

Instructions

- Cette épreuve comporte 14 pages dont 01 blanche.
- Les deux (02) problèmes sont indépendants.
- Les questions dans tout le sujet, sont représentées par la lettre Q : Q1 (question 1), Q2 (question 2)... Parfois deux questions peuvent être posées ensembles.
- 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 14 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 14, 2 sur 14,, 14 sur 14.**

Chimie organique

Remarques, notations et données numériques

- Numéros atomiques Z : $H = 1$, $C = 6$, $N = 7$, $O = 8$, $Br = 35$ (Masse atomique=80)
- Le groupe phényle peut être noté : C_6H_5- , $Ph-$ ou 
- Déplacements chimiques en RMN 1H de quelques groupes :

Protons CH_3	δ ppm	Protons CH_2	δ ppm	Protons CH	δ ppm
CH_3-C	0.9	CH_2-C	1.3	$CH-R$	1.5
CH_3-C-O	1.3	CH_2-C-O	1.9	$CH-C-O$	2.0
$CH_3-C=C$	1.6	$CH_2-C=C$	2.3	$CH-C=C$	2.6
CH_3-Ar 2.3	2.1-	CH_2-Ar	2.6-2.8	$CH-Ar$	3.0
CH_3-CO-R	2-2.2	CH_2-CO-R	2.3-2.4	$CH-CO-R$	2.7
CH_3-NH_2 2.3	2.1-	CH_2-N	2.4-3	$CH-N$	2.8
CH_3-O	3.3	CH_2-O	3.2-3.4	$CH-O$	3.7-3.9
CH_3-C-Cl	1.4-1.6	CH_2-O-CO	4.1-4.3	$CH-Cl$	4.1-4.3
CH_3-C-Br	1.6-1.9	CH_2-Cl	3.6-3.7	$CH-Br$	4.2-4.4
CH_3-C-Cl	1.8-2	$CO-CH_2-Br$	4.1-4.5	$CH-I$	4.3-4.4
		CH_2-I	3.2-3.3	$CH-Aromatique (Ph)$	6,4-8,5

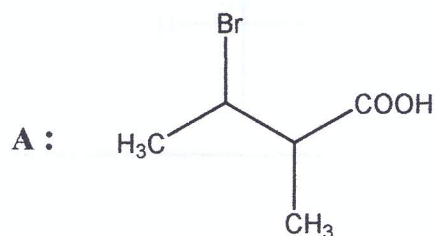
Protons portés par un hétéroatome	δ ppm
$R-OH$	0.7-5.5
$Ar-OH$	4.5-7.1
$R-NH_2 (R-NH-)$	0.6-6

Tables Infra-Rouge

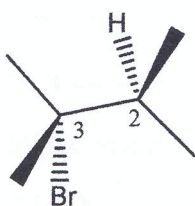
Liaison	Nombre d'ondes en cm^{-1}
$C=C$	1600-0650
$C\equiv C$	2100-2220
$O-H$ libre	3500-3700
$C-O-C$ (éthers, esters)	1050-1260
$C=O$ amides	1630-1710
$C=O$ cétones, aldéhydes	1650-1740
$C=O$ acides carboxyliques	1660-1740
$C=O$ esters	1700-1750
$C=O$ halogénures d'acides	1785-1815
$N-H$ amines (primaires, secondaires)	3100-3500

Problème I :

Soit le composé **A** représenté par la structure chimique plane ci-dessous :

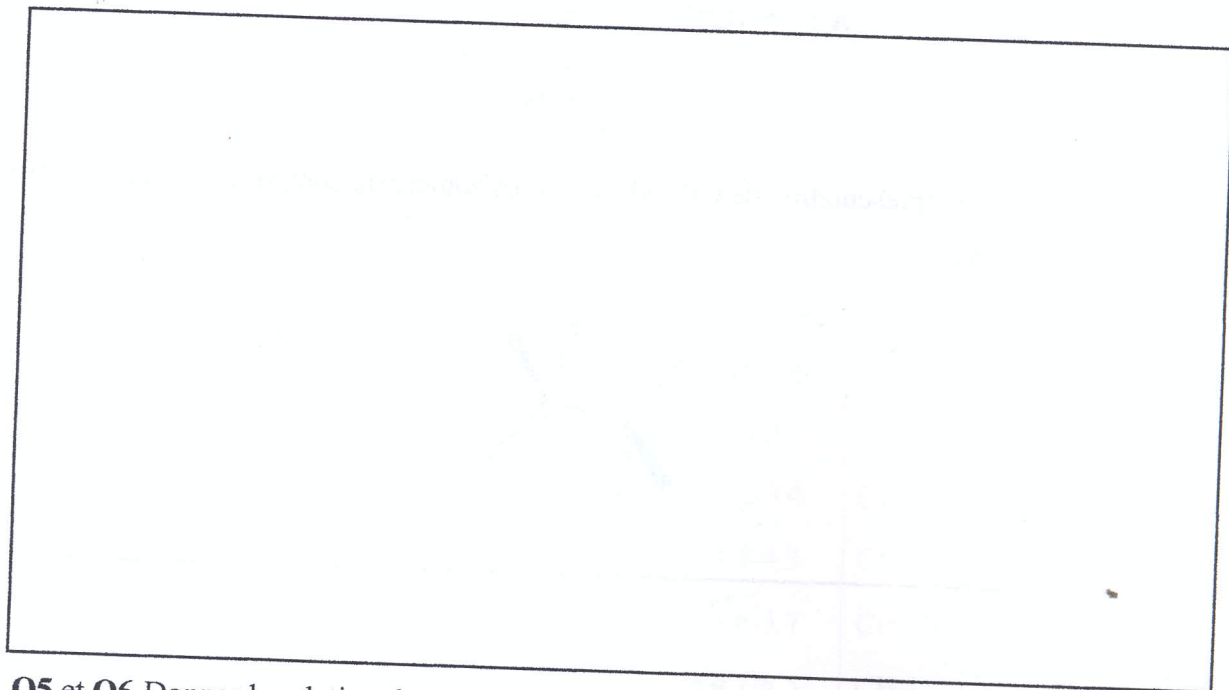
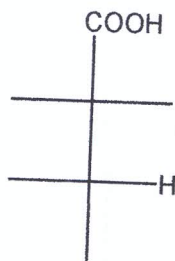


Q1- Compléter la représentation de CRAM du stéréoisomère du composé **A** de configuration (2S, 3R), noté **A1**.

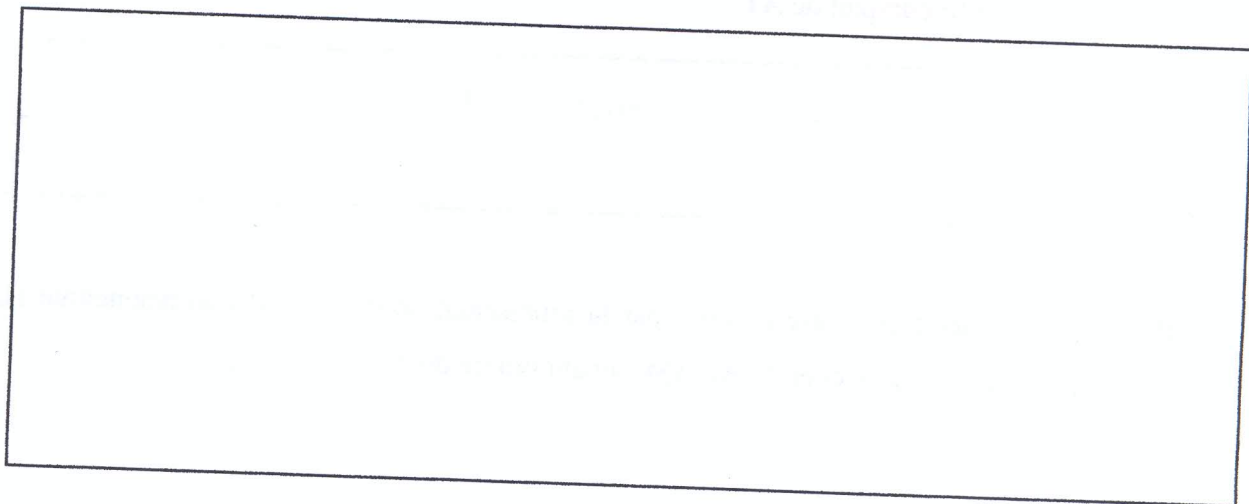
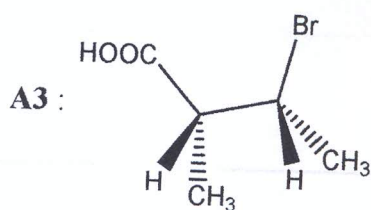


Q2- Donner le nom complet de **A1**.

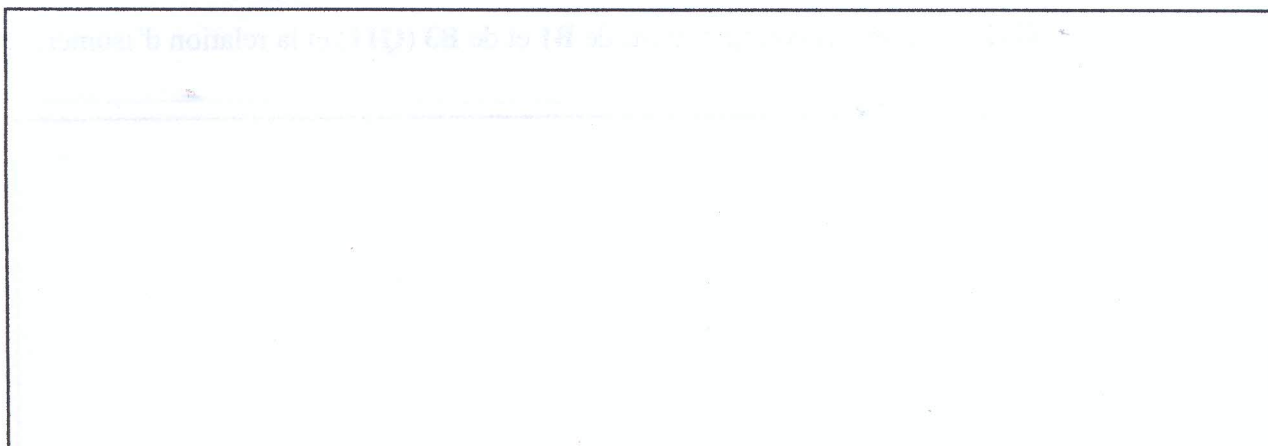
Q3 et Q4- En justifiant votre réponse par la représentation de CRAM correspondante (**Q3**), donner la projection de Fischer de **A2** (**Q4**), énantiomère de **A1**.



Q5 et Q6-Donner la relation du stéréoisomère **A3**, ci-dessous, avec **A1** (**Q5**). Justifier (**Q6**).

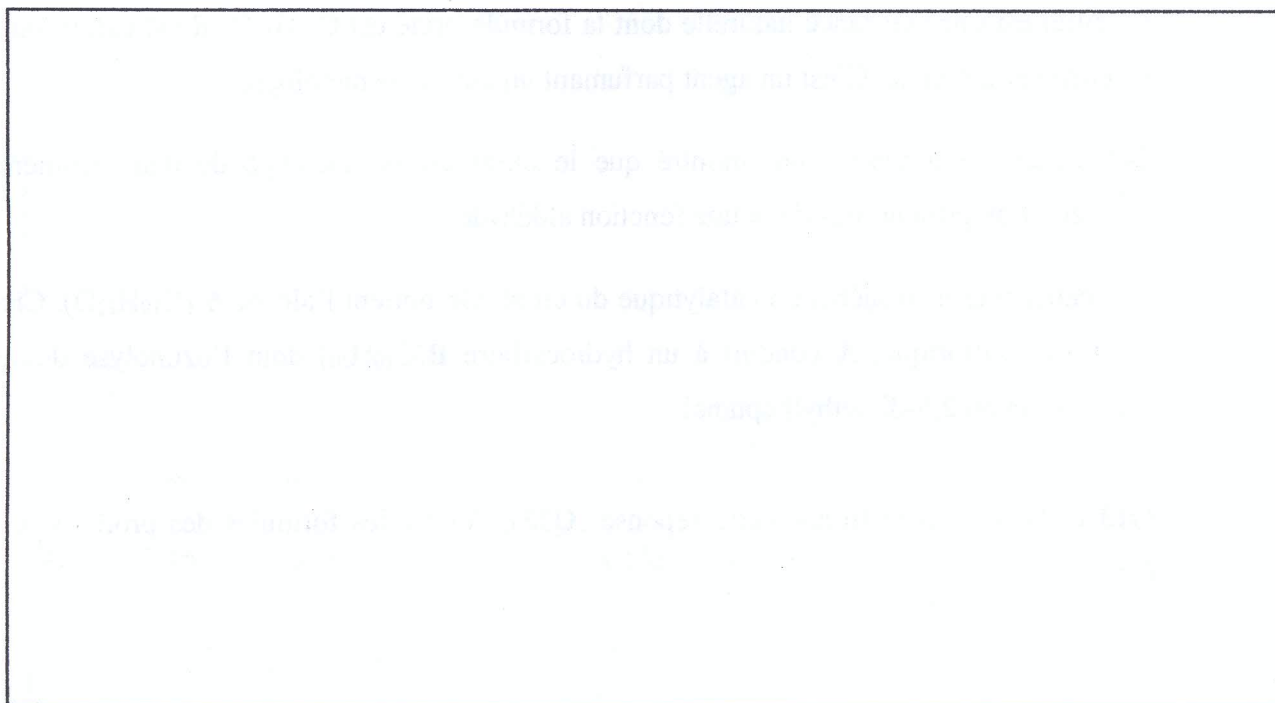


Q7 et Q8- Donner la projection de Newman de **A1** (**Q7**) selon l'axe $C2 \rightarrow C3$ (d'après la nomenclature) et dire s'il s'agit d'une forme éclipsée ou décalée (**Q8**).



A1 et **A3** sont soumis, respectivement, à un chauffage dans le méthanol, en présence de deux équivalents de MeO^-Na^+ . Après hydrolyse acide, on obtient respectivement et uniquement les produits **B1** et **B3** de formule brute ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$).

Q9- Déterminer les structures chimiques de **B1** et **B3** ainsi obtenus.



Q10- De quel type de réaction s'agit-il ?

Q11 et Q12- Préciser les configurations de **B1** et de **B3 (Q11)** et la relation d'isomérisie (**Q12**).

Problème 2

PARTIE I

Le citral est une substance naturelle dont la formule brute est $C_{10}H_{16}O$. Il est extrait du zeste de citron et d'orange. C'est un agent parfumant utilisé en cosmétologie.

Des essais préliminaires ont montré que le citral est un mélange de deux isomères de configuration portant tous deux une fonction aldéhyde.

On réalise une hydrogénation catalytique du citral. On obtient l'alcool **A** ($C_{10}H_{22}O$). Chauffé en milieu sulfurique, **A** conduit à un hydrocarbure **B** ($C_{10}H_{20}$) dont l'ozonolyse donne du méthanal et du 2,6-diméthylheptanal.

Q13 et Q14- En justifiant votre réponse (**Q13**), donner les formules des produits **A** et **B** (**Q14**).



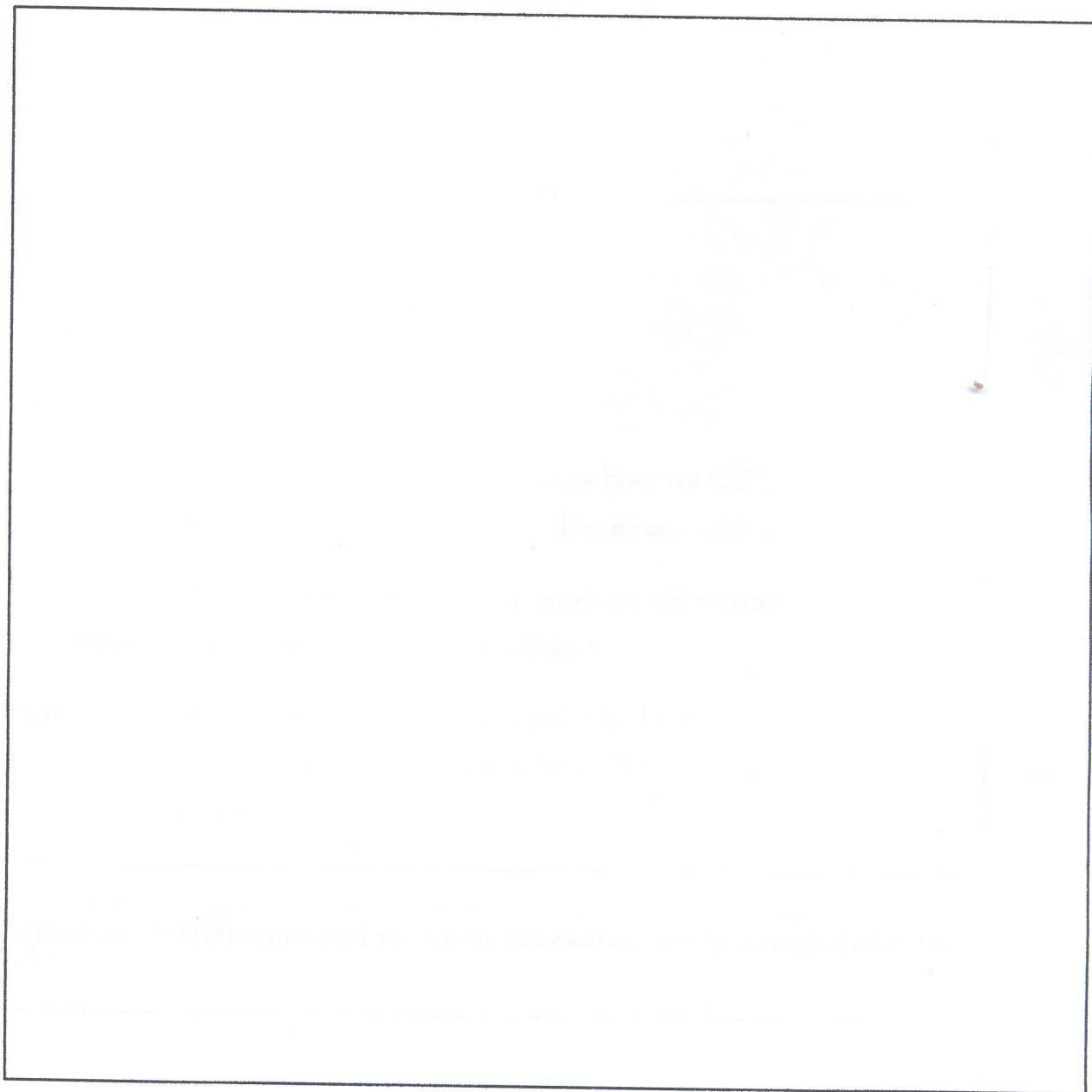
Q15 et Q16- Dans quelles conditions doit-on réaliser l'ozonolyse (Q15) ? Justifier (Q16).



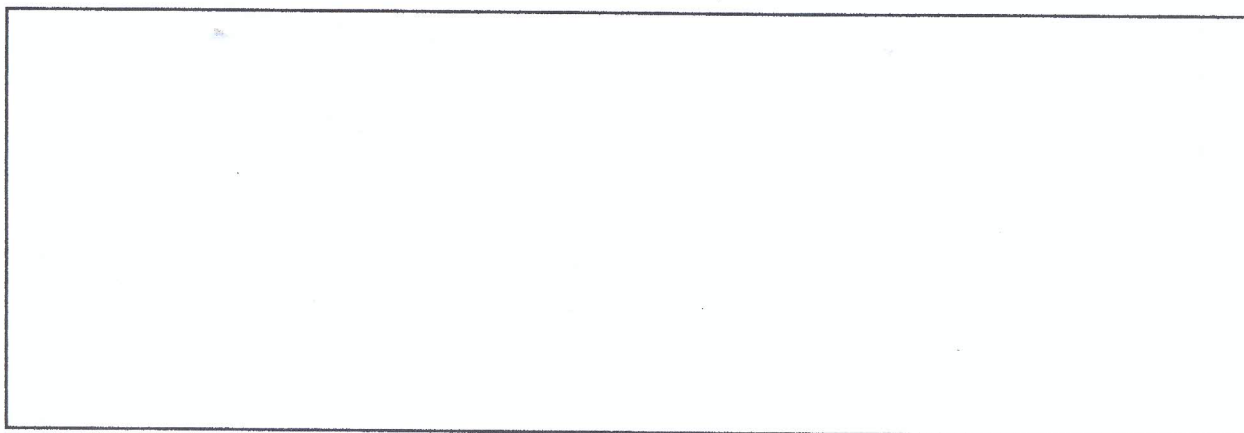
Les stéréoisomères du citral sont ensuite soumis séparément à une ozonolyse. Chacun d'eux conduit au même mélange, en proportions molaires égales de :

- Propanone **C**,
- 4-oxopentanal **D**,
- Ethanedial **E**.

Q17 et Q18- En expliquant votre raisonnement (**Q17**), déterminer la formule semi-développée plane du citral (**Q18**).



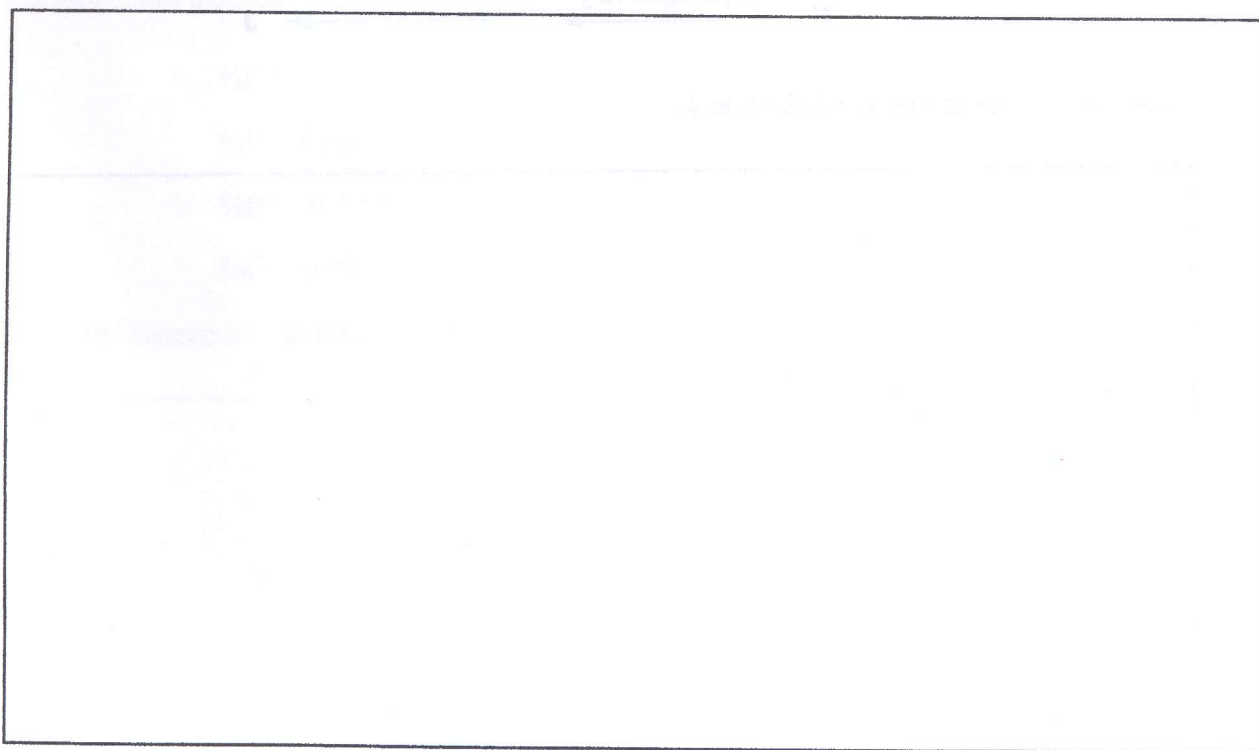
Q19 et Q20- Représenter les deux isomères géométriques du citral (**Q19**) et donner leurs noms en nomenclature systématique internationale (**Q20**).



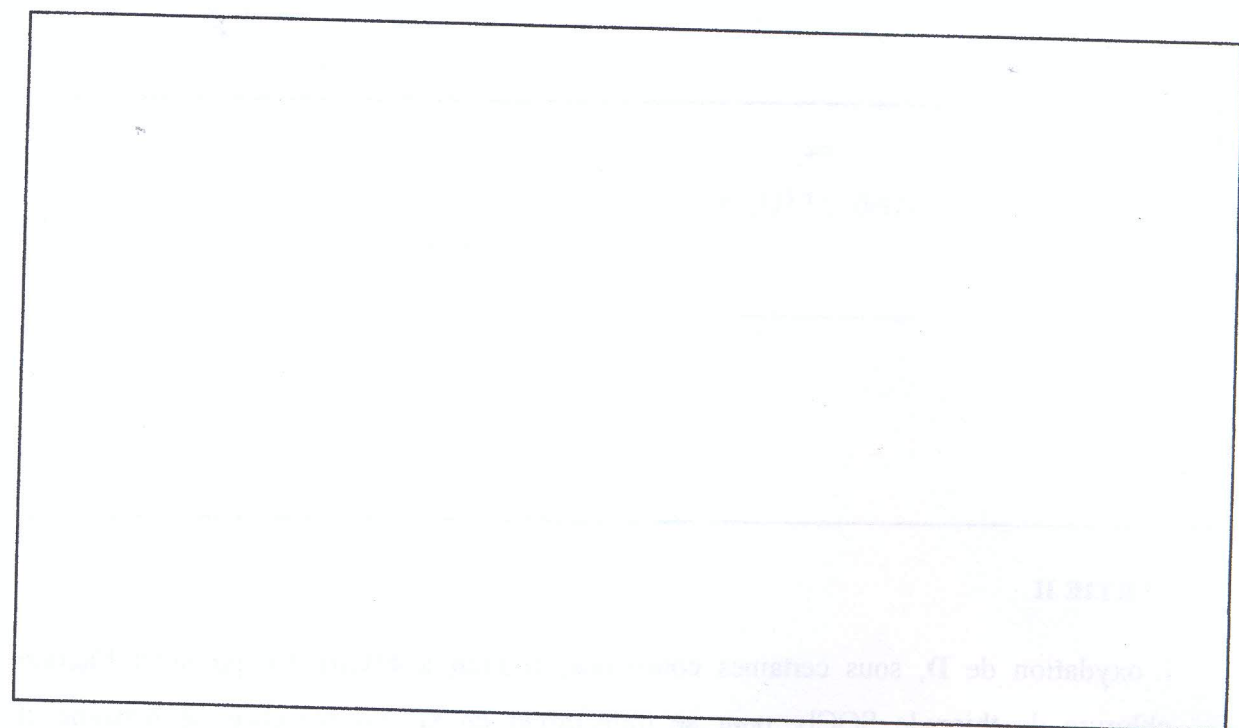
PARTIE II

L'oxydation de **D**, sous certaines conditions, conduit à **F**($C_5H_8O_3$) qui subit l'action du chlorure de thionyle $SOCl_2$, pour se transformer en **G**. En présence de benzène et du catalyseur $AlCl_3$, **G** donne **H**.

Q21 et Q22-Déterminer les structures de **F**, **G** (**Q21**) et **H** (**Q22**).



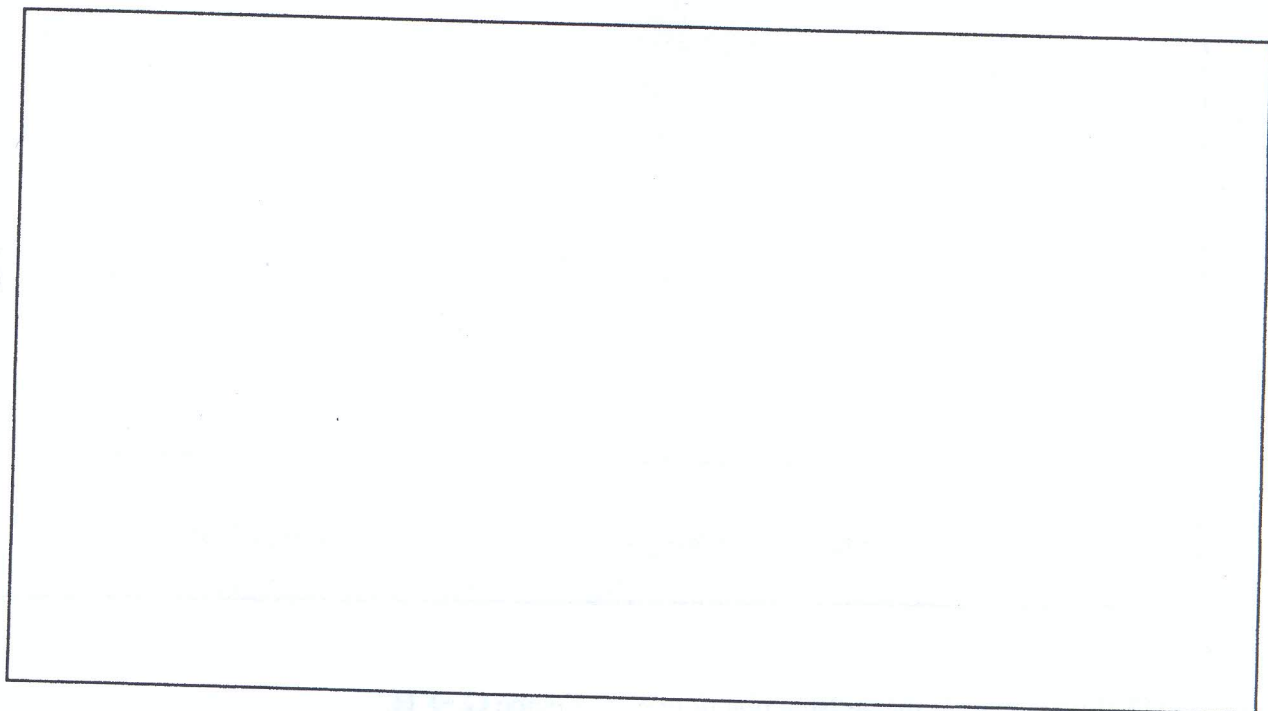
Q23-Représenter le mécanisme réactionnel de l'étape **G** $\rightarrow$ **H**.



En présence d'un mélange sulfonitrique $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, puis d'un excès d'ylure de phosphore, **H** donne **I** puis **J** selon la séquence réactionnelle ci-après :



Q24- Donner les structures de **I** et de **J**.



Q25- Détailler le mécanisme de l'étape **I** → **J**

PARTIE III

On prépare l'organomagnésien **Y** à partir d'un dérivé bromé **U**. La masse molaire de **U** est 179 g.mol⁻¹. Les analyses centésimales donnent les résultats suivants :

$$\%C = 0,4$$

$$\%H = 0,06$$

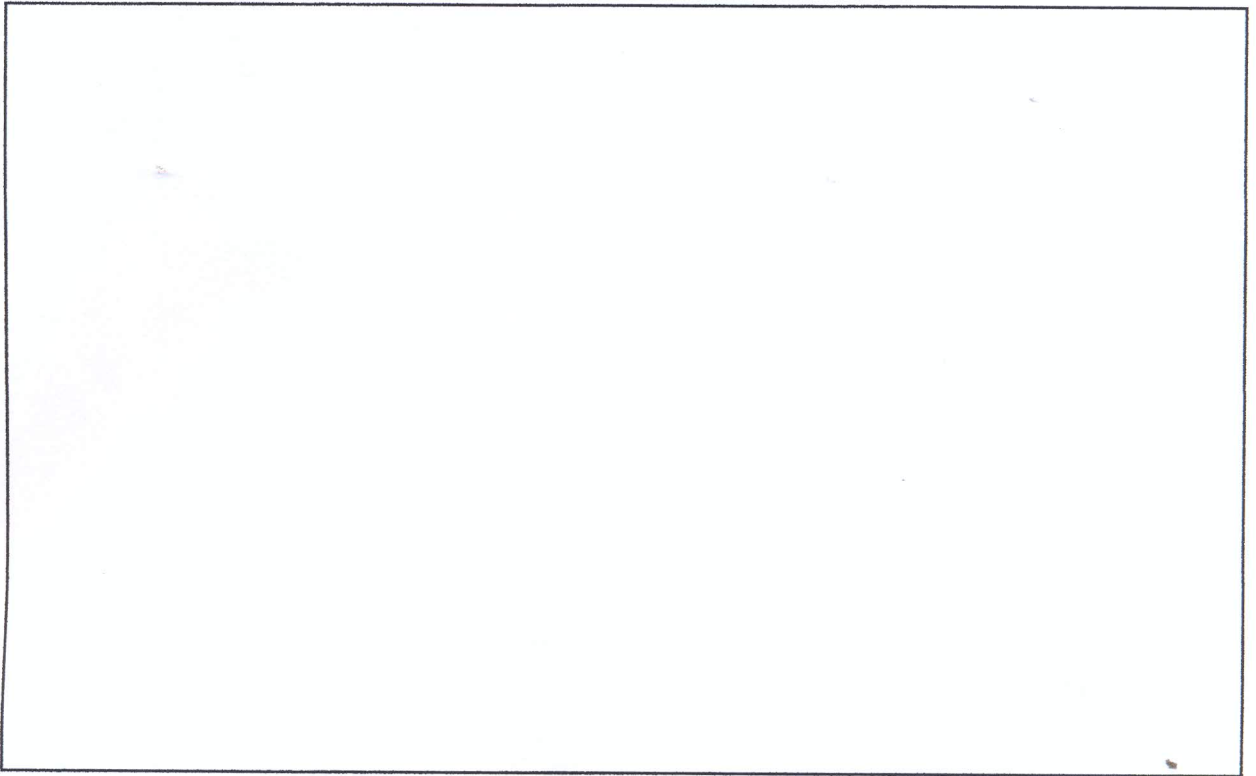
$$\%Br = 0,45$$

$$\%O = 0,09$$

Q26- Déterminer la formule brute de **U**.

Q27 et Q28- En InfraRouge, **U** présente une absorption intense vers 1710 cm^{-1} . Son spectre de RMN du proton présente deux singulets, l'un d'intensité 9 protons à 1,2 ppm, l'autre d'intensité 2 à 3,5 ppm. En déduire sa formule semi-développée (**Q27**) en expliquant votre raisonnement (**Q28**).

Q29- L'organomagnésien **Y** réagit sur la cétone **C** (Partie I). Donner la structure chimique plane de **Y** et celle du composé **Z** obtenu après traitement usuel.



FIN DE L'ÉPREUVE

Instructions

- Cette épreuve comporte 14 pages dont 01 blanche.
- Les deux (02) 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 14 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 14, 2 sur 14,, 14 sur 14.**

Concours Biologie et Géologie

Chimie organique

Remarques, notations et données numériques

- Numéros atomiques Z : $H = 1$, $C = 6$, $N = 7$, $O = 8$, $Br = 35$ (Masse atomique = 80 g.mol^{-1})
- Le groupe phényle peut être noté : C_6H_5- , $Ph-$ ou 
- Déplacements chimiques en RMN 1H de quelques groupes :

Protons CH_3	δ ppm	Protons CH_2	δ ppm	Protons CH	δ ppm
CH_3-C	0.9	CH_2-C	1.3	$CH-R$	1.5
CH_3-C-O	1.3	CH_2-C-O	1.9	$CH-C-O$	2.0
$CH_3-C=C$	1.6	$CH_2-C=C$	2.3	$CH-C=C$	2.6
CH_3-Ar	2.1-2.3	CH_2-Ar	2.6-2.8	$CH-Ar$	3.0
CH_3-CO-R	2-2.2	CH_2-CO-R	2.3-2.4	$CH-CO-R$	2.7
CH_3-NH_2	2.1-2.3	CH_2-N	2.4-3	$CH-N$	2.8
CH_3-O	3.3	CH_2-O	3.2-3.4	$CH-O$	3.7-3.9
CH_3-C-Cl	1.4-1.6	CH_2-O-CO	4.1-4.3	$CH-Cl$	4.1-4.3
CH_3-C-Br	1.6-1.9	CH_2-Cl	3.6-3.7	$CH-Br$	4.2-4.4
CH_3-C-Cl	1.8-2	$CO-CH_2-Br$	3.1-4.5	$CH-I$	4.3-4.4
		CH_2-I	3.2-3.3	$CH-Aromatique (Ph)$	6,4-8,5

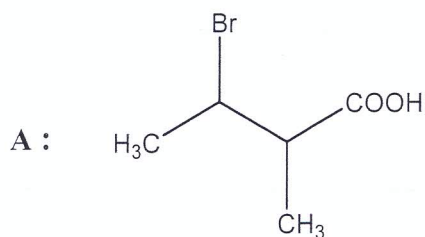
Protons portés par un hétéroatome	δ ppm
$R-OH$	0.7-5.5
$Ar-OH$	4.5-7.1
$R-NH_2 (R-NH-)$	0.6-6

Tables Infra-Rouge

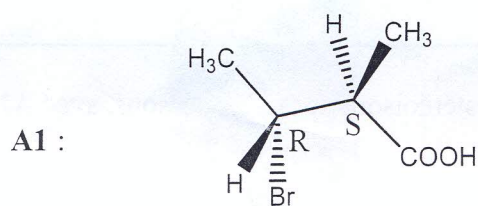
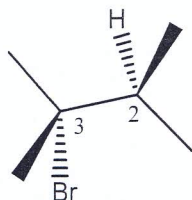
Liaison	Nombre d'ondes en cm^{-1}
$C \equiv C$	1600-0650
$C \equiv C$	2100-2220
$O-H$ libre	3500-3700
$C-O-C$ (éthers, esters)	1050-1260
$C=O$ amides	1630-1710
$C=O$ cétones, aldéhydes	1650-1740
$C=O$ acides carboxyliques	1660-1740
$C=O$ esters	1700-1750
$C=O$ halogénures d'acides	1785-1815
$N-H$ amines (primaires, secondaires)	3100-3500

Problème I :

Soit le composé **A** représenté par la structure chimique plane ci-dessous :



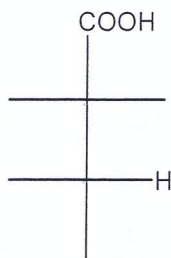
Q1- Compléter la représentation de CRAM du stéréoisomère du composé **A** de configuration (2S, 3R), noté **A1**.



Q2- Donner le nom complet de **A1**.

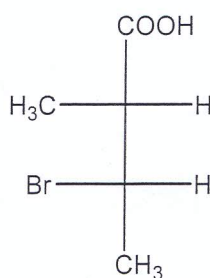
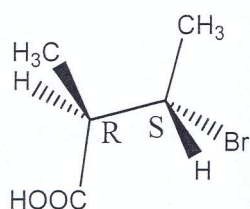
A1 : Acide (2S,3R)-3-bromo-2-méthylbutanoïque

Q3 et Q4- En justifiant votre réponse par la représentation de CRAM correspondante (**Q3**), donner la projection de Fischer de **A2** (**Q4**), énantiomère de **A1**.

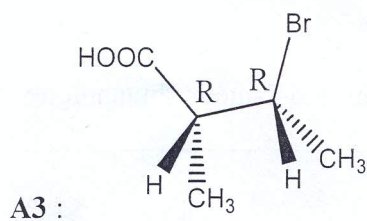
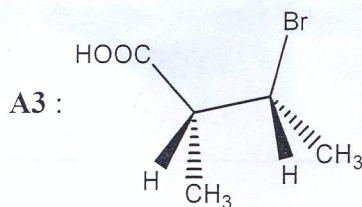


L'étudiant doit d'abord donner la représentation de CRAM de **A2** avant de donner la projection de Fischer.

(Représentation de CRAM) / (Projection de Fischer)



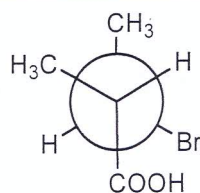
Q5 et Q6-Donner la relation du stéréoisomère **A3**, ci-dessous, avec **A1** (**Q5**). Justifier (**Q6**).



A3 : (2R,3R))

A1 : (2S,3R) et **A3** : (2R,3R) donc **A1** et **A3** sont 2 diastéréoisomères

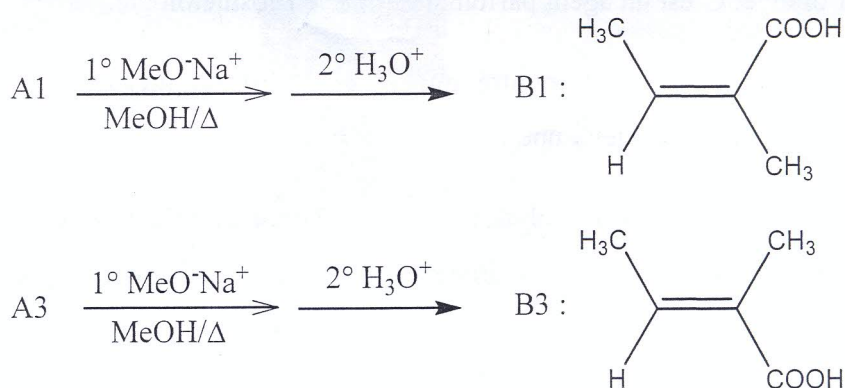
Q7 et Q8- Donner la projection de Newman de **A1** (**Q7**) selon l'axe $C2 \rightarrow C3$ (d'après la nomenclature) et dire s'il s'agit d'une forme éclipsée ou décalée (**Q8**).



décalée

A1 et **A3** sont soumis, respectivement, à un chauffage dans le méthanol, en présence de deux équivalents de MeO^-Na^+ . Après hydrolyse acide, on obtient respectivement et uniquement les produits **B1** et **B3** de formule brute ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$).

Q9- Déterminer les structures chimiques de **B1** et **B3** ainsi obtenus.



Q10- De quel type de réaction s'agit-il ?

Il s'agit d'une réaction d'élimination E2

Q11 et Q12- Préciser les configurations de **B1** et de **B3** (**Q11**) et la relation d'isomérisie (**Q12**).

Configurations de B1 et de B2 :

B1 est de configuration géométrique Z

B3 est de configuration géométrique E

Ce sont des isomères de configuration géométrique (ou diastéréoisomères)

Problème II :

PARTIE I

Le citral est une substance naturelle dont la formule brute est $C_{10}H_{16}O$. Il est extrait du zeste de citron et d'orange. C'est un agent parfumant utilisé en cosmétologie.

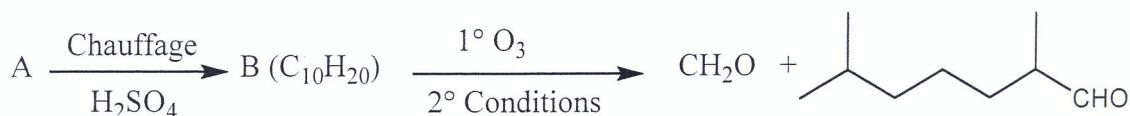
Des essais préliminaires ont montré que le citral est un mélange de deux isomères de configuration portant tous deux une fonction aldéhyde.

On réalise une hydrogénation catalytique du citral. On obtient l'alcool **A** ($C_{10}H_{22}O$). Chauffé en milieu sulfurique, **A** conduit à un hydrocarbure **B** ($C_{10}H_{20}$) dont l'ozonolyse donne du méthanal et du 2,6-diméthylheptanal.

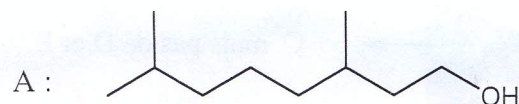
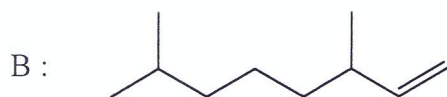
Q13 et Q14- En justifiant votre réponse (**Q13**), donner les formules des produits **A** et **B** (**Q14**).

Les 4 Produits : CH_2O + Aldéhyde + A + B

Citral ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) $\xrightarrow{\text{Hydrogénation}}$ A : ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$) On a donc additionné 3 moles de H_2 .
 Dans ce cas A est un alcool primaire.



On en déduit alors que :



Q15 et Q16- Dans quelles conditions doit-on réaliser l'ozonolyse (**Q15**) ? Justifier (**Q16**).

L'ozonolyse doit être suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur

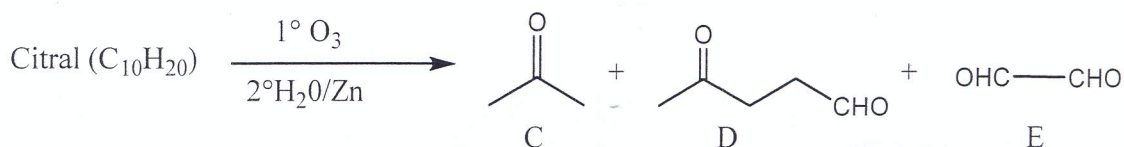
Justification : On obtient des aldéhydes

Les isomères du citral sont ensuite soumis séparément à une ozonolyse. Chacun d'eux conduit au même mélange, en proportions molaires égales de :

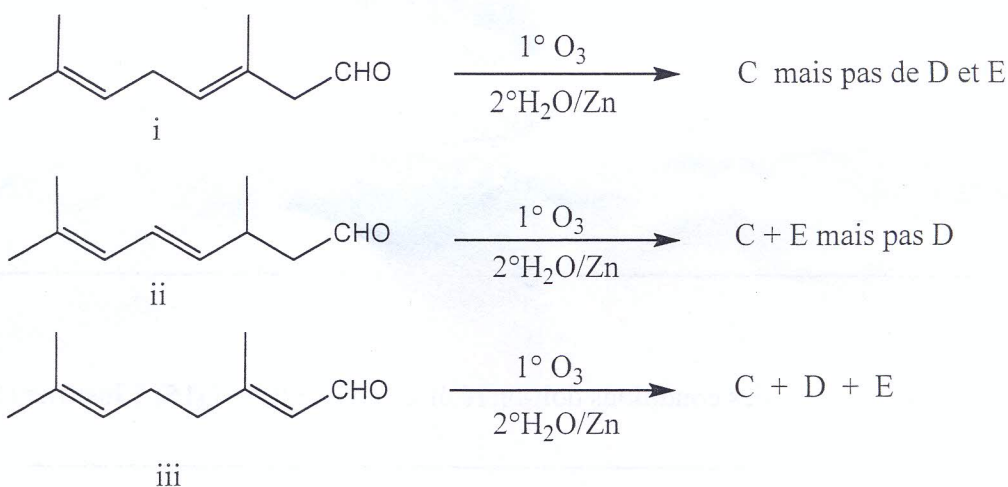
- Propanone **C**,
- 4-oxopentanal **D**,
- Ethanedial **E**.

Q17 et Q18- En expliquant votre raisonnement (**Q17**), déterminer la formule semi-développée plane du citral (**Q18**).

Q17 Raisonnement

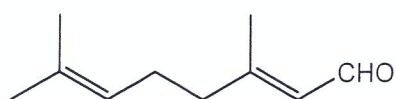


L'ozonolyse donne 3 produits donc le citral comporte, en plus de la fonction aldéhyde, 2 doubles liaisons. Les différents isomères de position sont les suivants :

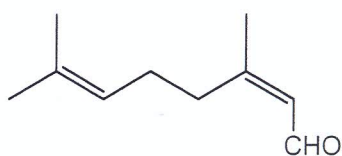


D'après ces résultats, seul le dernier composé (iii) donne à la fois **C**, **D** et **E**. Par conséquent, il s'agit de la formule semi-développée du citral. (**2pt**)

Q19 et Q20- Représenter les deux isomères géométriques du citral (**Q19**) et donner leurs noms complets en nomenclature systématique internationale (**Q20**).



(2~~E~~)-3,7-Diméthyl octa-2,6-diéнал

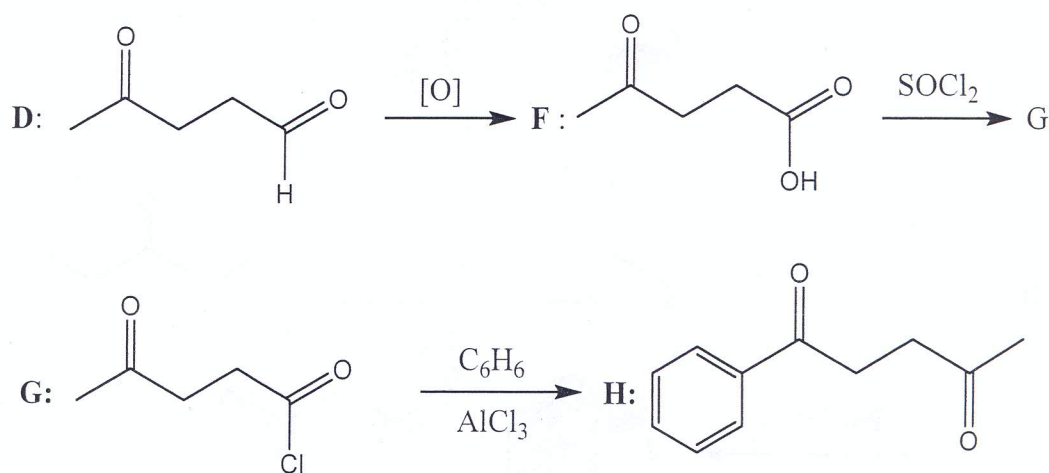


(2~~Z~~)-3,7-Diméthyl octa-2,6-diéнал

PARTIE II

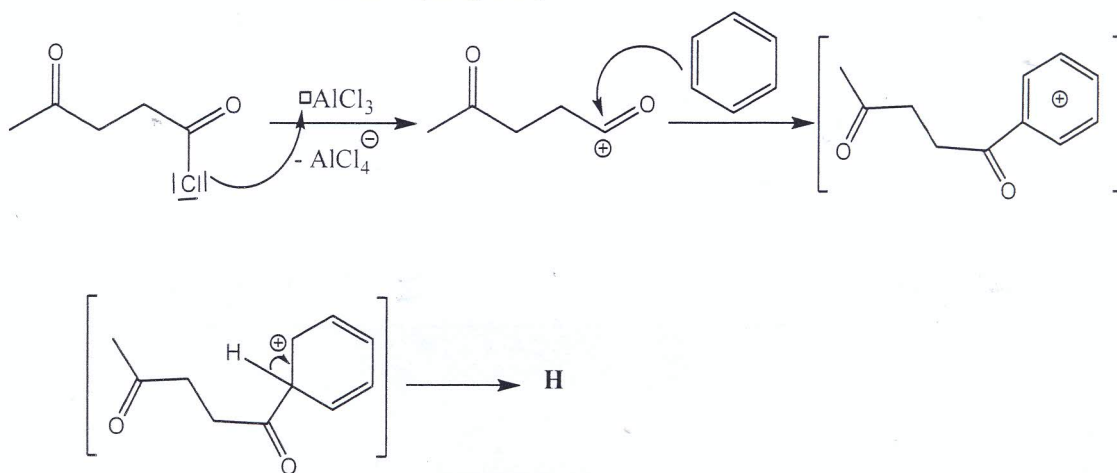
L'oxydation de **D**, sous certaines conditions, conduit à **F** ($C_5H_8O_3$) qui subit l'action du chlorure de thionyle $SOCl_2$, pour se transformer en **G**. En présence de benzène et du catalyseur $AlCl_3$, **G** donne **H**.

Q21 et Q22-Déterminer les structures de **F**, **G** (**Q21**) et **H** (**Q22**).



Q23-Représenter le mécanisme réactionnel de l'étape $G \rightarrow H$.

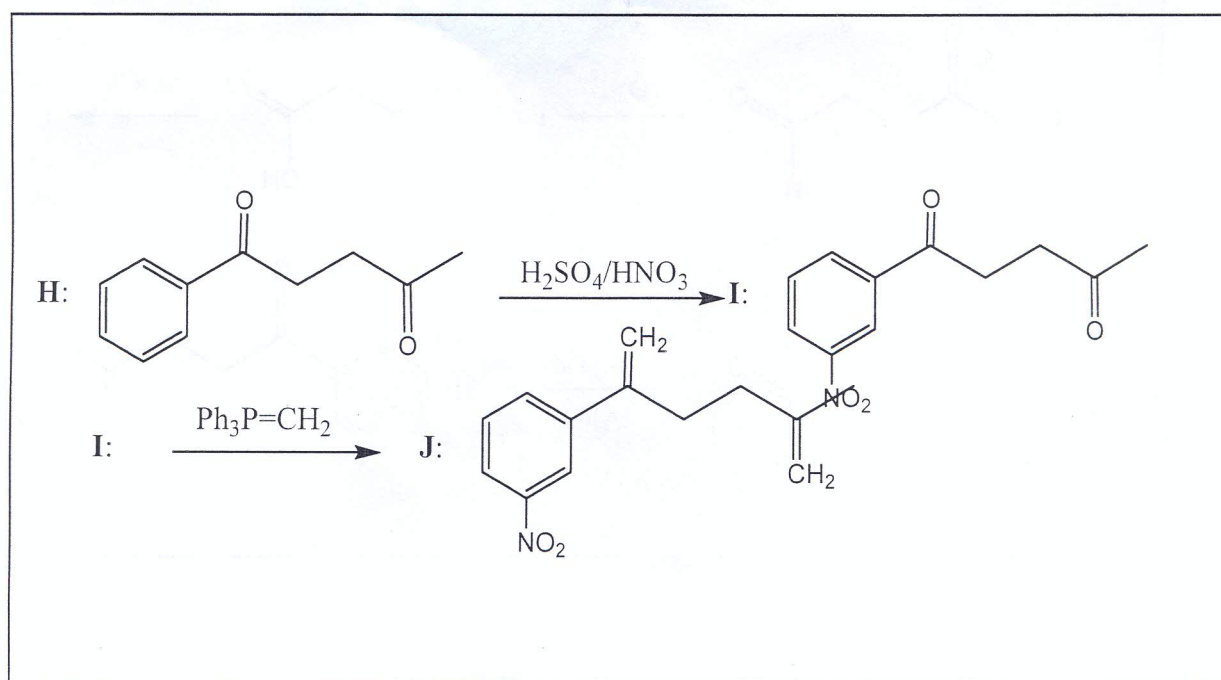
Mécanisme réactionnel (simplifié)



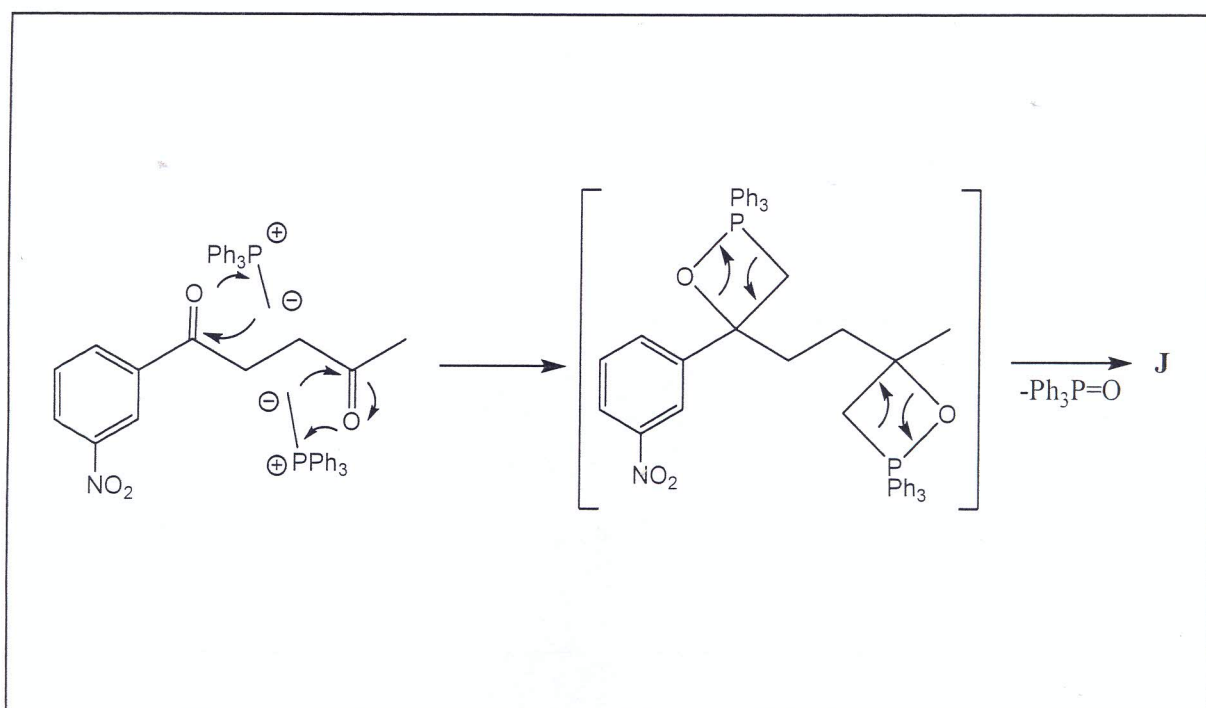
En présence d'un mélange sulfonitrique $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, puis d'un excès d'ylure de phosphore, **H** donne **I** puis **J** selon la séquence réactionnelle ci-après :



Q24- Donner les structures de **I** et de **J**



Q25- Détailler le mécanisme de l'étape **I** $\rightarrow$ **J**



PARTIE III

On prépare l'organomagnésien **Y** à partir d'un dérivé bromé **U**. La masse molaire de **U** est 179 g.mol^{-1} . Les analyses centésimales donnent les résultats suivants :

$$\% \text{C} = 0,4$$

$$\% \text{H} = 0,06$$

$$\% \text{Br} = 0,45$$

$$\% \text{O} = 0,09$$

Q26- Déterminer la formule brute de **U**.

Formule brute de **U**

Soit le dérivé bromé **U** de formule brute $\text{C}_x\text{H}_y\text{Br}_z\text{O}_t$

$$\text{avec } 12x + y + 80z + 16t = 179$$

et

$$\% \text{C} = 12x/179 \rightarrow x = 6$$

$$\% \text{H} = y/179 \rightarrow y = 11$$

$$\% \text{ Br} = 80z/179 \rightarrow z = 1$$

$$\% \text{ O} = 16t/179 \rightarrow t = 1$$

Donc la formule brute de **U** est $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}$

Q27 et Q28- En InfraRouge, **U** présente une absorption intense vers 1710 cm^{-1} . Son spectre de RMN du proton présente deux singulets, l'un d'intensité 9 protons à 1,2 ppm, l'autre d'intensité 2 à 3,5 ppm. En déduire sa formule semi-développée (**Q27**) en expliquant votre raisonnement (**Q28**).

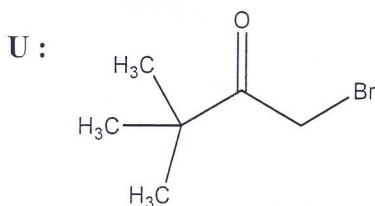
La formule brute donne une seule insaturation et l'InfraRouge montre que nous avons une cétone ou un aldéhyde.

Les tables de RMN ainsi que les intensités relatives montrent que nous avons :

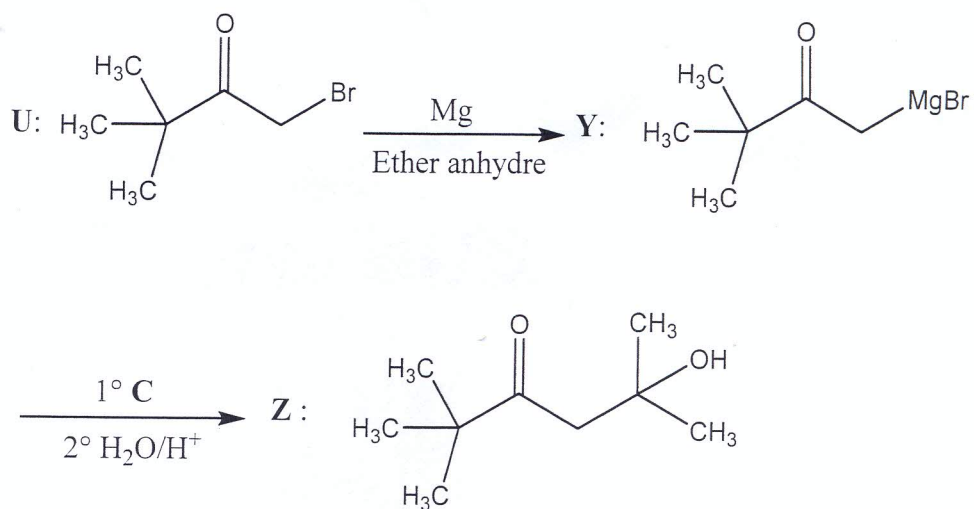
Un groupe tertibutyle (intensité 9)

Un groupe $-\text{CH}_2-$ (intensité 2)

La formule semi-développée de **U** est :



Q29- L'organomagnésien **Y** réagit sur la cétone **C** (Partie I). Donner la structure chimique plane de **Y** et celle du composé **Z** obtenu après traitement usuel.



FIN DE L'EPREUVE