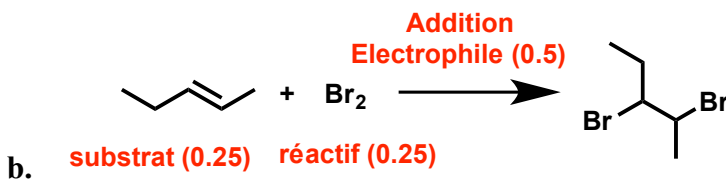
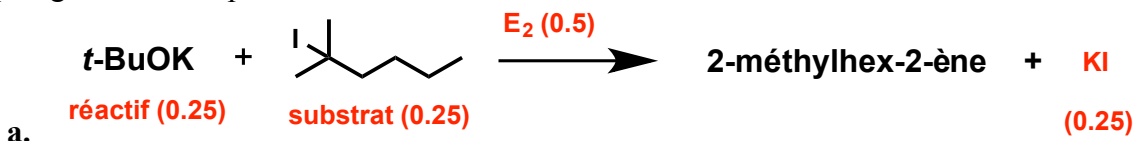
e. Représenter également la molécule C en projection de Newman selon l'axe C2-C3, dans une conformation éclipsée. (0.5 point – attention si représentation C3-C2, 0 à la question)

Une réponse possible :

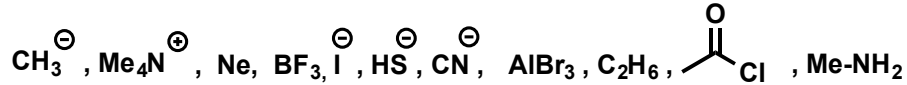


## II. LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

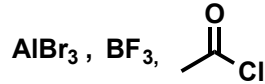
II.1 Identifier dans les équations-bilans suivantes, le substrat, le réactif et préciser le type de réaction dont il s'agit. Le cas échéant, remplacer les points d'interrogation par la structure en topologie du ou des produits obtenus.



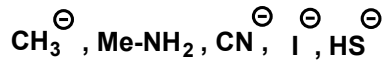
II.2 Parmi les entités chimiques suivantes, indiquer celles :



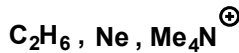
a. Qui correspondent à des espèces électrophiles ? (3 x 0.25 point)



b. Qui correspondent à des espèces nucléophiles ? (5 x 0.25 point)



c. Qui ne sont ni électrophiles, ni nucléophiles ? (3 x 0.25 point)

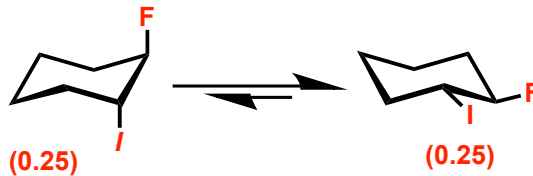


II.3 Représenter en perspective cavalière les 2 conformations chaise du *trans*-1-fluoro-2-iodocyclohexane. Quelle est leur relation d'isomérisie ? Parmi ces 2 isomères, lequel est le plus stable, justifier.

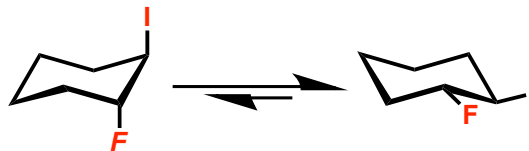
Isomères *trans*-1-fluoro-2-iodocyclohexane (A)

Relation d'isomérisie : Isomérisie de conformation (conformères) => 0.25 point

Equilibre conformationnel déplacé vers le conformère possédant un maximum de substituants en position équatoriale => 0.5 point



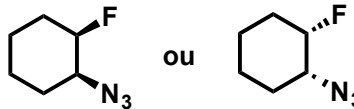
Autre réponse possible (énantiomère)



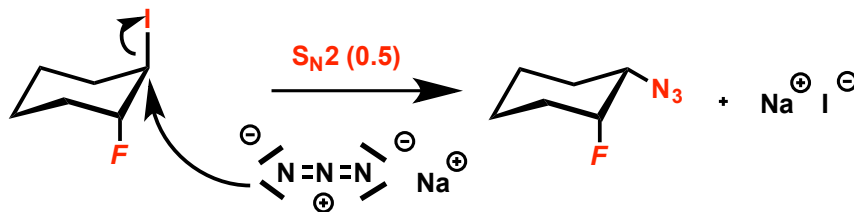
On fait réagir (A) avec  $\text{NaN}_3$  dans l'acétone à reflux. Représenter le produit majoritaire (A') obtenu. Quel est le type de réaction envisagé ? Proposer un mécanisme.

Produit majoritaire (A')

2 énantiomères possibles. (0.5 point pour l'un des 2)

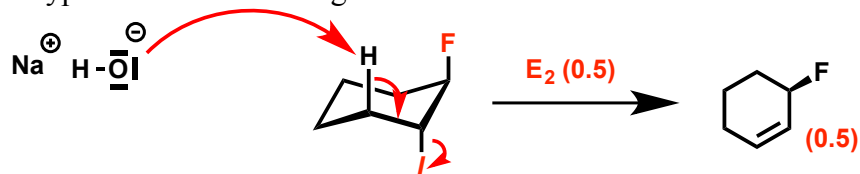


Type de réaction & mécanisme de cette transformation :



Mécanisme => 1 point

Si l'on remplace le  $\text{NaN}_3$  par de la soude. Représenter le produit ( $\text{A}''$ ) ainsi obtenu. Quel est alors le type de réaction envisagé. Justifier.



**Mécanisme => 0.75 point (bonus)**

**Explication => 0.75 point**

**Il est à noter que la soude est une base forte et un nucléophile moyen.**

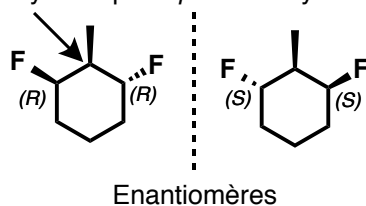
**Etant donné qu'il existe un hydrogène en position *trans*-diaxiale en  $\beta$  de l'iode (nucléofuge), il risque donc de se produire une réaction d'élimination de type  $\text{E}_2$  conduisant à l'oléfine représentée ci-contre.**

Questions subsidiaires :

- i) Si j'ai un e.e. de 87.5 % en faveur de l'énantiomère *S*. Quelle est alors la proportion de mes 2 énantiomères ? (0.5 point)  
 $\% S \Rightarrow 93.75 \%$   $\% R \Rightarrow 6.25 \%$
- ii) Combien existe-t-il de stéréoisomères différents pour le **1,3-difluoro-2-méthylcyclohexane** ? Justifier.

**Représentation des 4 stéréoisomères  
(un couple d'énantiomères + 2 meso) => 1.5 points**

non asymétrique = *pseudo* asymétrique



**2 cas de meso**

