

Instructions

- Cette épreuve comporte 12 pages.
- Les trois problèmes sont indépendants.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12,, 12 sur 12.**

Concours Biologie et Géologie

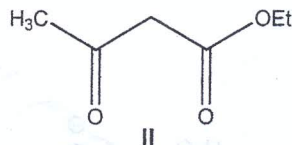
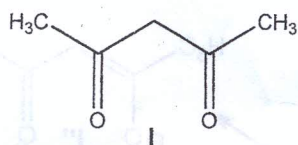
Chimie organique

B G 2018

Numéros atomiques Z : $H = 1$, $C = 6$, $N = 7$, $O = 8$, $Br = 35$

Problème I (4 points) :

- 1- Pour le **composé I**, écrire les équilibres céto-énoliques possibles. En justifiant la réponse, déterminer la forme la plus stable.

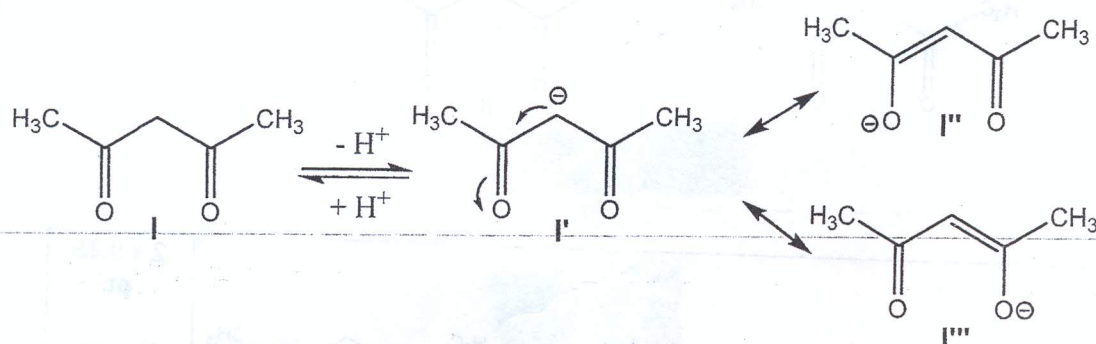


1-	<chem>C=C(O)CCC(=O)C <=> CC(=O)CCC(=O)C <=> CC(=O)C=C(O)C</chem> <chem>CC(=O)C=C(O)C</chem> <i>conjugué et liaison hydrogène</i>	2 x 0,25 pt Forme énolique très stable 0,25 pt <u>0,5</u>

- 2- Attribuer à chacun des deux composés **I** et **II** son pKa. Justifier la réponse. On donne à 25°C, les pKa = 8,84 et 10,68.

Interprétation ; Les formes mésomères prépondérantes sont :

Composé I :

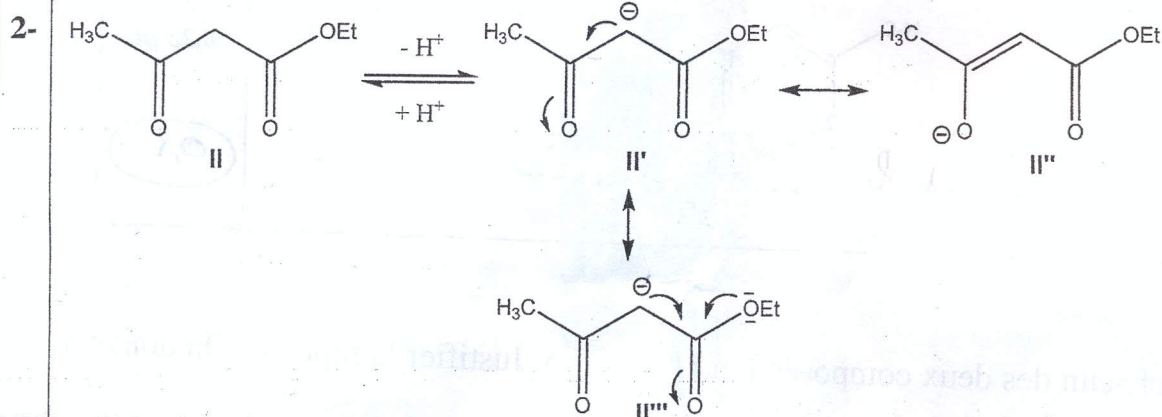


I' : 0,25 pt

I'' : 0,25 pt

I''' : 0,25 pt

Composé II :



II' : 0,25 pt

II'' : 0,25 pt

III''' : 0,25 pt

Compétition
conjugaison :
0,25 pt

Dans cet intermédiaire II''' il y a compétition de la conjugaison vers l'oxygène du carbonyle et de ce fait le doublet du carbanion ne se trouve pas parfaitement engagé.

Conclusion

Composé I : $pK_a = 8,84$

Composé II : $pK_a = 10,68$

Attribution

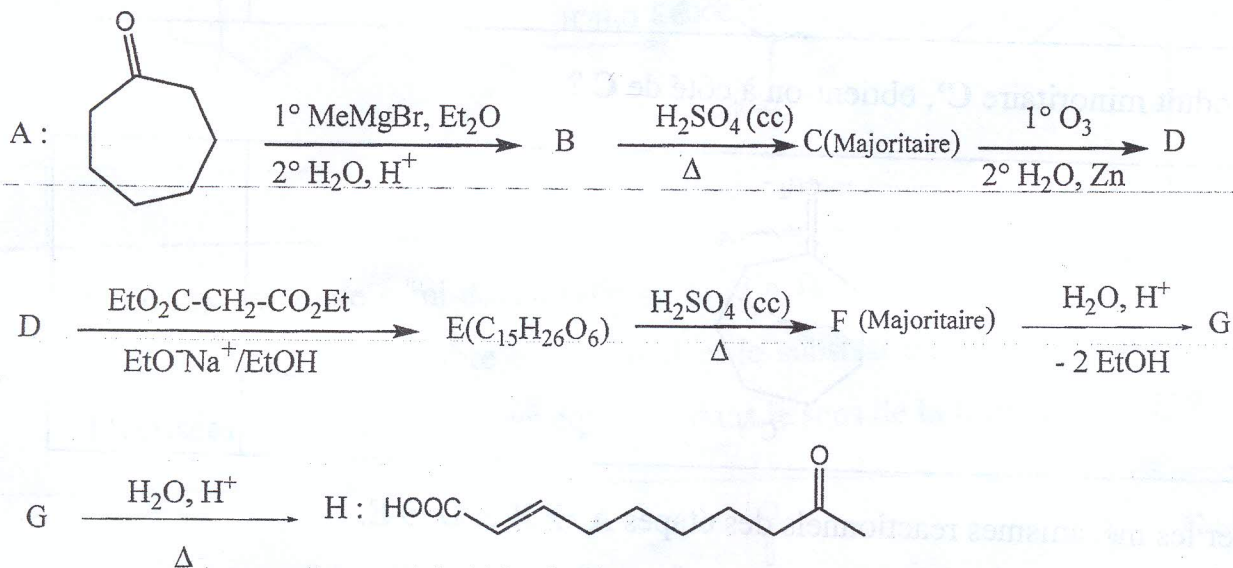
pK_a :

I : 0,75 pt

II : 0,75 pt

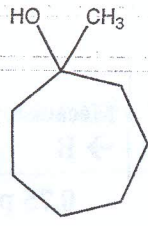
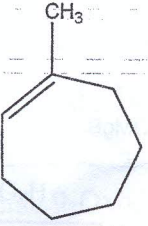
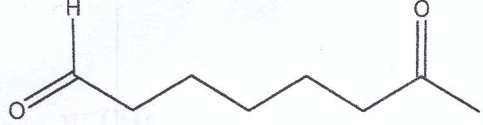
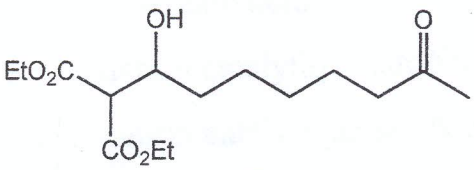
Problème II (6 points) :

La gelée royale **H** a diverses vertus nutritionnelles et médicinales. L'une des voies de synthèses peut être réalisée à partir de la cycloheptanone **A** selon la suite réactionnelle suivante :



E donne un test iodoforme positif.

1- Déterminer les structures chimiques des composés B, C, D, E et F.

1-		B : 0,5 pt
		C : 0,5 pt
		D : 0,5 pt
		E : 0,5 pt

	F	F : 0,5 pt
--	--------------------------------------	------------

2- Quel produit minoritaire C', obtient-on à côté de C ?

2-	C'	C' : 0,5 pt
----	---------------------------------------	-------------

3- Détailler les mécanismes réactionnels des étapes A → B et D → E.

3-	Mécanisme A → B	Mécanisme A → B 0,75 pt
----	-------------------------------	--

Mécanisme D → E Mécanisme D → E 1	
---	--

4- Donner la formule semi-développée de **G**. En fait, la réaction de formation de **G** à partir de **F** est en équilibre et le réactif et le substrat coexistent. Comment peut-on favoriser le déplacement de cet équilibre dans le sens de la formation de **G** ?

4- G Pour déplacer l'équilibre vers la formation de G, il suffit d'éliminer l'éthanol au fur et à mesure de sa formation.	G : 0,5pt Déplacement de l'équilibre : 0,25pt
--	---

5- Donner le nom de la gelée royale **H** en nomenclature internationale (IUPAC).

5- Acide 9-Oxodéc-2-énoïque	0,5pt
---	---------------------

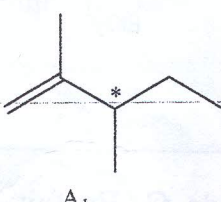
Problème III (10 points) :

Quatre composés isomères **A**₁, **A**₂, **A**₃ et **A**₄, optiquement actifs, de formule brute **C**₇**H**₁₄ subissent les réactions suivantes :

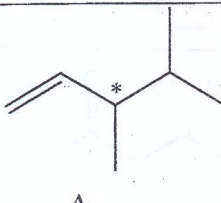
- L'hydrogénation catalytique sur Nickel de **A**₁ et **A**₂ donne un même composé **B**.
- L'hydrogénation catalytique sur Nickel de **A**₃ et **A**₄ donne un même composé **C**.

- Par ozonolyse, suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur, A_1 , A_2 , A_3 et A_4 fournissent respectivement D_1 , D_2 , D_3 et D_4 , chacun accompagné de méthanal. Seul D_1 , issu de l'ozonolyse de A_1 , renferme une fonction cétone.

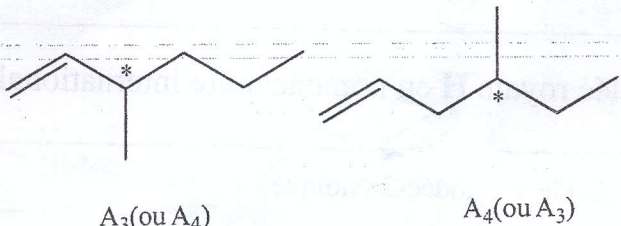
1- a/ En réagissant avec $KMnO_4$ dilué, A_1 fournit le 2,3-diméthylpentan-1,2-diol. Représenter cet isomère A_1 .

1-a	 A_1	A_1 : 0,75 pt
-----	---	--------------------

b/ En déduire la structure de A_2 .

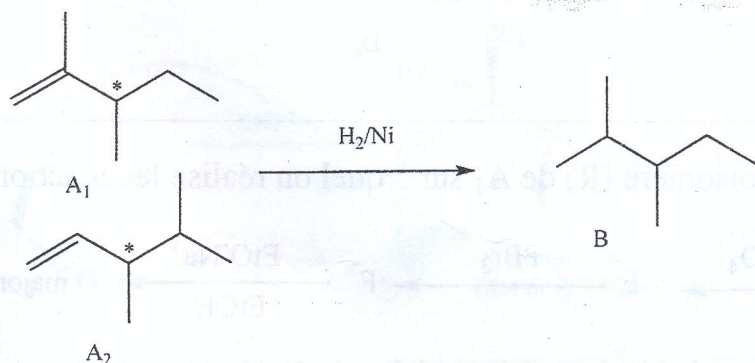
1-b	 A_2	A_2 : 0,75 pt
-----	--	--------------------

2- Sans discerner entre les deux, représenter les isomères A_3 et A_4 .

2-	 $A_3(ou A_4)$ $A_4(ou A_3)$	A_3 : 0,75 pt A_4 : 0,75 pt
----	--	--

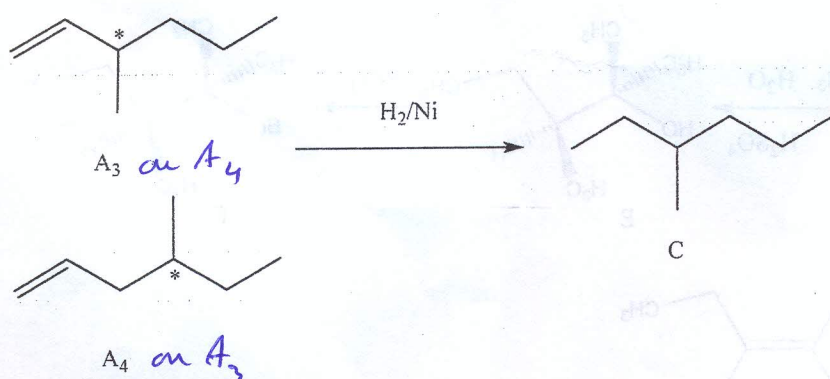
3- Ecrire toutes les réactions mises en jeu et déterminer les structures de B , C , D_1 , D_2 , D_3 et D_4 .

Formation de B :



B : 0,5 pt

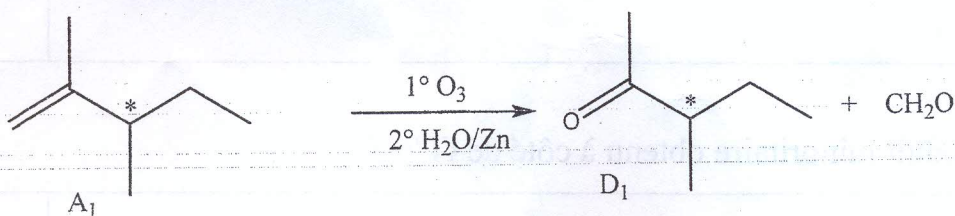
Formation de C :



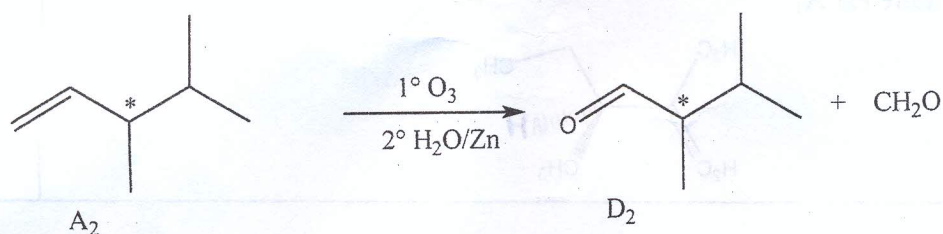
C : 0,5 pt

3-

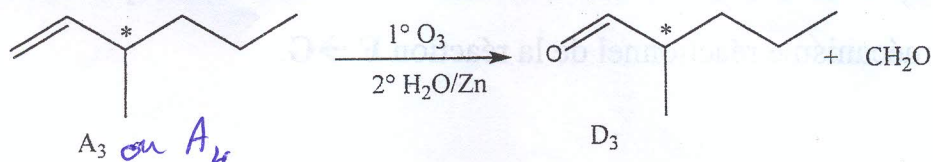
Formation de D₁, D₂, D₃ et D₄ :



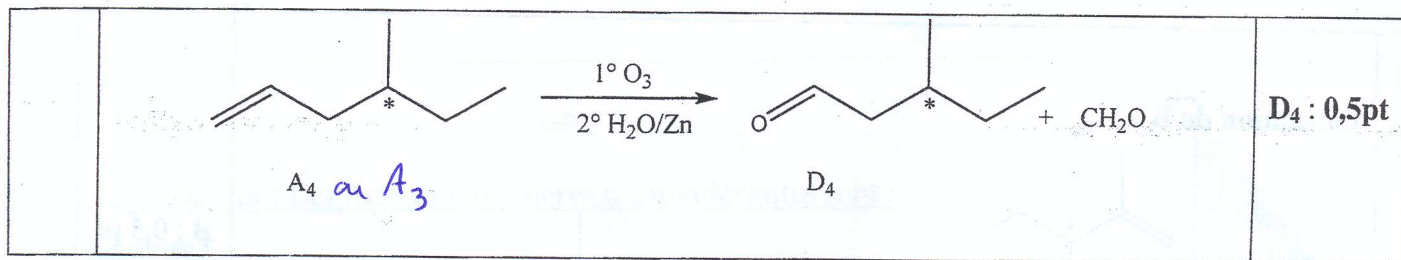
D₁ : 0,5pt



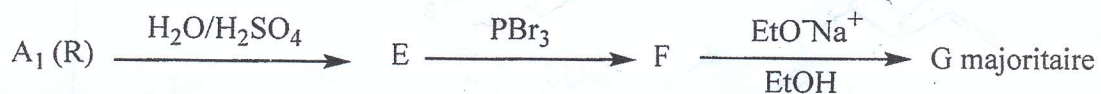
D₂ : 0,5pt



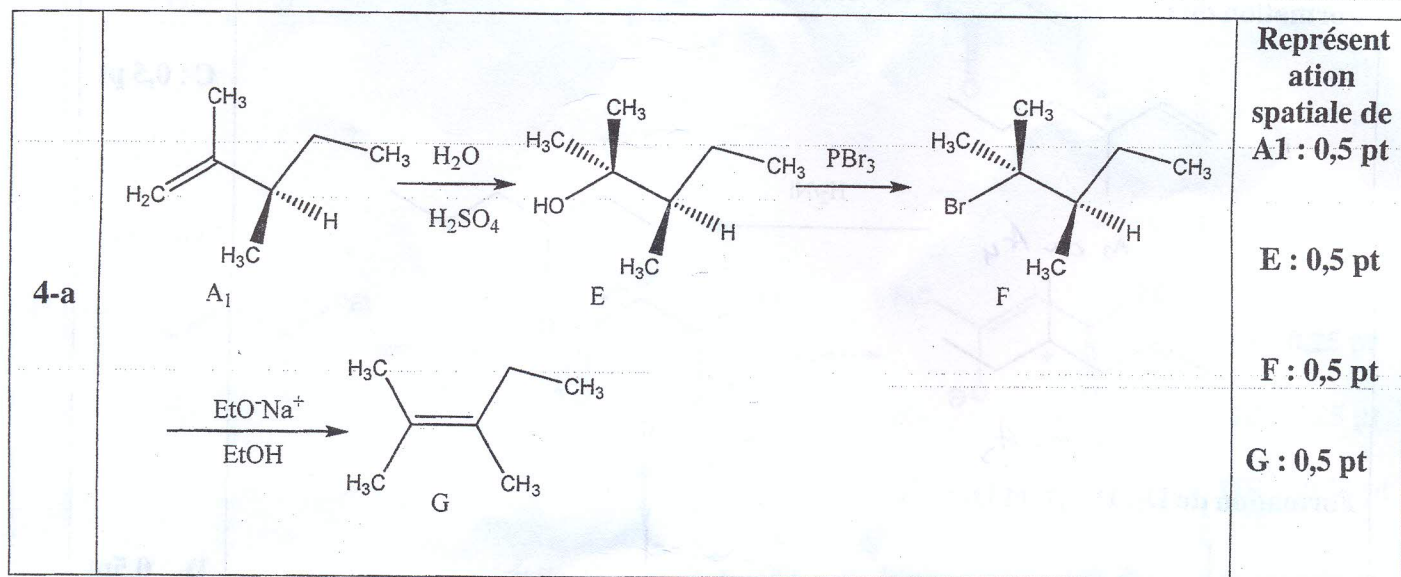
D₃ : 0,5pt



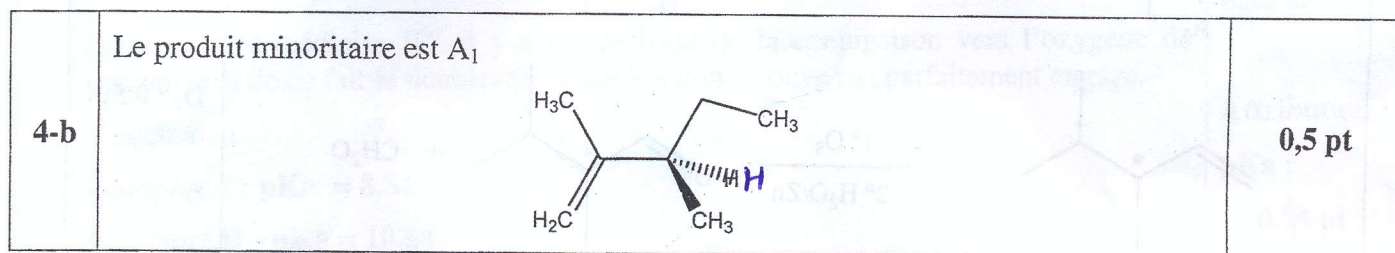
4- On considère le stéréoisomère (R) de **A₁** sur lequel on réalise les réactions suivantes :



a- Donner les formules semi-développées spatiales de **E**, **F** et **G**.



b- Quel est le produit minoritaire obtenu à côté de **G** ?

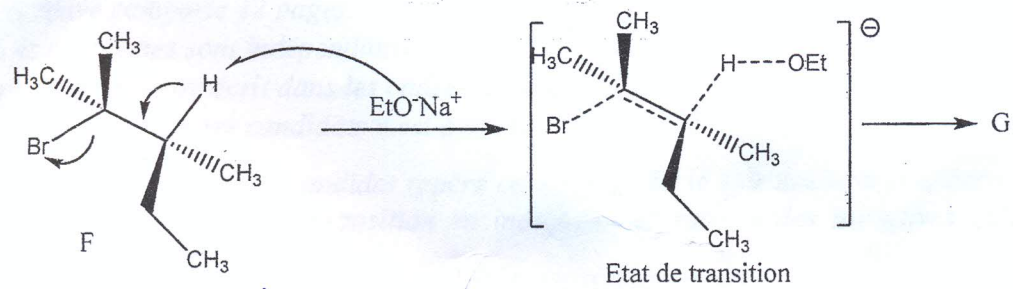


c- Sachant que l'ajout de EtO^-Na^+ modifie considérablement la cinétique de la réaction, représenter le mécanisme réactionnel de la réaction **F** $\rightarrow$ **G**.

0,5

Le mécanisme est donc du type E2 :

4-c



Mécanisme
E2 :
1,5 pt

FIN DE L'ÉPREUVE