

Instructions

- Cette épreuve comporte 14 pages dont 02 blanches.
- 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 14 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 14, 2 sur 14,, 14 sur 14.**

Chimie organique

Remarques, notations et données numériques

- Les trois (03) problèmes sont indépendants.
- Numéros atomiques Z : H = 1, C = 6, N = 7, O = 8, Br = 35
- Groupe phényle : C₆H₅-, Ph-
- Déplacements chimiques approximatifs 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 -NH ₂	2.4-2.5	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-I	1.8-2	CH ₂ -Br	3.4-3.5	CH-I	4.3-4.4
		CH ₂ -I	3.2-3.3	CH-Aromatique (Ph)	7-8,5

Instructions

- Cette épreuve comporte 14 pages dont 02 blanches.
- 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 14 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 14, 2 sur 14,, 14 sur 14.**

Chimie organique

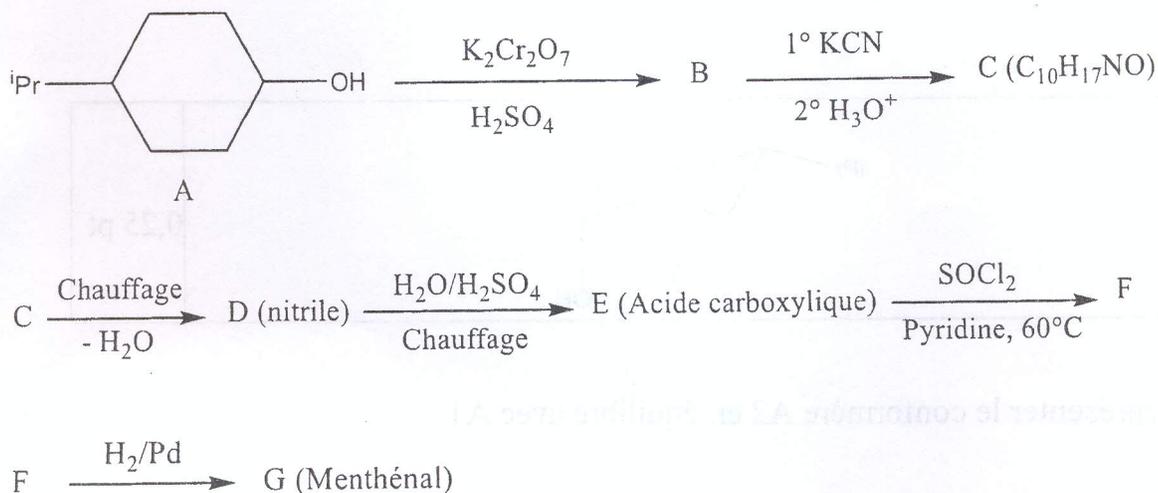
Remarques, notations et données numériques

- Les trois (03) problèmes sont indépendants.
- Numéros atomiques Z : H = 1, C = 6, N = 7, O = 8, Br = 35
- Groupe phényle : C₆H₅-, Ph-
- Déplacements chimiques approximatifs 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 -NH ₂	2.4-2.5	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-I	1.8-2	CH ₂ -Br	3.4-3.5	CH-I	4.3-4.4
		CH ₂ -I	3.2-3.3	CH-Aromatique (Ph)	7-8,5

Problème I (8,5 points) :

I- Le menthénal (G), dérivé du menthol, est un produit naturel extrait de l'Eucalyptus, entre autres. Il est essentiellement utilisé pour ses vertus homéopathiques. Synthétiquement, il est possible de l'obtenir selon plusieurs voies de synthèse, notamment, à partir du composé A selon la suite réactionnelle suivante :



1- Donner le nom de A selon la nomenclature systématique internationale.

4-Isopropylcyclohexanol

0,25 pt

2- Le composé A peut-il présenter une isométrie géométrique ? Justifier

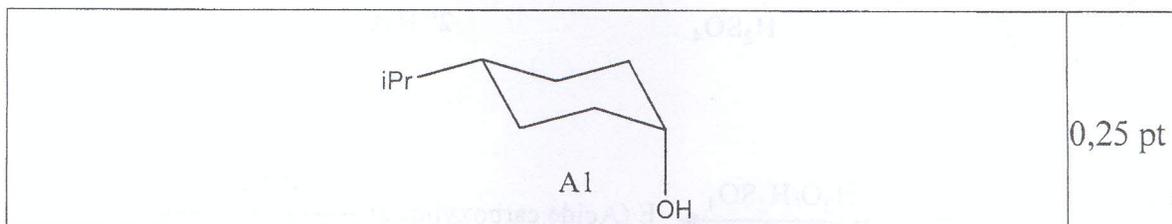
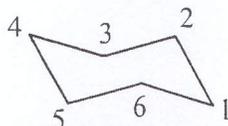
Oui, il peut présenter une isométrie géométrique Cis et Trans car les substituants peuvent être en positions axiales et équatoriales

0,25 pt

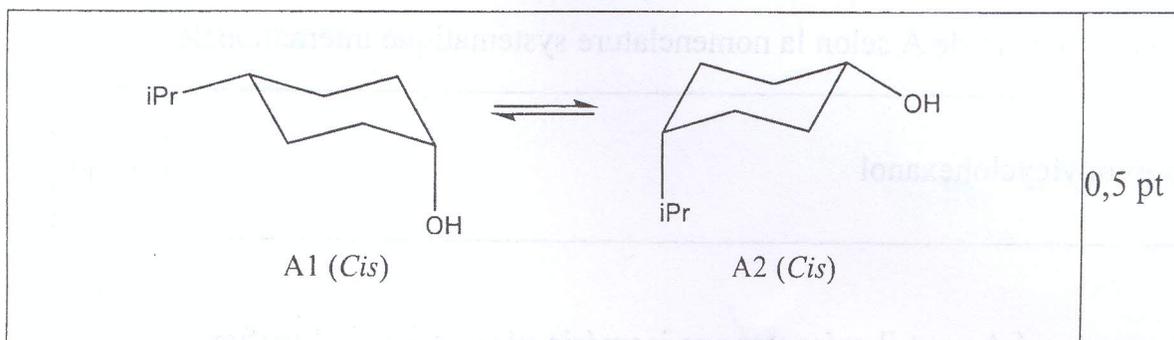
3- Le composé A peut-il présenter une isométrie optique ? Justifier.

Non, puisqu'il présente un plan de symétrie comprenant les groupes OH et ^tPr.

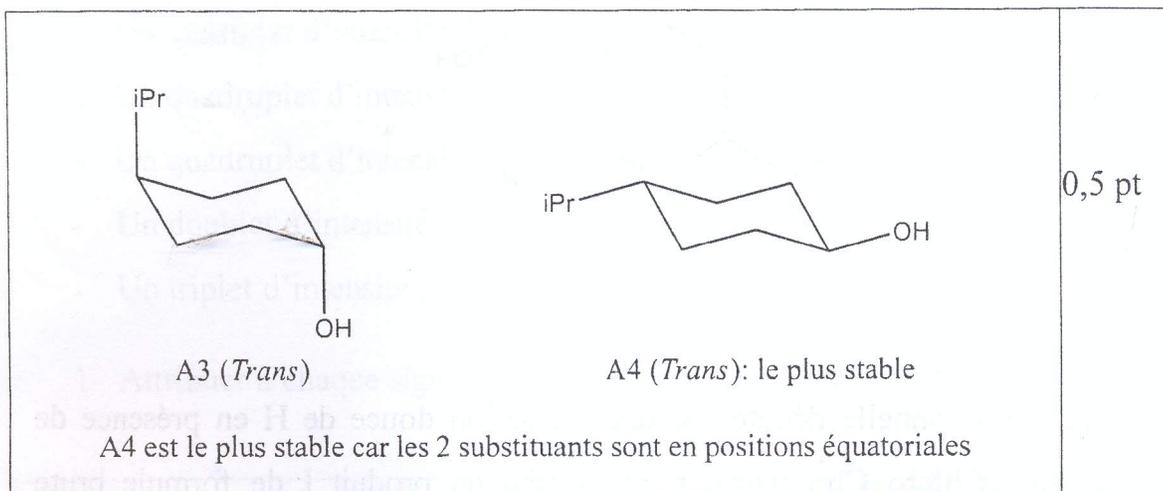
- 4- En adoptant la conformation chaise ci-dessous, représentez le stéréoisomère *Cis* de A le plus stable, qu'on appellera A1. Les numéros des carbones indiqués correspondent à la nomenclature de A.



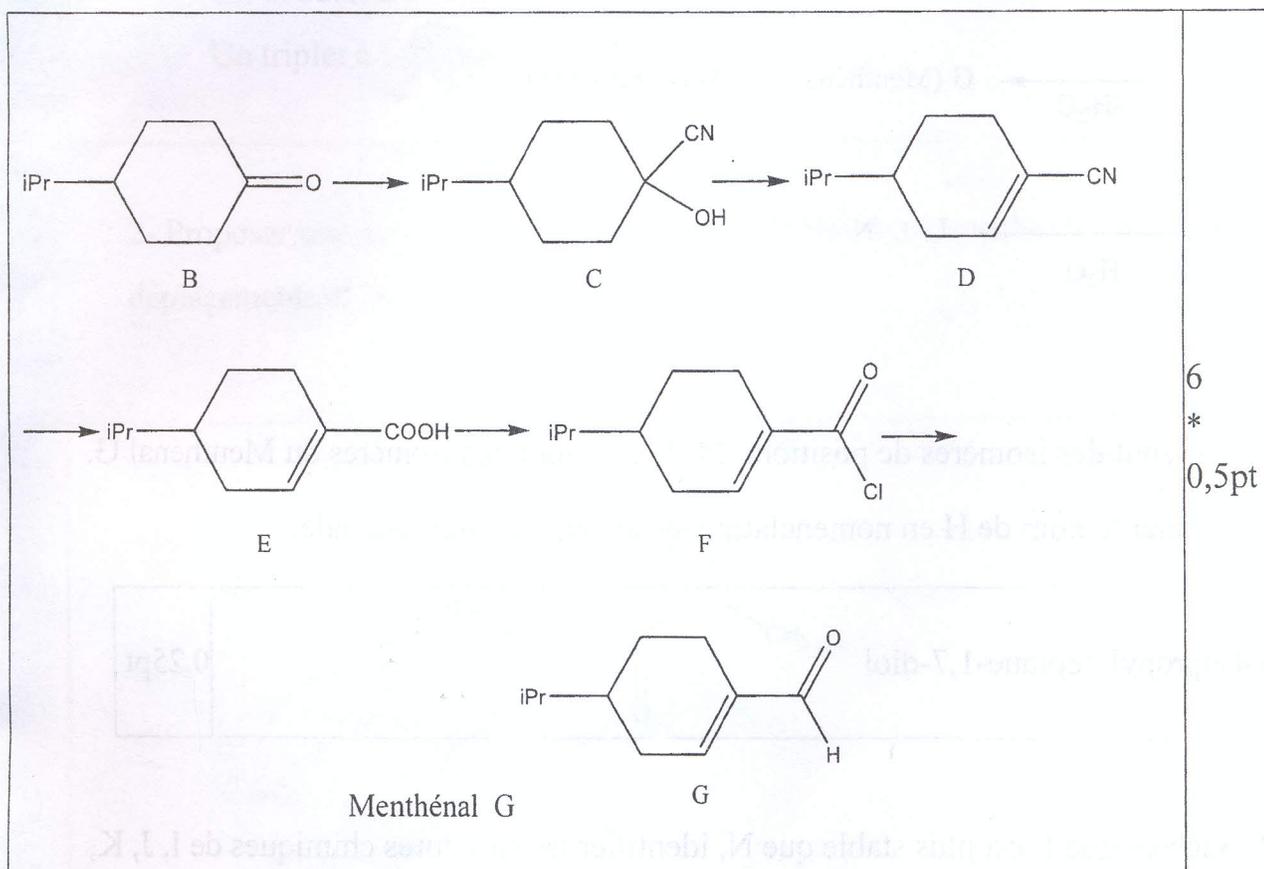
- 5- Représenter le conformère A2 en équilibre avec A1.



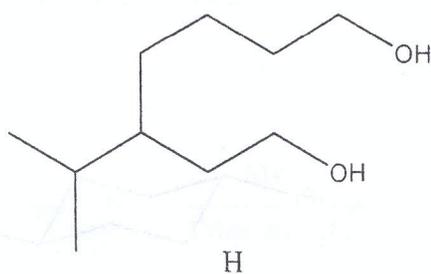
- 6- Représenter les isomères de configuration *Trans* de A, que l'on appellera A3 et A4. Parmi tous les isomères de A, désigner celui qui a la conformation la plus stable. Justifier.



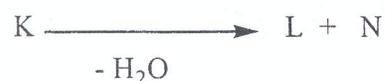
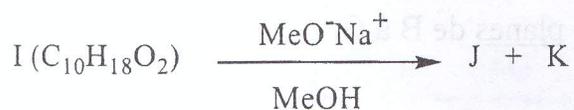
7- Sachant que le composé E est l'acide 4-isopropylcyclohex-1-ène carboxylique, donner toutes les structures chimiques planes de B à G.



II. Une autre méthode de synthèse de G, réalisée en deux étapes, consiste à utiliser comme substrat de départ, le diol H.



La séquence réactionnelle débute par une oxydation douce de H en présence de PCC (Pyridine Chloro Chromate). Il en résulte un produit I de formule brute $C_{10}H_{18}O_2$. Celui-ci est soumis aux réactions suivantes :



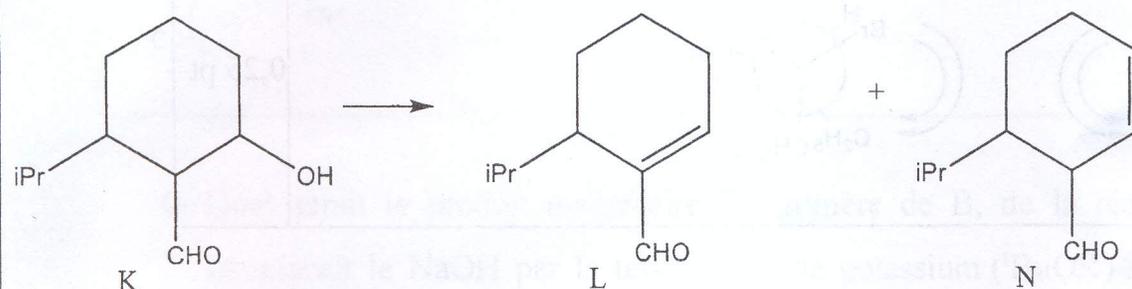
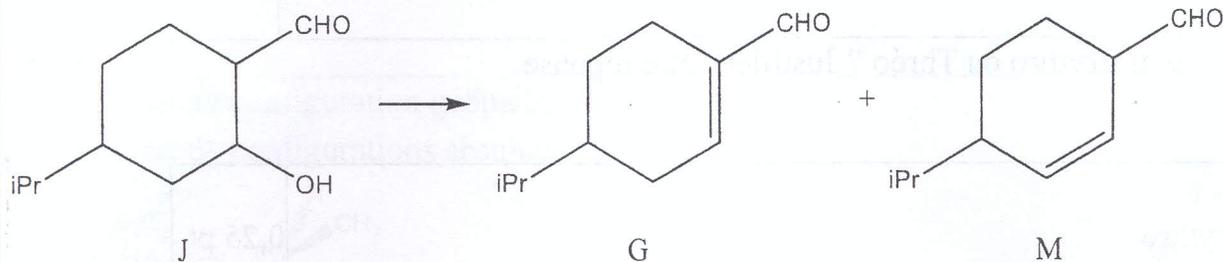
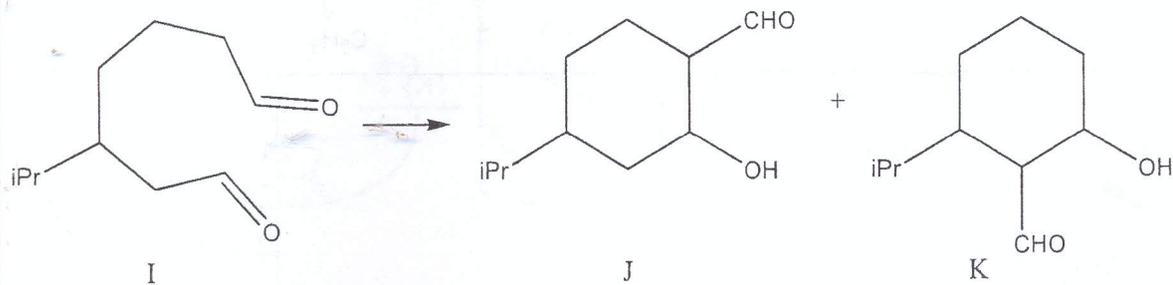
J et K sont des isomères de position. M, N et L sont des isomères du Menthénal G.

1- Donner le nom de H en nomenclature systématique internationale.

3-Isopropyl heptane-1,7-diol	0,25pt
------------------------------	--------

2- Sachant que L est plus stable que N, identifier les structures chimiques de I, J, K, L, M et N.

6*0,5
pt



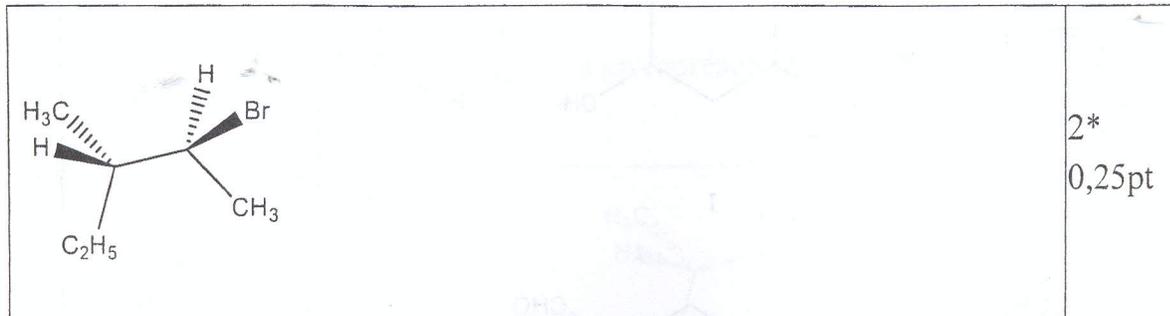
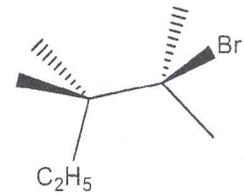
3- Citer un test spécifique de la fonction chimique dans I.

Test du miroir d'argent ou test de Tollens	0,25 pt
--	---------

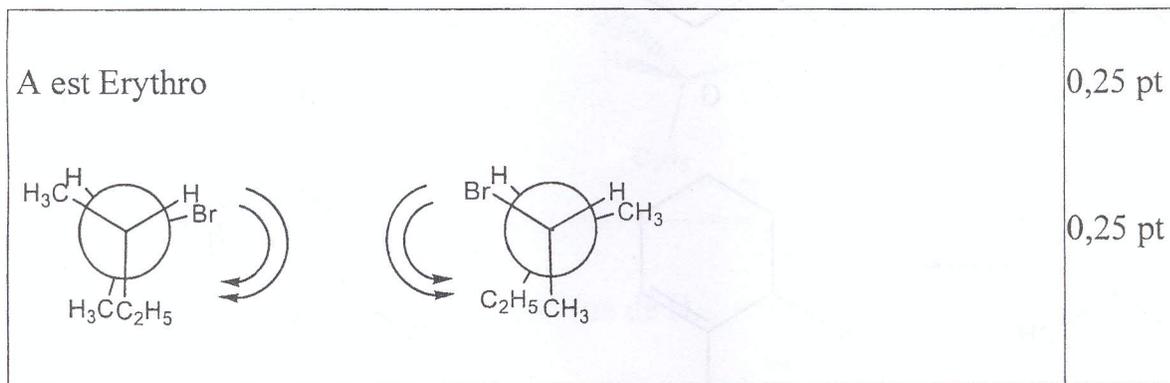
Problème II (6,75 points) :

I- On considère le (2S,3S)-2-Bromo-3-méthylpentane désigné par A. L'action de la soude NaOH sur A dans un solvant aprotique conduit par une réaction bimoléculaire à deux produits : B (C₆H₁₂) et C(C₆H₁₄O).

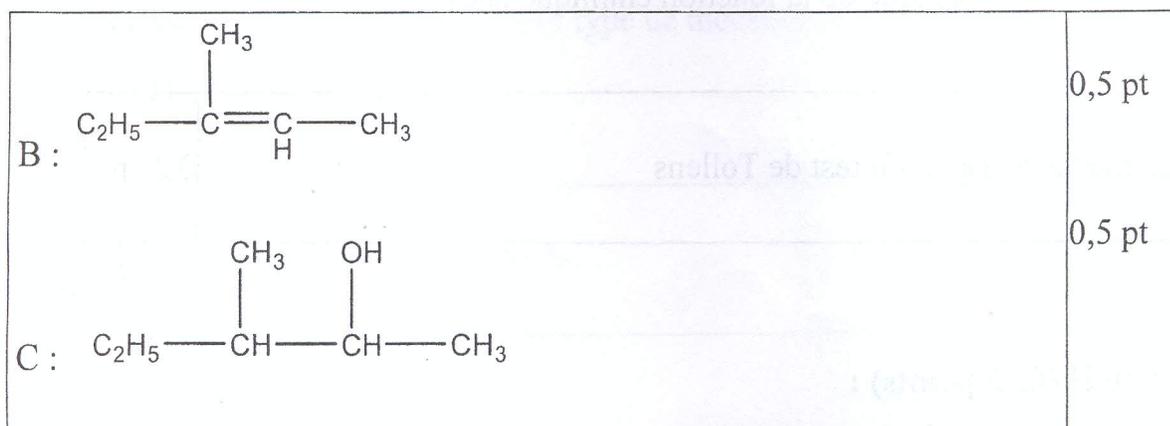
1- Donner la représentation de A selon le modèle ci-contre :



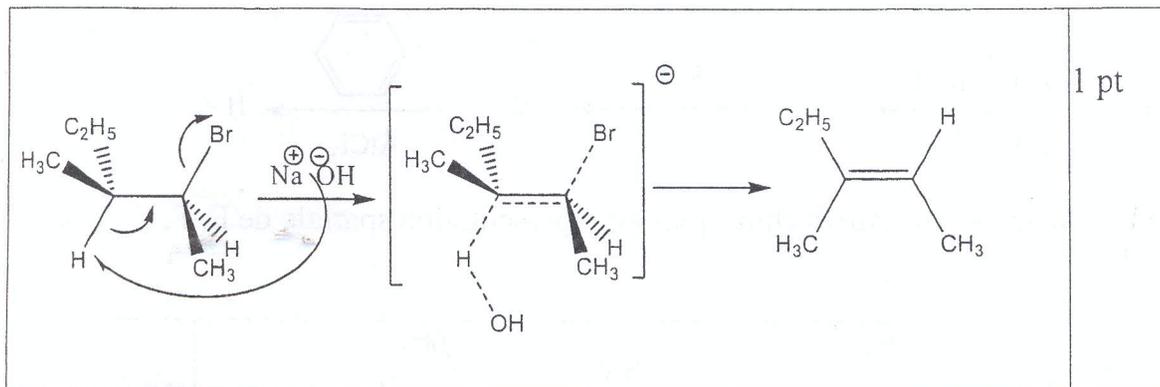
2- A est-il Erythro ou Thréo ? Justifier votre réponse.



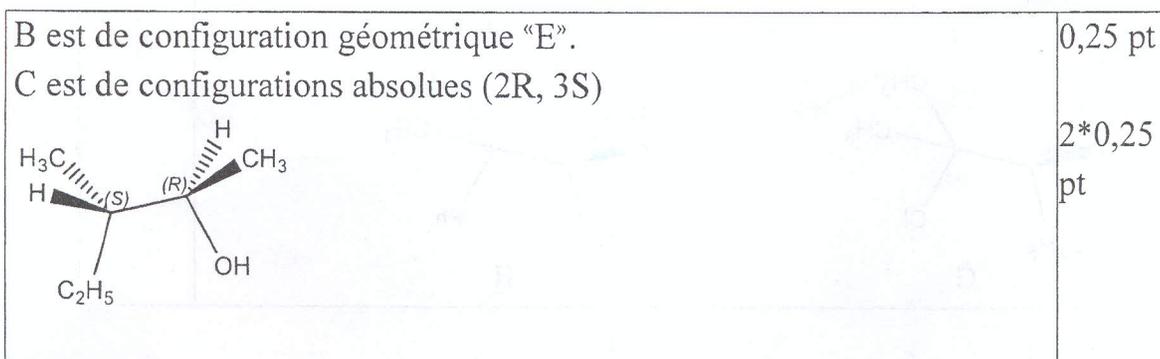
3- Sachant que B présente une isomérisation géométrique, représenter les structures planes de B et de C.



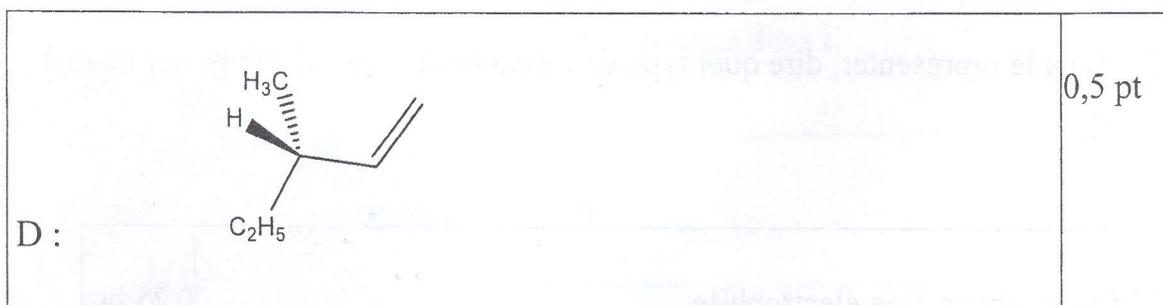
4- Détailler le mécanisme réactionnel conduisant à B.



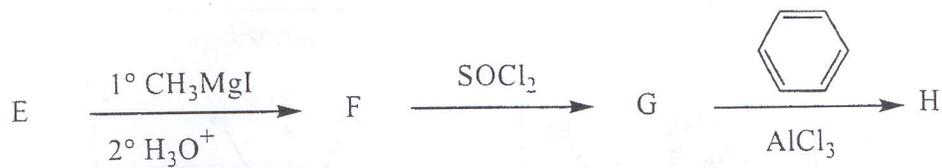
5- Donner les configurations de B et de C.



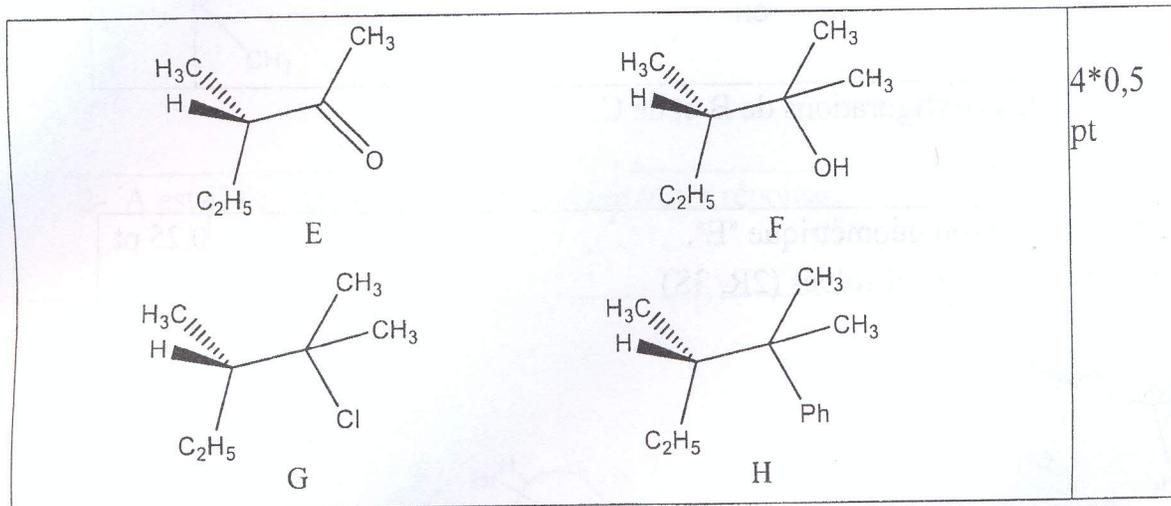
6- Quel serait le produit majoritaire D, isomère de B, de la réaction si on remplaçait le NaOH par le ter-butylate de potassium (^tBuOK) ? Donner sa représentation spatiale.



II- Le composé C est d'abord oxydé en présence de $K_2Cr_2O_7$ et d'acide sulfurique pour donner E. E, subit la séquence réactionnelle suivante :



1- Donner les structures chimiques en représentation spatiale de E, F, G et H.



2- Préciser la configuration absolue de H.

La configuration absolue de H est "S"	0,25 pt
---------------------------------------	---------

3- Sans le représenter, dire quel type de mécanisme a permis de passer de G à H.

Il s'agit d'une substitution électrophile	0,25 pt
---	---------

Problème III (4,75 points) :

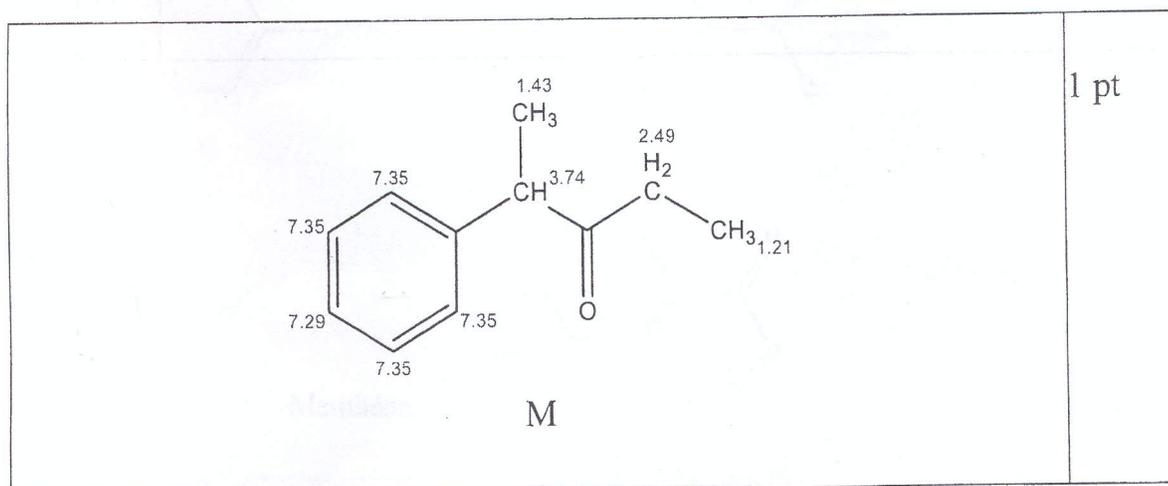
I- Le spectre de RMN du proton d'un composé M de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ présente les signaux suivants :

- Un multiplet d'intensité 5 protons centré à 7,35 ppm.
- Un quadruplet d'intensité 2 protons à 2,49 ppm.
- Un quadruplet d'intensité 1 proton à 3,74 ppm.
- Un doublet d'intensité 3 protons à 1,43 ppm.
- Un triplet d'intensité 3 protons à 1,21 ppm.

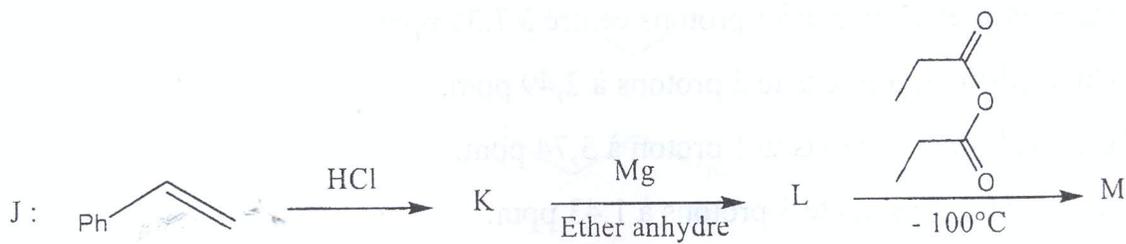
1- Attribuer à chaque signal le fragment hydrocarboné correspondant.

<ul style="list-style-type: none"> - Un multiplet à 7,35 ppm (5 protons) → Ph- - Un quadruplet à 2,49 ppm (2 protons) → -CH₂-CH₃ - Un quadruplet à 3,74 ppm (1 proton) → >CH-CH₃ - Un doublet à 1,43 ppm (3 protons) → >CH-CH₃ - Un triplet à 1,21 ppm (3 protons) → -CH₂-CH₃ 	5*0,5 pt
--	-------------

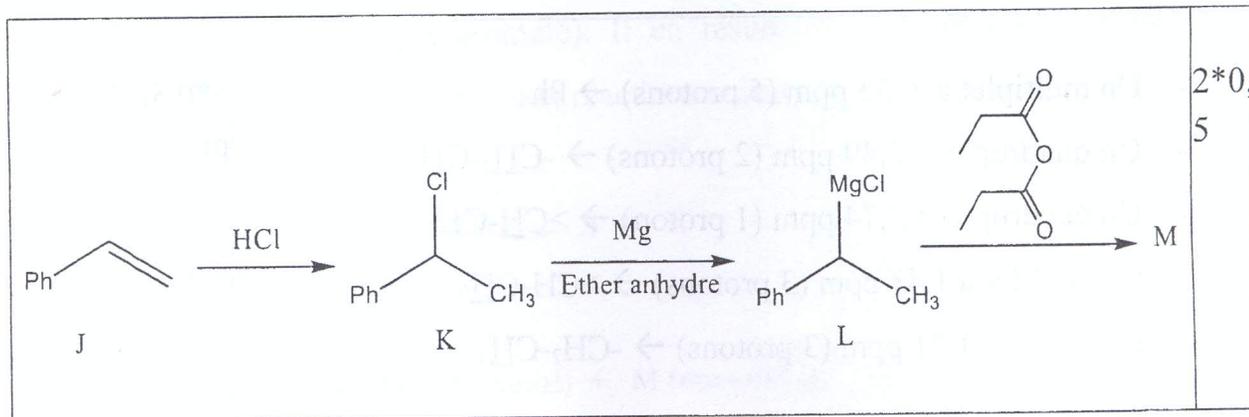
2- Proposer une structure compatible avec ces données (Consulter le tableau des déplacements chimiques en RMN de la page 2).



II- Le composé M peut être synthétisé à partir du styrène J selon la suite réactionnelle suivante :



1- Identifier les structures chimiques de K et L.



2- Quel est le type de réaction ayant permis le passage de J à K ?

Il s'agit d'une addition électrophile

0,25

FIN DE L'ÉPREUVE