

Instructions

- Lire attentivement et entièrement le sujet avant de commencer à le traiter.
- Les questions dans tout le sujet, sont représentées par la lettre O : O1 (question 1), O2 (question 2)...
Parfois deux questions peuvent être posées ensemble.
- Cette épreuve comporte 16 pages dont deux vides.
- 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.
- Dans tout le sujet, à chaque fois qu'il est demandé la structure de Cram d'une substance, seuls les centres asymétriques seront représentés selon Cram.

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 16 PAGES NUMEROTÉES
1 sur 16, 2 sur 16 ,, 16 sur 16 .

Chimie organique

Notations et données numériques

Numéros atomiques Z : H = 1, C = 6, N = 7, O = 8, Cl = 17, Br = 35.

Dans tout le sujet, on utilise les notations suivantes :

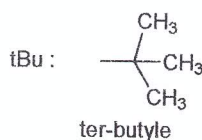
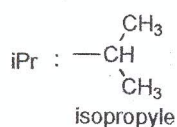


Table de RMN du proton

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-Cl	1.4-1.7	CH ₂ -C-Cl	1.7-2	CH-C=C	2.6
CH ₃ -C-Br	1.6-1.9	CH ₂ -C-Br	1.9-2.2	CH-Ar	3.0
CH ₃ -C-I	1.8-2	CH ₂ -C=C	2.3	CH-CO-R	2.7
CH ₃ -C=C	1.6	CH ₂ -Ar	2.6-2.8	CH-NH	2.8
CH ₃ -Ar	2.1-2.3	CH ₂ -CO-R	2.3-2.4	CH-O	3.7-3.9
CH ₃ -CO-R	2-2.2	CH ₂ -NH	2.4-2.5	CH-Cl	4.1-4.3
CH ₃ -NH	2.1-2.3	CH ₂ -O	3.2-3.4	CH-Br	4.2-4.4
CH ₃ -O	3.3	CH ₂ -O-CO	4.1-4.3	CH-I	4.3-4.4
		CH ₂ -Cl	3.6-3.7		
		CH ₂ -Br	3.4-3.5		
		CH ₂ -I	3.2-3.3		

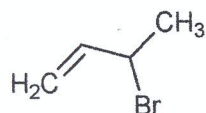
Protons portés par un hétéroatome	δ ppm
R-OH	0.7-5.5
Ar-OH	4.5-7.1
R-NH ₂ (R-NH-)	0.6-5
R-CO ₂ H	11-12

Table d'Infra-Rouge

Liaison	Nombre d'ondes en cm ⁻¹
C=C	1600-1650
C≡C	2100-2220
O-H alcools	3500-3700
O-H acides carboxyliques	2500-3200
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

On considère le composé **A** représenté ci-dessous :



A

Traité par une solution concentrée de $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ dans le méthanol à température élevée, **A** conduit au diène **B** par un processus bimoléculaire.

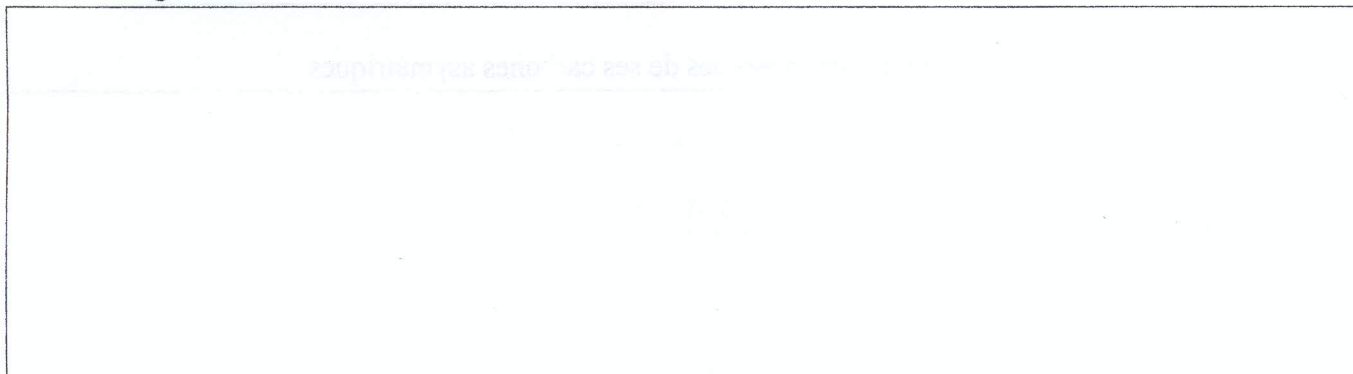
Q1 et Q2- Déterminer la structure semi-développée plane de **B** (Q1) à partir du mécanisme de la réaction (Q2).

Q3- La structure chimique de **A** peut-elle correspondre à un mécanisme E1? Justifier.

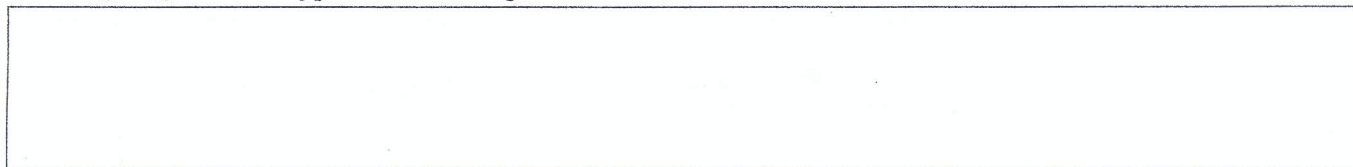
Q7- Représenter les structures de Cram de **E1** et **E2** (structures justifiées par les configurations absolues), sachant que **D1** est l'un des stéréoisomères de **D** et que **E1** et **E2** ont la même formule plane.



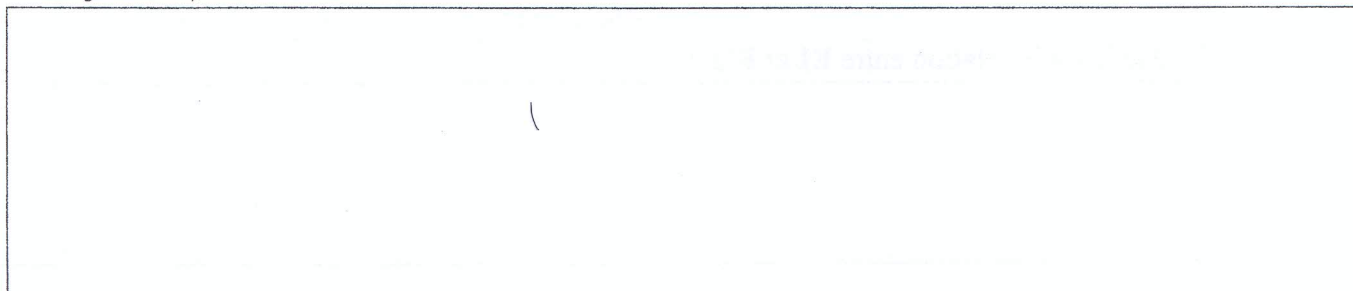
Q8- Représenter les structures de Cram de **F1** et **F2** sachant qu'il s'agit de deux isomères de configuration.



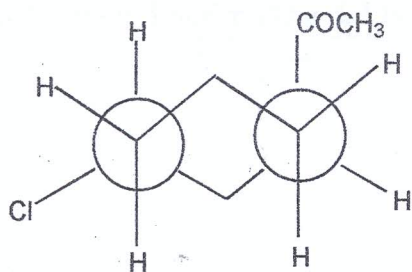
Q9- Quel est le type d'isomérisie qui relie **F1** et **F2** ?



Q10- Déterminer la configuration absolue du carbone asymétrique de **D1** (la réponse doit être justifiée).

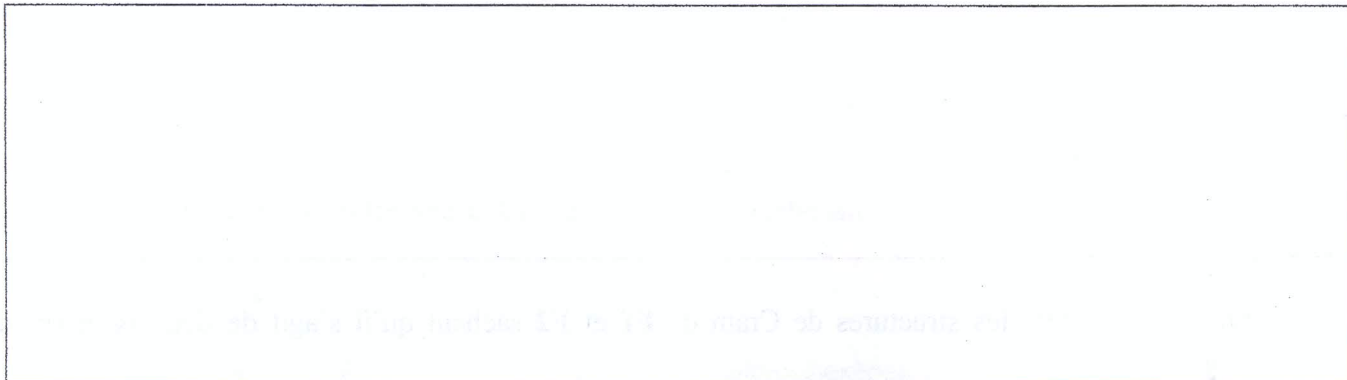


On considère maintenant l'un des stéréoisomères de **E1**, noté **E'1** et ayant la projection de Newman suivante :

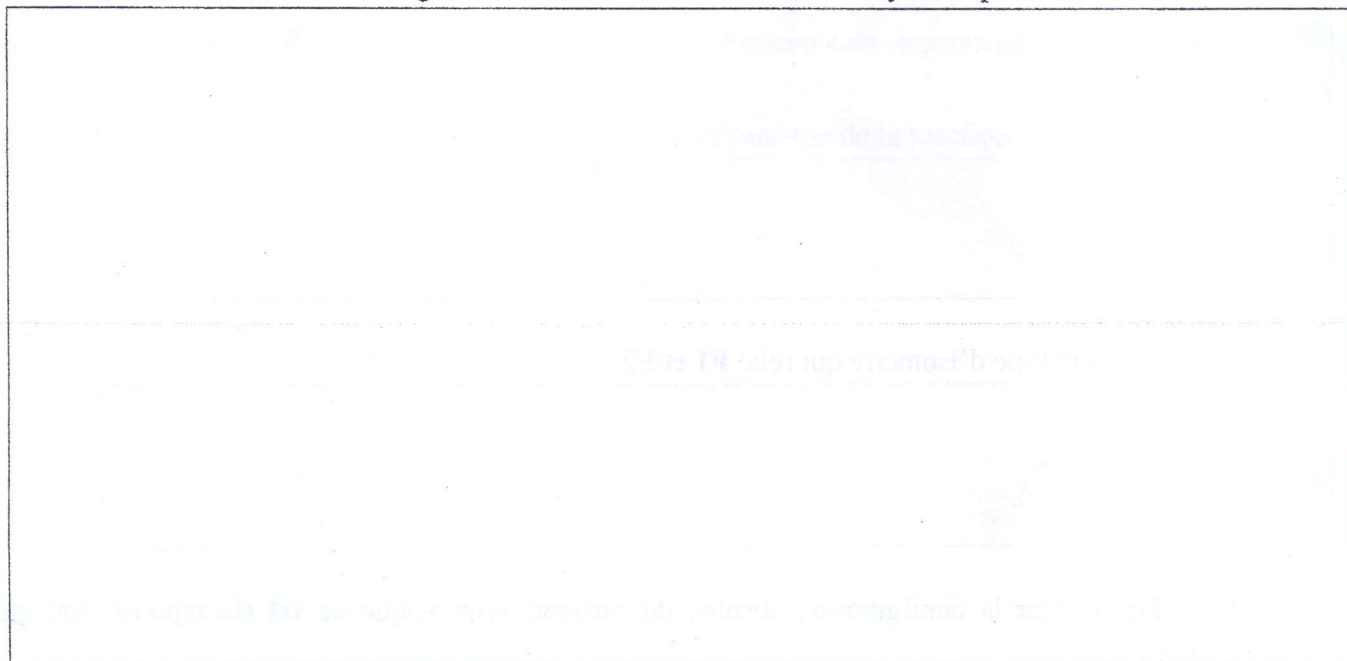


E'1

Q11- Déterminer la représentation spatiale « chaise » relative à **E'1**.



Q12- En déduire les configurations absolues de ses carbones asymétriques.



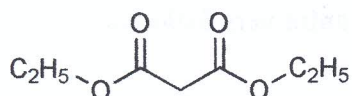
Q13- Quelle est la relation entre **E1** et **E'1** ?



Problème II

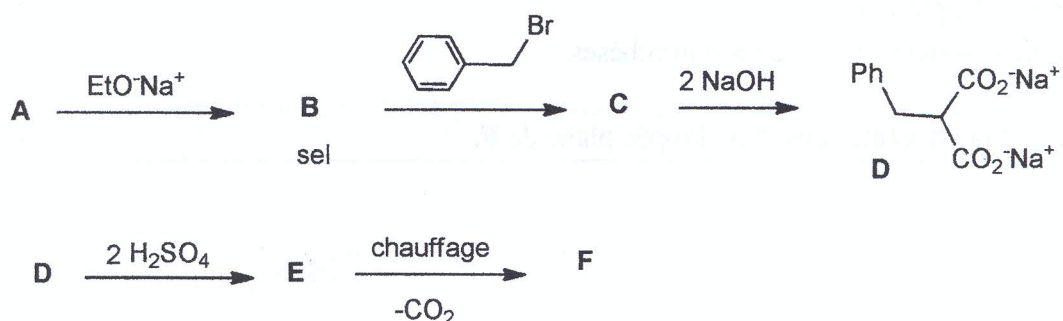
Synthèse Malonique

On considère le diester **A**, appelé usuellement malonate de diéthyle et ayant la structure suivante :



A

On effectue sur **A** la suite réactionnelle suivante :



Q14- Quelle est la nature de la réaction **A** $\longrightarrow$ **B** ?

Q15- Donner les structures planes de **B** et de **C**.

Q16- Comment s'appelle la réaction **C** $\longrightarrow$ **D** ?

Q17- Déterminer la structure plane de **E**.

On réalise sur **F**, une spectroscopie Infra-Rouge et une spectroscopie de RMN du proton. On obtient les résultats suivants :

Infra-rouge : Plusieurs bandes d'absorption dont une vers 1740 cm^{-1} et une autre vers 3200 cm^{-1}

RMN ^1H : Le spectre fait apparaître les signaux suivants :

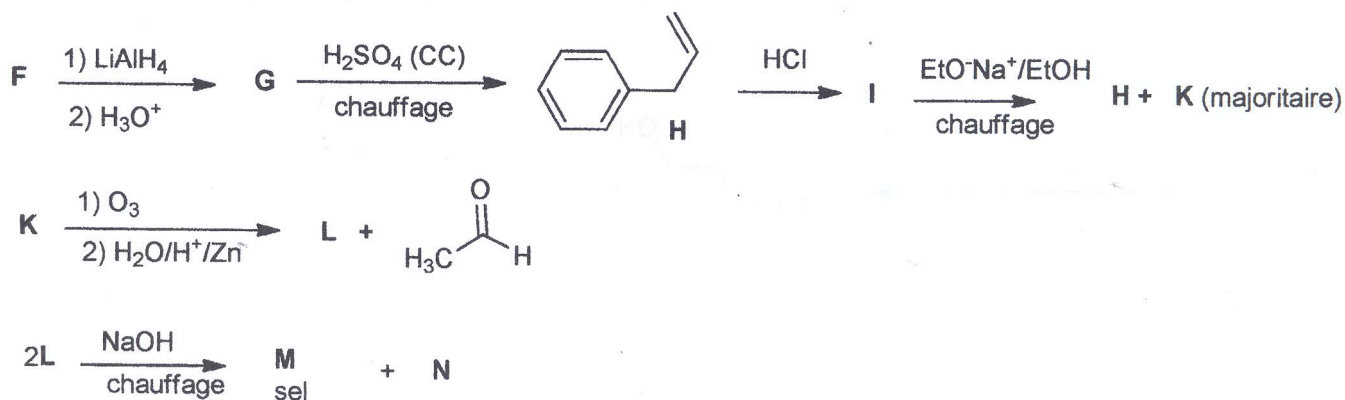
- Un triplet vers 2.51 ppm (2)
- Un triplet vers 2.75 ppm (2)
- Un massif entre 7.3 et 7.4 ppm (5)
- Un singulet vers 11 ppm (1)

Les rapports d'intégration sont écrits entre les parenthèses.

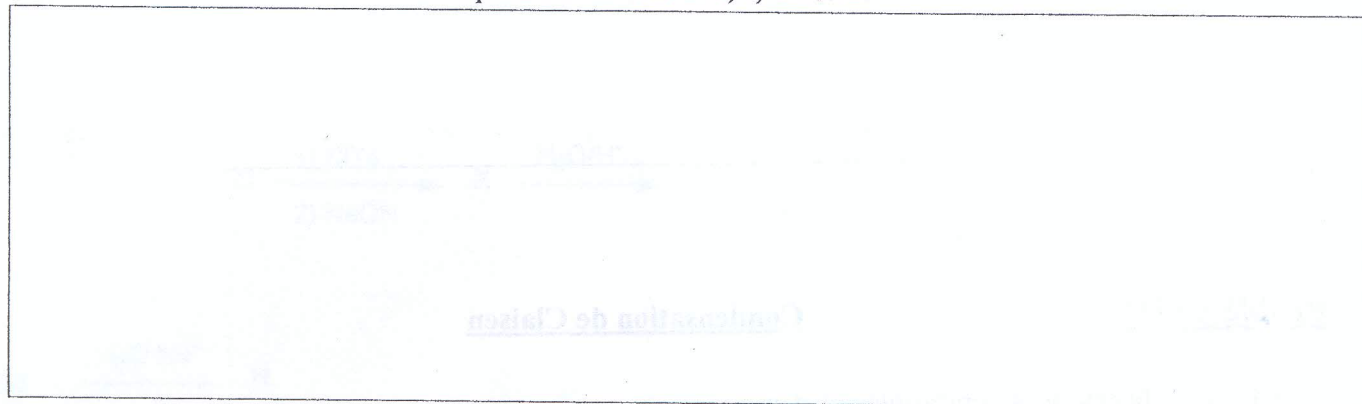
Q18- Déterminer la structure semi-développée plane de **F**.

Q19- Indiquer pour chaque groupe de protons équivalents de **F**, le déplacement chimique qui lui correspond.

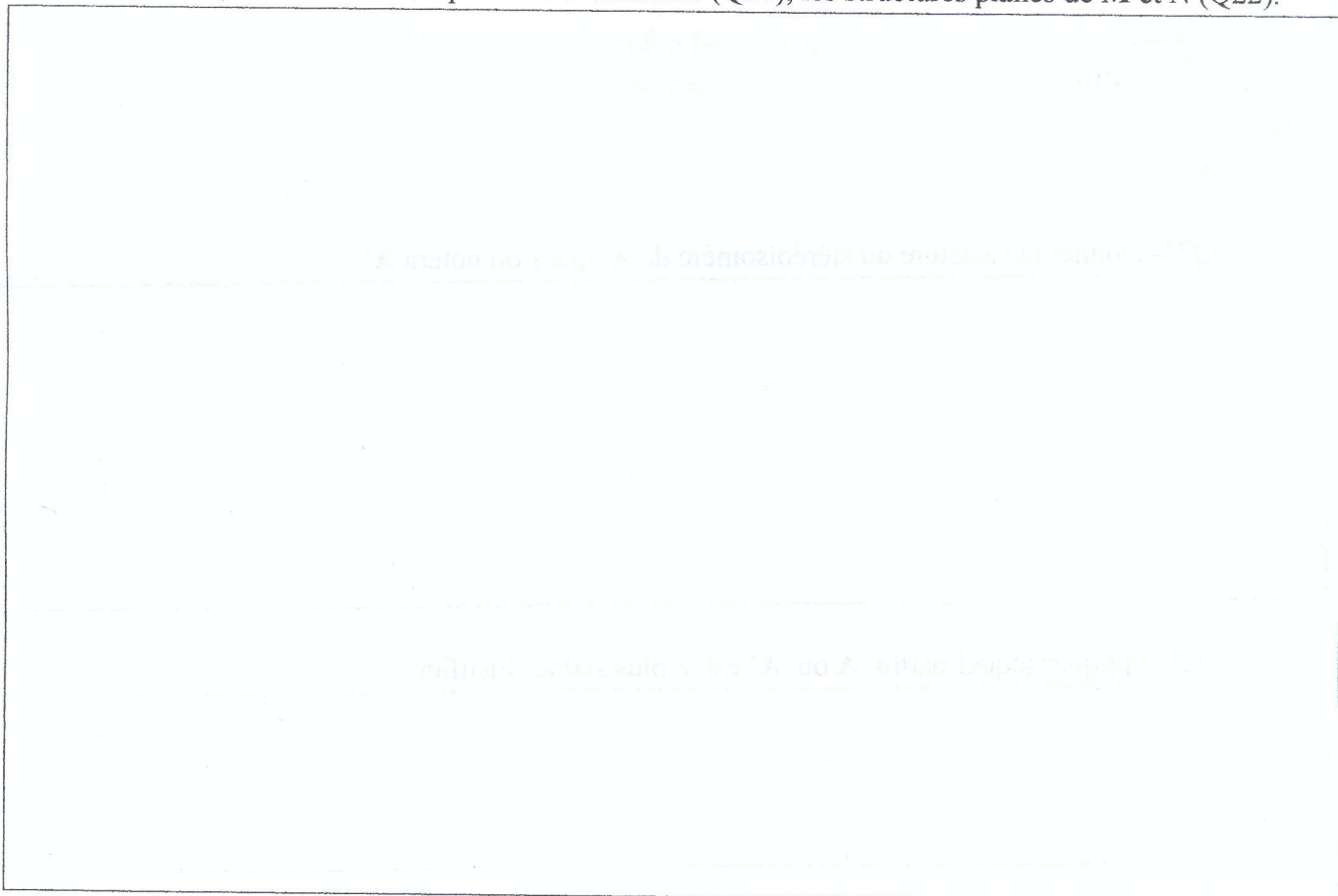
On réalise maintenant sur **F** la séquence réactionnelle suivante :



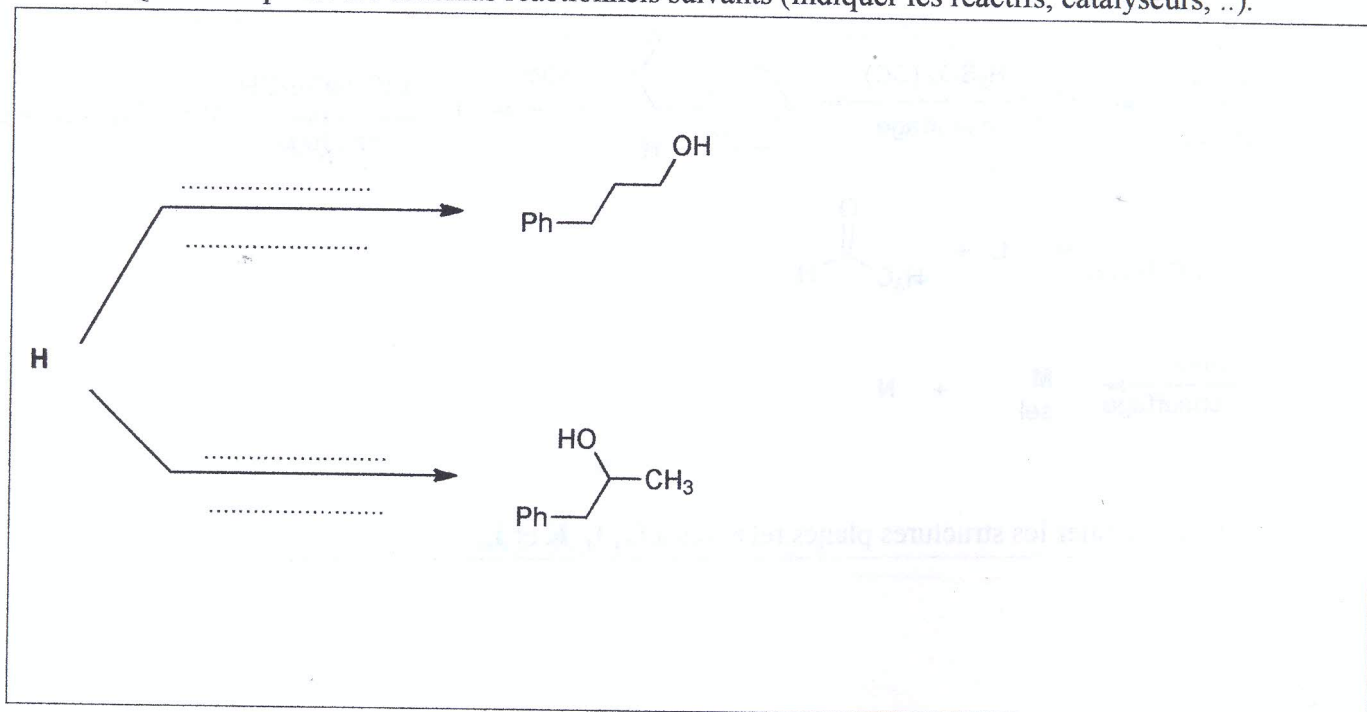
Q20- Donner les structures planes relatives à **G**, **I**, **K** et **L**.



Q21 et Q22- Déterminer à partir du mécanisme (Q21), les structures planes de **M** et **N** (Q22).



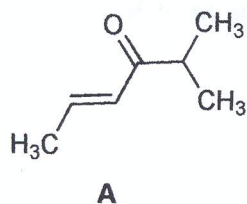
Q23- Compléter les schémas réactionnels suivants (indiquer les réactifs, catalyseurs, ...).



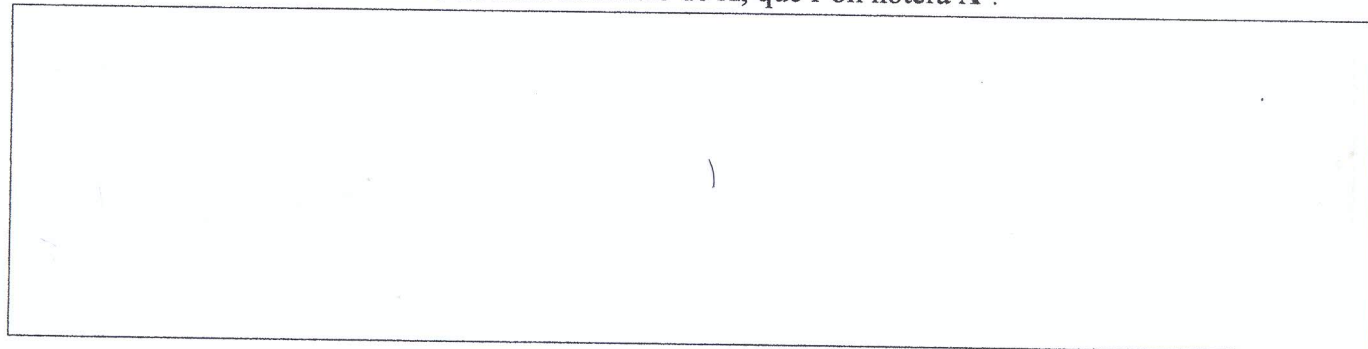
Problème III

Condensation de Claisen

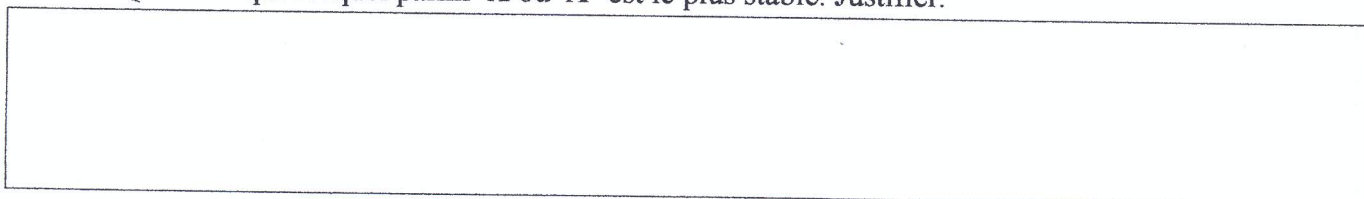
On considère la cétone **A** représentée ci-dessous :



Q24- Donner la structure du stéréoisomère de **A**, que l'on notera **A'**.

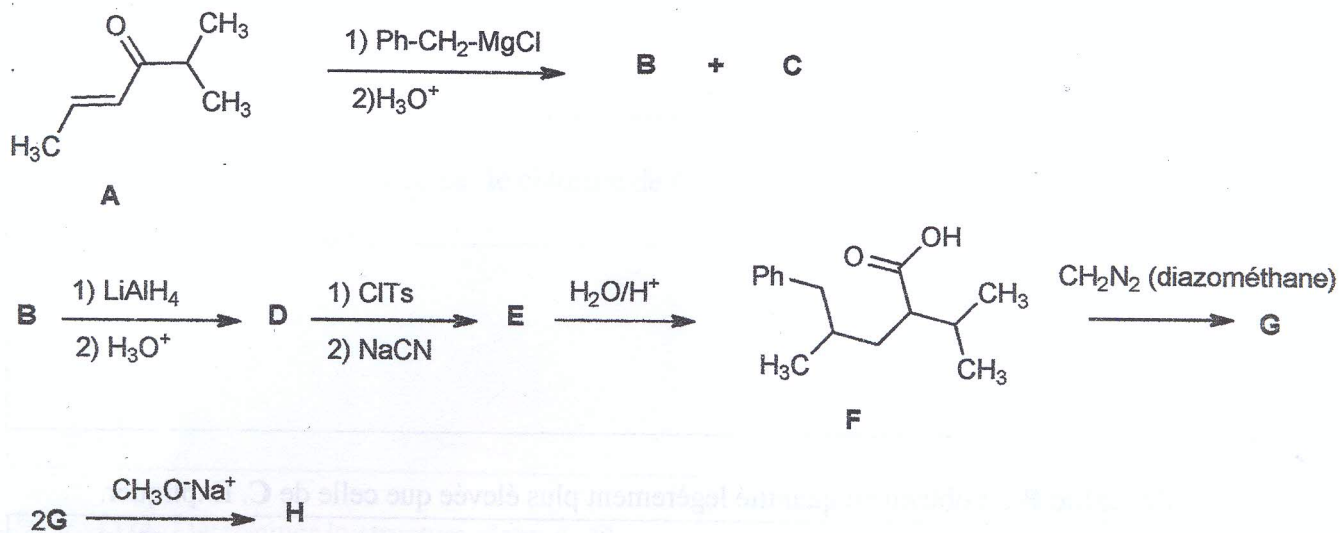


Q25- Indiquer lequel parmi **A** ou **A'** est le plus stable. Justifier.



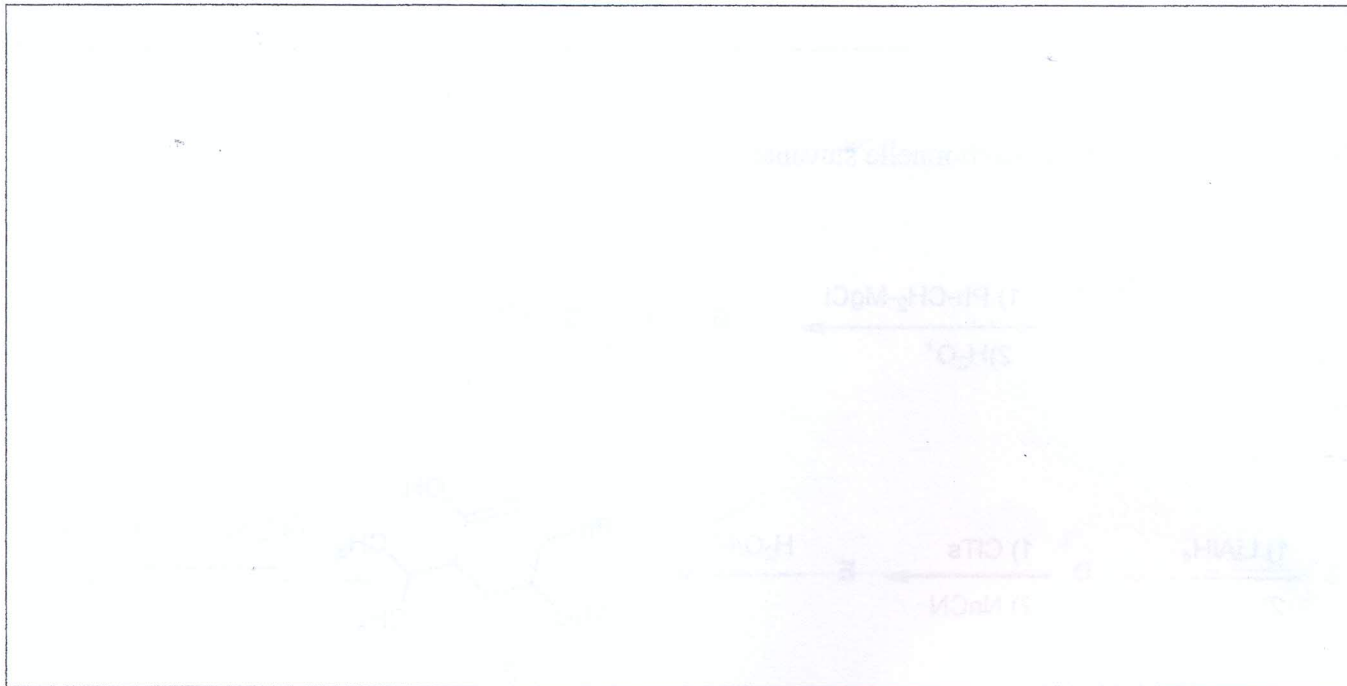
Q26- Donner le nom complet de A.

On fait subir à A, la suite réactionnelle suivante :

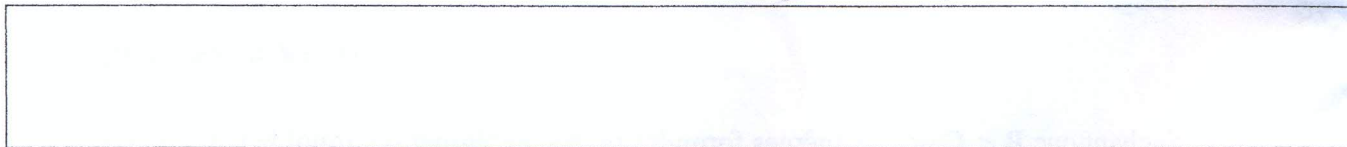


Q27- Sachant que B et C ont les mêmes formules brutes, expliquer pourquoi la réaction en question abouti à deux produits (on ne tient pas compte de l'aspect stéréochimique).

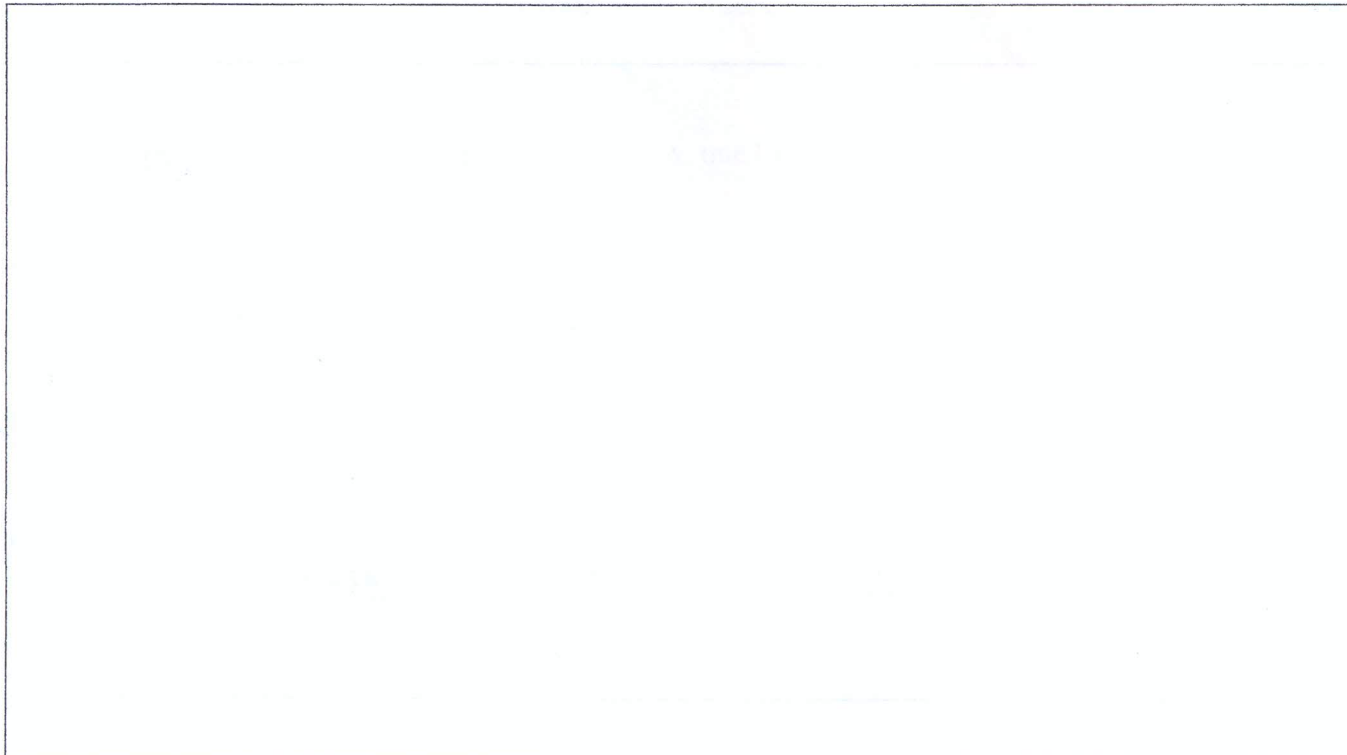
- Q28 et Q29- Donner les structures planes de **B** et **C** (Q28), sachant que le spectre Infra-Rouge relatif à **B**, comporte parmi ses bandes d'absorptions, une vers 1720 cm^{-1} , alors que celui de **C** (qui décolore l'eau de Brome), comporte entre autre signaux, une bande vers 3550 cm^{-1} . Les réponses doivent être justifiées (Q29).



- Q30- En réalité **B** est obtenu en quantité légèrement plus élevée que celle de **C**. Expliquer.



- Q31- Détailler le mécanisme d'obtention de **B**.



Q32- Donner les structures planes de **D** et **E**.

Q33- Quel est le rôle joué par le chlorure de 4-toluènesulfonyl (chlorure de tosyle) Ts-Cl dans ce cas ?

Q34- Déterminer la structure plane de **G**.

Q35 et Q36- Déterminer la structure plane du cétoester **H** (Q35), à partir du mécanisme de la réaction (Q36).

Fin

Instructions

- Lire attentivement et entièrement le sujet avant de commencer à le traiter.
- Les questions dans tout le sujet, sont représentées par la lettre Q : Q1 (question 1), Q2 (question 2) ..
Parfois deux questions peuvent être posées ensemble.
- Cette épreuve comporte 16 pages dont deux vides.
- 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.
- Dans tout le sujet, à chaque fois qu'il est demandé la structure de Cram d'une substance, seuls les centres asymétriques seront représentés selon Cram.

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 16 PAGES NUMEROTÉES
1 sur 16, 2 sur 16 ,, 16 sur 16 .

Concours Physique-Chimie

Chimie organique

Notations et données numériques

Numéros atomiques Z : H = 1, C = 6, N = 7, O = 8, Cl = 17, Br = 35.

Dans tout le sujet, on utilise les notations suivantes :

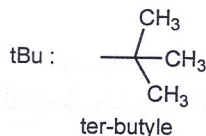
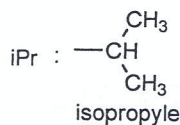


Table de RMN du proton

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-Cl	1.4-1.7	CH ₂ -C-Cl	1.7-2	CH-C=C	2.6
CH ₃ -C-Br	1.6-1.9	CH ₂ -C-Br	1.9-2.2	CH-Ar	3.0
CH ₃ -C-I	1.8-2	CH ₂ -C=C	2.3	CH-CO-R	2.7
CH ₃ -C=C	1.6	CH ₂ -Ar	2.6-2.8	CH-NH	2.8
CH ₃ -Ar	2.1-2.3	CH ₂ -CO-R	2.3-2.4	CH-O	3.7-3.9
CH ₃ -CO-R	2-2.2	CH ₂ -NH	2.4-2.5	CH-Cl	4.1-4.3
CH ₃ -NH	2.1-2.3	CH ₂ -O	3.2-3.4	CH-Br	4.2-4.4
CH ₃ -O	3.3	CH ₂ -O-CO	4.1-4.3	CH-I	4.3-4.4
		CH ₂ -Cl	3.6-3.7		
		CH ₂ -Br	3.4-3.5		
		CH ₂ -I	3.2-3.3		

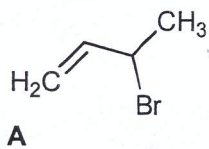
Protons portés par un hétéroatome	δ ppm
R-OH	0.7-5.5
Ar-OH	4.5-7.1
R-NH ₂ (R-NH-)	0.6-5
R-CO ₂ H	11-12

Table d'Infra-Rouge

Liaison	Nombre d'ondes en cm ⁻¹
C=C	1600-1650
C≡C	2100-2220
O-H alcools	3500-3700
O-H acides carboxyliques	2500-3200
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

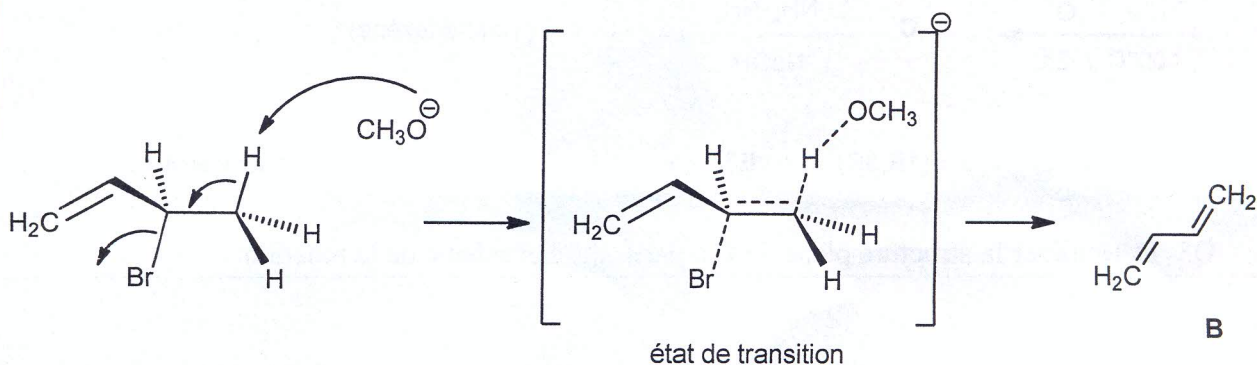
Problème I

On considère le composé **A** représenté ci-dessous :



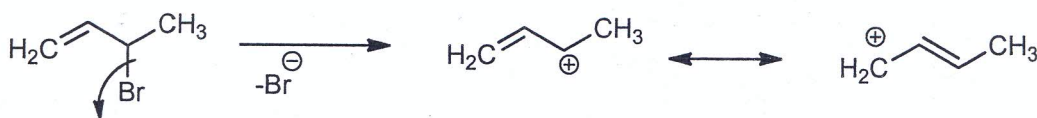
Traité par une solution concentrée de $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ dans le méthanol à température élevée, **A** conduit au diène **B** par un processus bimoléculaire.

Q1 et Q2- Déterminer la structure semi-développée plane de **B** (Q1) à partir du mécanisme de la réaction (Q2).



Q3- La structure chimique de **A** peut-elle correspondre à un mécanisme E1? Justifier.

Oui car le carbocation qui sera formé intermédiairement sera stabilisé par mésomérie

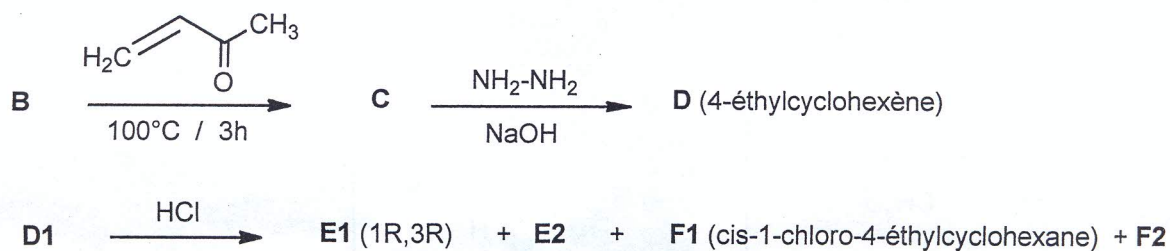


Q4- Donner les représentations Cis et Trans du diène **B**.

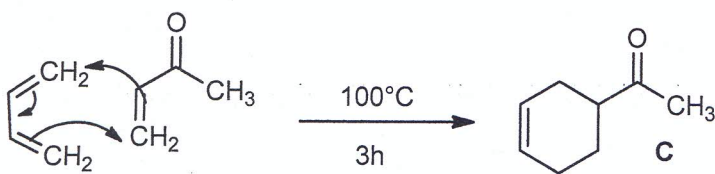


configuration

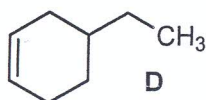
On réalise à partir de **B** en conformation Cis, la suite réactionnelle suivante :



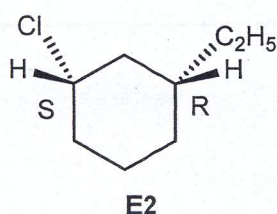
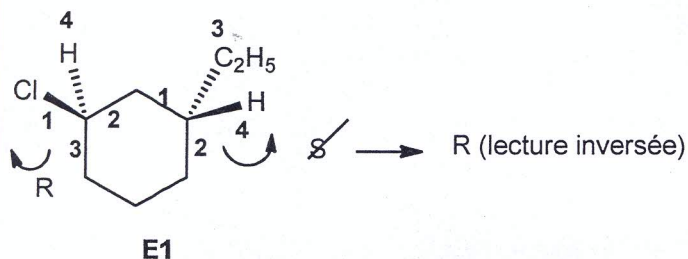
Q5- Déterminer la structure plane de **C** à partir du mécanisme de la réaction.



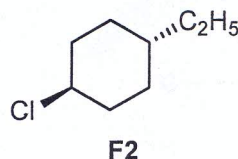
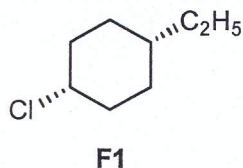
Q6- Donner la structure plane de **D**.



Q7- Représenter les structures de Cram de **E1** et **E2** (structures justifiées par les configurations absolues), sachant que **D1** est l'un des stéréoisomères de **D** et que **E1** et **E2** ont la même formule plane.



Q8- Représenter les structures de Cram de **F1** et **F2** sachant qu'il s'agit de deux isomères de configuration.



Q9- Quel est le type d'isomérisme qui relie **F1** et **F2** ?

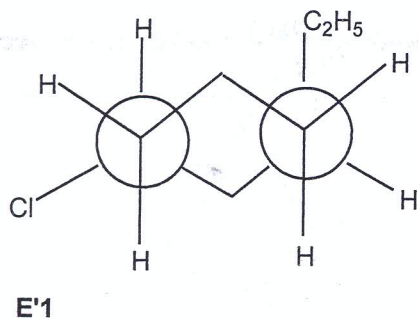
Isomérisme géométrique du type Cis-Trans.

diastéréoisomère

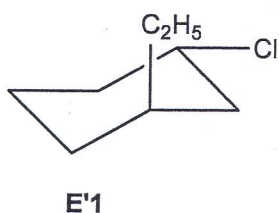
Q10- Déterminer la configuration absolue du carbone asymétrique de **D1** (la réponse doit être justifiée).

La configuration absolue du carbone asymétrique de **D1** est « R » d'après les structures de **E1**, **E2**.

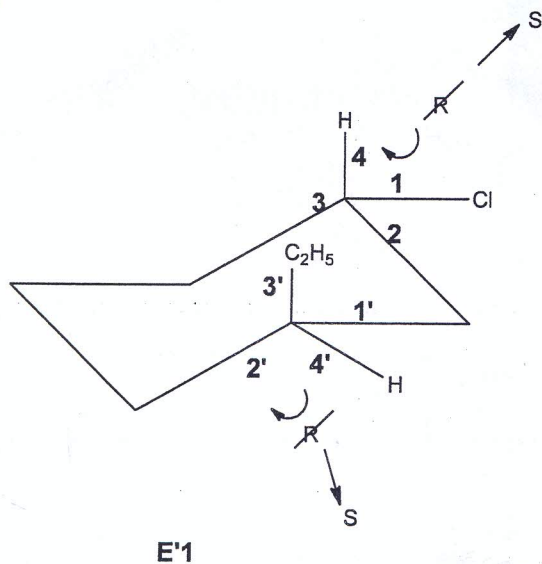
On considère maintenant l'un des stéréoisomères de **E1**, noté **E'1** et ayant la projection de Newman suivante :



Q11- Déterminer la représentation spatiale « chaise » relative à **E'1**.



Q12- En déduire les configurations absolues de ses carbones asymétriques.

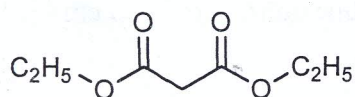


Q13- Quelle est la relation entre **E1** et **E'1**.

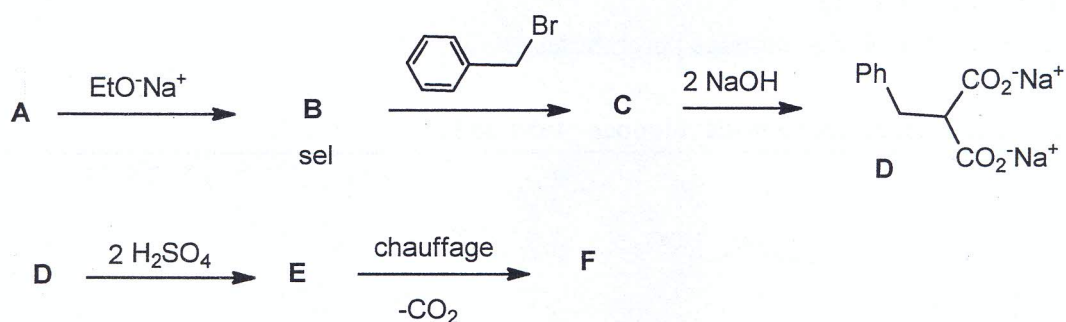
Enantiomères

Problème 2 (6 points)**Synthèse Malonique**

On considère le diester **A**, appelé usuellement malonate de diéthyle et ayant la structure suivante :

**A**

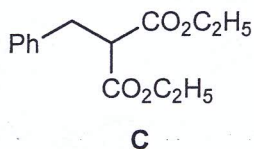
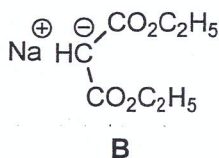
On effectue sur **A** la suite réactionnelle suivante :



Q14- Quelle est la nature de la réaction **A** $\longrightarrow$ **B** ?

Réaction acido-basique

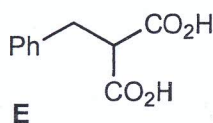
Q15- Donner les structures planes de **B** et de **C**.



Q16- Comment s'appelle la réaction **C** $\longrightarrow$ **D** ?

Réaction de saponification

Q17- Déterminer la structure plane de **E**.



On réalise sur **F**, une spectroscopie Infra-Rouge et une spectroscopie de RMN du proton. On obtient les résultats suivants :

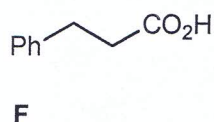
Infra-rouge : Plusieurs bandes d'absorption dont une vers 1740 cm^{-1} et une autre vers 3200 cm^{-1}

RMN ^1H : Le spectre fait apparaître les signaux suivants :

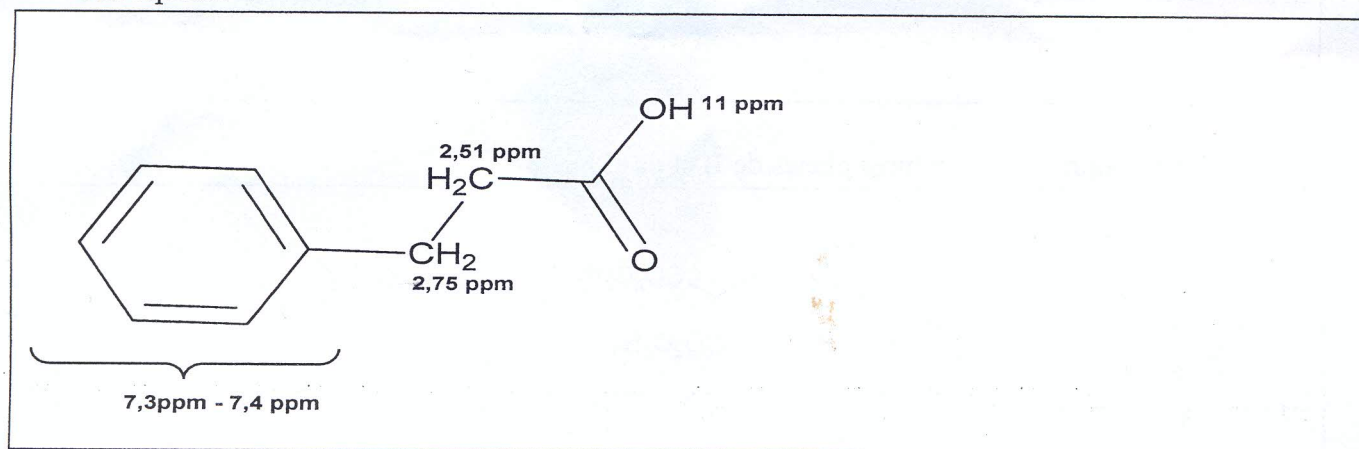
- Un triplet vers 2.51 ppm (2)
- Un triplet vers 2.75 ppm (2)
- Un massif entre 7.3 et 7.4 ppm (5)
- Un singulet vers 11 ppm (1)

Les rapports d'intégration sont écrits entre les parenthèses.

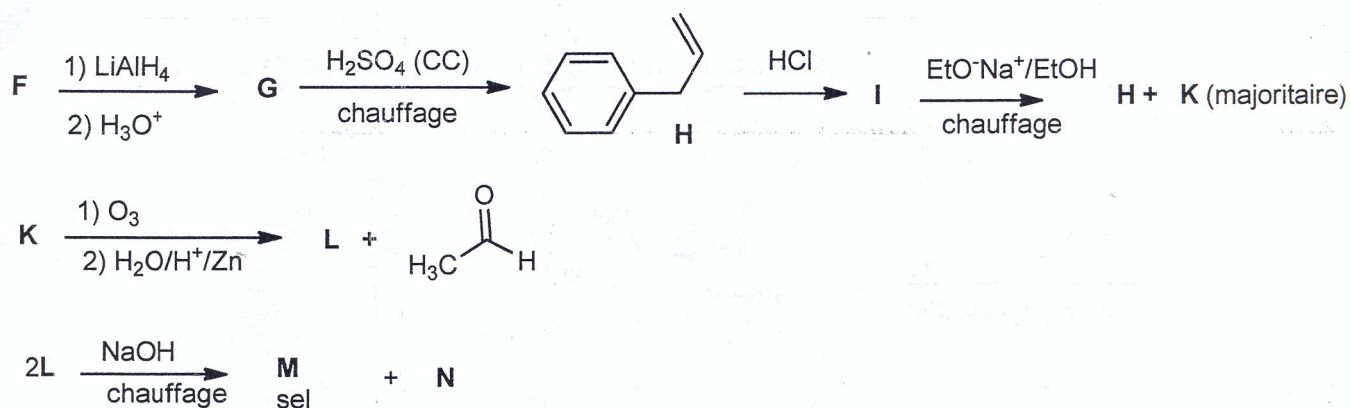
Q18- Déterminer la structure semi-développée plane de **F**.



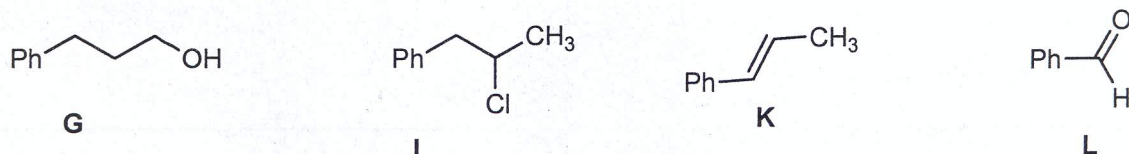
Q19- Indiquer pour chaque groupe de protons équivalents de **F**, le déplacement chimique qui lui correspond.



On réalise maintenant sur **F** la séquence réactionnelle suivante :

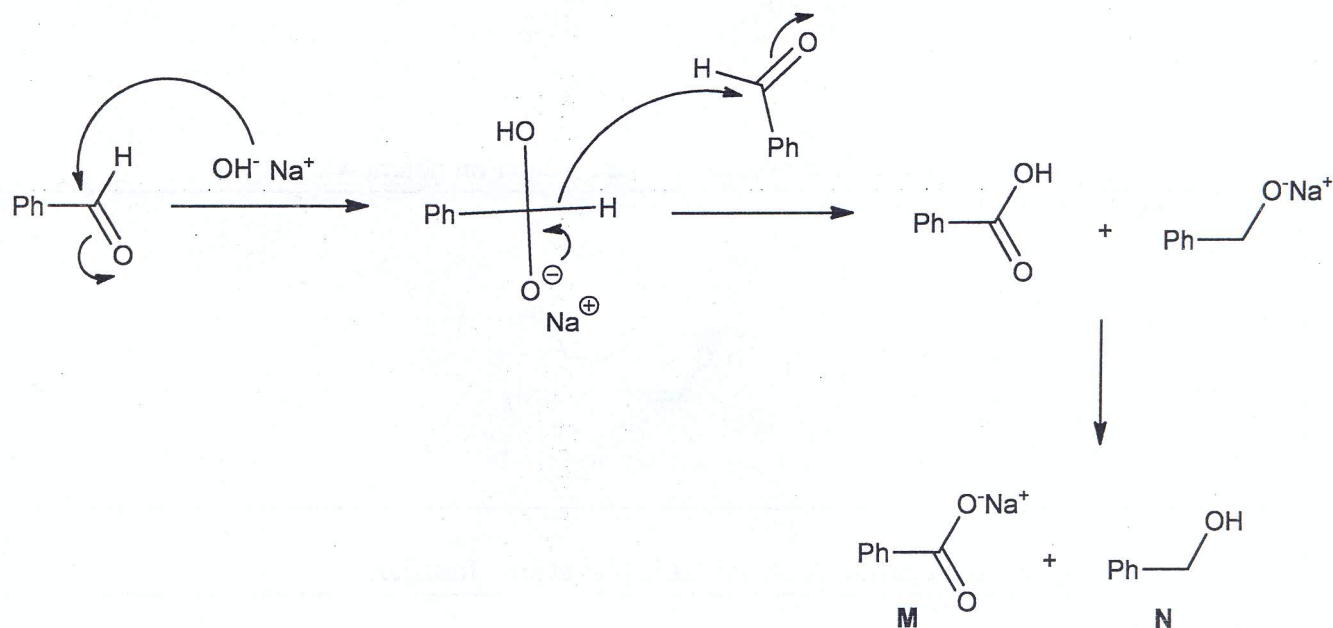


Q20- Donner les structures planes relatives à **G**, **I**, **K** et **L**.

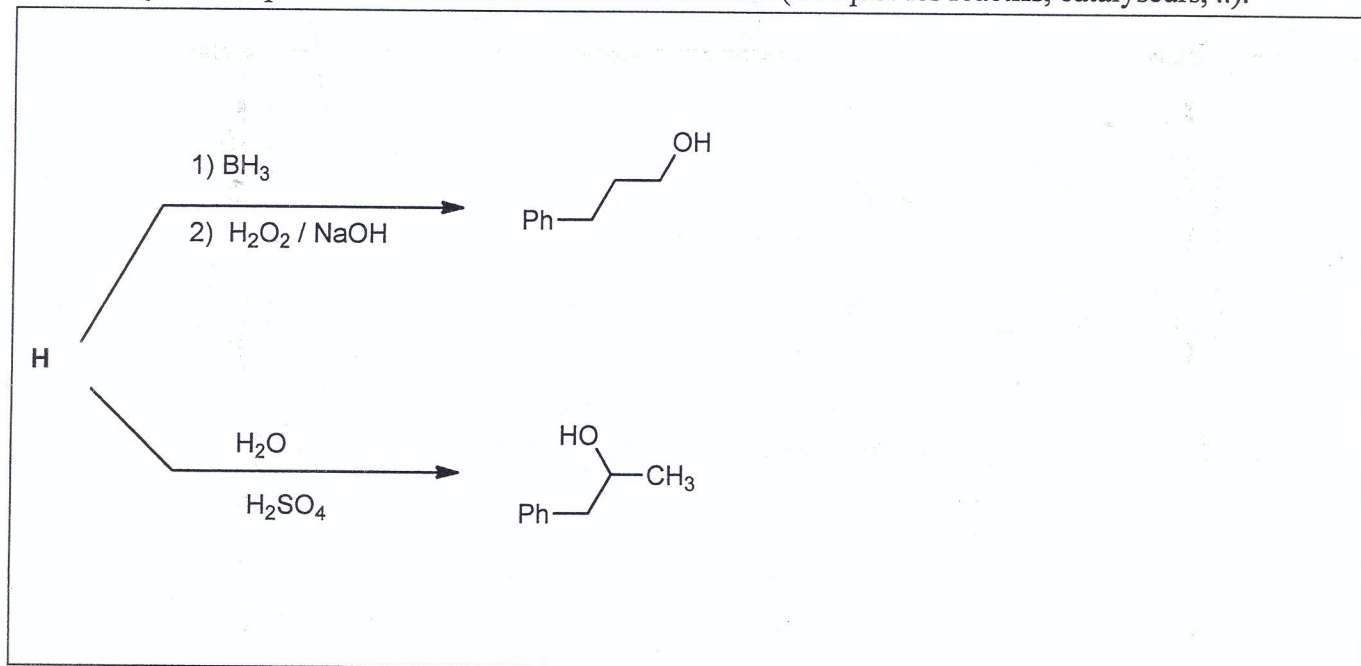


Q21et Q22- Déterminer à partir du mécanisme (Q21), les structures planes de **M** et **N** (Q22).

Il s'agit de la réaction Cannizzaro :



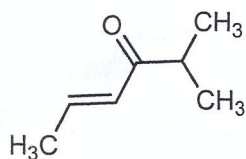
Q23- Compléter les schémas réactionnels suivants (indiquer les réactifs, catalyseurs, ..).



Problème 3 (6.75 points)

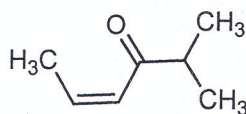
Condensation de Claisen

On considère la cétone **A** représentée ci-dessous :



A

Q24- Donner la structure du stéréoisomère de **A**, que l'on notera **A'**.



A'

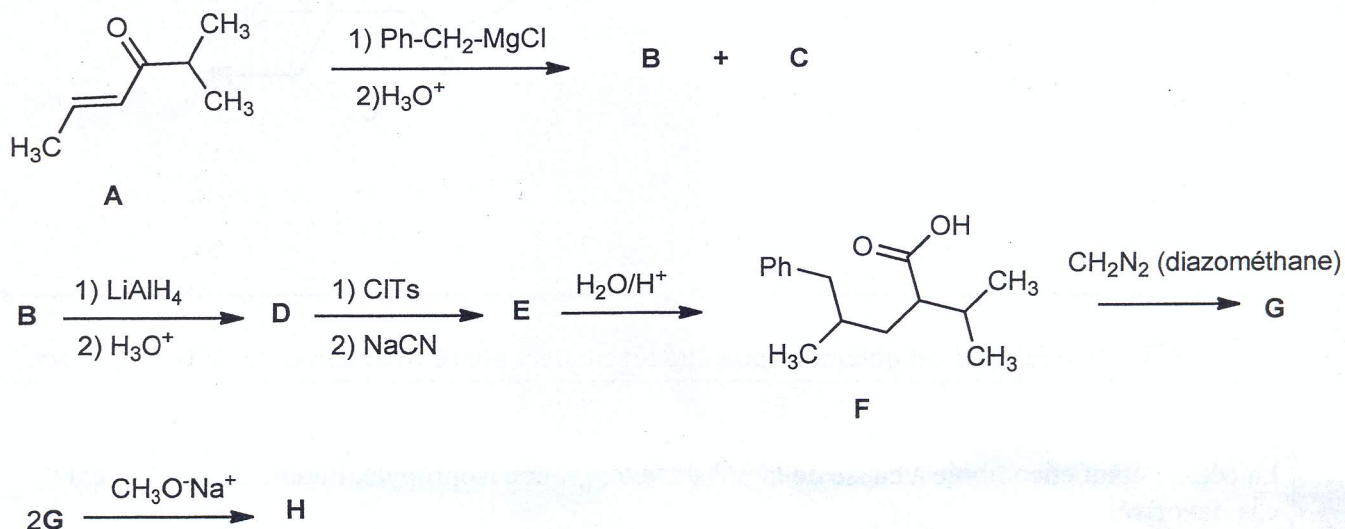
Q25- Indiquer lequel parmi **A** ou **A'** est le plus stable. Justifier.

A est configuré « E » (trans), est le plus stable car présentant le minimum d'interactions.

Q26- Donner le nom complet de A.

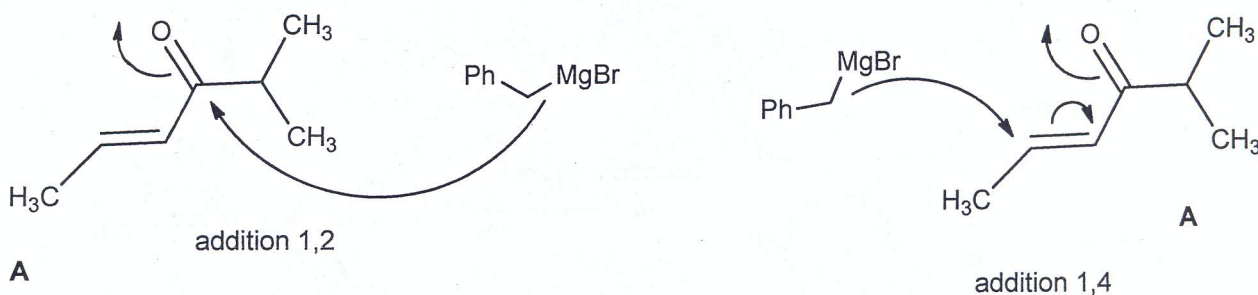
(E)-2-méthylhex-4-én-3-one

On fait subir à A, la suite réactionnelle suivante :



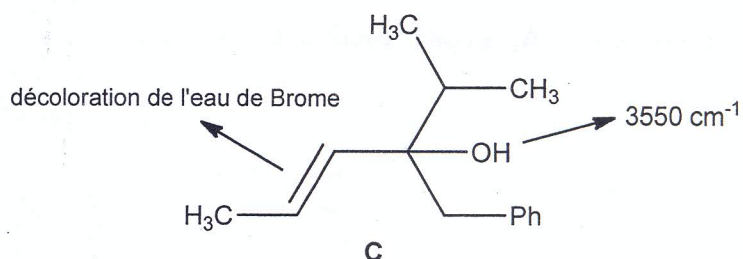
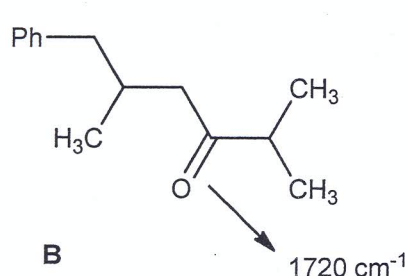
Q27- Sachant que **B** et **C** ont la même formule brute, expliquer pourquoi la réaction en question abouti à deux produits (on ne tient pas compte de l'aspect stéréochimique).

A étant une cétone α,β -insaturée, elle subit donc une addition « 1,2 » et une addition « 1,4 ».



Q28 et Q29- Donner les structures planes de **B** et **C** (Q28), sachant que le spectre Infra-Rouge relatif à **B**, comporte parmi ses bandes d'absorptions, une vers 1720 cm^{-1} , alors que celui de **C** (qui décolore l'eau de Brome), comporte entre autre signaux, une bande vers 3550 cm^{-1} . Les réponses doivent être justifiées (Q29).

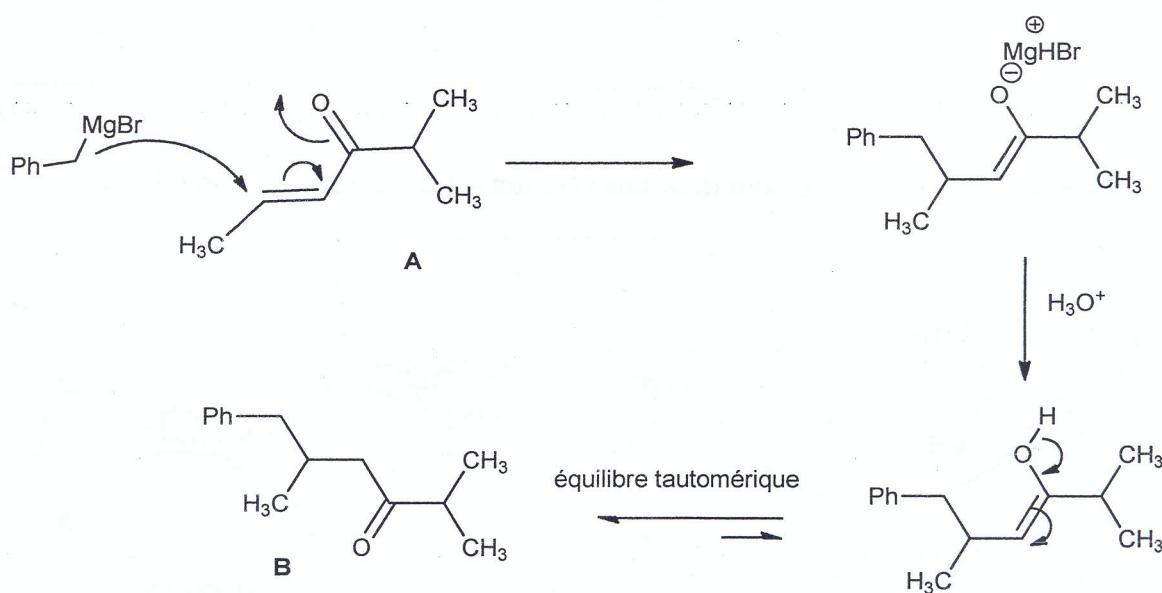
Le composé **B** comporte une fonction cétone dont la bande d'absorption en spectroscopie Infra-Rouge apparaît dans ce cas vers 1720 cm^{-1} , alors que le composé **C** comporte un groupe alcool dont le signal en IR apparaît ici vers 3550 cm^{-1} et une double liaison $\text{C}=\text{C}$ pouvant absorber une mole de Brome et le décolorer.



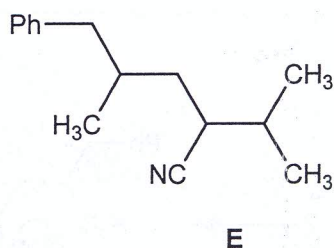
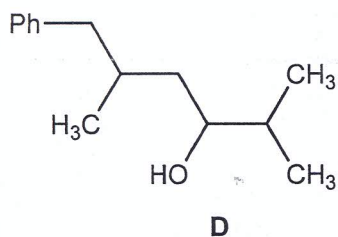
Q30- En réalité **B** est obtenu en quantité légèrement plus élevée que celle de **C**. Expliquer.

La cétone étant encombrée à cause de la présence du groupe isopropyle, l'addition « 1,4 » sera dans ce cas favorisée

Q31- Détailler le mécanisme d'obtention de **B**.



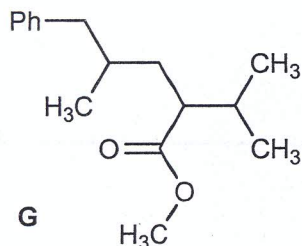
Q32- Donner les structures planes de **D** et **E**.



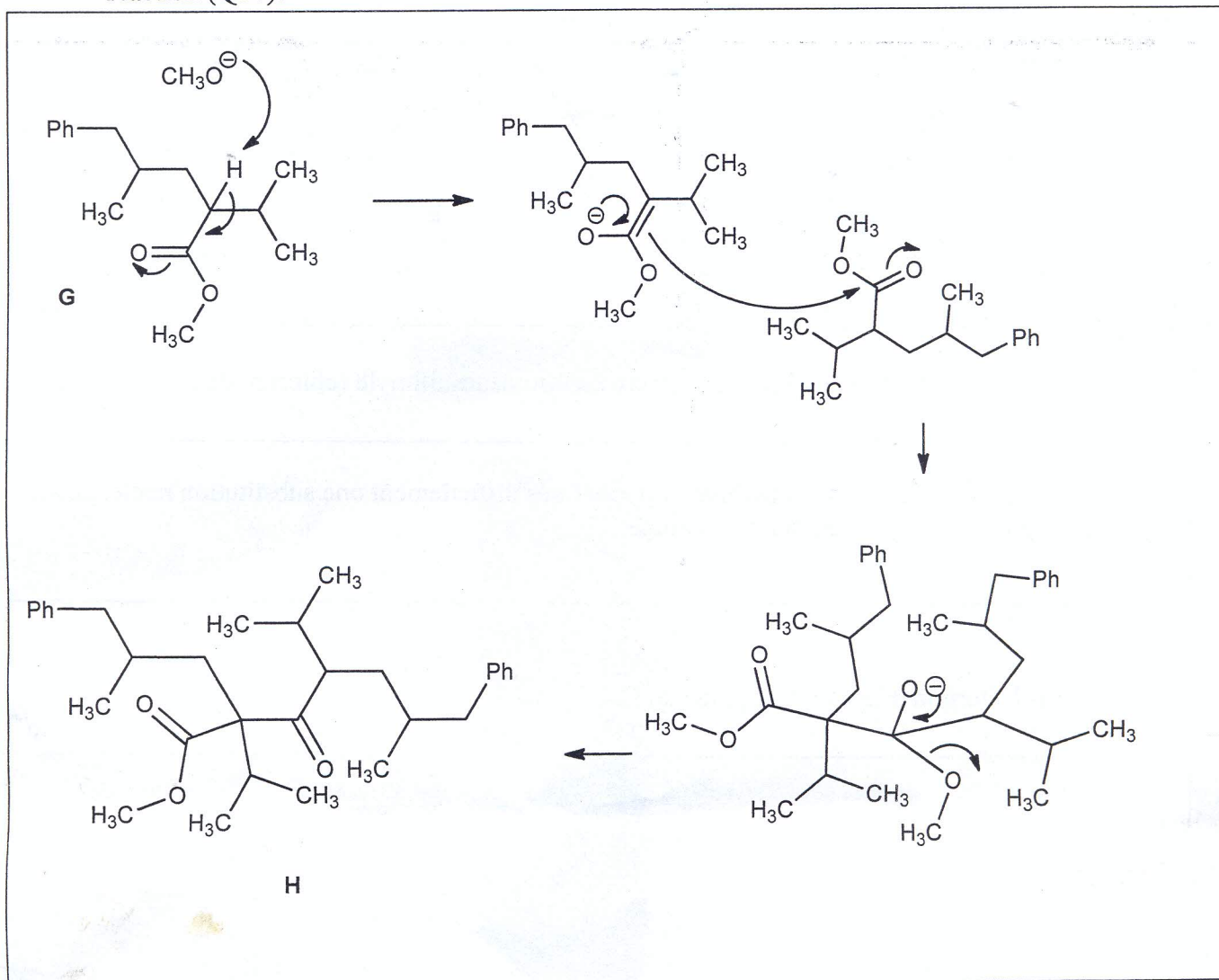
Q33- Quel est le rôle joué par le chlorure de 4-toluènesulfonyl (chlorure de tosyle) Ts-Cl dans ce cas ?

Le groupe OH est un mauvais nucléofuge, il permet très difficilement une substitution nucléophile, alors que le groupe OTs, est un bon nucléofuge.

Q34- Déterminer la structure plane de **G**.



Q35 et Q36- Déterminer la structure plane du cétoester **H** (Q35), à partir du mécanisme de la réaction (Q36).



Fin