

# Concours Physique et Chimie

## Chimie organique

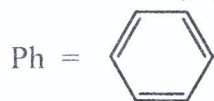
### Instructions

- Cette épreuve comprend trois problèmes indépendants.
- Lire entièrement le sujet avant de commencer à le traiter.
- *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.*

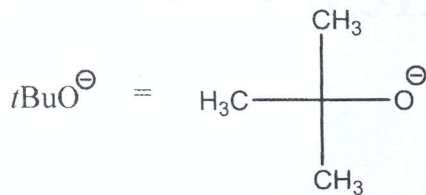
**LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 16 PAGES  
NUMEROTÉES 1 sur 16, 2 sur 16, ..., 16 sur 16**

## Données :

1- Dans tout le sujet, Ph correspond au groupe phényle :



2- L'ion ter-butylate a pour structure :

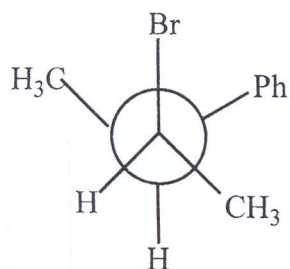


3- On donne les numéros atomiques :

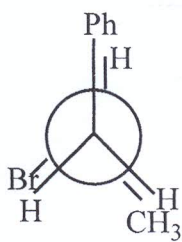
H(Z=1), C(Z=6), N(Z=7), O(Z=8), Br (Z= 35)

# **Problème 1 (3 points)**

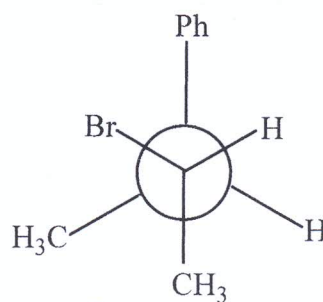
On considère les trois structures suivantes :



**A**

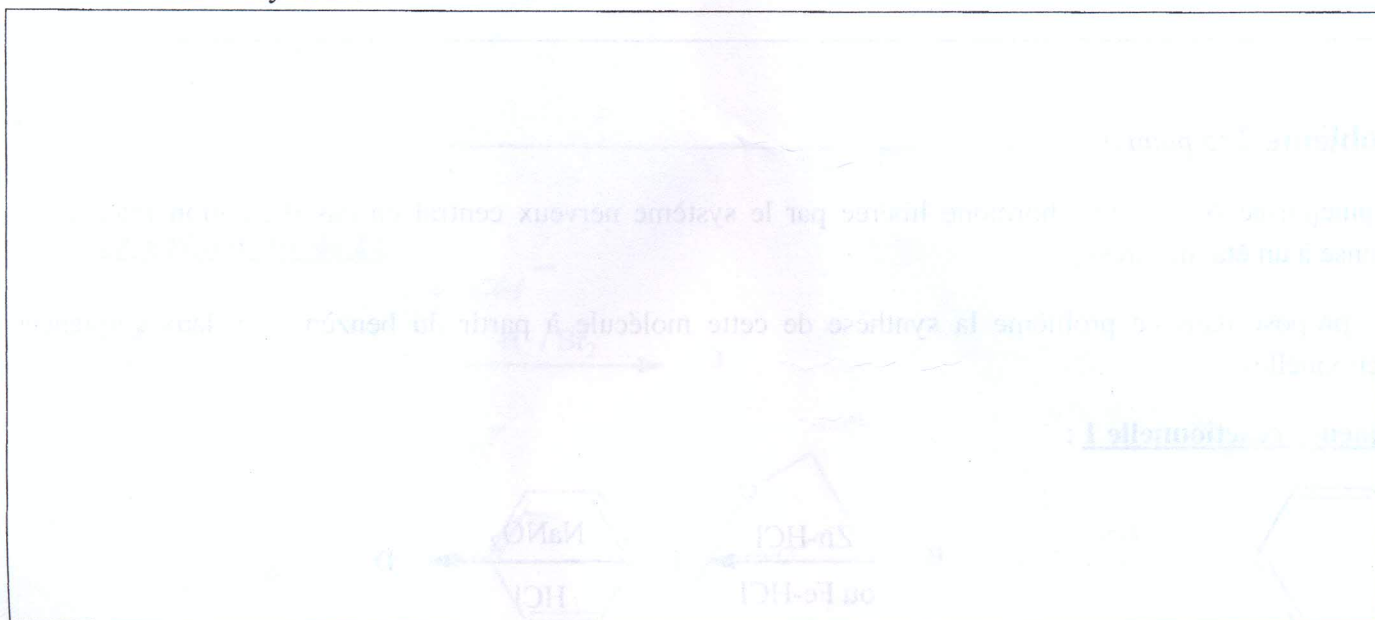


**B**

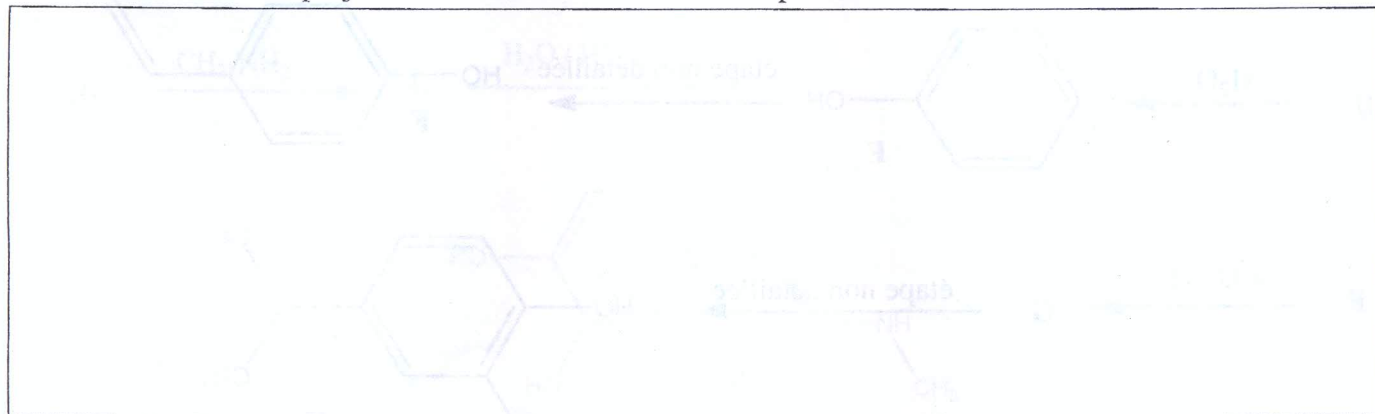


**C**

- 1- Donner la représentation de CRAM du composé **A** et en déduire les configurations absolues de ses centres d'asymétrie.



- 2- Déterminer la projection de Fischer relative au composé **C**.





3- Donner le nom complet de **A**, selon la nomenclature internationale.

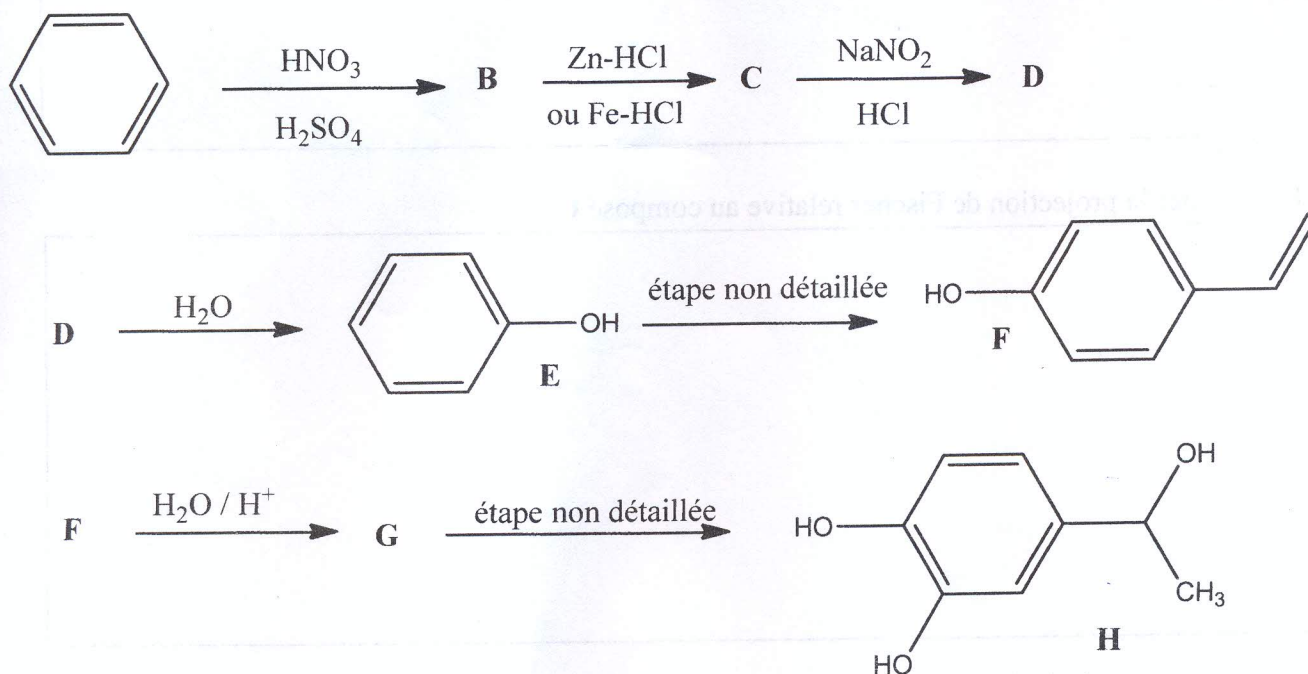
4- Déterminer le conformère le plus stable de **B**. La réponse doit être justifiée.

## Problème 2 (5 points)

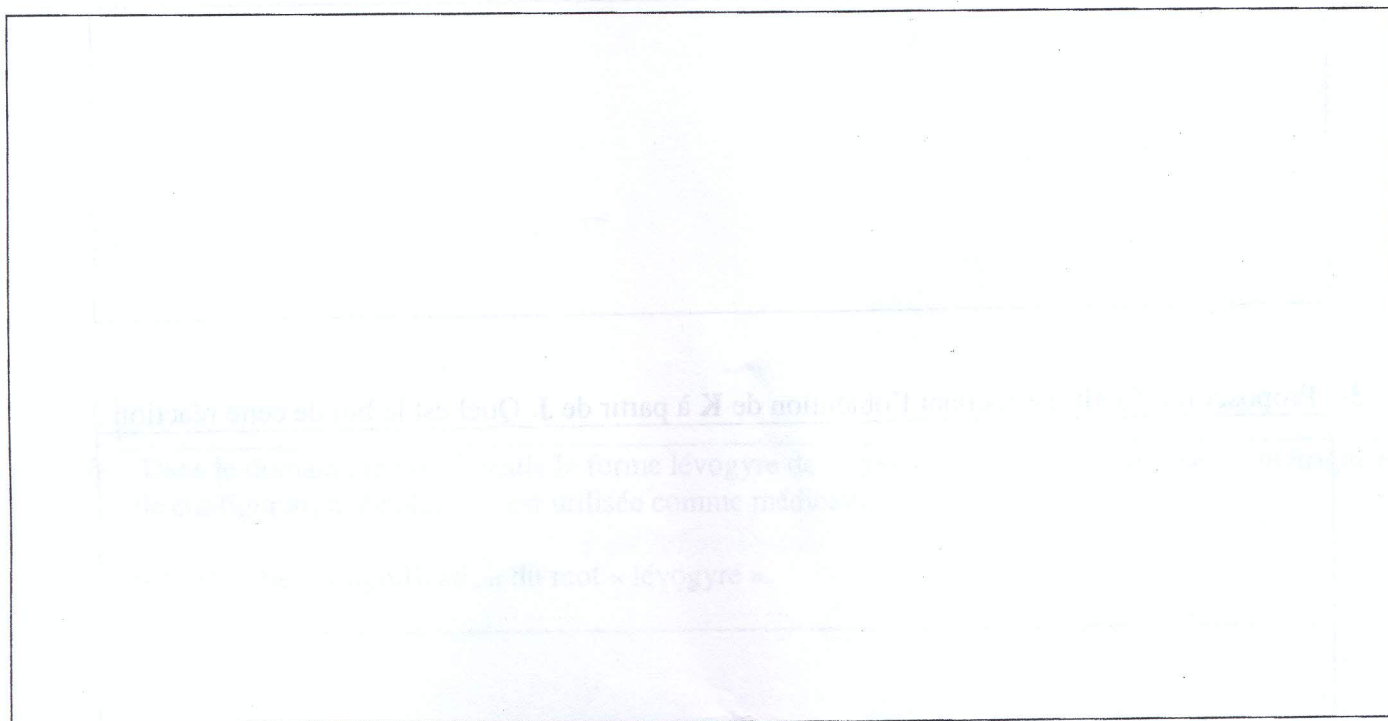
L'épinéphrine **A**, est une hormone libérée par le système nerveux central en cas d'émotion intense, en réponse à un état de stress.

On propose dans ce problème la synthèse de cette molécule à partir du benzène, en deux séquences réactionnelles :

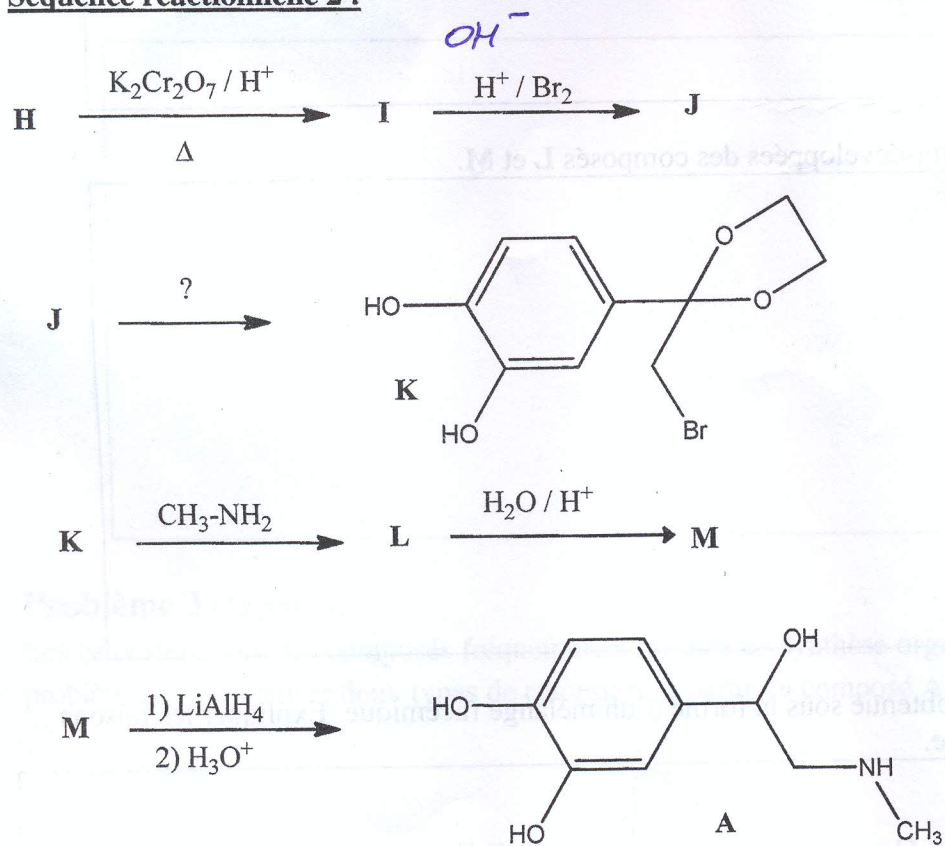
### Séquence réactionnelle 1 :



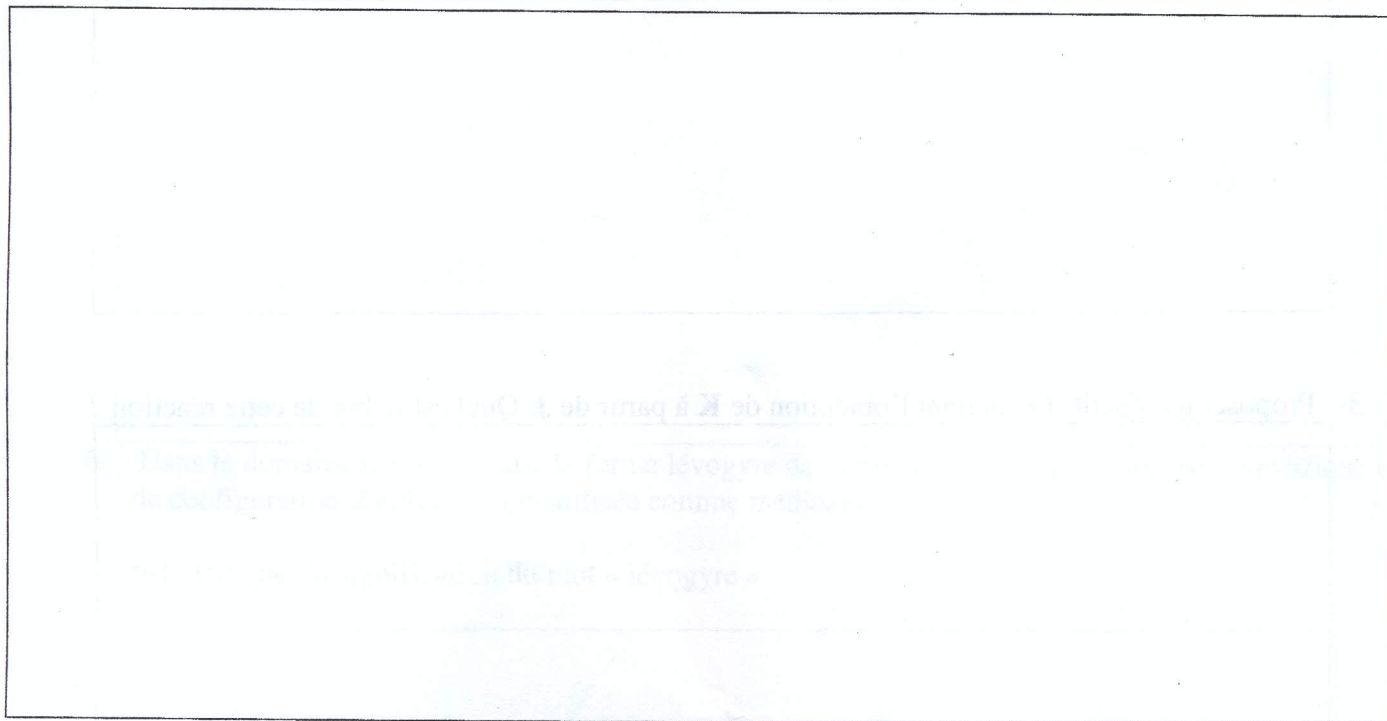
1- Déterminer les structures semi-développées des composés **B**, **C**, **D** et **G**.



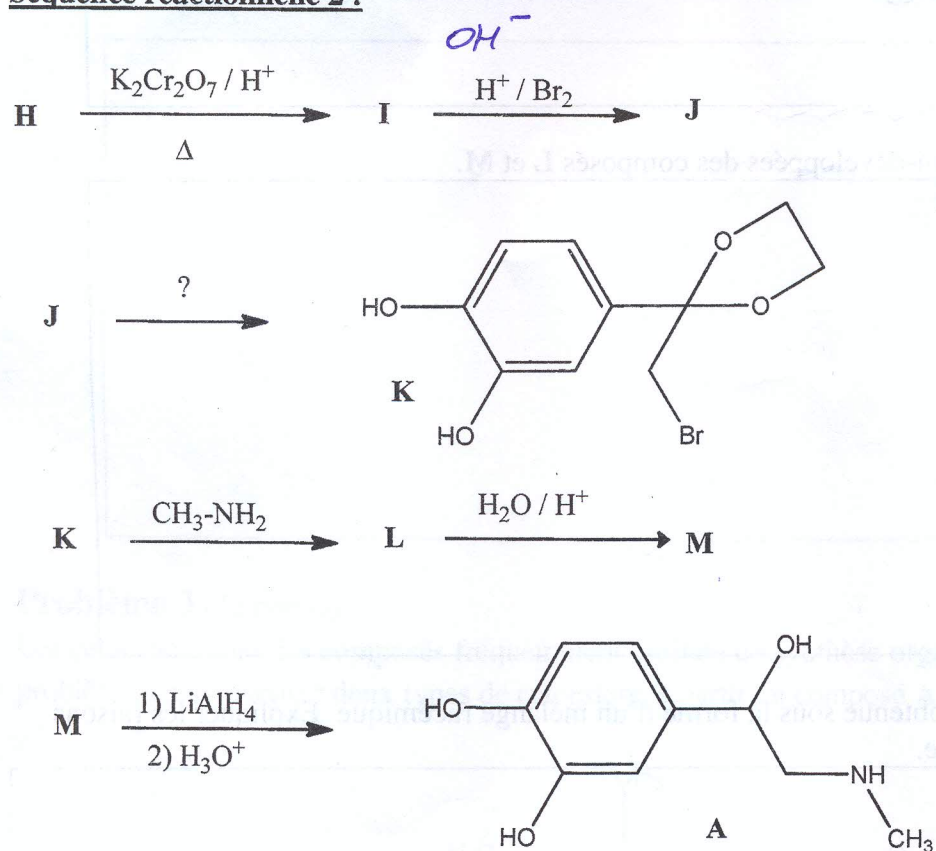
**Séquence réactionnelle 2 :**



1- Déterminer les structures semi-développées des composés **B**, **C**, **D** et **G**.

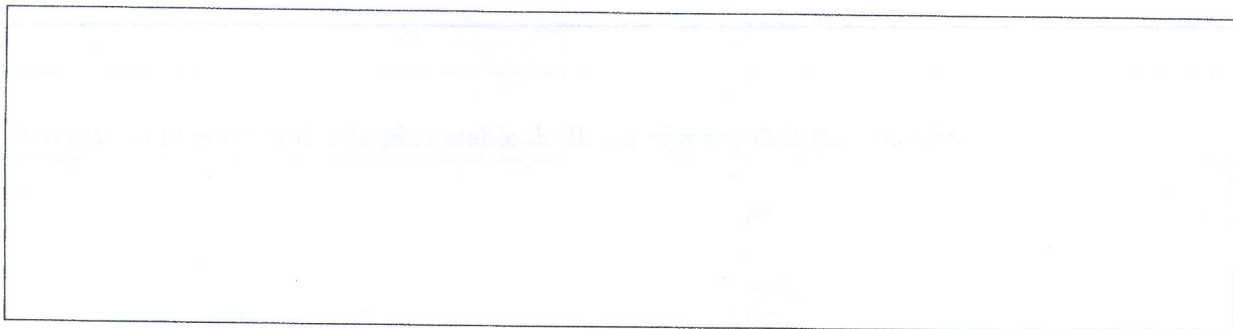


Séquence réactionnelle 2 :

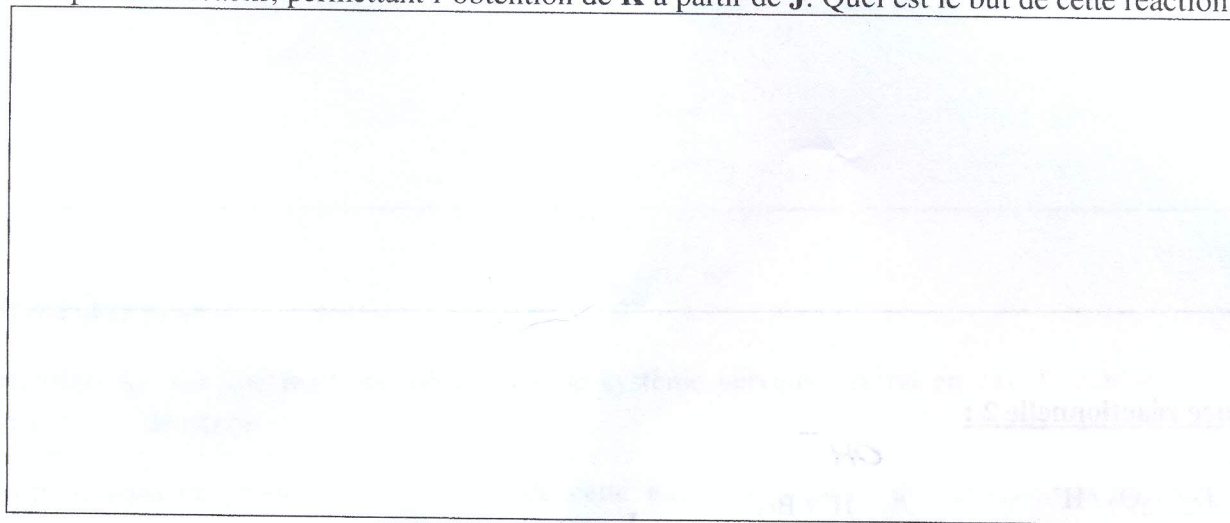




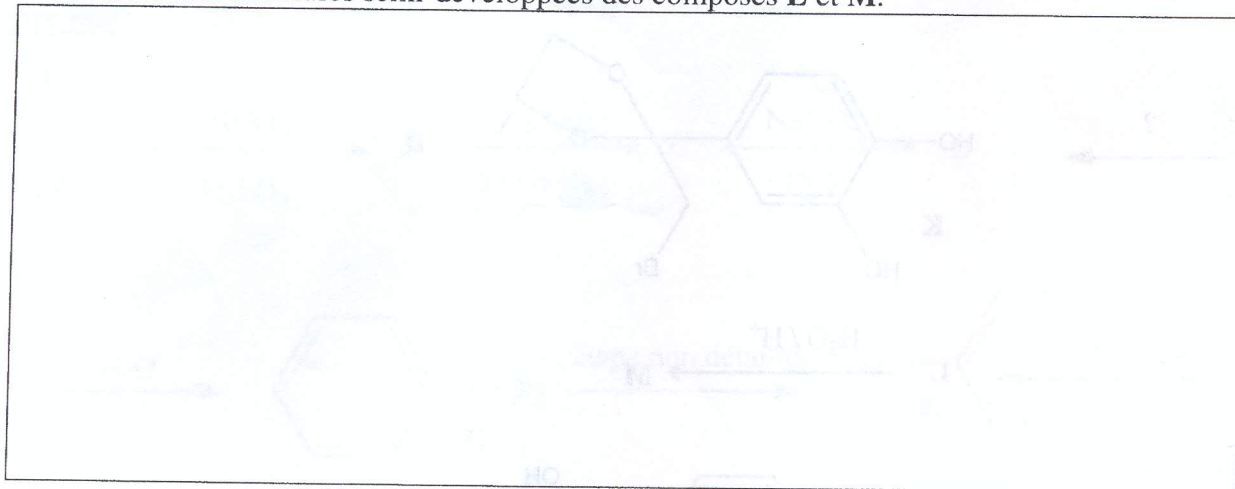
2- Déterminer les structures semi-développées des composés **I** et **J**.



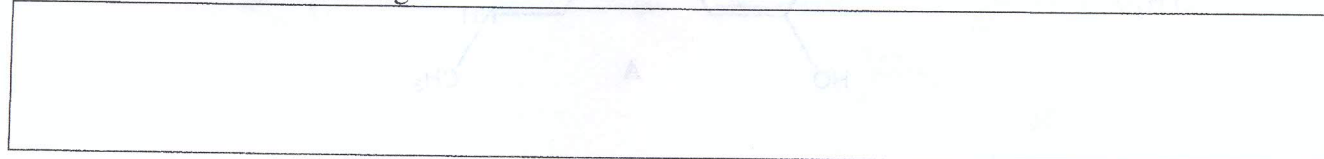
3- Proposer un réactif, permettant l'obtention de **K** à partir de **J**. Quel est le but de cette réaction ?

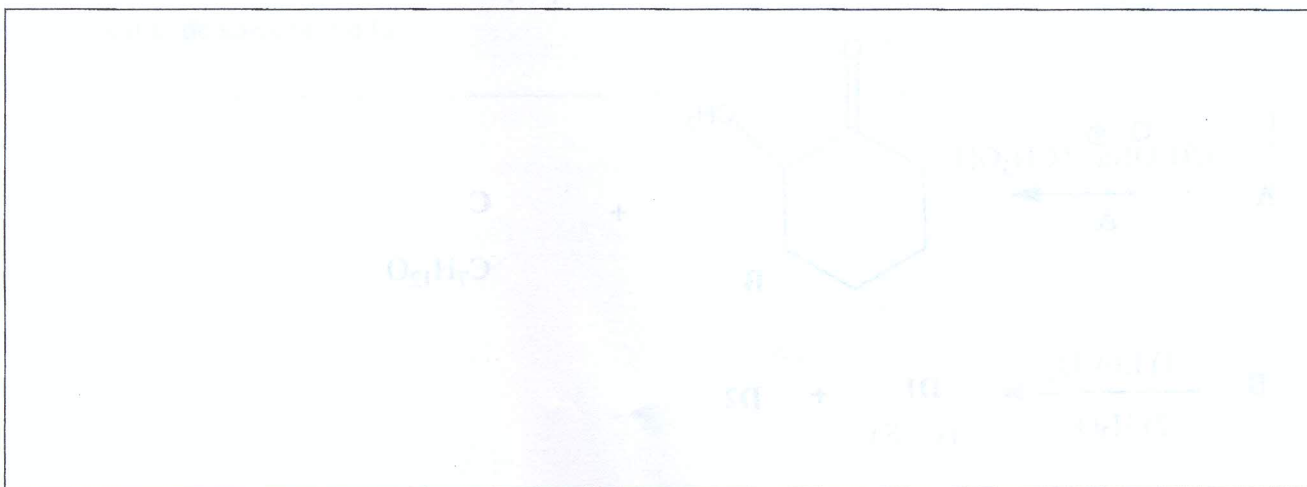


4- Déterminer les structures semi-développées des composés **L** et **M**.



5- En fait, l'épinéphrine **A**, est obtenue sous la forme d'un mélange racémique. Expliquer les raisons de l'obtention de ce mélange.





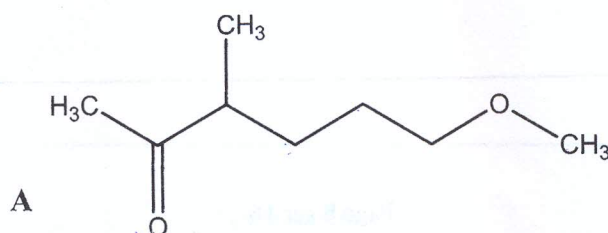
- 6- Dans le domaine médical, seule la forme lévogyre de l'épinéphrine, dont le carbone asymétrique est de configuration absolue S, est utilisée comme médicament.

6-1- Indiquer la signification du mot « lévogyre ».

6-2- Donner la représentation de CRAM de cette forme lévogyre.

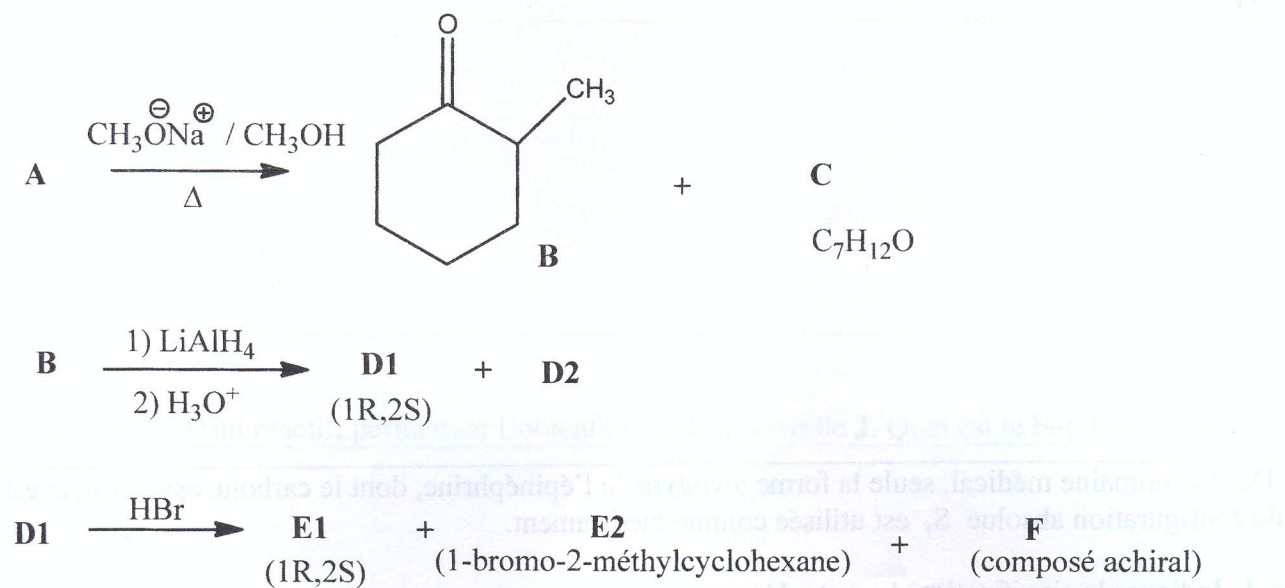
### Problème 3 (12 points)

Les cétoesters, sont des composés fréquemment utilisés en synthèse organique. On se propose dans ce problème, de synthétiser deux types de cétoesters, à partir du composé **A**, représenté ci-dessous :

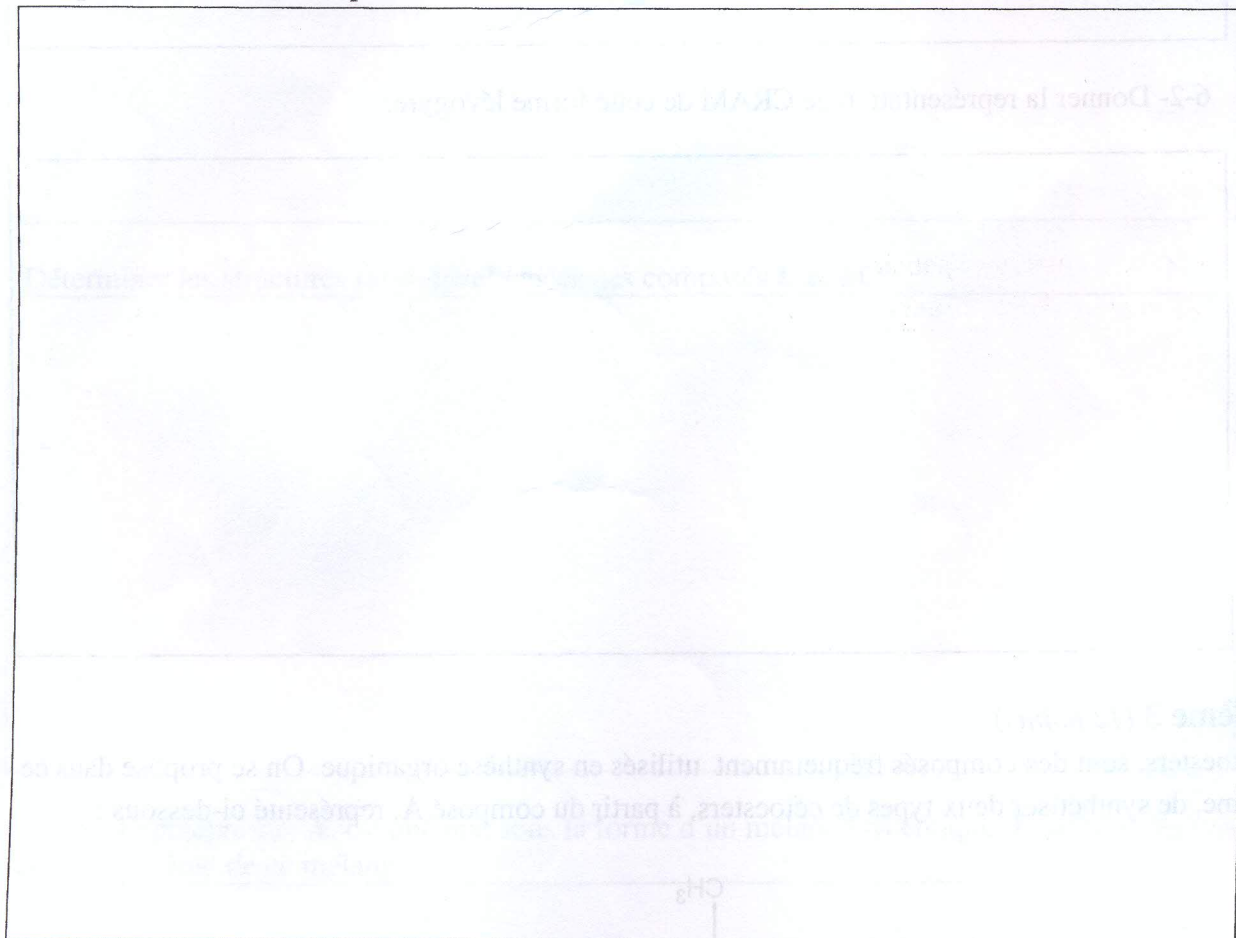




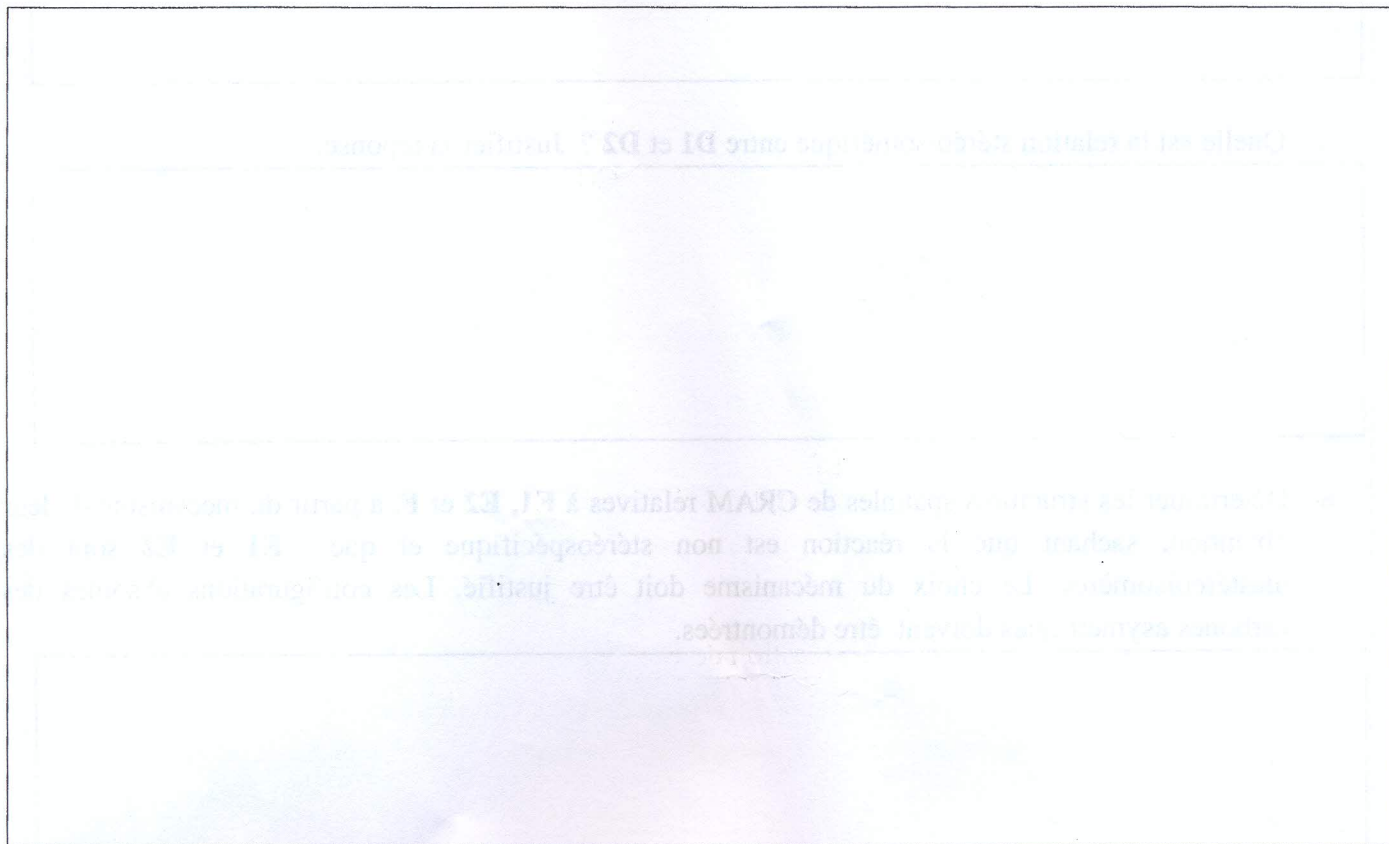
On fait subir à **A** la suite réactionnelle suivante :



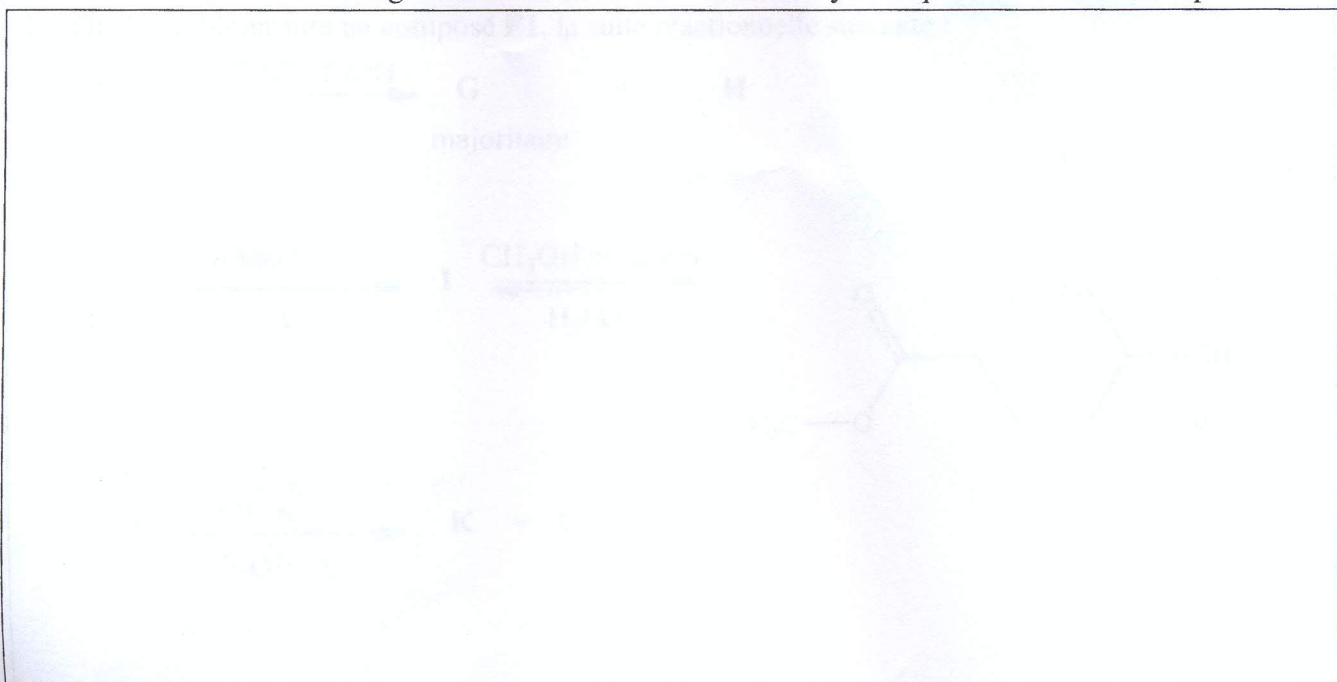
1- Proposer un mécanisme permettant l'obtention de **B**.



- 2- Le composé **C**, est obtenu en même temps que **B**. Déterminer sa structure semi-développée, à partir du mécanisme de son obtention.



- 3- Donner les structures spatiales de CRAM relatives à **D1** et **D2**. La réponse doit être justifiée par la détermination des configurations absolues des carbones asymétriques de ces deux composés.



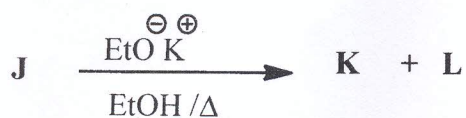
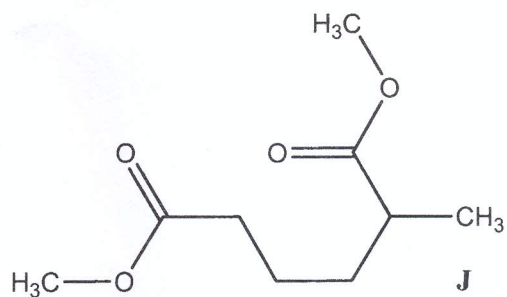
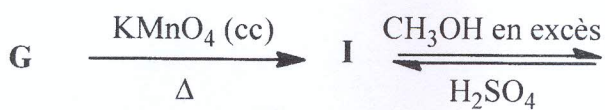
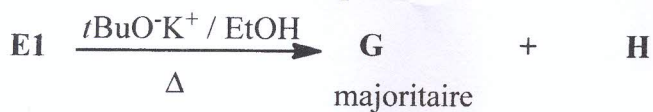
- 4- En déduire alors, la configuration absolue du carbone asymétrique de **B** ?

- 5- Quelle est la relation stéréoisomérique entre **D1** et **D2** ? Justifier la réponse.

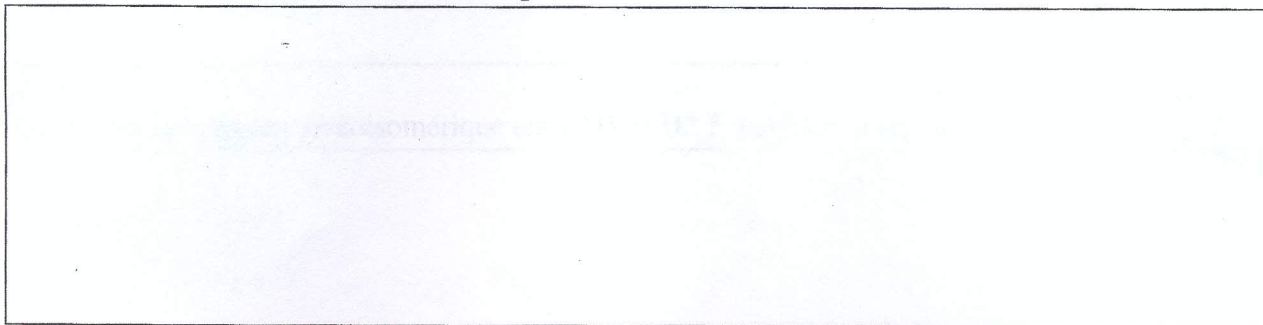
- 6- Déterminer les structures spatiales de CRAM relatives à **E1**, **E2** et **F**, à partir du mécanisme de leur obtention, sachant que la réaction est non stéréospécifique et que **E1** et **E2** sont des diastéréoisomères. Le choix du mécanisme doit être justifié. Les configurations absolues des carbones asymétriques doivent être démontrées.



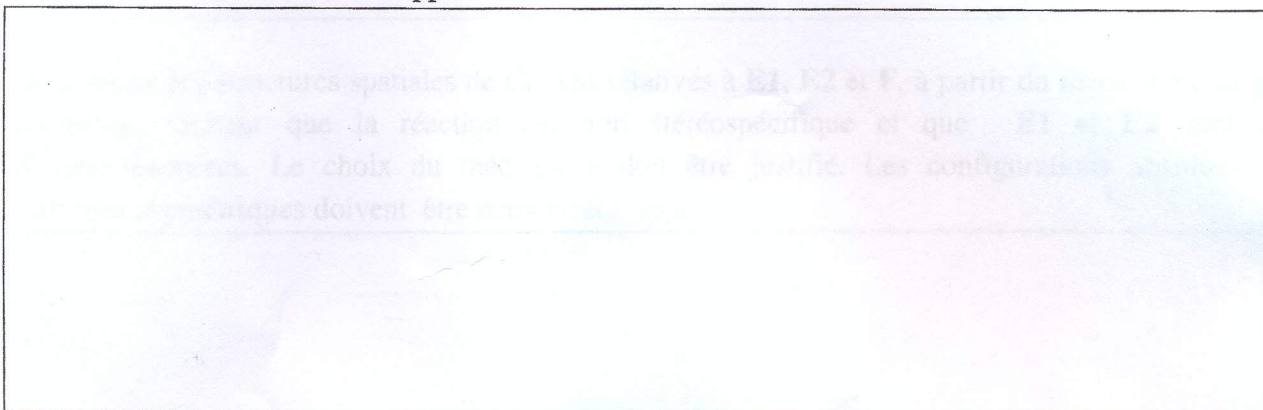
7- On fait subir ensuite au composé **E1**, la suite réactionnelle suivante :



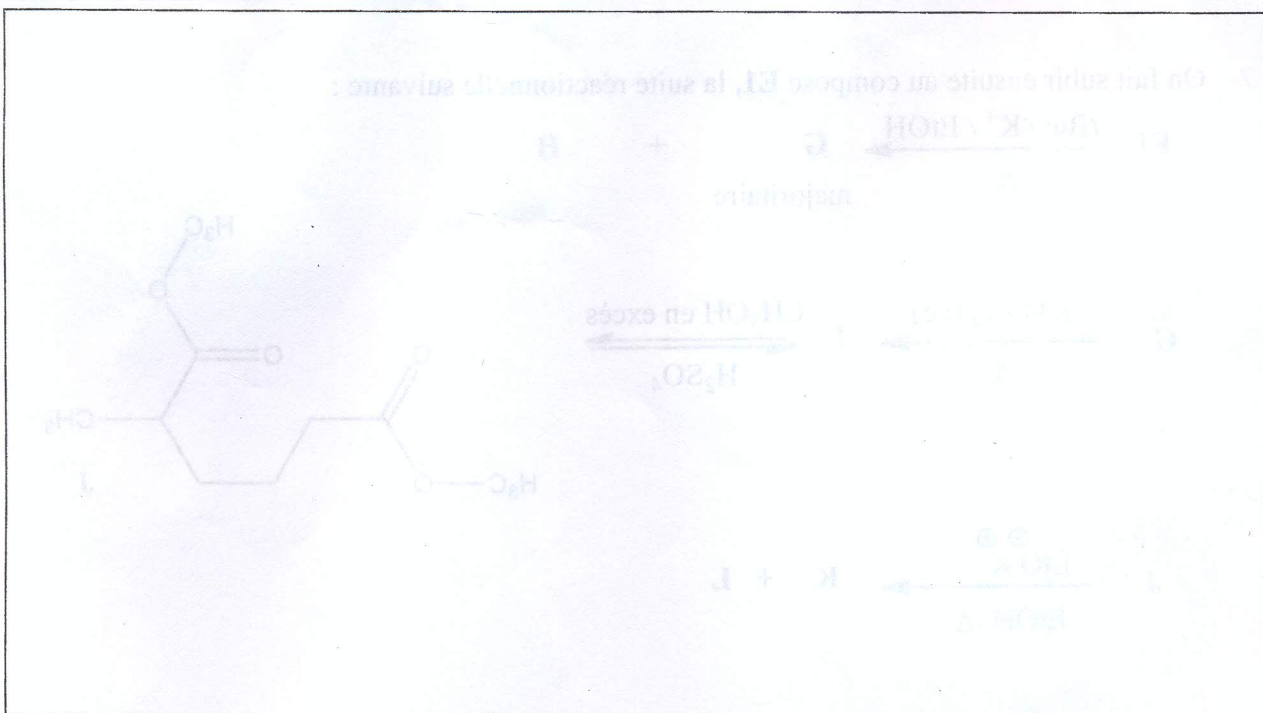
7-1 Expérimentalement, il a été constaté que l'augmentation de la concentration de la base ( $t\text{BuO}^-\text{K}^+$ ), lors de l'étape **E1**  $\longrightarrow$  **G** + **H**, provoquait une augmentation de la vitesse de la réaction. Quel est l'ordre de cette élimination ? Justifier la réponse. Ecrire alors sa loi de vitesse.



7-2 Donner les structures semi-développées de **G** et **H**.



7-3 Expliquer pourquoi **G** est majoritaire.



7-4 Comment peut-on inverser ces proportions ?

7-5 Déterminer la structure du composé **I**. Quel autre réactif, peut être utilisé à la place de  $\text{KMnO}_4$  pour conduire à **I** à partir de **G** ?

7-6 Sans tenir compte de l'aspect stéréochimique, déduire à partir du mécanisme de la réaction de leur obtention, les structures de **K** et **L**, sachant que **K** possède plus de stéréoisomères que **L**. Justifier le choix de **K** et **L**.