

UNIVERSITE DE  
NICE SOPHIA ANTIPOLIS

FACULTE DES SCIENCES

MODULE \_SL1V24CHC Chimie II  
EPREUVE CHIMIE ORGANIQUE  
DATE

Note

Sur  
26

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

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

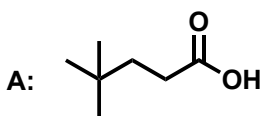
Cette feuille sera cachetée par vos soins au moyen de colle, agrafes ou de ruban adhésif après avoir rabattu le triangle noirci. Afin de faciliter le décaçhetage, n'opérez de fixation qu'à l'intérieur des ellipses hachurées.

LES CALCULATRICES ET LES SUPPORTS DE COURS SONT INTERDITS – Modéle moléculaire accepté  
Rappel des numéros atomiques :  ${}_1\text{H}$ ,  ${}_2\text{He}$ ,  ${}_3\text{Li}$ ,  ${}_5\text{B}$ ,  ${}_6\text{C}$ ,  ${}_7\text{N}$ ,  ${}_8\text{O}$ ,  ${}_9\text{F}$ ,  ${}_{10}\text{Ne}$ ,  ${}_{11}\text{Na}$ ,  ${}_{12}\text{Mg}$ ,  ${}_{13}\text{Al}$ ,  ${}_{16}\text{S}$ ,  ${}_{17}\text{Cl}$ ,  ${}_{19}\text{K}$ ,  ${}_{35}\text{Br}$ ,  ${}_{53}\text{I}$

## I. NOMENCLATURE ET ISOMERIE

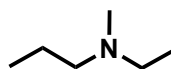
I.1 Etablir le nom dans le système IUPAC des composés organiques suivants :

5 exemples x 0.5 = 2.5 points

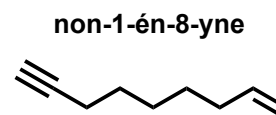


Acide 4,4-diméthylpentanoïque

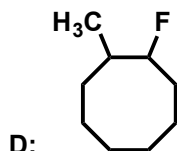
éthylméthylpropylamine  
N-éthyl-N-méthyl-N-propylamine  
N-éthyl-N-méthylpropan-1-amine  
N-éthyl-N-méthylpropanamine



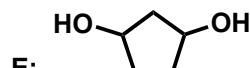
B:



C:



1-fluoro-2-méthylcyclooctane



cyclopentane-1,3-diol

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'isomérie (isomérie de constitution, de position, de configuration, de conformation, tautomères, énantiomères, diastéréomères ou aucune) qu'il y a entre les molécules de chacun des couples ci-dessous :

5 exemples x 0.5 = 2.5 points

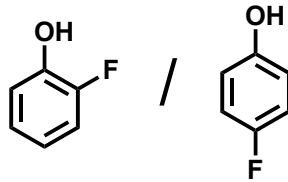
Petite Faute :

Si Couple A = Isomérie de constitution mettre 0.25

Si couple C = Isomérie de configuration mettre quand même 0.5

Couple A 2-fluorophénol / *p*-fluorophénol

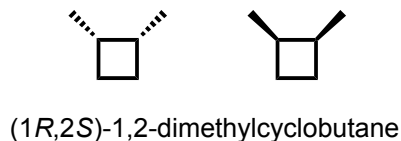
Structures :



Relation d'isomérisation : **Isomérisation de position**

Couple B (1*R*,2*S*)-1,2-diméthylcyclobutane / (1*S*,2*R*)-1,2-diméthylcyclobutane

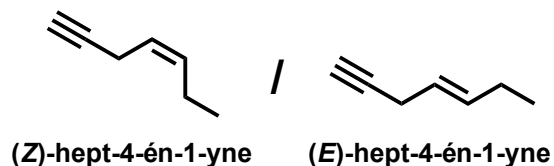
Structures :



Relation d'isomérisation : **Aucune (c'est la même molécule, cas de méso)**

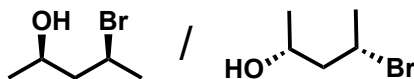
Couple C (*Z*)-hept-4-én-1-yne / (*E*)-hept-4-én-1-yne

Structures :



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

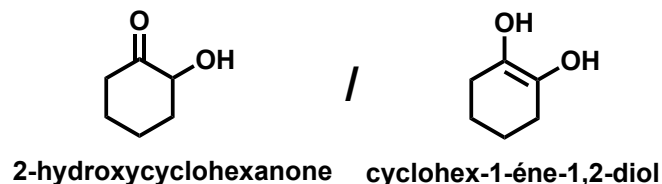
Couple D



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

Couple E 2-hydroxycyclohexanone / cyclohex-1-ène-1,2-diol

Structures :

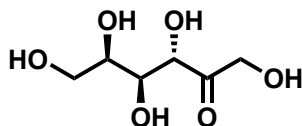


Relation d'isomérisation : **Tautomérisation (équilibre céto-énolique)**

**I.3** Considérons l'isomère suivant du Tagatose dans sa forme ouverte, qui s'appelle en nomenclature IUPAC

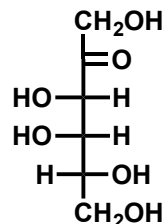
(3*S*,4*S*,5*R*)-1,3,4,5,6-pentahydroxyhexan-2-one

a. Dessiner la selon les conventions de Cram, (1 point)



(3S,4S,5R)-1,3,4,5,6-pentahydroxyhexan-2-one

b. Représenter la selon les conventions de Fisher. (1 point)



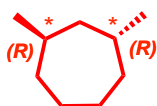
c. Ce sucre est-il (L) ou (D). Justifier. (0.5 point)

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

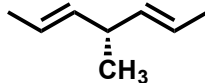
I.4 On donne les molécules suivantes numérotées A, B, C et D.



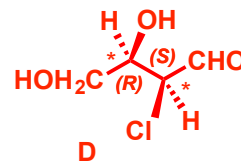
A



B



C



D

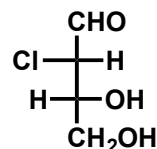
a. Indiquer par un astérisque (\*) pour les molécules précédentes, les carbones asymétriques. (4 x 0.25 point)

b. Quelle est pour chaque atome de carbone asymétrique, sa configuration absolue R ou S à indiquer sur la molécule ? (4 x 0.25 point)

c. Quelles sont les molécules qui ont un effet sur la lumière polarisée ? Justifier. (2 x 0.5 point)

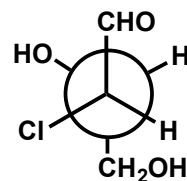
Les molécules présentant un pouvoir rotatoire non nul sont celles qui sont chirales à savoir B & D

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



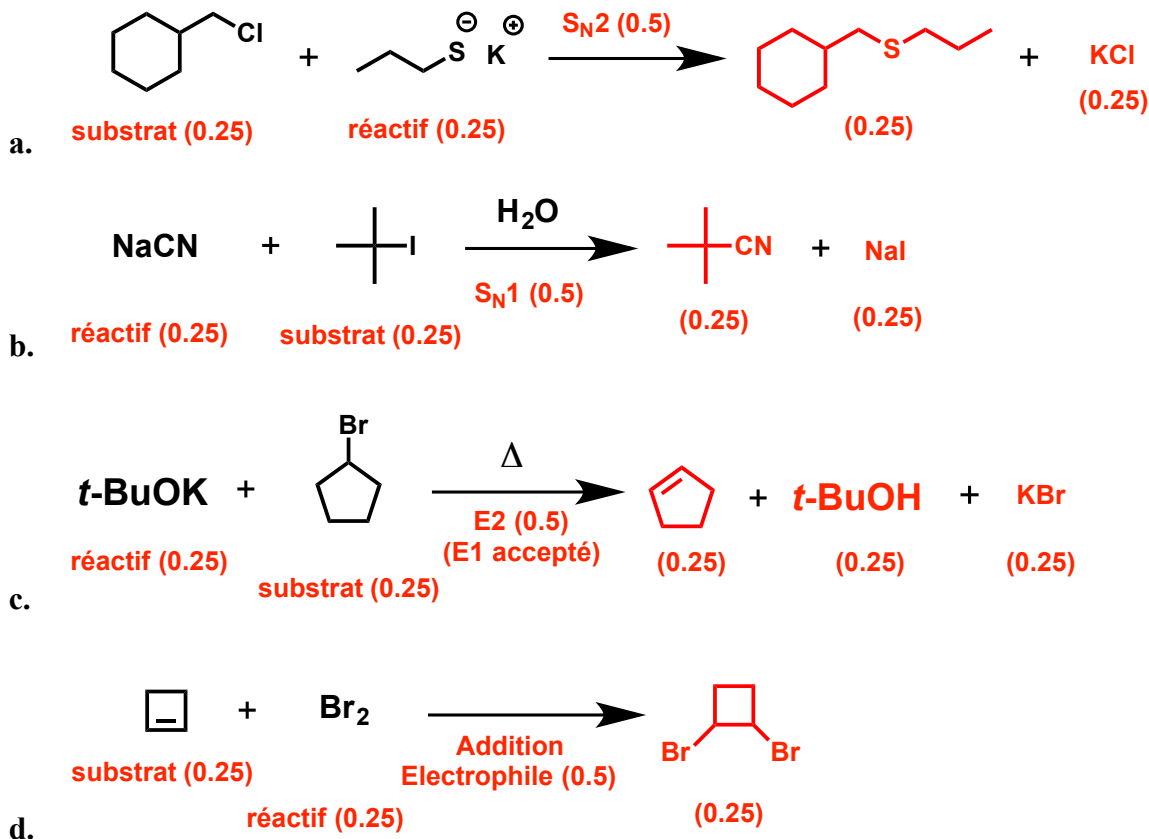
e. Représenter également la molécule D en projection de Newman selon l'axe C2-C3, dans une conformation décalée. (0.5 point – attention si représentation C3-C2, 0.25 à la question)

Une réponse possible entre autres :

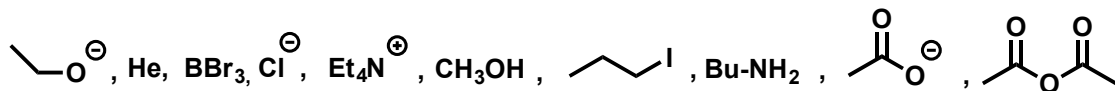


## II. LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

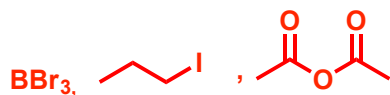
II.1 Identifier dans les équations-bilans suivantes, le substrat, le réactif et préciser le type de réaction dont il s'agit ( $S_N1$ ,  $S_N2$ , E1, E2, addition électrophile ou nucléophile). Remplacer les points d'interrogation par la structure en topologie du ou des produits obtenus.



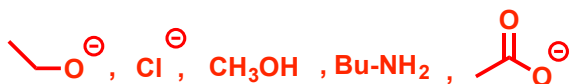
II.2 Parmi les entités chimiques suivantes, indiquer celles :



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 ? (2 x 0.25 point)

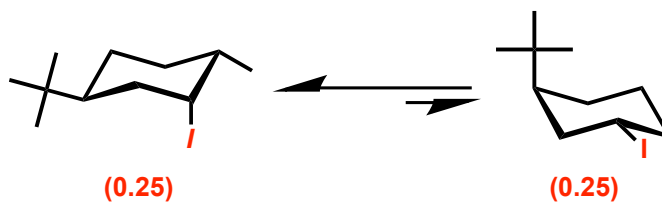


II.3 Représenter en perspective cavalière les 2 conformations chaise du (1*S*,2*R*,4*S*)-4-(*tert*-butyl)-2-iodo-1-méthylcyclohexane. Quelle est leur relation d'isomérisie ? Parmi ces 2 isomères, lequel est le plus stable, justifier. (Rappel *tert*-butyl = -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

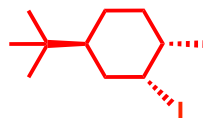
Isomères du (1*S*,2*R*,4*S*)-4-(*tert*-butyl)-2-iodo-1-méthylcyclohexane (A)

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



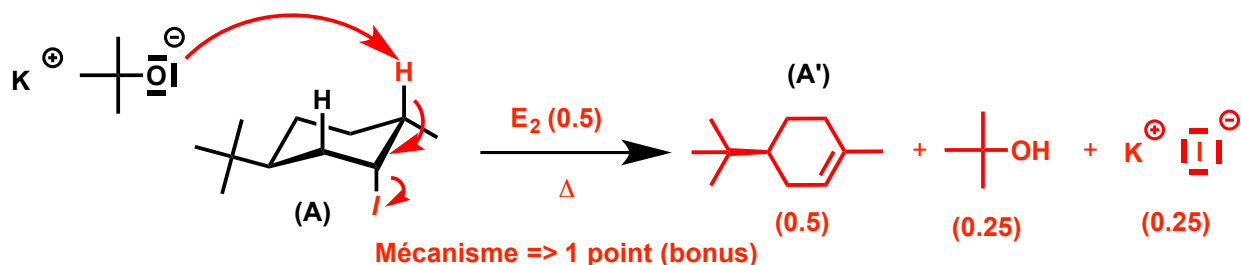
Important Bonus: 0.5 point si au moins les 3 stéréocentres sont bien représentés



(1S,2R,4S)-4-(tert-butyl)-2-iodo-1-méthylcyclohexane

On fait réagir (A) avec *t*-BuOK dans du *t*-BuOH à reflux. Représenter le produit majoritaire (A') obtenu. Quel est le type de réaction envisagé ? Proposer un mécanisme.

Produit majoritaire (A') /// Type de réaction & mécanisme de cette transformation :



Explication => 0.75 point

Il est à noter que *t*-BuOK est une base forte et un mauvais nucléophile car très encombré. Etant donné qu'il existe 2 hydrogènes en position *trans*-diaxiale en  $\beta$  de l'iode (nucléofuge), il risque donc de se produire une réaction d'élimination de type E2 conduisant à une oléfine. Selon les règles de Zaitsev, on obtient l'oléfine la plus substituée qui est la plus stable (produit thermodynamique représenté ci-contre).

Si l'étudiant décrit l'oléfine la moins substituée, mettre la moitié des points.

Questions Bonus:

- i) Si j'ai un e.e. de 20 % en faveur de l'énantiomère *R*. Quelle est alors la proportion de mes 2 énantiomères ? (0.5 point)

% *R* => 60 %

% *S* => 40 %

Le (3*R*)-3-bromo-3-méthylhexane, se racémise par simple chauffage dans l'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN). Expliquer pourquoi ? (1.5 point)

Dans l'acétonitrile (solvant polaire, aprotique et peu nucléophile), le (3*R*)-3-bromo-3-méthylhexane peut se dissocier car le carbocation tertiaire obtenu est relativement stable (stabilisation par effets inductifs donneurs (+I) des groupements alkyles adjacents). Lors de l'attaque du nucléophile Br<sup>-</sup> pour reformer le dérivé halogéné, il y a donc équiprobabilité d'attaque de part et d'autre du plan du carbocation (atome central hybridé sp<sup>2</sup>, donc trigonal plan) et de ce fait racémisation (% *R* 50 %, % *S* => 50 %).