UNIVERSITE DE NICE SOPHIA ANTIPOLIS

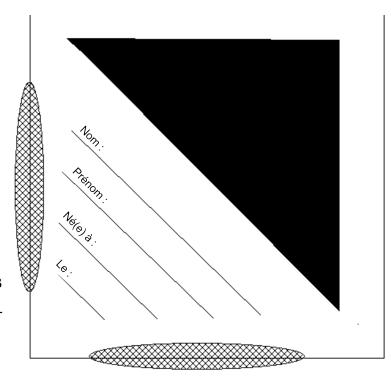
FACULTE DES SCIENCES

MODULE _SL1V24CHC Chimie II EPREUVE CHIMIE ORGANIQUE DATE

Note

25.75

Nombre d'intercalaires



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 décachetage, 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 : 1H, 6C, 7N, 8O, 9F, 11Na, 15P, 16S, 17Cl, 19K, 35Br

I. NOMENCLATURE ET ISOMERIE

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

4 exemples x 0.5 = 2 points

A: 2-chlorohex-5-én-1-ol ou 2-chlorohex-5-énol



C: 2-bromo-4-fluorophénol

B: 1-bromo-2-méthylcyclopentane

D: 2,4-dihydroxypentanal

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, ..., ou aucune) qu'il y a entre les molécules de chacun des couples ci-dessous :

3 exemples x (0.5 pour les structures + 0.5 pour l'isomérie) = 3 points Petite Faute :

Si Couple A = Isomèrie de constitution mettre 0.25

Si couple C = Isomérie de configuration mettre 0.25

Couple A butan-2-one / (Z)-but-2-én-2-ol

Structures:

Relation d'isomérie : tautomérie (équilibre céto-énolique)

 $\frac{\text{Couple B}}{\text{Structures:}} \hspace{1.5cm} \textbf{(2R,4S)-2,4-dibromopentane-1,5-diol / (2S,4R)-2,4-dibromopentane-1,5-diol / (2S,4R)-2,5-diol / (2S,4R)-2,5-diol / (2S,4R)-2,5-diol / (2S,4R)-2,5-diol / (2S,4R)-2,5-diol / (2S,4R)$

Relation d'isomérie : aucune cette molécule est un cas de meso

 $\underline{\text{Couple C}}$ (E)-penta-1,3-diène / (Z)-penta-1,3-diène

Structures:

Relation d'isomérie : Diastéréomérie (diastéréoisomérie) ou isomères géométriques

I.3 Considérons la molécule suivante :

- a. Indiquer par un astérisque (*) les carbones asymétriques. $(2 \times 0.25) = 0.5$ point
- b. Combien de stéréoisomères possède cette molécule? Représenter-les tous selon les conventions de Cram, en spécifiant pour chaque atome de carbone asymétrique, sa configuration absolue *R* ou *S*.

3 stéréoisomères (0.5 point)

puis 0.5 point par stéréosiomère représenté soit 1.5 point au total

c. Parmi ces stéréoisomères, quels sont ceux qui ont un effet sur la lumière polarisée ? Justifier. 1 point

Seuls les stéréoisomères (R,R) et (S,S) ont un effet sur la lumière polarisée. En effet, ce sont des molécules chirales, tandis que le cas de meso est achiral, c'est-à-dire qu'il est inactif optiquement.

2

d. Représenter la molécule suivante tout d'abord selon les conventions de Cram puis en projection de Fisher :

Acide (2R,3R)-3-chloro-2-hydroxybutanoïque

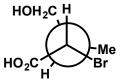
0.5 point pour le Cram1 point pour le Fisher

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. $(3 \times 0.25) = 0.75$ point

- b. Indiquer pour chaque atome de carbone asymétrique, sa configuration absolue R ou S? (3 x 0.25) = 0.75 point
- c. Quelles sont les molécules qui sont chirales ? B & D (2 x 0.25 point) = 0.5 point
- e. Représenter également la molécule **B** 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 :



I.5 a) Au sens de Brønsted, ranger les composés suivants par ordre d'acidité croissante dans l'eau (à savoir par valeurs de pK_a décroissantes) : (1 point, 0.5 point si une inversion)

méthanol; phénol; acide acétique; acide trichloroacétique 2 3 4

b) Au sens de Brønsted, ranger les composés suivants par ordre de basicité croissante dans l'eau (à savoir par valeurs de pK_a croissantes) : (1 point, 0.5 point si une inversion)

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. (1.75 + 1.5 + 1.5) = 4.75 points

a.
$$t\text{-BuOK} + \frac{1}{1 - \frac{E_2 (0.5)}{\Delta}} + t\text{-BuOH} + K^+ I^- \frac{E_2 (0.5)}{\Delta}$$

$$CH_3SNa + 1\text{-bromobutane} \xrightarrow{S_N 2 (0.5)} - S \xrightarrow{(0.25)} + Na^+ Br^- \frac{S_N 2 (0.5)}{\Delta}$$
b. $réactif (0.25)$ substrat (0.25)
$$KCN + 1\text{-bromobutane} \xrightarrow{S_N 2 (0.5)} - NC \xrightarrow{K^+ Br^-}$$
c. $réactif (0.25)$ substrat (0.25)
$$(0.25)$$

II.2 Parmi les entités chimiques suivantes, entourer celles qui sont capables d'agir comme des nucléophiles dans des réactions de substitution : (5 x 0.25 point)

II.3 Représenter en perspective cavalière les 2 conformations chaise de la molécule représentée ci-dessous. Quelle est leur relation d'isomérie? Parmi ces 2 isomères, lequel est le plus stable, justifier.
 Relation d'isomérie: Isomérie de conformation (conformères) => 0.25 point

Pour chacune des 2 réactions de *substitution* ci-dessous, dessiner les produits obtenus en indiquant leur stéréochimie :

1 point (0.5 pour structure + 0.5 pour stéréochimie)

mélange équimolaire car passage

2 points (2x0.5 pour structure + 2x0.5 pour stéréochimie) par c

par carbocation tertiaire

Question subsidiaire (adapté du Petit Journal) : 1 point

Soit une molécule A possédant 3 carbones asymétriques.

Soit une molécule B possédant 4 carbones asymétriques.

Sachant que je sélectionne autant de molécules A que de molécules B. Je dispose au final d'un mélange de molécules possédant au total 56 carbones asymétriques.

Combien ai-je donc sélectionné de chacune des 2 molécules ?

Soit x le nombre de molécules sélectionnées

$$3x + 4x = 56 \iff x = 8$$