

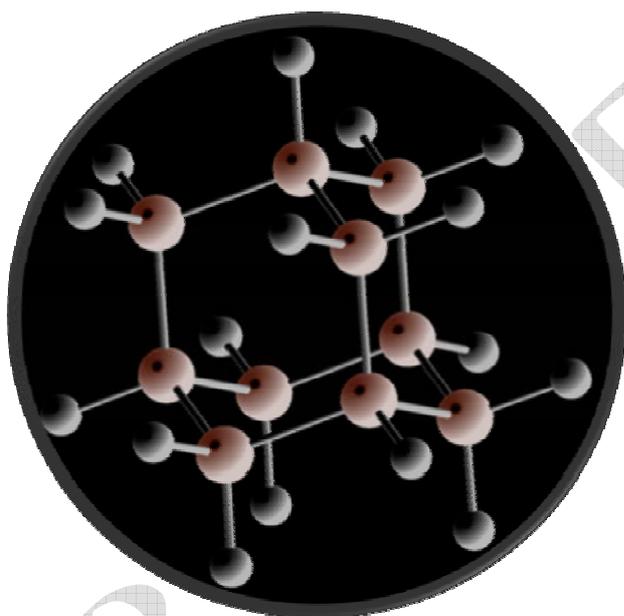


# LA CHIMIE ORGANIQUE AU CONCOURS

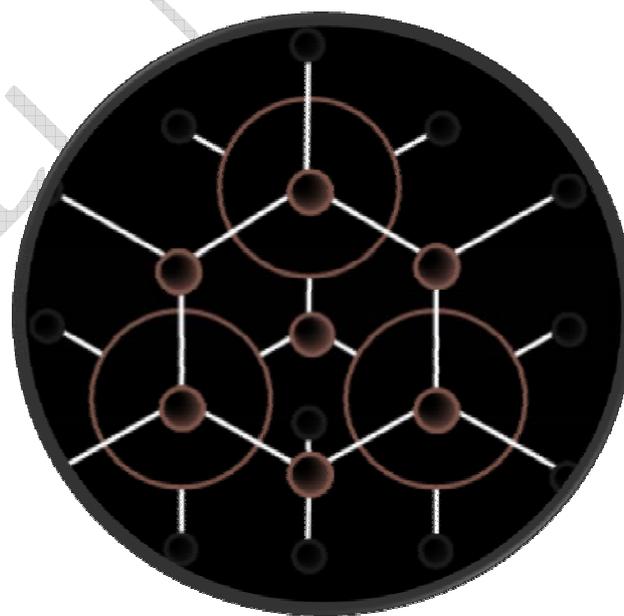
**KHALED ESSALAH**

**SOUAD IGUELD BELGHITH**

*ENSEIGNANTS DE CHIMIE ORGANIQUE A LIÈGE EL MANAR*



Adamentane



Projection de Newman



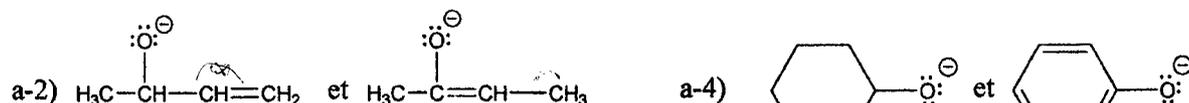
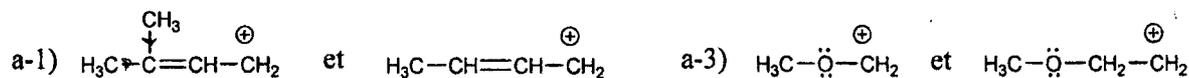
# LES ÉNONCES

## CONCOURS PHYSIQUE-CHIMIE 2008

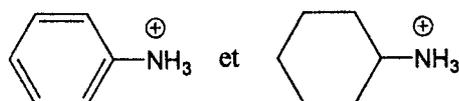
### Exercice I : (8,0 pts).

1- En justifiant votre réponse à l'aide des effets électroniques:

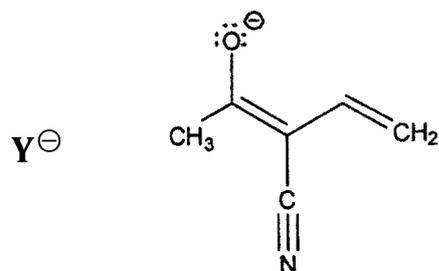
a) désigner l'intermédiaire le plus stable pour chacun des couples suivants:



b) attribuer les valeurs de pKa 4,60 et 11,2 à ces deux acides.



2 - Soit la base  $\text{Y}^{\ominus}$ :



a) Dessiner toutes les formes limites de  $\text{Y}^{\ominus}$ .

b) Dédire les centres nucléophiles de  $\text{Y}^{\ominus}$  et les repérer par un astérisque (\*) sur sa formule.

### Exercice II: (3,5 pts).

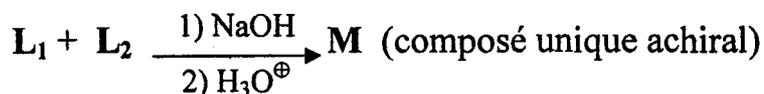
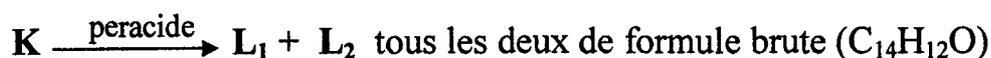
Un composé organique désigné par **K** de formule brute ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ ) décolore rapidement une solution de  $\text{Br}_2$  dans le  $\text{CCl}_4$ .

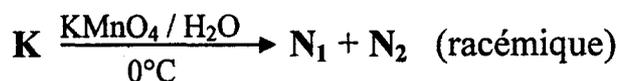
Par hydrogénation catalytique, dans les conditions normales de température et de pression, **K** n'absorbe qu'une seule molécule de  $\text{H}_2$ .

Son oxydation par  $\text{KMnO}_4$  en solution concentrée et à chaud donne, un seul composé : l'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ .

1 - À partir de ces données, déduire la formule semi-développée de **K**. Quel type d'isomérisme présente-t-il?

Pour déterminer totalement sa structure, on soumet **K** aux réactions suivantes :





- 2 – Déduire, à partir de ces données expérimentales, les structures spatiales de **K**, **L**<sub>1</sub> et **L**<sub>2</sub>.
- 3 – Détailler le mécanisme de l'étape (**L**<sub>1</sub> + **L**<sub>2</sub>) → **M**. Expliquer pourquoi **M** est achiral.
- 4 – Dessiner la projection de Fischer de **M**.
- 5 – Donner la représentation de Cram de **N**<sub>1</sub> et de **N**<sub>2</sub>.

**Problème: (8,5 pts).**

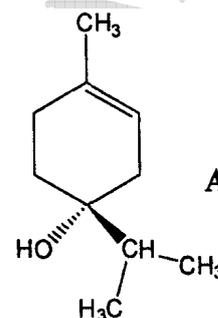
Le (+)-1-terpinen-4-ol désigné par **A**, est le nom usuel du composé représenté ci-contre et qui se trouve dans l'huile essentielle de la noix de muscade.

1 – En détaillant la classification des substituants du centre asymétrique de cette molécule, préciser sa configuration absolue (R ou S).

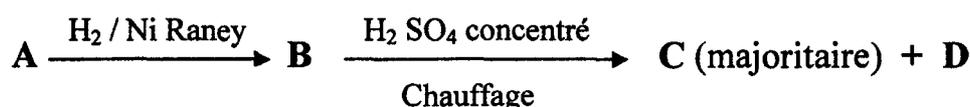
2 – Donner le nom systématique complet de **A**.

3 – Que signifie le terme (+) dans le nom usuel de cette molécule?

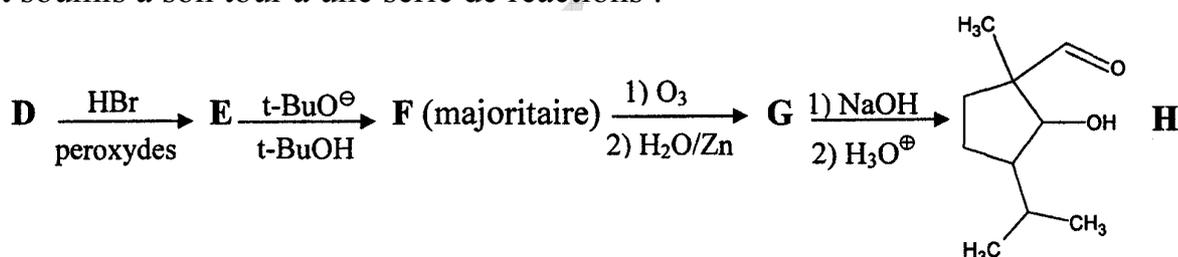
4 – Quel serait le nom complet de son énantiomère?



On soumet **A** à la suite réactionnelle suivante :



5 – Donner la structure de **B** et détailler le mécanisme de formation de **C** et **D**. Le composé **D** est soumis à son tour à une série de réactions :



6 – Préciser les structures planes des composés **E**, **F** et **G**.

7 – Justifier l'obtention de **F** en majorité. Quelle est la structure du produit minoritaire? Suggérer un réactif avec lequel ces proportions seraient inversées.

8 – Comment se nomme la réaction aboutissant à **H**? Détailler son mécanisme.

9 – À côté du produit **H** il se forme un deuxième produit cyclique **I**. Donner sa structure ainsi que le mécanisme de sa formation.

10 – Sans les dessiner, dire combien de stéréoisomères optiques peuvent correspondre à la structure de **E**.

Parmi ces stéréoisomères, il existe un conformère que l'on désignera par **E**<sub>1</sub> et qui possède l'énergie la plus basse.

11 – Donner une représentation spatiale de **E**<sub>1</sub> à l'aide d'un dessin en perspective.

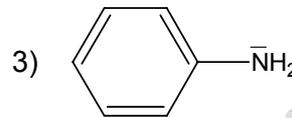
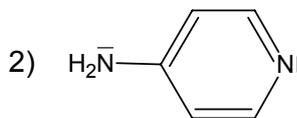
**On donne:**

Numéros atomiques: H (Z=1), C (Z=6), O (Z=8).

## CONCOURS BIOLOGIE-GEOLOGIE 2008

### Exercice : (3,5 pts).

- 1- On considère les valeurs de pKa suivantes : 4,63 ; 5,25 et 9,11.  
En justifiant votre réponse, attribuer à chaque composé son pKa :

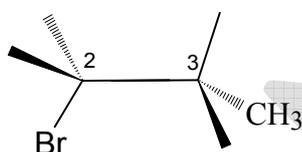


- 2- Quel est le site de protonation préférentiel dans le composé 2 (4- aminopyridine) ?  
Expliquer.

### Problème I : (7,5 pts).

On considère le (2S, 3S)-2-bromo-3-méthylpentane **A**.

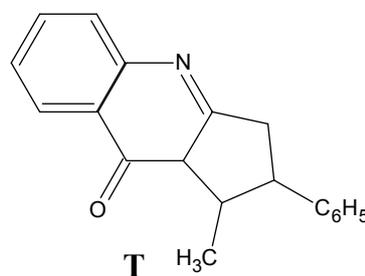
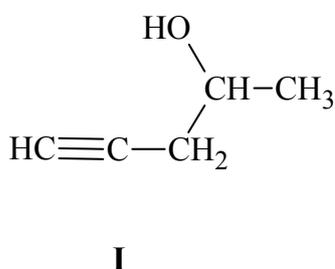
- 1- Compléter la représentation de CRAM suivante correspondant au stéréoisomère **A**.



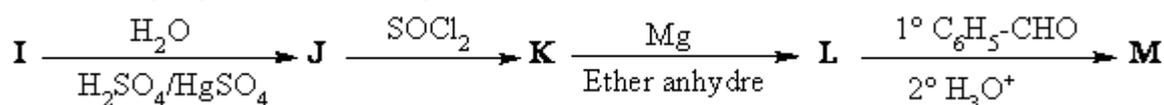
- 2- Donner la projection de Newman de **A** selon l'axe des carbones  $C^2 \rightarrow C^3$ . S'agit-il d'une forme Erythro ou Thréo ?
- 3- **A** est traité par la soude dans l'acétone. On obtient un mélange de trois produits **B** ( $C_6H_{14}O$ ) et  $C_1 + C_2$  (de même formule brute  $C_6H_{12}$ ). Sachant qu'il s'agit de réactions du second ordre et que  $C_1$  est majoritaire par rapport à  $C_2$ , détailler les mécanismes mis en jeu et indiquer les structures de **B**,  $C_1$  et  $C_2$ .
- 4- Quels types d'isomérisie présentent **B**,  $C_1$  et  $C_2$ ? Donner leurs configurations.
- 5- L'addition de BrOH sur ( $C_1$ ) conduit à ( $D_1$ ) + ( $D_2$ ). On demande :  
 a- de représenter ( $D_1$ ) et ( $D_2$ ) dans l'espace et de détailler le mécanisme permettant leur obtention.  
 b- de préciser la relation stéréochimique qui les relie.

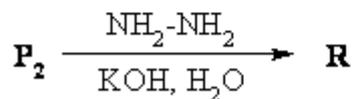
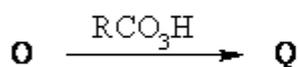
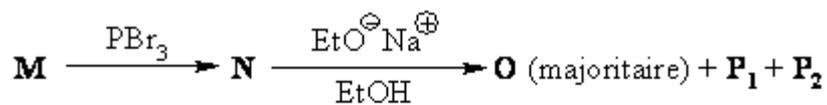
### Problème II : (9,0 pts).

Les quinoléines trouvent d'importantes applications en pharmacologie. On se propose de synthétiser la quinoléine **T** à partir du composé **I**.



La suite réactionnelle suivante permet, entre autre, de synthétiser des composés pouvant servir à la préparation de la quinoléine **T** :





Sachant que :

- **O**, **P<sub>1</sub>** et **P<sub>2</sub>** sont de même formule brute C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O.
- **P<sub>1</sub>** et **P<sub>2</sub>** sont des produits cycliques.
- parmi les trois produits **O**, **P<sub>1</sub>** et **P<sub>2</sub>**, seuls **O** et **P<sub>2</sub>** répondent positivement au test iodoforme.

1- Donner le nom de **I** en nomenclature internationale.

2- Sans tenir compte de la stéréochimie des différentes réactions mises en jeu, on demande de :

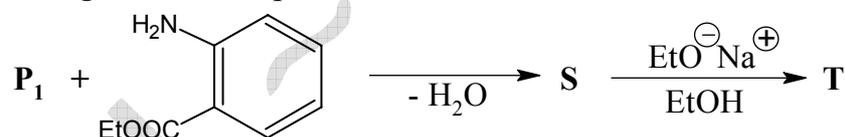
a- déterminer les structures de tous les produits synthétisés.

b- détailler les mécanismes de l'étape  $\mathbf{N} \rightarrow \mathbf{O} + \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2$ .

3- Quel serait le produit majoritaire de la réaction  $\mathbf{N} \rightarrow \mathbf{O} + \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2$  si on utilisait comme base le tertiobutylate de potassium (t-BuO<sup>⊖</sup> K<sup>⊕</sup>) ? Expliquer.

4- Proposer un autre réactif permettant la transformation  $\mathbf{P}_2 \rightarrow \mathbf{R}$ .

**P<sub>1</sub>** est transformé en **T** grâce à la séquence réactionnelle suivante :



5- Déterminer la formule semi-développée de **S**.

**On donne :**

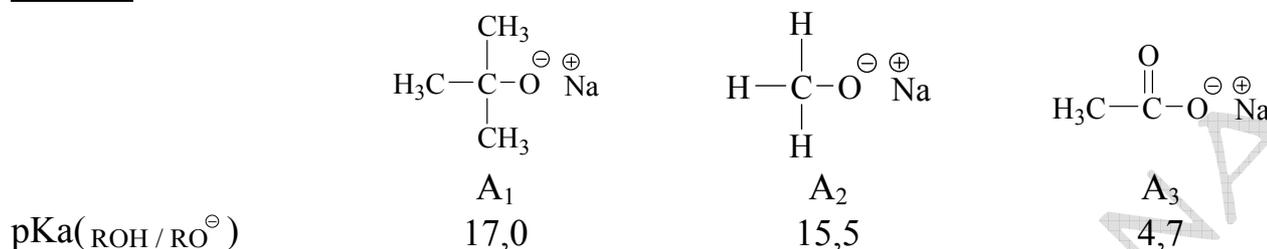
Numéros atomiques: H (Z=1), C (Z=6), O (Z=8), Br (Z=35).

## CONCOURS PHYSIQUE-CHIMIE 2007

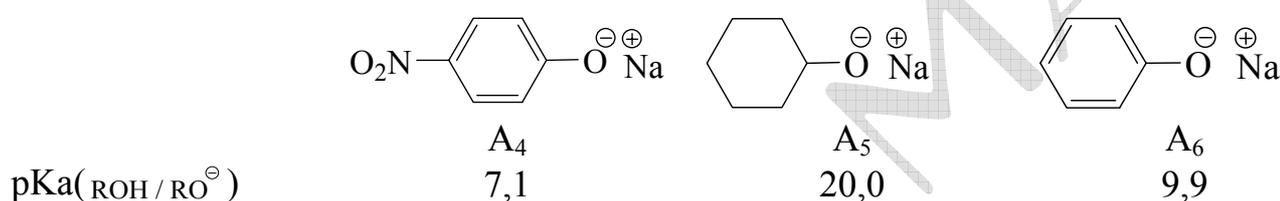
### Problème I : Effets électroniques et acido-basicité.

On donne les deux séries de composés ( $A_1, A_2, A_3$ ) et ( $A_4, A_5, A_6$ ) ainsi que leurs pKa respectifs :

#### Séries 1 :



#### Séries 2 :



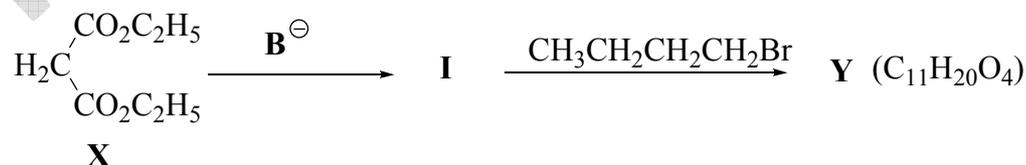
I.1) Les composés  $A_i$  ( $i = 1, \dots, 6$ ) sont-ils des bases ou des acides de Lewis ? Justifier votre réponse.

I.2) A l'aide des valeurs de pKa, classer les composés  $A_1, A_2$  et  $A_3$  par ordre de basicité croissante. En se basant sur les effets électroniques, interpréter cette différence de basicité.

I.3) Parmi les composés  $A_4, A_5$  et  $A_6$ , quels sont ceux dont les électrons  $\pi$  et les doublets non liants sont délocalisés ? Ecrire leurs formules mésomères.

I.4) A l'aide des valeurs de pKa, classer les composés  $A_4, A_5$  et  $A_6$  par ordre de basicité croissante. Interpréter, au moyen des effets électroniques, la différence de basicité constatée entre  $A_4, A_5$  et  $A_6$ .

I.5) La déprotonation (arrachement de protons) du malonate de diéthyle  $X$ , par une base  $B^\ominus$ , convenablement choisie, conduit à l'intermédiaire  $I$  qui réagit à son tour avec le bromure de butyle pour engendrer le dérivé alkylé  $Y$ .



I.5.1) Donner les structures de  $I$  et  $Y$ . Justifier la stabilité de  $I$ .

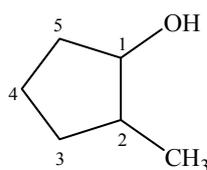
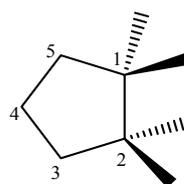
I.5.2) Détailler le mécanisme de formation du composé  $Y$  à partir de l'intermédiaire  $I$ .

I.5.3) Peut-on utiliser l'acétate de sodium  $A_3$ , comme base, pour déprotoner le malonate de diéthyle  $X$  en  $I$  ? Justifier, à l'aide d'un calcul simple, votre réponse.

**Donnée :** Malonate de diéthyle : pKa = 13,0.

**Problème II : stéréochimie et mécanismes réactionnels.**

On considère l'alcool **A** suivant (schéma 1):

**A**

Représentation de Cram

**Schéma 1****Partie I :**

II.1) Donner, conformément aux règles de l'IUPAC, le nom officiel du composé **A**.

II.2) Combien le composé **A** possède-t-il de stéréoisomères de configuration ? Justifier votre réponse. Il n'est pas demandé d'écrire les structures des stéréoisomères.

II.3) Dessiner en représentation de Cram tous les stéréoisomères de **A** (le modèle de Cram est donné dans le schéma 1). Classifier les substituants de chaque carbone asymétrique selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog. Quel est le stéréoisomère de configuration (1S, 2R). Justifier.

II.4) En justifiant votre réponse, préciser la relation stéréochimique (énantiomères ou diastéréoisomères) entre chaque couple de stéréoisomères.

**Partie II :**

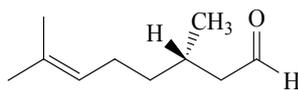
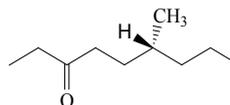
Le composé **A** (schéma 1) est chauffé maintenant à 180°C en présence d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentré, on obtient trois isomères **B**, **C** et **D** de formule brute C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>.

II.5) Sachant que seul le composé **C** est chiral, écrire le mécanisme de formation des composés obtenus **B**, **C** et **D**.

II.6) Expliquer pourquoi le composé **B** est obtenu majoritairement. Énoncer la règle utilisée.

**Problème III : A propos de la réactivité générale en chimie organique.**

Le citronellal **A** est un produit odorant qui rentre dans la composition des huiles essentielles extraites à partir de nombreuses plantes telles que les agrumes. Il est utilisé comme fragrance dans l'industrie des parfums et comme produit de départ en synthèse totale. Récemment, le citronellal **A**, a été utilisé pour préparer, en plusieurs étapes, la cétone **G**.

**A****G****Schéma 2**

III.1) Déterminer en justifiant votre réponse la configuration absolue du citronellal **A**.

On donne ci-dessous la séquence réactionnelle permettant la préparation du composé **G** à partir du citronellal **A** :

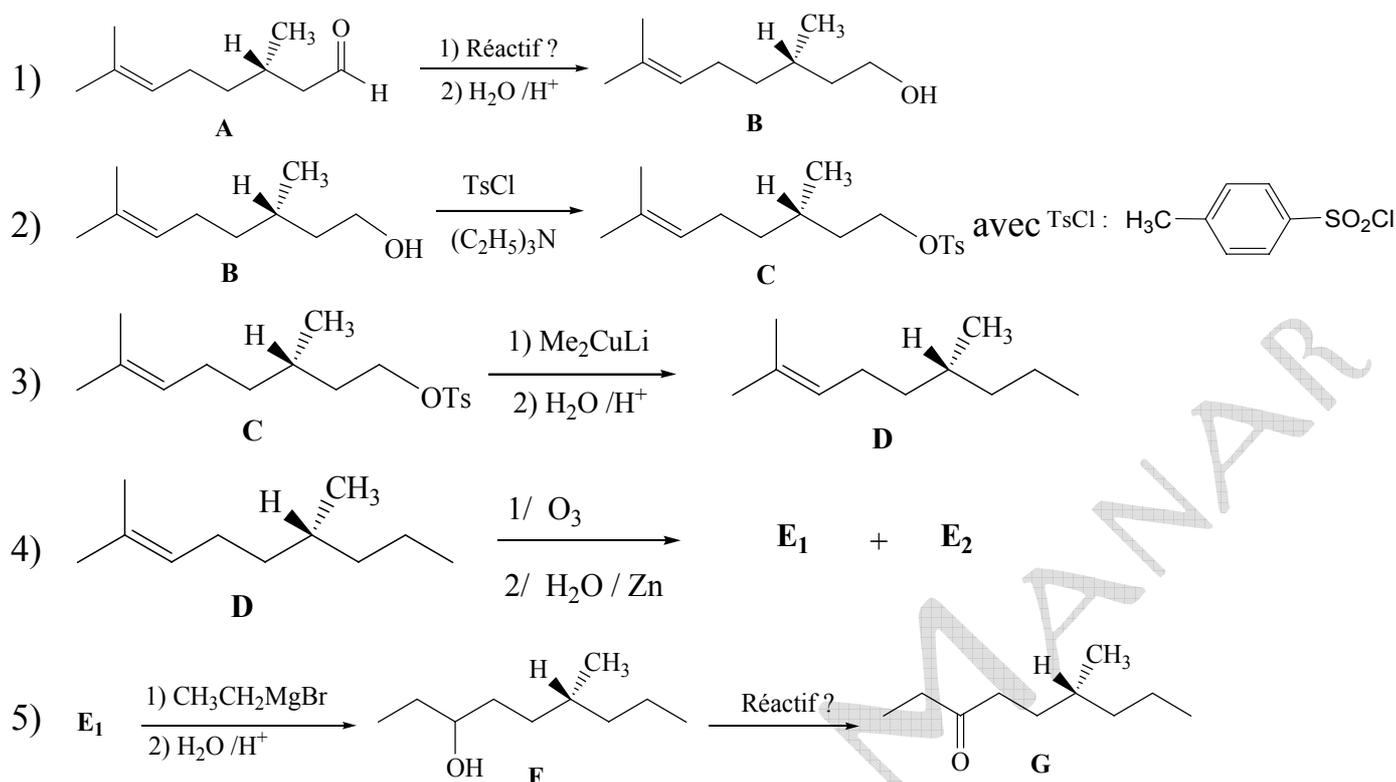


Schéma 3

III.2) Quel hydrure métallique faut-il utiliser pour transformer le citronellal **A** en citronellol **B** ? Donner le mécanisme de cette réaction.

III.3) La réaction de l'alcool **B** avec le chlorure de tosyloxy dans la triéthylamine conduit au tosylate **C** qui réagit avec le diméthylcuprate de lithium\* pour fournir l'alcène **D**. Sachant que la réaction de formation de **D** à partir de **C** est une  $S_N2$ , donner son mécanisme.

\* *Le diméthylcuprate de lithium est un organométallique qui libère en solution le carbanion «  $^{\ominus}\text{CH}_3$  » comme espèce réactive.*

III.4) L'ozonolyse de **D** en milieu réducteur conduit à deux composés **E**<sub>1</sub> et **E**<sub>2</sub>. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

III.5) L'addition du bromure d'éthylmagnésium sur le composé **E**<sub>1</sub>, fournit, après hydrolyse, le composé **F**.

III.5.1) Détailler le mécanisme de cette réaction.

III.5.2) Dessiner en représentation de Cram les stéréoisomères de **F** obtenus à partir de **E**<sub>1</sub> et préciser la relation stéréochimique entre eux.

III.6) Enfin, l'oxydation du composé **F** conduit à la cétone désirée **G**.

III.6.1) Proposer un oxydant de votre choix pour transformer l'alcool **E** en **G**.

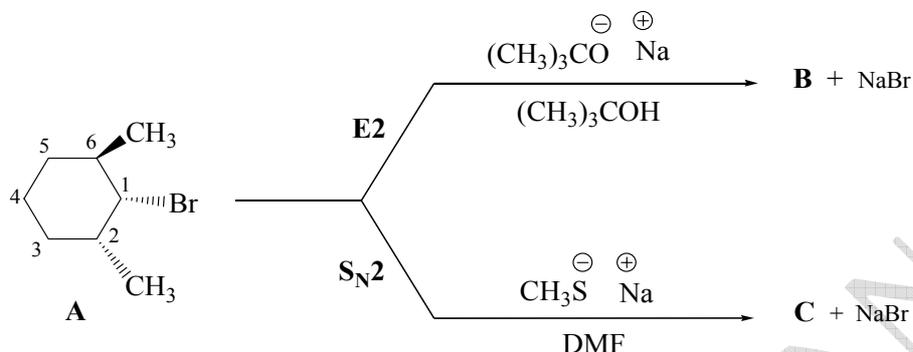
III.6.2) Le composé **G** est-il chiral ? Quelle est sa stéréochimie ? Justifier votre

**Données :** Numéros atomiques :  $Z(\text{H}) = 1$  ;  $Z(\text{C}) = 6$  ;  $Z(\text{O}) = 8$

## CONCOURS BIOLOGIE-GEOLOGIE 2007

### Problème II: Réactions d'élimination et de substitution nucléophile.

II.1) Donner le nom officiel du composé **A**, conformément aux règles internationales de l'IUPAC.



**Schéma 2**

II.2) Quels sont les carbones asymétriques du dérivé cyclohexanique **A**? En justifiant votre réponse, déterminer leurs configurations absolues R ou S.

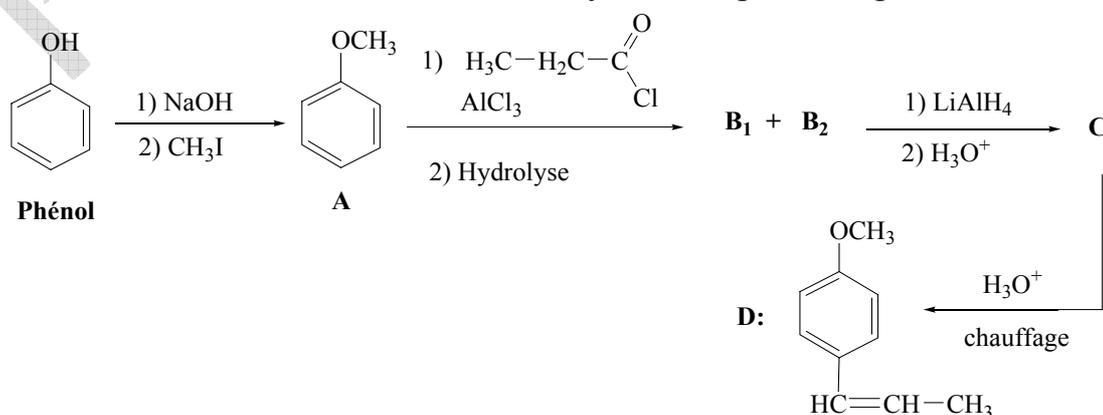
II.3) Rappeler les conditions (nature de la base et stéréochimie cis ou trans) d'une élimination  $E_2$  ?

II.4) En partant d'une conformation chaise pour le composé **A**, détailler le mécanisme de formation de **B**. La structure de **B** sera donnée en représentation de Cram, conformément au schéma 2.

II.5) La réaction du composé **A** avec le thiométhylate de sodium ( $\text{CH}_3\text{S}^- \text{Na}^+$ ) dans le DMF (**diméthylformamide**) comme solvant, conduit au produit de substitution **C**. En adoptant la représentation de Cram (Schéma 2), détailler le mécanisme de formation de **C**. Indiquer clairement sa stéréochimie. Le composé **C** est-il chiral ? Justifiez votre réponse.

### Problème III : Synthèse de l'anéthole (arôme d'anis).

Les arômes caractéristiques des plantes et des fruits sont dus à des huiles essentielles qui, dès l'antiquité, furent à l'origine des parfums et des saveurs. L'huile essentielle d'anis est très riche en anéthole **D**. L'extraction de l'anéthole à partir de l'anis n'est pas suffisante pour satisfaire la demande industrielle. On réalise sa synthèse à partir du phénol, comme suit:



**Schéma 3**

III.1) La réaction d'un mélange de phénol et d'une solution aqueuse de NaOH concentrée en présence d'iodure de méthyle, fournit l'anisole **A**. Ecrire les équations-bilans de ces deux réactions successives. Détailler le mécanisme de l'étape où intervient l'iodure de méthyle.

Le traitement de **A** par le chlorure de propanoyle en présence du trichlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  anhydre conduit, après hydrolyse, à un mélange de deux composés **B**<sub>1</sub> (majoritaire) et **B**<sub>2</sub> (minoritaire).

III.2) Donner les structures des intermédiaires de Wheland consécutifs à la fixation d'un électrophile (noté  $\text{E}^{\oplus}$ ) sur le composé **A**, en ortho noté ( $\text{W}_o$ ), méta ( $\text{W}_m$ ) et para ( $\text{W}_p$ ). Comparer, à l'aide des effets électroniques, les stabilités relatives des intermédiaires de Wheland  $\text{W}_o$ ,  $\text{W}_m$  et  $\text{W}_p$ . Quels sont les deux intermédiaires de Wheland relativement les plus stables ? Pourquoi ?

III.3) Ecrire les structures des composés **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub>. Expliquer pourquoi **B**<sub>1</sub> est obtenu majoritairement.

La réduction du composé majoritaire **B**<sub>1</sub> par  $\text{LiAlH}_4$  conduit, après hydrolyse, au composé **C**.

III.4) Donner le mécanisme de formation du composé **C**. ( $\text{LiAlH}_4$  sera noté ( $4\text{H}^-, 4\text{M}^+$ )).

Le chauffage du composé **C** en présence d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentré donne l'anéthole **D** sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères **D**<sub>1</sub> et **D**<sub>2</sub>.

III.5) Détailler le mécanisme de formation de l'anéthole **D** à partir du composé **C**.

III.6) Représenter les diastéréoisomères **D**<sub>1</sub> et **D**<sub>2</sub> et déterminer leurs configurations géométriques selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog.

## CONCOURS PHYSIQUE-CHIMIE 2006

### Problème I : Étude de quelques propriétés chimiques du phénol (6,5 pts)

I-1) Écrire l'équilibre céto-énolique du phénol:  $C_6H_5-OH$ . Pourquoi cet équilibre est fortement déplacé vers la forme énolique?

I-2) Écrire les formules mésomères du phénol.

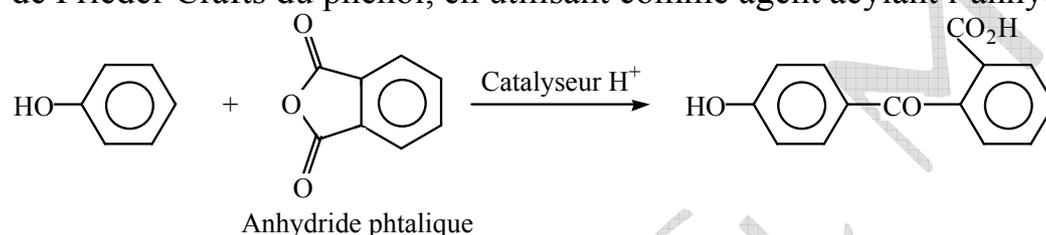
I-3) Le phénol est nettement plus acide que le cyclohexanol. En comparant les stabilités relatives de leurs bases conjuguées, expliquer cette différence d'acidité.

I-4) La monochloration du phénol est beaucoup plus rapide que celle du benzène et conduit à deux isomères chlorés du phénol.

I-4-a) Écrire l'équation bilan de la chloration du phénol et énoncer la règle justifiant cette orientation.

I-4-b) Expliquer pourquoi la chloration du phénol est plus rapide que celle du benzène.

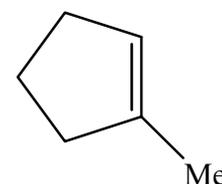
I-5) La synthèse de la phénolphtaléine (Indicateur coloré de pH) commence par une acylation de Friedel-Crafts du phénol, en utilisant comme agent acylant l'anhydride phtalique:



Détailler le mécanisme de cette réaction et justifier l'obtention de l'isomère para uniquement.

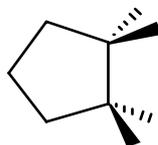
### Problème II : Quelques aspects de la réactivité chimique des alcènes (6,5 pts)

On considère le 1- méthylcyclopentène qu'on désignera par **A**:



II-1) On soumet le composé **A** à une addition ionique du dibrome: il en résulte deux dérivés dibromés.

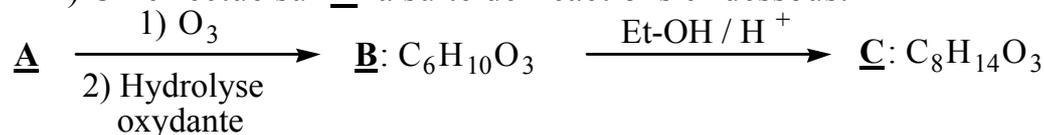
II-1-a) En utilisant la représentation de Cram ci-dessous, représenter ces deux dérivés dibromés.

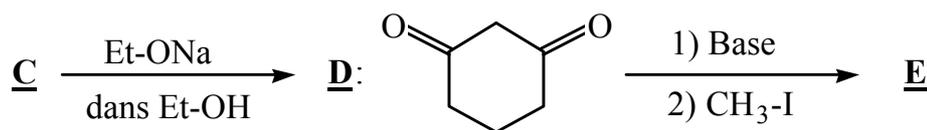


II-1-b) Préciser, s'il y a lieu, la relation stéréochimique entre eux.

II-1-c) Quelle est la stéréochimie de cette addition? Justifier.

II-2) On effectue sur **A** la suite de réactions ci-dessous:





II-2-a) Sans détailler les mécanismes réactionnels, donner les structures des composés B et C et préciser la nature de chacune de ces deux réactions.

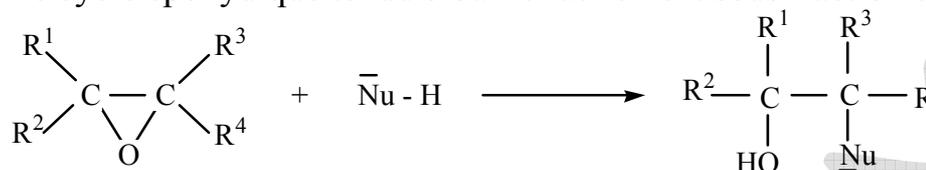
II-2-b) Détailler le mécanisme de la cyclisation du cétoester C en D.

II-2-c) La base nécessaire à l'alkylation de D en E devra-t-elle être aussi forte que EtONa, ou une base plus faible suffit? Justifier votre réponse.

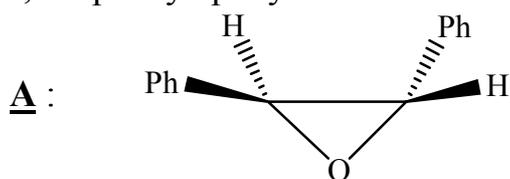
II-2-d) Proposer alors la structure de E.

### Problème III : A propos de l'ouverture du cycle époxydique (7 pts)

Le cycle époxydique tendu s'ouvre facilement sous l'action de divers agents nucléophiles:



On se propose d'étudier le mécanisme de cette ouverture en utilisant l'eau comme agent nucléophile. Pour cela, on considère la configuration A ci-dessous du 1,2-diphénylépoxyéthane:



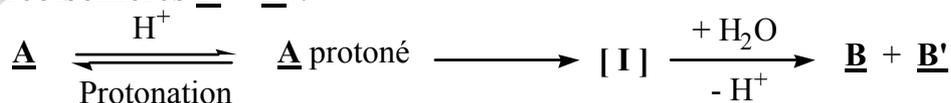
III-1) Classer les substituants de chaque carbone asymétrique de A par ordre de priorité selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prélog. Déterminer la configuration absolue de chaque carbone asymétrique.

III-2) L'hydrolyse de A, en présence d'ions  $\text{HO}^-$ , conduit après neutralisation du milieu, à un diol -1,2 B méso.

III-2-a) Qu'est ce qu'un dérivé méso?

III-2-b) Proposer un mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la formation de ce diol B méso.

III-3) L'hydrolyse de A, en présence d'acide protonique, suit un mécanisme totalement différent et conduit, après passage par un intermédiaire réactionnel [I], à un mélange de deux diols-1,2 diastéréoisomères B + B':



III-3-a) Détailler ce mécanisme réactionnel.

III-3-b) Que peut-on dire de la stabilité de l'intermédiaire [I]? Justifier votre réponse.

III-3-c) Pourquoi B et B' sont dits diastéréoisomères?

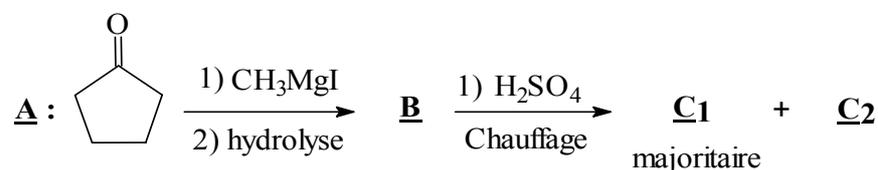
III-4) On considère la réaction du bromure de méthylmagnésium sur A, suivie d'une hydrolyse. En adoptant la représentation spatiale de Cram, détailler le mécanisme de cette réaction.



II-6) Ecrire les formules mésomères du composé **C'** et les classer par ordre de stabilité croissante.

**Problème III : A propos de la réactivité des dérivés carbonylés (7 pts)**

On effectue sur la cyclopentanone **A**, la suite de réactions ci-dessous :



III-1) Détailler le mécanisme de formation du composé **B**.

III-2) Sachant que **C**<sub>1</sub> et **C**<sub>2</sub> ont la même formule brute C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, écrire leurs structures. Pourquoi **C**<sub>1</sub> est le produit majoritaire ? Enoncer la règle utilisée.

III-3) L'ozonolyse du composé majoritaire **C**<sub>1</sub> conduit, après hydrolyse en milieu réducteur, à un seul composé **D** de formule C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.

Donner la structure du composé **D**.

III-4) Sous l'action de l'éthylate de sodium (EtONa), le composé **D** se cyclise pour donner majoritairement après hydrolyse, un dérivé de la cyclohexanone **E**. Celui-ci se déshydrate facilement en cyclohex-2-én-1-one notée **F**.

III-4-a) Ecrire l'équation bilan de préparation de l'éthylate de sodium à partir de l'éthanol.

III-4-b) Détailler le mécanisme de formation du composé **E**.

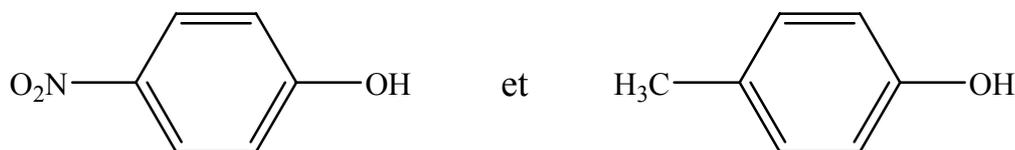
III-4-c) Ecrire l'équation bilan de la transformation de **E** en **F**.

## CONCOURS PHYSIQUE-CHIMIE 2005

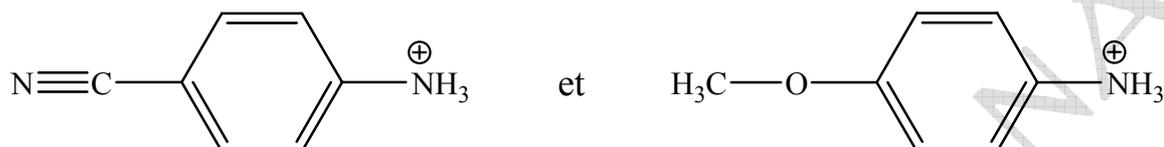
### Problème I :

Pour chacune des paires de composés suivants :

a)



b)



Indiquer quel est l'acide le plus fort. Justifier votre réponse à travers les équilibres acido-basiques.

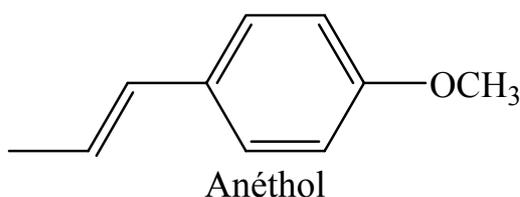
### Problème II:

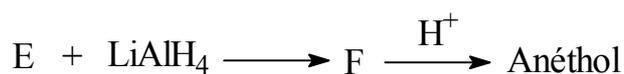
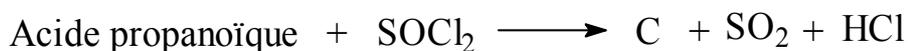
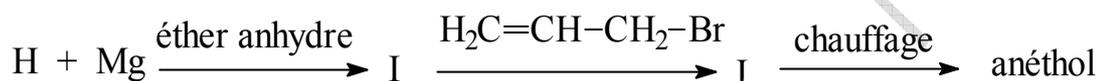
Soit le composé A : 3,4-diméthylhex-2-ène.

- 1) Ecrire la formule semi-développée de A et préciser le nombre de stéréoisomères.
- 2) L'ozonolyse en milieu réducteur de l'un des stéréoisomères de A : noté A<sub>1</sub>, fournit deux molécules B et C. La molécule C, possède un carbone asymétrique de configuration S.
  - 2-a) Ecrire les formules semi-développées de B et C.
  - 2-b) Dessiner en représentation de Cram le composé C.
  - 2-c) Préciser pour A<sub>1</sub>, quelles sont les différentes configurations possibles.
- 3) Le composé A<sub>1</sub> est traité par le permanganate de potassium dilué et froid. Deux stéréoisomères D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> sont obtenus. D<sub>1</sub> est de configuration (2R, 3S).
  - 3-a) Représenter D<sub>1</sub> en projection de Newman, dans sa conformation de plus basse énergie, l'observateur regardant la molécule suivant l'axe de la liaison carbone 2 – carbone 3, le carbone 2 étant placé devant le carbone 3.
  - 3-b) Représenter le composé E, intermédiaire de la transformation : A<sub>1</sub> → D<sub>1</sub>
  - 3-c) Déduire la seule configuration possible pour A<sub>1</sub>.

### Problème III :

L'anéthol est un produit naturel qui donne en solution le goût d'anis. Deux séquences de synthèse sont proposées :



**Séquence 1****Séquence 2**

1) Donner la structure des composés de A à J.

2) Détailler les mécanismes des étapes suivantes :

2-a) A → B (sachant que la vitesse de réaction dépend simultanément des concentrations de A et de l'halogénure)

2-b) B + C → E

2-c) I → J

3) Expliquer la faisabilité de la réaction : J → Anéthol

## CONCOURS BIOLOGIE-GEOLOGIE 2005

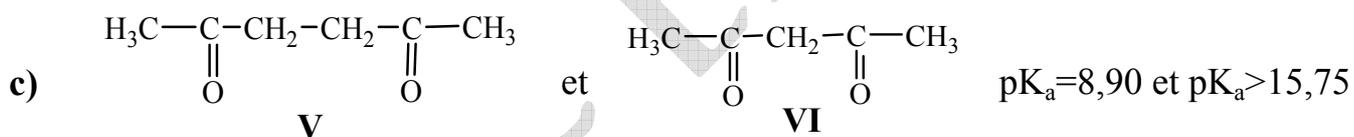
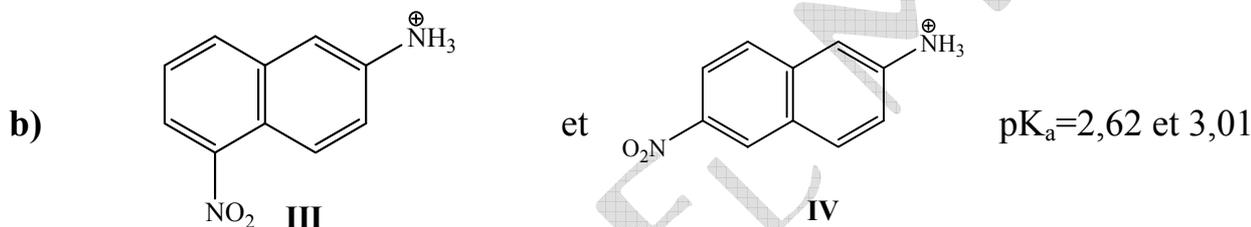
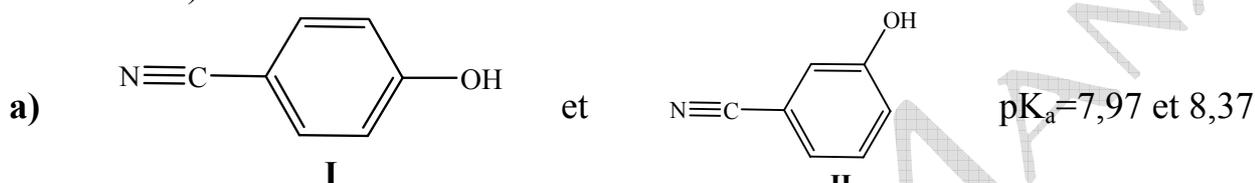
### Données :

Atome :	H	C	N	O
Numéro atomique :	1	6	7	8

### Partie I :

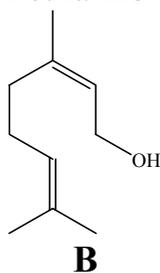
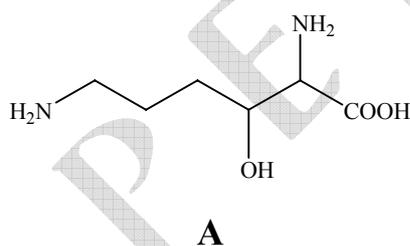
En examinant les effets électroniques mis en jeu, attribuer les valeurs de  $pK_a$  aux composés de chacune des paires suivantes :

(En cas d'existence d'un effet mésomère, représenter la forme mésomère de plus grande délocalisation)



### Partie II :

Soient le dérivé  $\beta$ -substitué de la lysine **A** et la molécule terpénique (nérol) **B** :

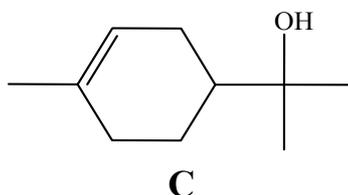


- 1) Donner le nom en nomenclature systématique des composés **A** et **B**.
- 2) Donner le nombre de stéréoisomères de configuration ( $A_1, A_2 \dots A_n$ ) pour le composé **A**. Justifier.
- 3) Donner la représentation de Cram du stéréoisomère  $A_1$  de configuration (2S, 3R). Justifier les configurations en indiquant à côté de chacun des substituants son numéro d'après le classement de Cahn Ingold et Prélog.
- 4) Quelle relation stéréochimique existe-t-il entre les isomères de configuration (2S, 3R) et (2R, 3R) de **A**.

Un mélange en quantités égales de ces deux stéréoisomères est-il optiquement actif? Justifier.

**Partie III :**

- 5) Représenter les stéréoisomères de **B**. (voir la structure dans la Partie  $\beta$ )
- 6) Sous l'action de l'acide sulfurique concentré et à température élevée, **B** se transforme en  $\alpha$ -terpinéol **C** (molécule naturelle isolée de l'huile essentielle de pin). Décrire le mécanisme de cette réaction.

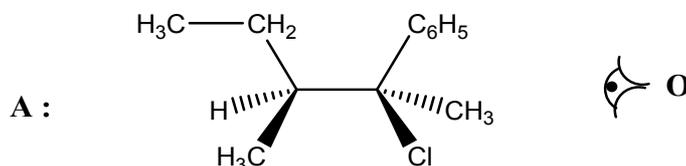


- 7) La déshydratation de **C** en milieu acide conduit à deux isomères **D** et **D'** (majoritaire) de formule brute  $C_{10}H_{16}$ . (On négligera dans cette question, les réactions de réarrangement et la protonation de double liaison)
- 7-a) Ecrire la formule plane des isomères **D** et **D'**.
- 7-b) Quels sont les produits d'ozonolyse réductrice, de **D** et de **D'**?
- 7-c) L'hydrogénation catalytique de **D** conduit à **E** ( $C_{10}H_{20}$ ).  
Préciser en représentation chaise les isomères géométriques de **E** et écrire toutes ses conformations. Donner pour chaque isomère la conformation la plus stable.

## CONCOURS PHYSIQUE-CHIMIE 2004

### PROBLÈME I

On considère l'halogénure d'alkyle **A** dont la formule semi-développée, représentée en perspective de Cram, est la suivante:



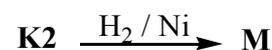
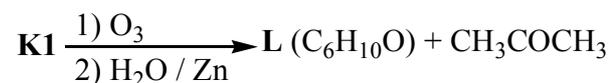
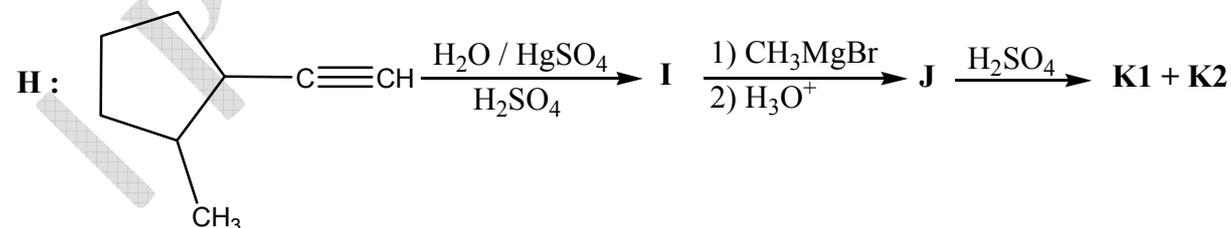
- 1) Donner en nomenclature systématique le nom du composé **A**.
- 2) Déterminer la configuration absolue aux carbones asymétriques de **A**.
- 3) Sachant que l'observation est effectuée à partir du point **O**:
  - a) Représenter, en projection de Newman le stéréoisomère **A**.
  - b) De quelle configuration Thréo ou Erythro s'agit-il?
  - c) Ecrire la conformation décalée correspondant à l'inverse optique de **A**.

L'action selon une réaction non stéréospécifique du cyanure de potassium sur **A** conduit à la formation des dérivés (2S, 3S) et (2r, 3S).

- 4) En tenant compte de l'aspect stéréochimique de cette réaction:
  - a) Déterminer la formule de **B** et de **B'**.
  - b) Détailler le mécanisme réactionnel mis en jeu.
  - c) En déduire la relation stéréochimique existant entre **B** et **B'**.

### PROBLÈME II

A). On se propose d'effectuer à partir de l'alcyne **H**, la suite réactionnelle ci-dessous:



Sans tenir compte de l'aspect stéréochimique:

A.1) Reconstituer la suite réactionnelle ci-dessus en identifiant la formule des composés **I**, **J**, **K1**, **K2**, **L** et **M**.

A.2) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape **J** donne **K1** + **K2**.

B) Le stéréoisomère **L** de configuration absolue (R) subit l'enchaînement réactionnel suivant:



En tenant compte de l'aspect stéréochimique:

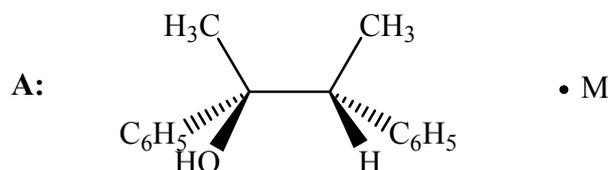
B.1) Identifier la formule des composés **N**, **N'**, **O** et **P** en reconstituant la filiation réactionnelle ci-dessus.

B.2) Expliciter le mécanisme réactionnel de l'étape **O** donne **P**.

## CONCOURS BIOLOGIE-GEOLOGIE 2004

### PROBLÈME I

Soit l'alcool tertiaire A de formule semi-développée, représentée en perspective de Cram, ci-dessous:



1°) Donner en nomenclature systématique le nom du composé A.

2°) Déterminer la configuration absolue aux carbones asymétriques de A.

3°) a) Représenter, en projection de Newman le stéréoisomère A sachant que l'observation est réalisée à partir du point M.

b) De quelle configuration Thréo ou Erythro s'agit-il?

4°) Proposer une formule semi-développée d'un alcool primaire A' isomère de position de A.

L'action de l'acide sulfurique sur A conduit aux composés B, B' et C de même formule brute.

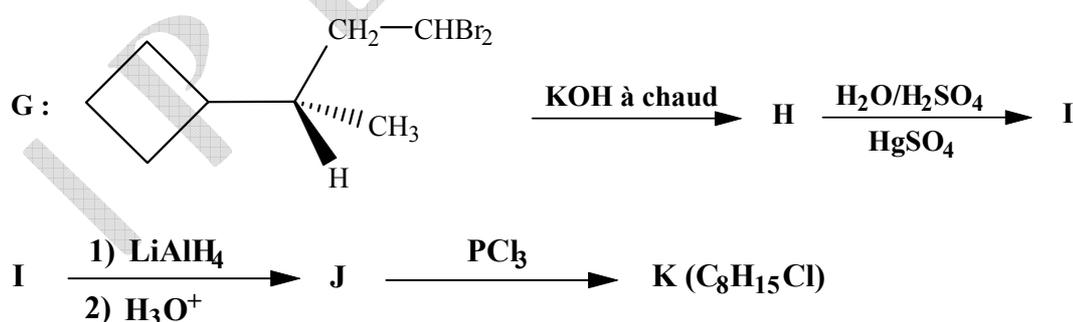
5°) Sachant que B et B' sont deux isomères géométriques et que B est l'isomère Z.

a) Déterminer la formule semi-développée de B, B' et C.

b) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape de formation de B, B' et C en tenant compte de l'aspect stéréochimique.

### PROBLÈME II

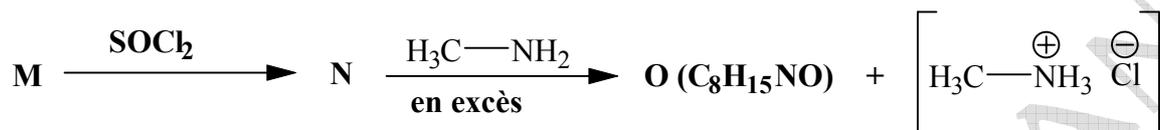
A. On réalise à partir du dérivé dihalogéné (G de configuration absolue (R)), la suite réactionnelle suivante:



A 1) Reconstituer l'enchaînement réactionnel ci-dessus en identifiant la formule des composés H, I, J et K sans tenir compte de l'aspect stéréochimique.

A 2) Ecrire les équilibres céto-énoliques correspondant au composé I, sachant qu'il présente 3 formes tautomères.

B. On effectue à partir du stéréoisomère K (2R, 3R), les réactions successives suivantes:



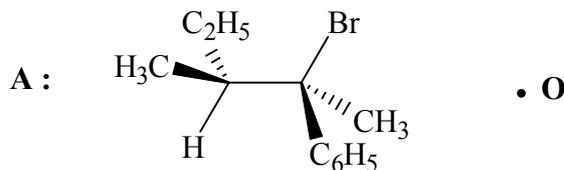
B 1) En tenant compte de l'aspect stéréochimique, reconstituer la filiation réactionnelle ci-dessus en déterminant la formule de L, L', M, N, O et P.

B.2) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape K donne L + L'.

## CONCOURS PHYSIQUE-CHIMIE 2003

### EXERCICE 1:

On considère le dérivé halogéné A de formule ci-dessous:



1°) Déterminer la configuration absolue aux carbones asymétriques de A.

2°) Représenter, en projection de Newman le stéréoisomère A; sachant que l'observation est réalisée à partir du point O. De quelle configuration thréo ou érythro s'agit-il?

3°) Donner en nomenclature systématique le nom du composé A.

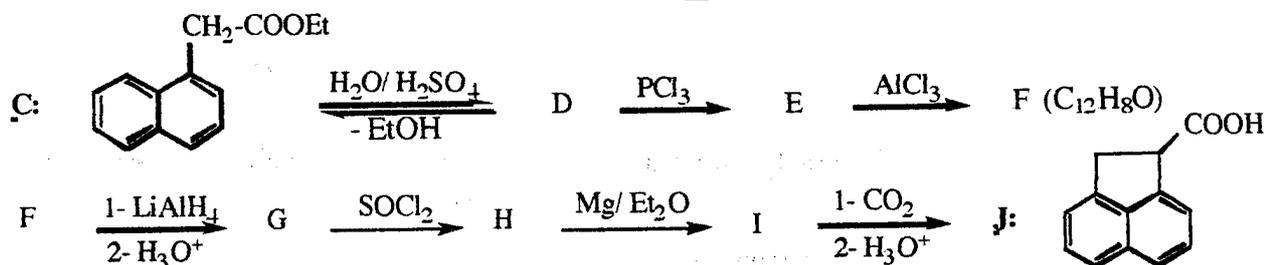
L'action de l'éthylate de sodium en milieu alcoolique (EtONa/EtOH) sur le dérivé bromé, conduit majoritairement au produit B de masse molaire  $M = 160$ .

4°) Déterminer la formule brute du composé B, sachant que la composition centésimale de chacun de ses éléments a donné le pourcentage massique suivant:

% H = 10,00 et % C = 90,00

5°) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape A. donne B en tenant compte de l'aspect stéréochimique de cette transformation.

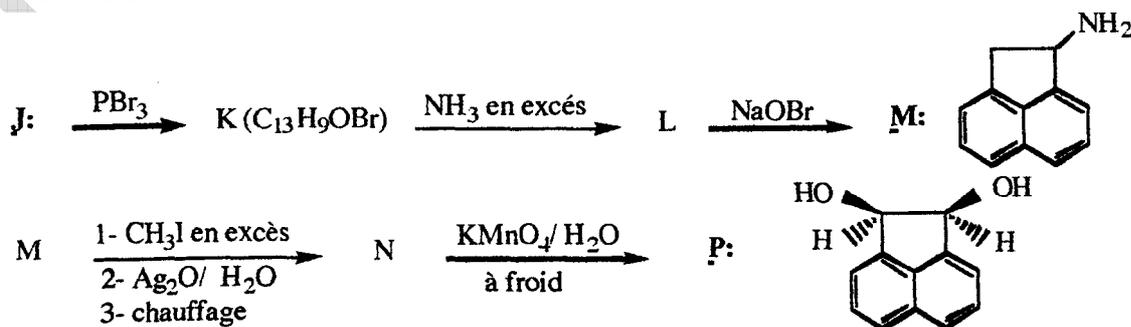
**EXERCICE 2:** On réalise à partir du 1-naph.tylacétate d'éthyle C, le processus réactionnel suivant:



1°) Sans tenir compte de l'aspect stéréochimique, reconstituer l'enchaînement réactionnel ci-dessus en identifiant la formule semi-développée des composés Q, E, F, G, H et .

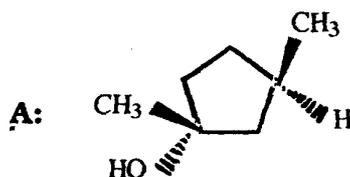
2°) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape E donne F.

On réalise à partir du stéréoisomère J de configuration absolue (S) les réactions chimiques successives suivantes:



## CONCOURS BIOLOGIE-GEOLOGIE 2003

**EXERCICE 1:** Soit l'alcool de formule semi-développée ci-dessous:



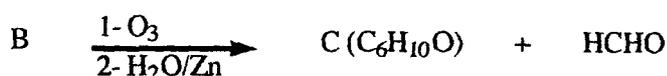
1°) Déterminer la stéréochimie géométrique (cis ou trans) relative à l'alcool A.

2°) Donner la configuration absolue aux carbones asymétriques du stéréoisomère.

3°) Écrire selon la nomenclature internationale le nom du composé.

4°) Représenter en perspective, le diastéréoisomère A' (1R, 3S).

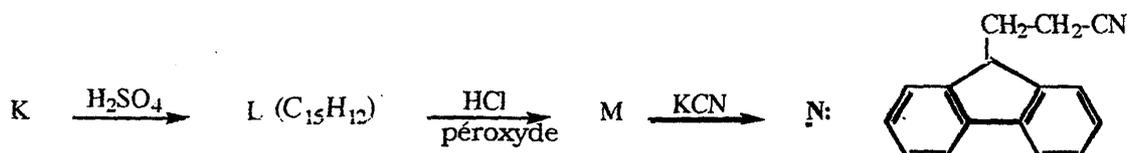
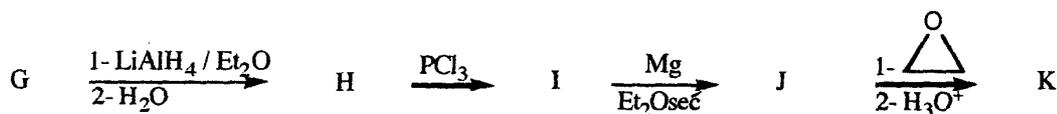
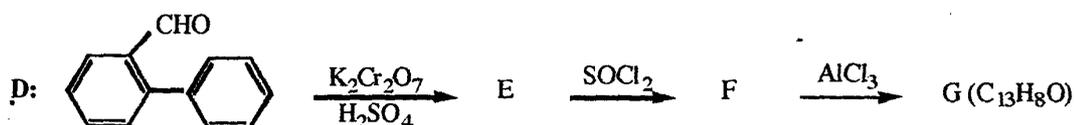
L'action de l'acide sulfurique sur le stéréoisomère A conduit aux isomères de constitutions, B' et B'' dont l'ozonolyse est réalisée selon la succession d'étapes suivantes:



5°) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape A donne B + ' + B''. En déduire la formule semi-développée du produit minoritaire.

6°) Reconstituer, en identifiant la structure de C, C' et C'', la suite réactionnelle ci-dessus.

**EXERCICE 2:** On réalise, à partir du 2-phénylbenzaldéhyde de formule ci-dessous, la filiation réactionnelle suivante:



1°) Reconstituer, en identifiant la formule semi-développée des composés E, F, G, H, I, J, K, L et M l'enchaînement réactionnel ci-dessus.

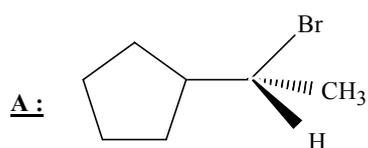
2°) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape F donne G.

3°) Déterminer la structure du produit M' obtenu par réaction de HCl sur le dérivé en l'absence de peroxyde.

4°) Détailler le mécanisme réactionnel de l'étape L donne M', en tenant compte de l'aspect stéréochimique de cette transformation.

## CONCOURS PHYSIQUE-CHIMIE 2002

### PROBLÈME I



1°) Déterminer la configuration absolue du carbone asymétrique du stéréoisomère A.

2°) Ecrire, en Nomenclature Internationale, le nom de A.

3°) Représenter, en projection de Newman, le stéréoisomère A.

Le cyanure de potassium réagit sur A, selon une réaction stéréospécifique, pour conduire au composé B

4°) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape de formation de B.

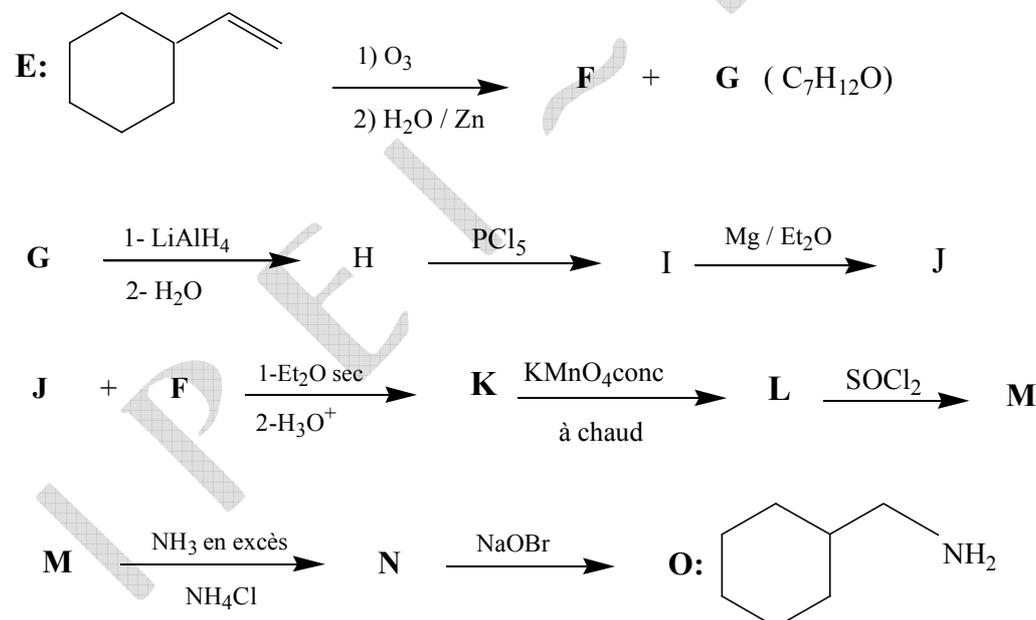
5°) Représenter, en projection de Fischer, le dérivé B.

L'action d'une base forte comme l'éthylate de sodium EtONa dans l'éthanol sur le dérivé A', inverse optique de A, a permis l'obtention des isomères de position C (majoritaire) et C'.

6°) Détailler le mécanisme réactionnel de l'étape de formation de C et de C'

### PROBLÈME II

On se propose de réaliser, à partir du vinylcyclohexane E, la synthèse de l'amine primaire O, selon la filiation réactionnelle suivante:



1) Donner, en Nomenclature Internationale, le nom de l'amine O.

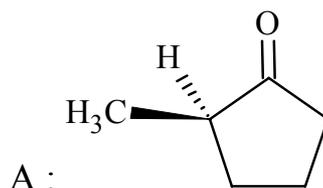
2) Représenter en perspective, l'équilibre conformationnel correspondant au vinylcyclohexane E, en précisant la conformation chaise la plus stable.

3) Reconstituer, en donnant la formule semi-développée des dérivés F, G, H, I, J, K, L, M et N, la suite réactionnelle ci-dessus.

4) Développer le mécanisme réactionnel des étapes G donne H et M donne N.

## CONCOURS PHYSIQUE CHIMIE 2001

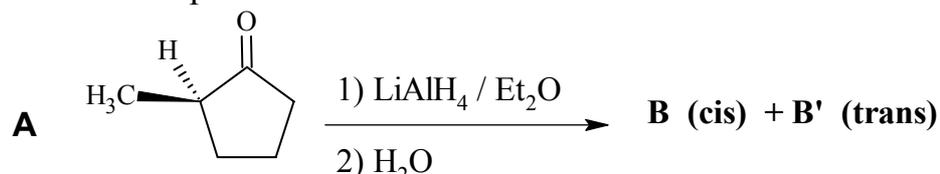
Soit le dérivé carbonylé de formule ci-dessous:



1°) Ecrire selon la nomenclature internationale le nom du composé A.

2°) Donner la configuration absolue du carbone asymétrique de A.

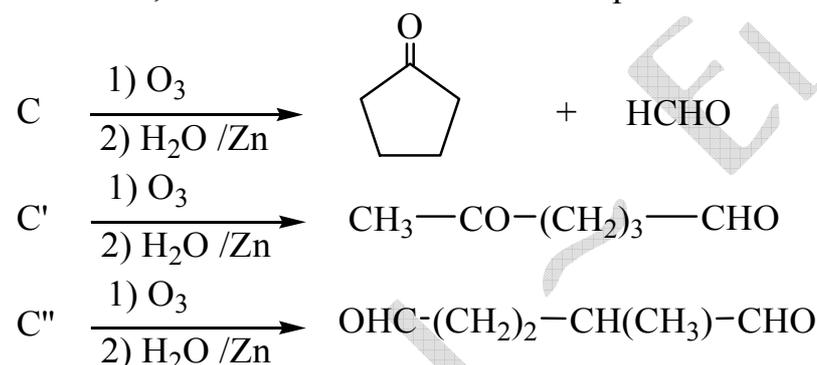
On réalise à partir du stéréoisomère A la réaction suivante:



3°) Déterminer la formule des stéréoisomères B et B' obtenus.

4°) Quelle est la relation stéréochimique qui existe entre B et B'?

Le stéréoisomère B réagit, avec l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), pour conduire aux isomères de constitutions C, C' et C'', dont la réaction d'ozonolyse suivie d'hydrolyse en milieu réducteur, donne les transformations respectives suivantes:

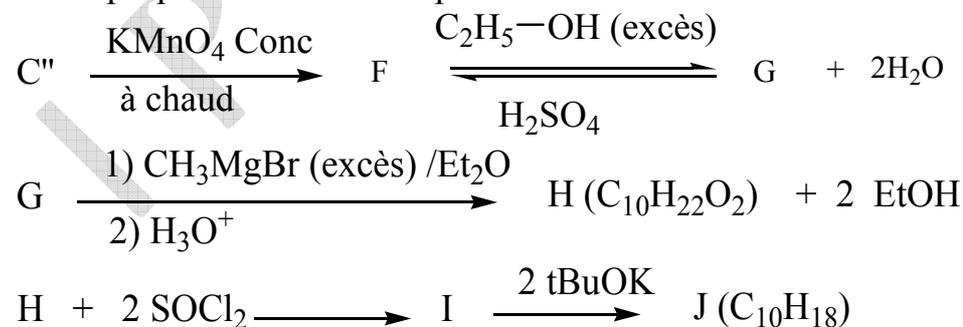


5°) Identifier la formule semi-développée de C, C' et C''.

6°) Détailler le mécanisme réactionnel ayant permis leur obtention.

7°) Quel est de C, C' et C'' le composé majoritairement obtenu?

On se propose d'effectuer à partir de C'' la filiation réactionnelle suivante:



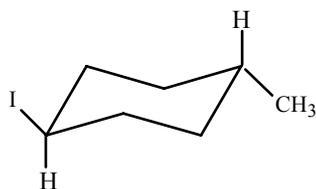
8°) Donner la formule semi-développée des composés F, G, H, I et J.

9°) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape G donne H.

## CONCOURS BIOLOGIE-GEOLOGIE 2001

### Problème I :

On considère le dérivé iodé **A** de formule ci-dessous :



1°) Donner selon la nomenclature internationale le nom du composé **A**.

2°) Représenter en perspective, son isomère géométrique **A'** dans sa conformation chaise la plus stable. Justifier votre réponse.

L'action du cyanure sur **A** conduit, selon un mécanisme réactionnel d'ordre 2 au composé **B**.

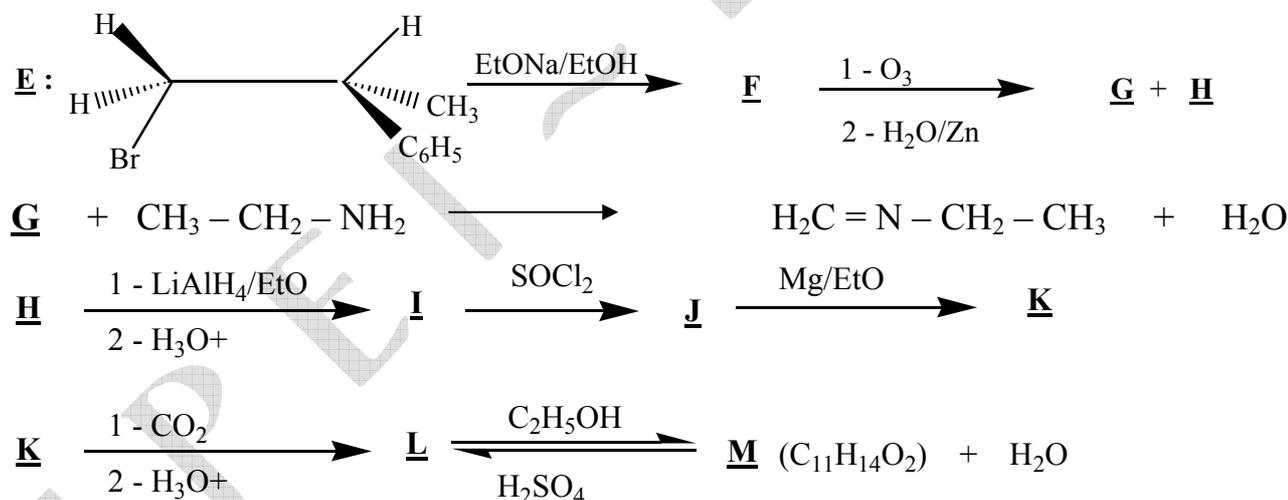
3°) Quelle est la formule semi développée du produit **B** obtenu ?

4°) a - Détailler le mécanisme réactionnel de l'étape **A** donne **B**.

b - En déduire la stéréochimie géométrique de **B**.

### Problème II :

On réalise à partir du composé **E** la filiation réactionnelle suivante :



1°) Ecrire en nomenclature internationale le nom du dérivé **E**.

2°) Quelle est la configuration absolue du carbone asymétrique de **E**.

3°) Sans tenir compte de l'aspect stéréochimique, reconstituer la suite réactionnelle ci-dessus, en identifiant la formule semi-développée des composés **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K**, **L**, **M**.

4°) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape **E** donne **F**.

## CONCOURS PHYSIQUE-CHIMIE 2000

### EXERCICE 1

L'action à froid d'une solution diluée de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ). Sur l'alcène **A** de structure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ , engendre la formation d'un composé méso **B** de formule brute  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ .

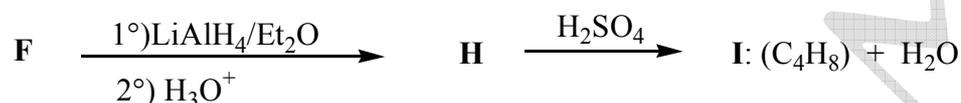
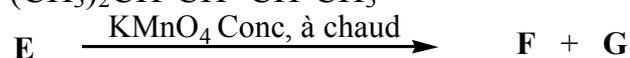
1°) Préciser la stéréochimie géométrique (Z ou E) de l'alcène **A** de départ. Justifier votre réponse en détaillant le mécanisme de passage de **A** à **B**.

2°) Déterminer la configuration absolue des carbones asymétriques de **B**.

3°) Représenter, en projection de Fischer, le stéréo isomère **B** obtenu.

### EXERCICE 2

On se propose d'effectuer une série de réactions à partir du composé **E** de structure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$



#### Question 1

a- Ecrire le nom du composé **E** selon la nomenclature internationale.

b- Donner la structure des composés **F**, **G**, **H** et **I**.

Le dérivé **G** traité par l'éthanol en milieu acide sulfurique, engendre la formation de **K**.

L'action d'un excès d'iodure de méthylmagnésium sur **K** conduit, après hydrolyse acide du mélange réactionnel, aux produits **L** et **M**.

#### Question 2

a- Déterminer la formule semi développée des composés **K**, **L** et **M**, sachant que **L** est un alcool tertiaire.

b- Développer le mécanisme réactionnel de formation du composé **K**.

### EXERCICE 3

Un chimiste a synthétisé au laboratoire deux esters **N<sub>1</sub>** et **N<sub>2</sub>** de masse molaire  $M=116$ ; de même formule brute et dont la composition centésimale a donné les pourcentages massiques suivants :

$\%C=62,07$ ;  $\%H=10,34$  et  $\%O=27,59$

1°) Déterminer la formule brute correspondant aux esters **N<sub>1</sub>** et **N<sub>2</sub>**, à partir des masses molaires atomiques suivantes exprimées en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :  $C=12$ ,  $H=1$  et  $O=16$ .

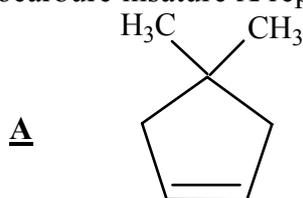
2°) les spectres IR et RMN du proton des deux esters **N<sub>1</sub>** et **N<sub>2</sub>** sont représentés par les figures

1-a et 1-b. Indexer ces spectres et en déduire la structure des composés **N<sub>1</sub>** et **N<sub>2</sub>**

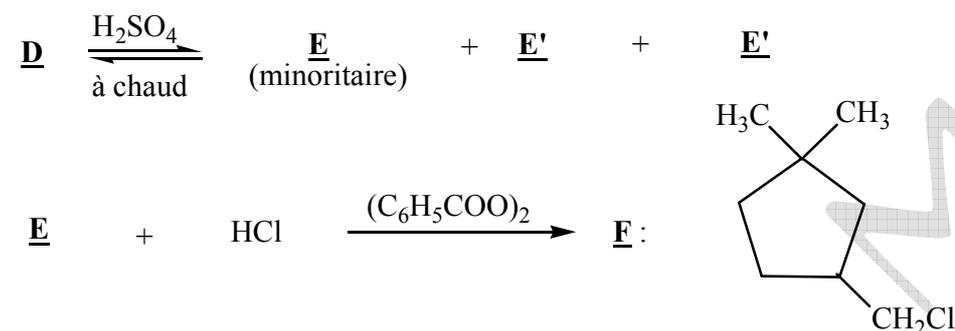
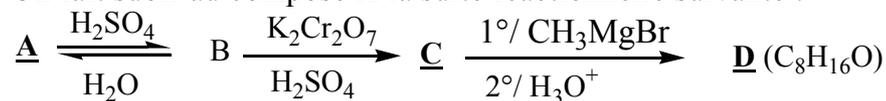
## CONCOURS PHYSIQUE-CHIMIE 1999

**Partie I :**

Considérons l'hydrocarbure insaturé **A** représenté ci-dessous :



On fait subir au composé **A** la suite réactionnelle suivante :

**Questions :**

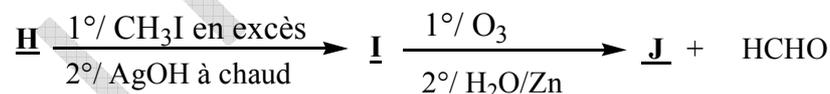
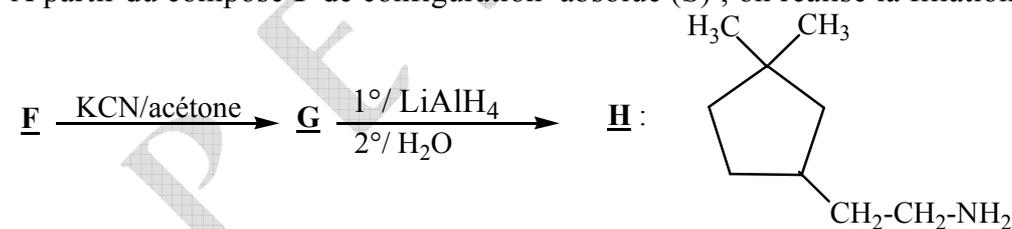
1°) Sachant que les dérivés **E**, **E'** et **E''** obtenus décolorent l'eau de brome, reconstituer l'enchaînement réactionnel ci-dessus en identifiant la formule des composés **B**, **C**, **D**, **E**, **E'** et **E''**. Indiquer les dérivés qui peuvent exister sous plusieurs formes stéréoisomères.

2°) Donner en nomenclature internationale le nom des composés **A**, **B** et **C**.

3°) Détailler le mécanisme réactionnel de l'étape **D** → **E** + **E'** + **E''**.

**Partie II :**

A partir du composé **F** de configuration absolue (S) ; on réalise la filiation réactionnelle ci-dessous :

**Questions :**

1°) Reconstituer l'enchaînement réactionnel ci-dessus en écrivant la formule semi-développée des composés **G**, **I**, **J**, **K**, et **M**.

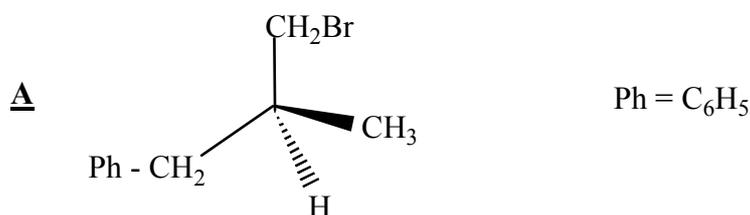
2°) Détailler le mécanisme mis en jeu lors de l'étape **F** donne **G**

3°) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape de formation du composé **M** à partir de **L**.

## CONCOURS PHYSIQUE-CHIMIE 1998

### PROBLEME

On considère le composé A représenté ci-dessous :



1/ 1°) Déterminer la configuration absolue du carbone asymétrique de A selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et prélog. Justifier.

2°) Donner le nom du composé A en nomenclature internationale.

3°) Traité par l'éthylate de sodium (EtONa) en milieu alcoolique, le composé A se transforme en un produit B de formule brute (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>). L'ozonolyse de B, suivie d'une hydrolyse en présence de zinc, conduit à deux produits C et D.

- Donner les formules structurales des composés B, C et D.

4°) On donne les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire du proton du composé C.

4- a- Identifier les principales absorptions caractéristiques du composé C.

4- b- Attribuer le déplacement chimique  $\delta$  en ppm pour chaque type de protons de la molécule C.

Justifier.

I) L'action du cyanure de sodium (NaCN) dans l'acétone sur le composé A représenté ci-dessus conduit à un composé E de formule brute (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N)

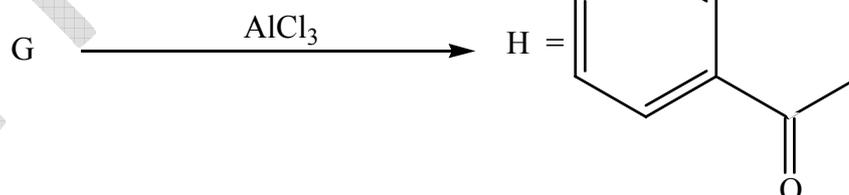
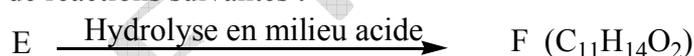
1°) 1-a- Ecrire la formule structurale du composé E

1-b- Donner la nature et le mécanisme réactionnel de la transformation

A  $\longrightarrow$  E sachant qu'elle se fait avec une cinétique du second ordre.

1-c- Connaissant la configuration absolue de A, déduire celle de E.

2°) - Dans ce qui suit on ne tiendra pas compte de la stéréochimie de E. On réalise sur E la série de réactions suivantes :



2.a- Ecrire les formules structurales de F et G.

2.b- Détailler le mécanisme de formation de H à partir de G.

2.c- L'action de l'iodure de méthylmagnésium (CH<sub>3</sub>MgI), suivie d'une hydrolyse acide transforme le composé H en I.

- Ecrire la formule de I.

- Combien de stéréoisomères peut-on dénombrer pour I ?

**CONCOURS BIOLOGIE ET GEOLOGIE 1998**

Un composé organique **A**, chauffé a  $150^{\circ}\text{C}$  en présence d'acide sulfurique concentré, conduit à deux composés **B<sub>1</sub>** et **B<sub>2</sub>** qu'on sépare par chromatographie.

**B<sub>1</sub>** subit une ozonolyse en milieu réducteur et conduit à deux autres composés **C** et **D** qui donnent un précipité avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH).

Mis en présence de diode ( $\text{I}_2$ ) en milieu basique, **C** donne un précipité d'iodoforme ( $\text{CHI}_3$ ) A côté d'un sel. **D** réduit la liqueur de Fehling.

1°) Quelles sont les fonctions organiques existantes dans chacun des composés **C**, **D**, **B<sub>1</sub>** et **A** ? Justifier votre réponse sans écrire les réactions chimiques.

2°) on donne le spectre de RMN du composé **C** de masse molaire 72g (figure1)

2-a Déterminer le formule structurale de **C** à partir du spectre de RMN.

2-b Attribuer à chacun des signaux du spectre de RMN  $^1\text{H}$  du composé **C** les protons correspondants.

3°) Proposer une formule structurale pour le composé **D** de formule brute ( $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ ) en vous aidant des spectres de RMN  $^1\text{H}$  et d'infrarouge de ce composé (figure 2 et 3).

4°) 4-a- Ecrire la formule structurale de **B<sub>1</sub>** en vous basant sur les résultats précédents

4-b- Représenter, dans l'espace, les différents stéréo-isomères de **B<sub>1</sub>**.

5°) L'ozonolyse de **B<sub>2</sub>** donne la méthylphénylcétone et un autre produit.

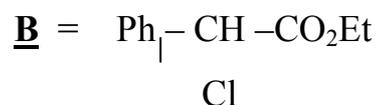
5-a Ecrire la formule semi-développée de **B<sub>2</sub>**

5-b Quelle est la formule semi-développée du composé **A** ?

## CONCOURS TECHNOLOGIQUE 1997

### PROBLEME I

On désigne par **B** le composé suivant :

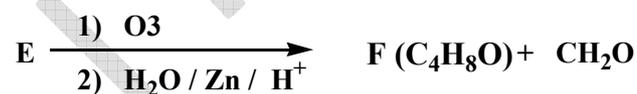
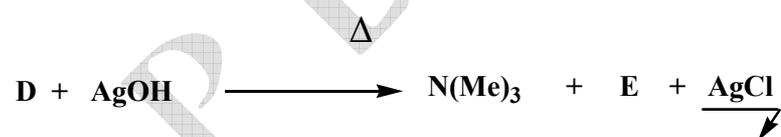


- a) Représenter dans l'espace selon Cram le composé **B** de configuration S.
- b) On fait réagir sur l'isomère de configuration S du composé **B** deux moles d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ).
- Donner la structure et la configuration absolue du produit obtenu **C** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ).
- c) **C** traité par  $\text{Na NO}_2$  en milieu acide chlorhydrique, donne après hydrolyse, un composé **D** de formule brute ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_3$ ).
- Quelle est la structure de **D** ?
  - détailler le mécanisme de formation de **D**.

### PROBLEME II :

Le 2-chloropropane réagit avec le magnésium dans l'éther anhydre en donnant un composé **A**. L'action de l'éthanal sur **A** suivie d'une hydrolyse conduit au produit **B** ( $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ ). Traité par le chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ), **B** donne le dérivé halogéné correspondant **C**. Ce dernier réagit mole à mole avec la triméthylamine  $\text{N}(\text{Me})_3$  pour fournir le sel d'ammonium **D**.

On fait subir à **D** les traitements suivants :

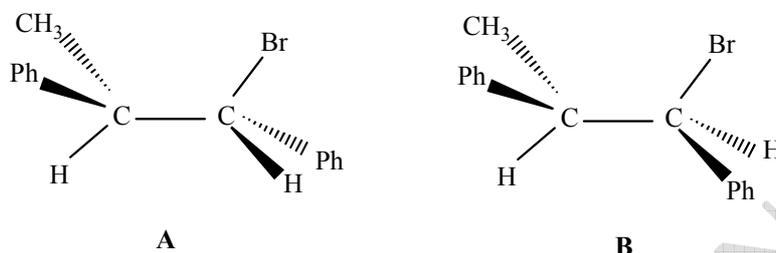


- 1) Ecrire les formules structurales de **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, et **F**.
- 2) Détailler le mécanisme des étapes  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  et  $\text{B} \rightarrow \text{C}$ .
- 3) Quels sont les produits obtenus par ozonolyse de **E** en milieu oxydant ?
- 4) Donner les formules structurales des produits qu'on peut obtenir par action de **E** sur le méthylbenzène en milieu acide ; détailler les mécanismes de leur formation.

## CONCOURS SCIENTIFIQUE 1997

### PROBLEME I : (3 points)

a) Indiquer selon les règles de Chan, Ingold et Prélog la configuration absolue des centres d'asymétrie des composés suivants :



b) Quelle est la relation stéréochimique qui existe entre **A** et **B** ?

c) Représenter **A** et **B** en projection de Newman selon l'axe reliant les carbones asymétriques.

d) **A**, traité par une base forte dans un solvant apolaire, donne un produit **C**.

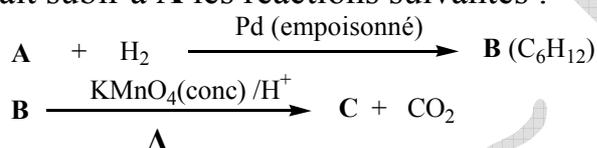
- Etablir la structure du produits **C** et dire à quel type de mécanisme appartient cette réaction ?

- Nommer le produit **C** selon la nomenclature internationale.

### PROBLEME II : (7points)

Un alcyne vrai **A**, de formule brute  $C_6H_{10}$ , est optiquement actif.

On fait subir à **A** les réactions suivantes :

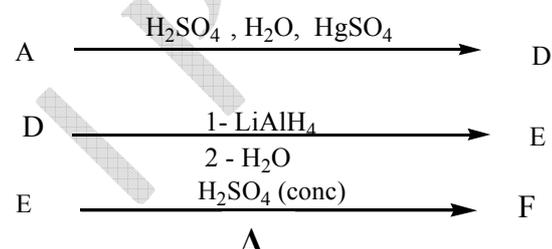


**C** est un acide optiquement actif de configuration absolue **R**.

1-a) En explicitant les schémas réactionnels, montrer que ces données permettent de déterminer la structure de **A**.

b) Donner son nom en nomenclature internationale.

2) Sur le composé **A** de configuration **R**, on réalise la série de réactions suivantes :



2-a) Détailler le mécanisme de formation de **D** et donner sa structure.

b) **E** est, en fait un mélange d'isomères :

- Indiquer leurs nombres et le type d'isomérisation qu'ils présentent.

- Détailler le mécanisme de leur formation et en déduire l'activité optique du mélange.

c) Quels hydrocarbures **F** obtient-on ? Justifier leur formation

# CORRECTIONS

## CORRECTION CONCOURS PHYSIQUE – CHIMIE 2008

## Exercice I : 8 points

## 1- a-1

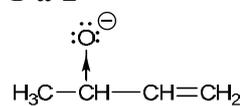


C'est le plus stable par effet +I des deux méthyles sur le carbocation

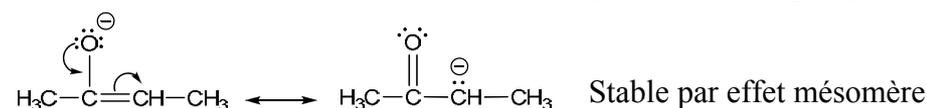


Moins stable, effet +I d'un méthyle seulement

## 1-a-2

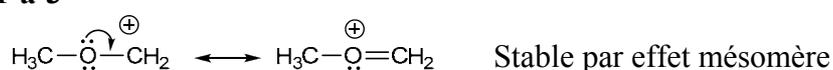


Instable par effet +I du groupement hydrocarboné

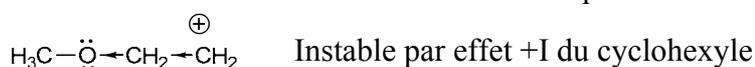


Stable par effet mésomère

## 1-a-3

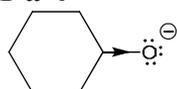


Stable par effet mésomère

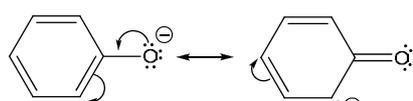


Instable par effet +I du cyclohexyle

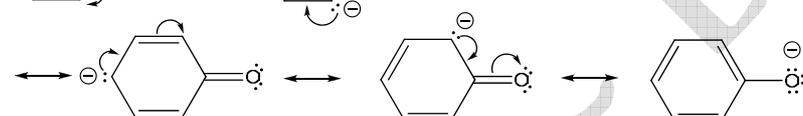
## 1-a-4



Instable par effet -I de l'oxygène



Stable par effet mésomère

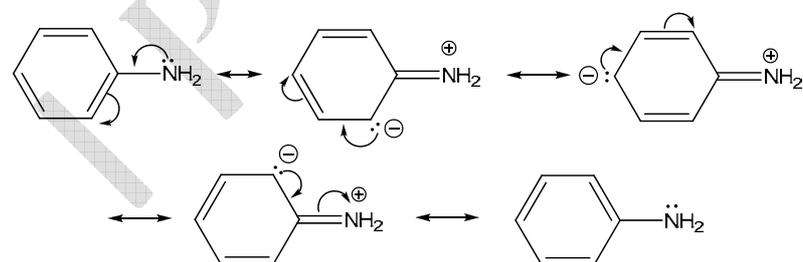


## 1-b

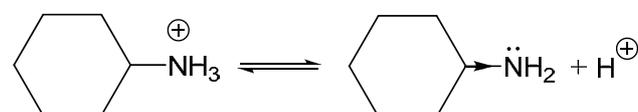
Pour le premier acide, l'équilibre acido-basique s'écrit:



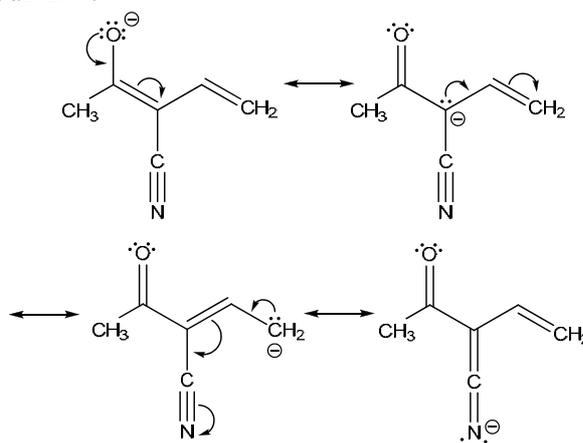
La base conjuguée est faible à cause de la délocalisation du doublet libre de l'azote. Il lui correspond donc l'acide au pKa le plus faible : 4,6



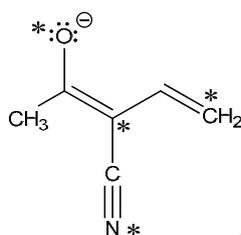
Le deuxième acide, lui correspond une base conjuguée forte par effet +I du groupement cyclohexyle. C'est donc un acide faible: pKa = 11,2.



2-a Il existe 4 formes limites pour  $Y^{\ominus}$  :



2-b



### Exercice II : 3,5 points

1) - **K** de formule brute ( $C_{14}H_{12}$ ) décolore une solution de  $Br_2$  dans le  $CCl_4$  : présence d'insaturation(s) double ou triple

- **K** n'absorbe qu'une seule molécule de  $H_2$  : indique la présence d'un alcène

- l'oxydation forte de **K** donne un produit unique : l'acide benzoïque, ceci indique que **K** est un alcène symétrique

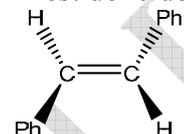
de la forme :  $Ph-CH=CH-Ph$

- Il peut donc présenter une isomérisation géométrique Z ou E.

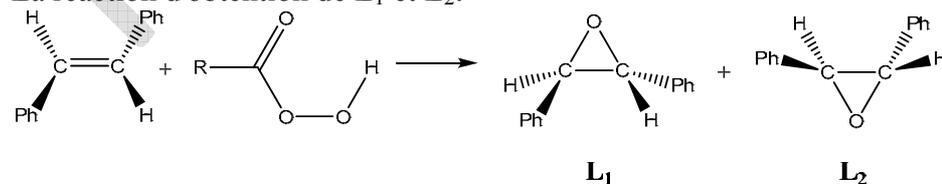
2) L'oxydation ménagée de **K** aboutissant par une addition syn à un mélange racémique, indique que l'alcène de départ est de configuration "E".

Ceci est confirmé par l'étape aboutissant à **M** qui est un composé unique, achiral, ne pouvant être obtenu que par l'ouverture de l'époxyde trans.

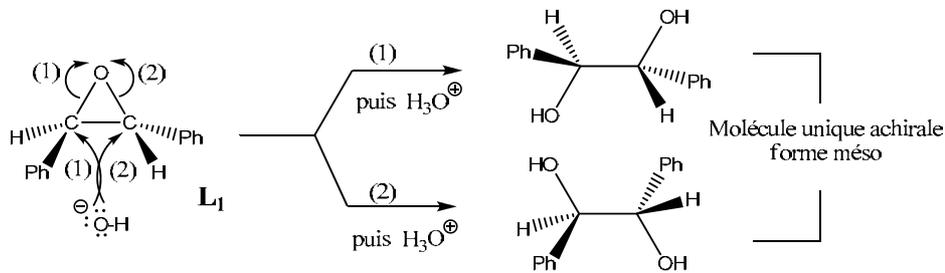
**K** est donc de configuration "E"



La réaction d'obtention de  $L_1$  et  $L_2$ :

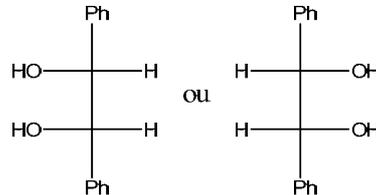


3) Mécanisme d'obtention de **M** à partir de  $L_1$  et  $L_2$

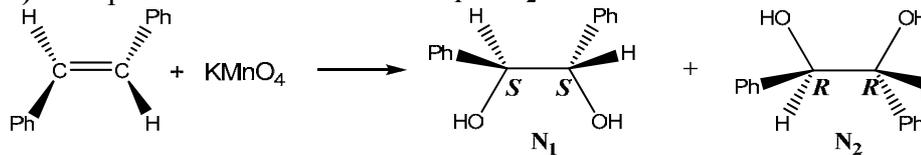


La réaction avec  $L_2$  conduit aux mêmes produits

4) Projection de Fischer de **M**:



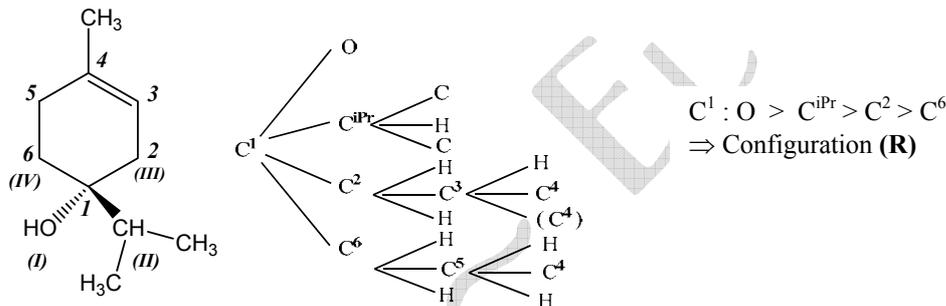
5) La représentation de Cram de  $N_1$  et  $N_2$



$N_1$  et  $N_2$  forment un mélange racémique de deux énantiomères

**Problème : 8,5 points**

1)

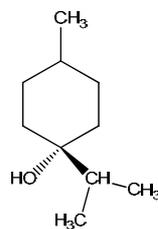


2) (+)-(R)-1-isopropyl-4-méthylcyclohex-3-énol

3) (+) : signe du pouvoir rotatoire spécifique, il s'agit d'un énantiomère dextrogyre.

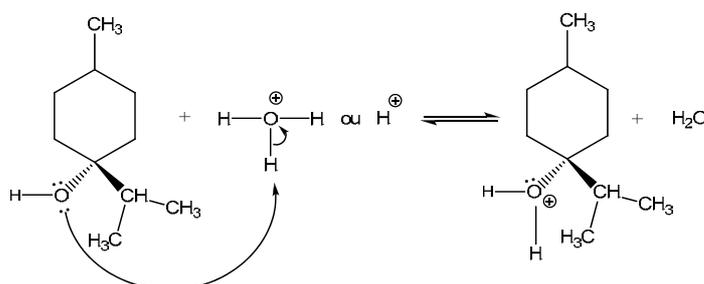
4) (-)-(S)-1-isopropyl-4-méthylcyclohex-3-énol

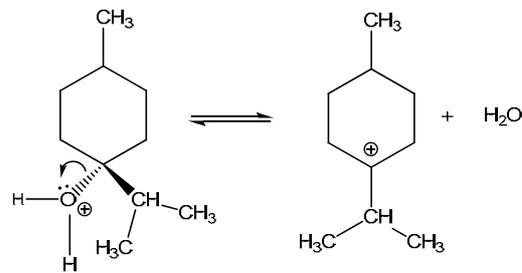
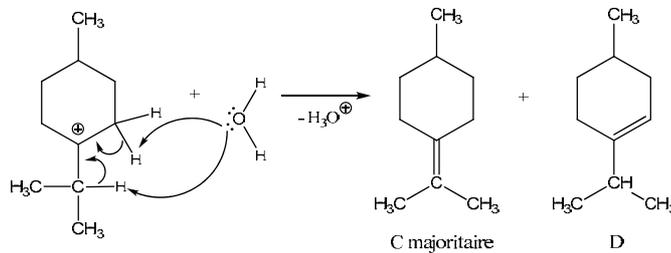
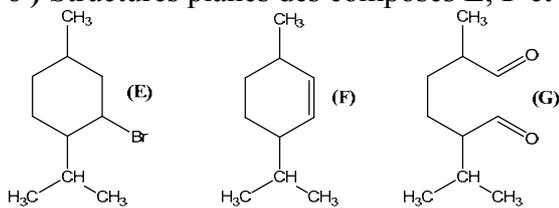
5) Structure de **B**:



**Mécanisme de formation de C et D:** - alcool tertiaire  $\rightarrow$  mécanisme E1

**Étape 0 :**



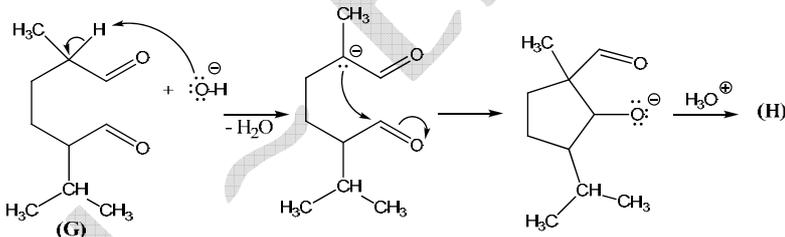
**Étape 1 :****Étape 2 :****6) Structures planes des composés E, F et G**

7)  $t\text{-BuO}^\ominus$  étant une base encombrée, l'alcène majoritairement formé est le moins substitué.

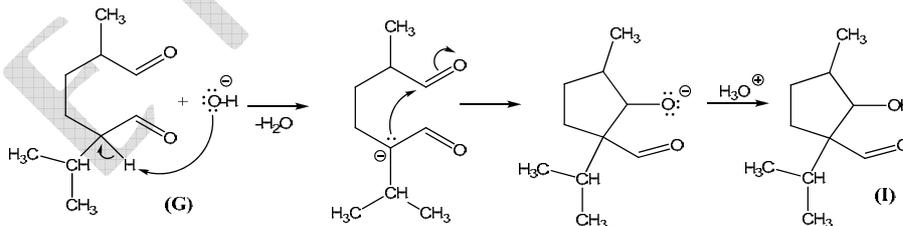
Produit minoritaire : le composé D

Exemple de réactif:  $\text{MeONa}$  dans  $\text{MeOH}$

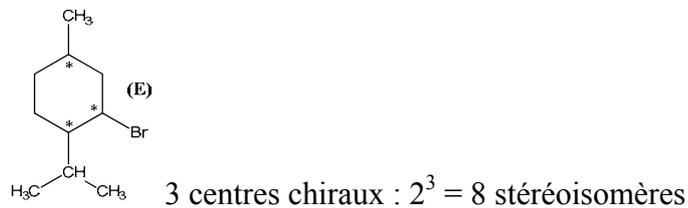
8) Réaction aboutissant à **H** : Aldolisation ou condensation de Claisen



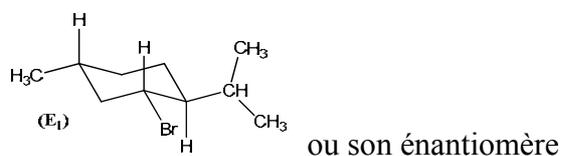
9)



10)



11)

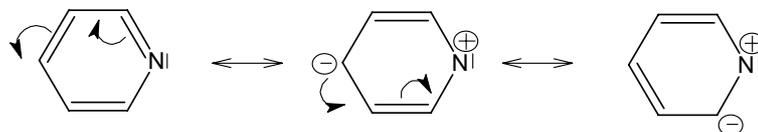


## CORRECTION CONCOURS BIOLOGIE-GEOLOGIE 2008

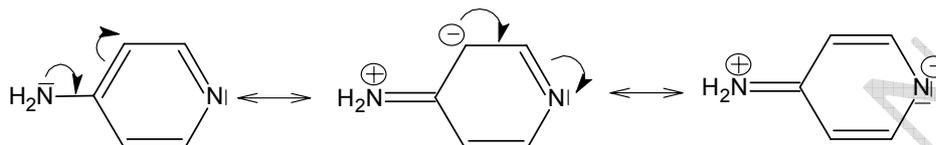
## EXERCICE (3,5 pts)

## 1- Interprétation :

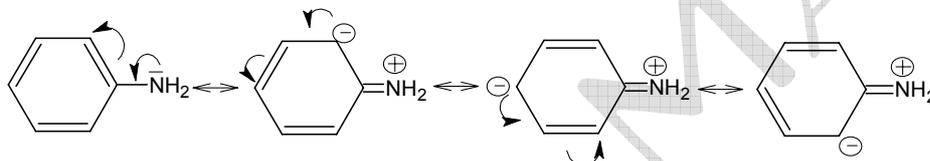
Dans la pyridine 1, le doublet de l'azote n'est pas engagé dans la conjugaison :



Dans la 4-aminopyridine 2, l'effet mésomère +M du groupe amino augmente la densité électronique sur l'azote du cycle.



Pour l'aniline 3, le doublet de l'azote participe à la conjugaison :



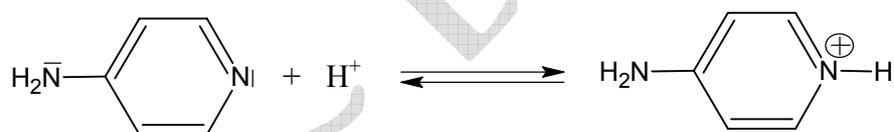
Attribution des pKa :

1 : 5,25

2 : 9,11

3 : 4,63

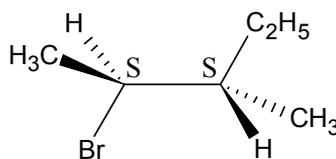
2- Le doublet de l'azote du groupe amino n'est pas disponible puisqu'il est engagé dans la conjugaison et seul l'azote du cycle est protoné.



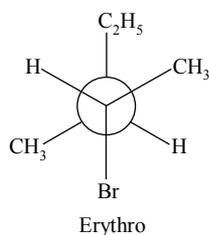
Si la protonation est juste mais n'est pas justifiée → 0,25pt uniquement

## PROBLEME I (7,5 pts):

1-

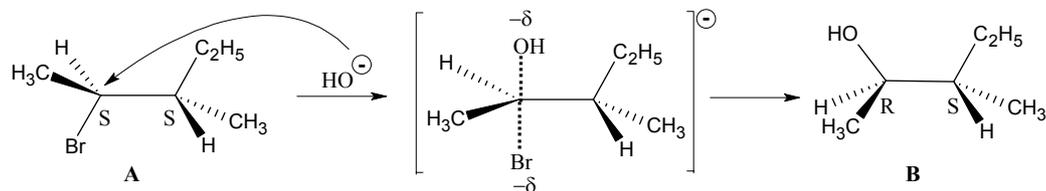


2

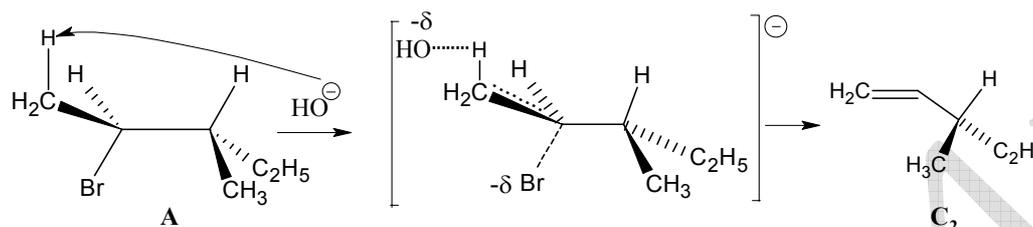
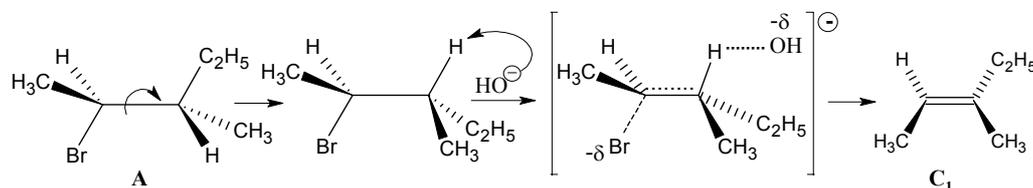


3 -Réactions du second ordre : S<sub>N</sub>2/E2

B : produit de substitution S<sub>N</sub>2



**C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> : produits d'élimination E2**  
H et Br coplanaires et antiparallèles



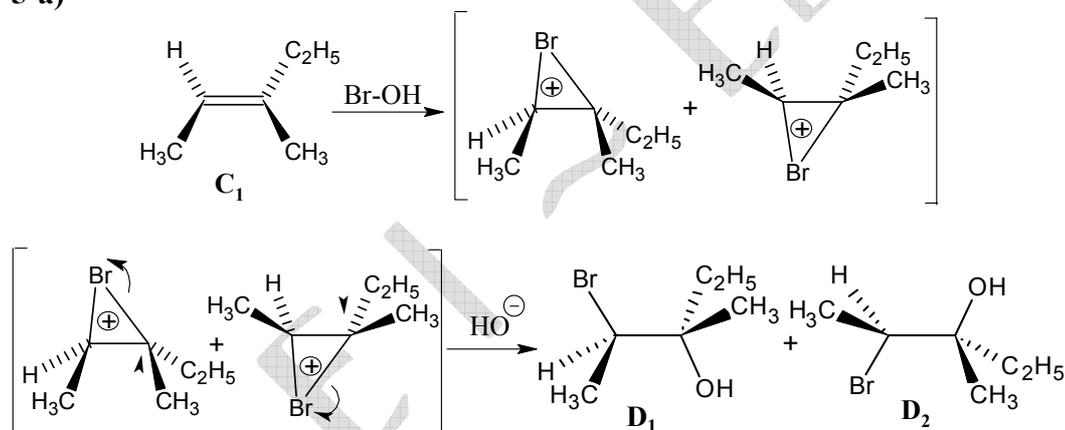
La réponse est considérée comme fautive si l'attribution de **C<sub>1</sub>** et de **C<sub>2</sub>** est inversée et seul le mécanisme sera noté dans ce cas.

**4- B** : Isomérisie optique. Carbone 2 : "R". Carbone 3 : "S".

**C<sub>1</sub>** : Isomérisie géométrique. Configuration " E "

**C<sub>2</sub>** : Isomérisie optique. Configuration absolue "S"

**5-a)**

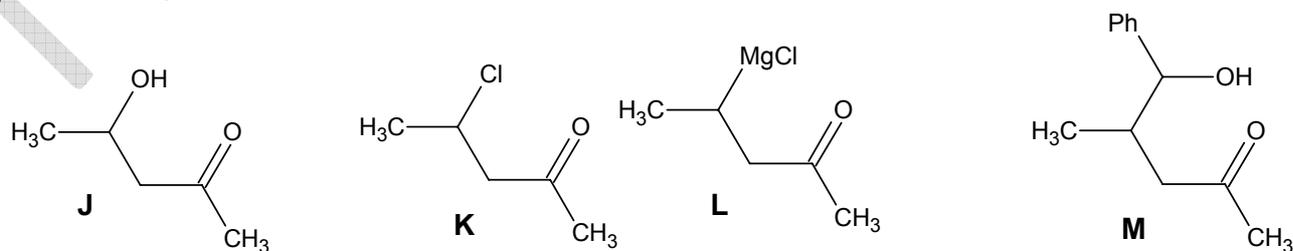


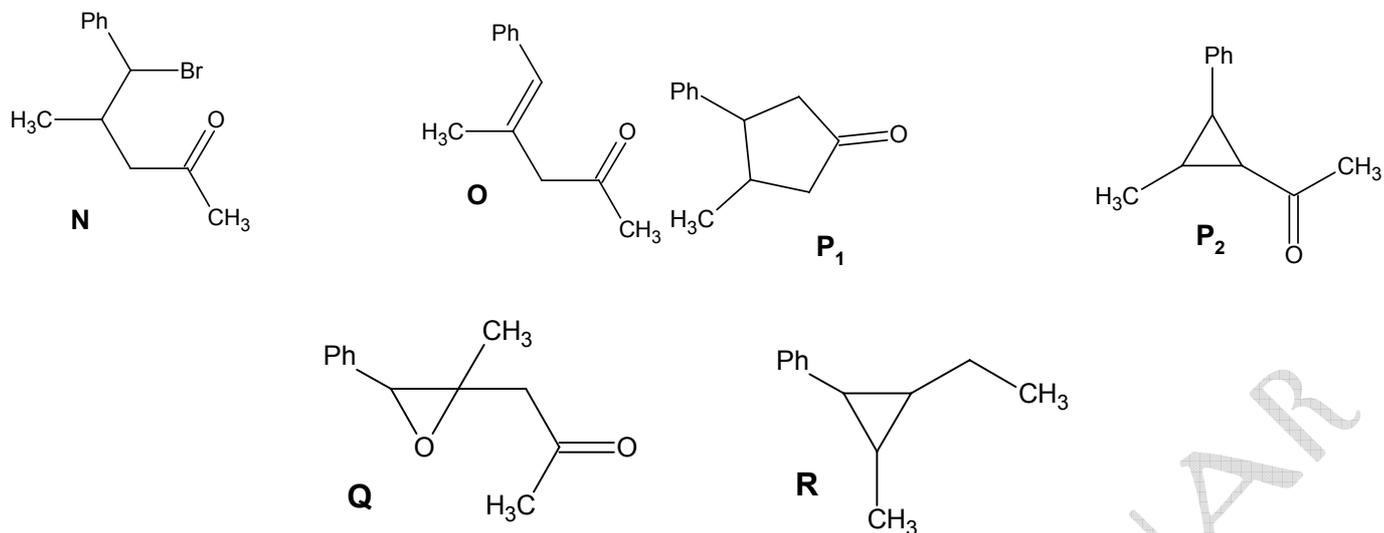
**5-b) D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> : deux énantiomères**

**PROBLEME II (9 pts):**

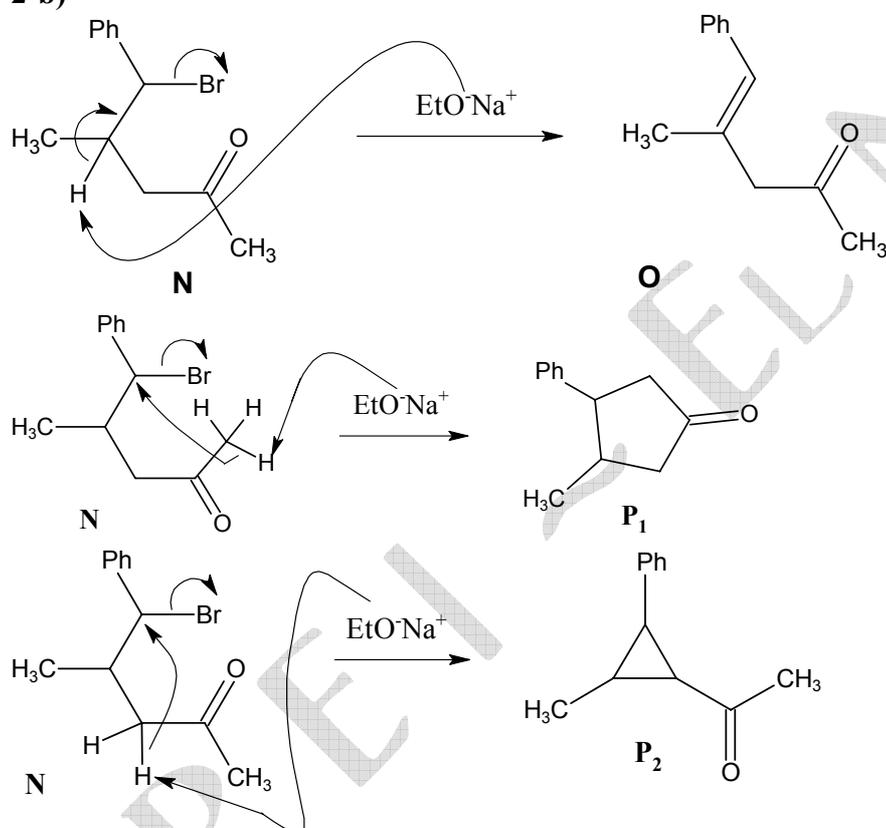
**1) I:** Pent-4-yn-2-ol

**2-a)**





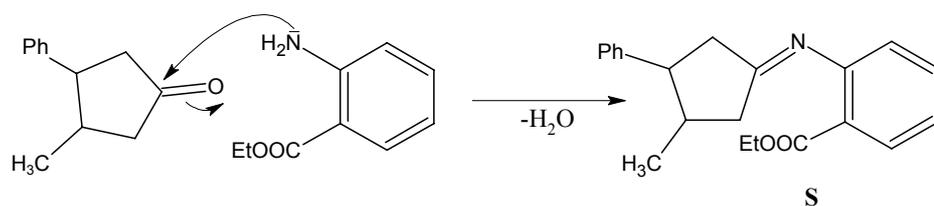
Pour les produits  $P_1$  et  $P_2$  la réponse est considérée comme fautive si l'attribution est inversée  
2-b)



3) Si la base utilisée est une base encombrée (t-BuOK) elle arrache le proton le plus dégagé et le produit majoritaire sera  $P_1$ .

4) Cette réaction est une réduction de Wolf-Kischner. Une réduction équivalente, celle de Clemmensen, utilise comme réactif  $HCl / Zn, Hg$

5)



## CORRECTION CONCOURS PHYSIQUE-CHIMIE 2007

### Problème I : Effets électroniques et acido-basicité (8,5pts)

I.1) les composés A<sub>i</sub> sont tous des bases de Lewis.

Chacun d'eux porte un doublet non liant sur l'atome d'oxygène.

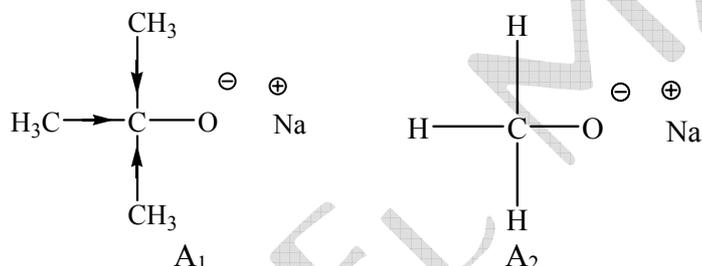
I.2) Lorsque le pK<sub>a</sub> augmente, la basicité augmente.

Or  $pK_a(A_1) > pK_a(A_2) > pK_a(A_3) \rightarrow A_1$  est plus basique que  $A_2$  et  $A_2$  est plus basique que  $A_3$ .

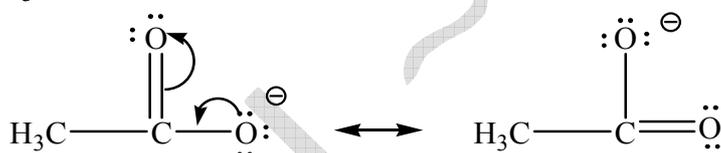


L'effet +I ou +M renforce la basicité alors que l'effet -M ou -I atténue la basicité.

$A_1$  possède trois méthyles à effet (+I) qui renforcent la basicité.  $A_1$  est plus basique que  $A_2$ .

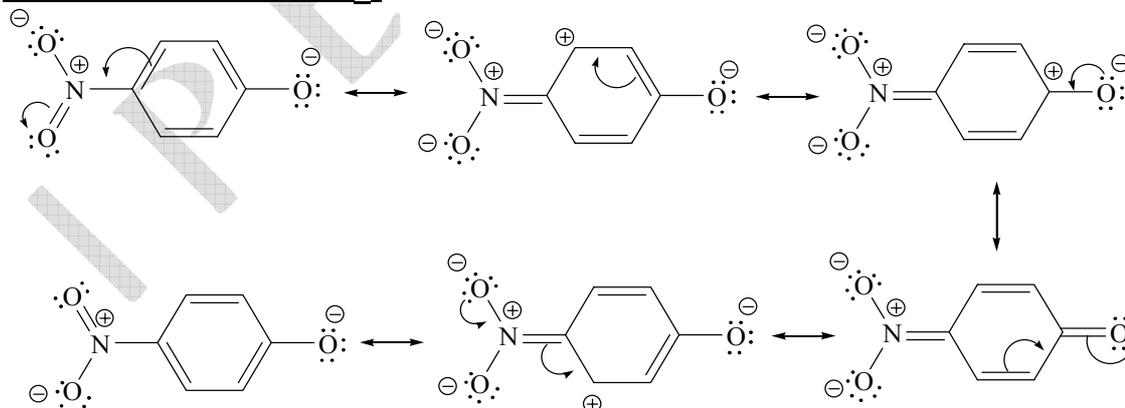


Contrairement à  $A_1$  et  $A_2$ , le doublet responsable du caractère basique dans l'ion acétate, est délocalisé. Ceci conduit à une dilution de charge qui atténue le caractère basique de l'ion acétate  $A_3$ .

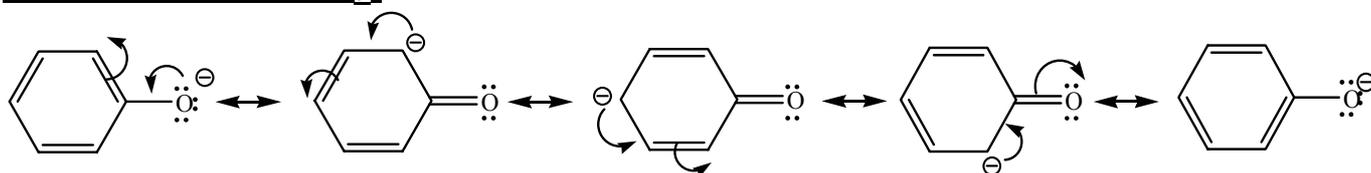


I.3.  $A_4$  (12 électrons délocalisés) et  $A_6$  (8 électrons délocalisés) sont conjuguées.

Formules mésomères de  $A_4$ :



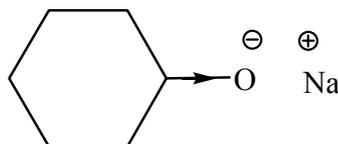
Formules mésomères de  $A_6$ :



**I.4.** Lorsque le pKa augmente la basicité augmente donc  $A_5$  est plus basique que  $A_6$  plus basique que  $A_4$ . En effet,

$$pK_a(A_5) > pK_a(A_6) > pK_a(A_4).$$

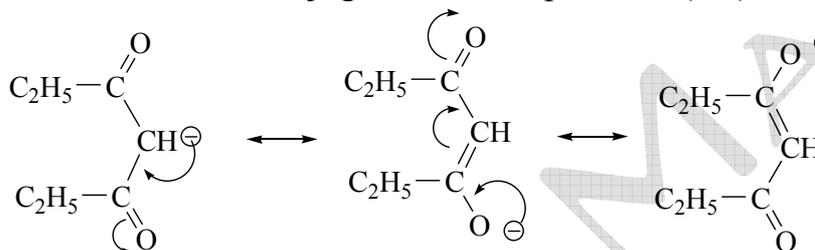
Dans  $A_5$  le doublet d'électrons est localisé sur l'oxygène et l'effet +I du groupe cyclohexyle renforce la basicité.



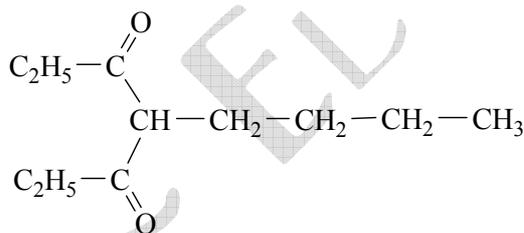
La délocalisation du doublet responsable du caractère basique dans  $A_4$  et  $A_6$  entraîne une dilution de charge donc une diminution de la basicité.

Dans  $A_4$ , il y a plus de délocalisation (plus de formules mésomères) et  $A_4$  est moins basique que  $A_6$ , moins basique que  $A_5$ . (voir I.3.)

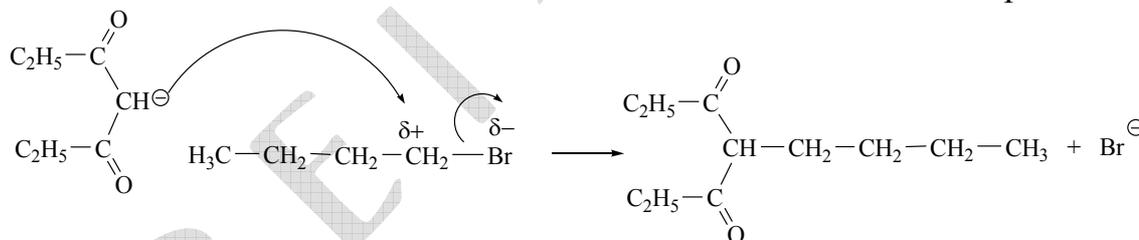
**I.5.1.** Le dérivé **I** est un carbanion conjugué, stabilisé par effet (-M), de structure :



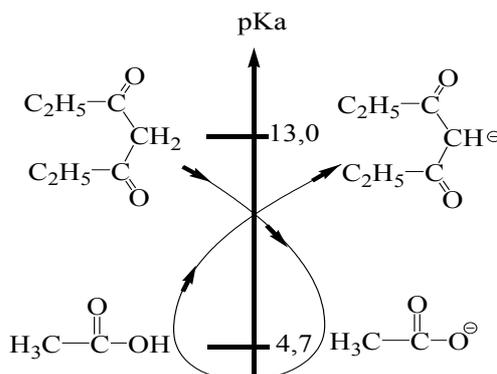
**Structure du composé Y :**



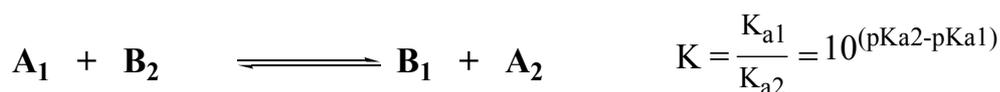
**I.5.2.** Le mécanisme de formation de **Y** est une substitution nucléophile bimoléculaire  $S_N2$ .



**I.5.3.** Avec la règle de gamma, on montre que la réaction acido basique entre le malonate de diéthyle et l'acétate de sodium est très limitée et sa constante d'équilibre est  $K_0(T) = 10^{-(13-4,7)} = 10^{-8,3}$ . La déprotonation du malonate de diéthyle ne peut pas être réalisée avec l'acétate de sodium.



**Remarque :** L'ordre des pKa relatifs à deux couples acide-bases  $A_1/B_1$  et  $A_2/B_2$  permet de prévoir dans quel sens évolue une réaction acide-base.

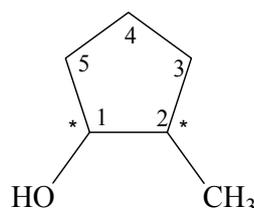


Où K est la constante d'équilibre de la réaction.

## Problème II : Stéréochimie et mécanismes réactionnels (6.5pts)

**Partie I :**

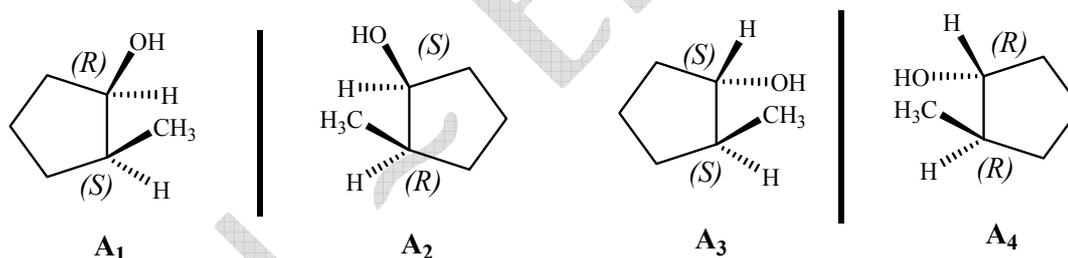
**II.1. A :**



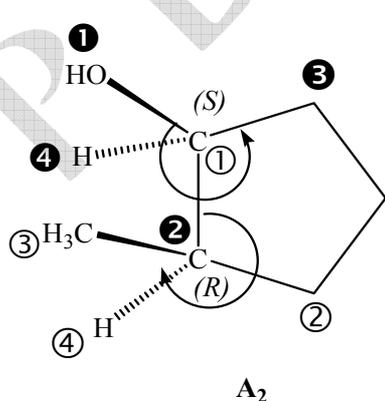
2-Méthylcyclopentan-1-ol ou simplement 2-Méthylcyclopentanol

**II.2.**  $C_1$  et  $C_2$  sont deux carbones asymétriques portant chacun quatre substituants différents. L'alcool A possède 2  $C^*$   $\rightarrow 2^n = 2^2 = 4$  stéréoisomères possibles.

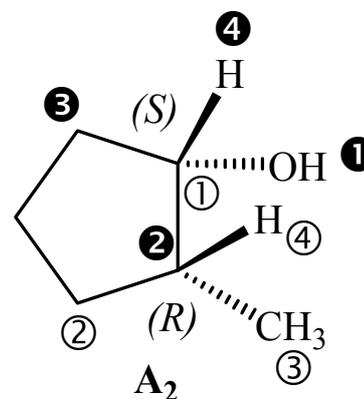
**II.3.  $A_1, A_2, A_3$  et  $A_4$  :** représentation des 4 stéréoisomères



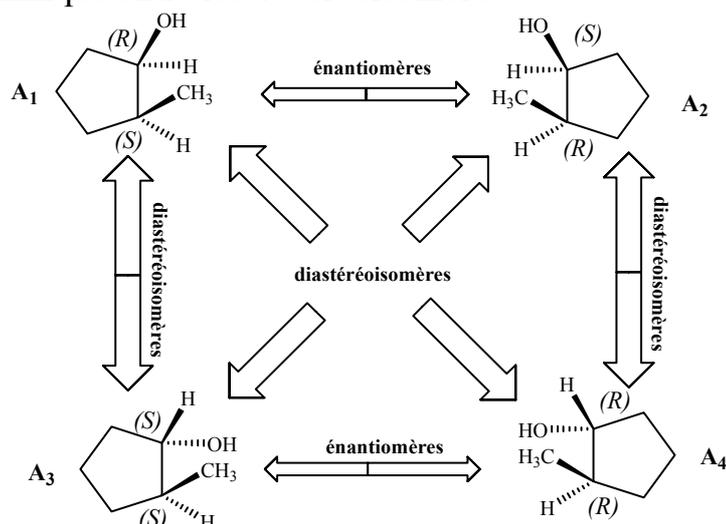
Classement séquentiel:



ou

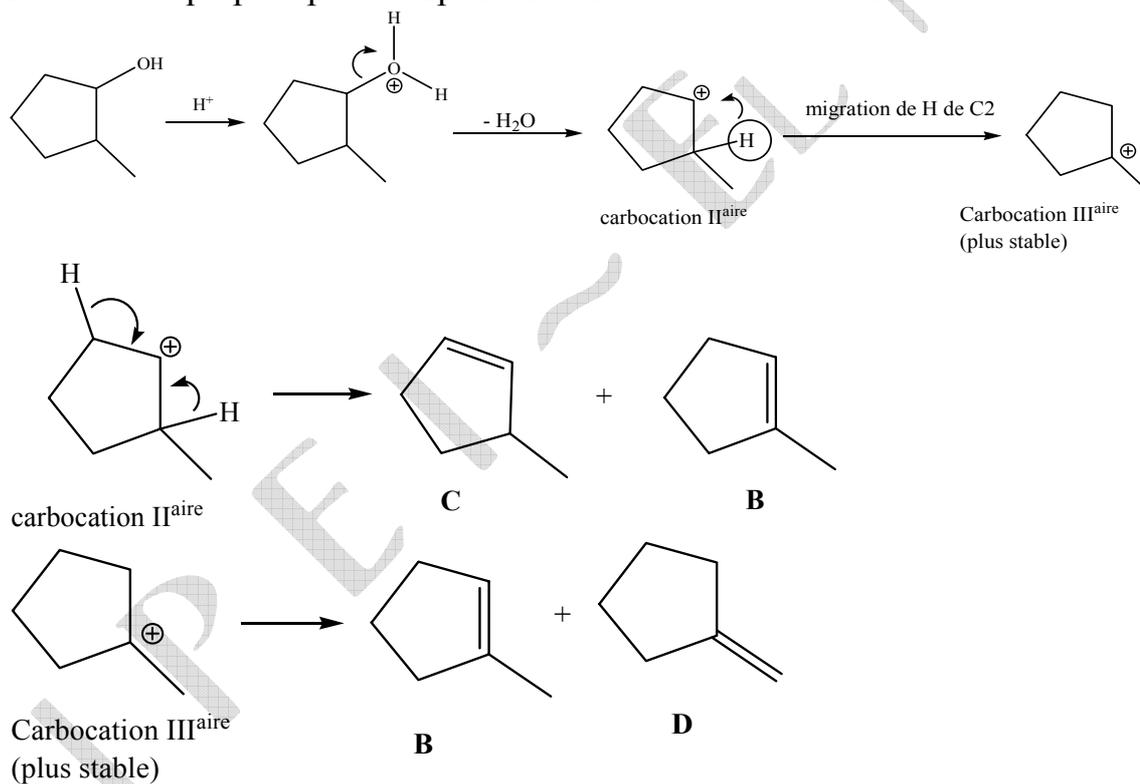


## II.4. Relation stéréochimique entre les 4 stéréoisomères :



## Partie II :

II.5.1. C'est un mécanisme d'élimination E<sub>1</sub> en deux étapes passant par un carbocation secondaire qui peut par transposition donner un carbocation tertiaire relativement plus stable.

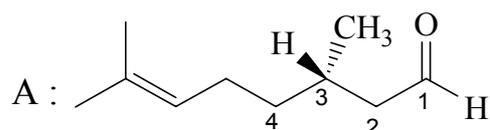


II.5.2. L'alcène B est trisubstitué alors que C et D sont bisubstitués. C'est le composé B qui est majoritaire.

Règle de Zaitsev : L'alcène le plus substitué (donc le plus stable) se forme majoritairement.

### Problème III : A propos de la réactivité générale en chimie organique (5pts)

#### III.1.

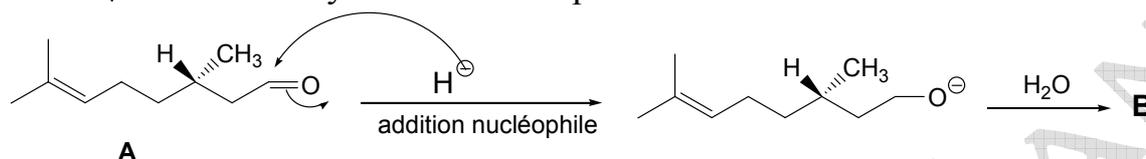


Le C<sub>3</sub> est un carbone asymétrique de configuration S.

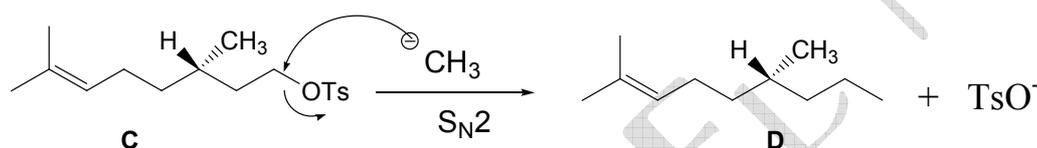
En effet : C<sub>2</sub> > C<sub>4</sub> > CH<sub>3</sub> > H

#### III.2.

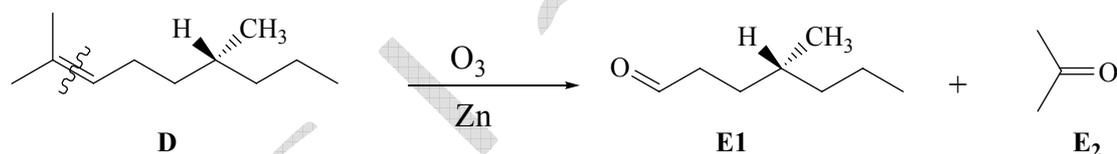
LiAlH<sub>4</sub> réduit l'aldéhyde A en alcool primaire B.



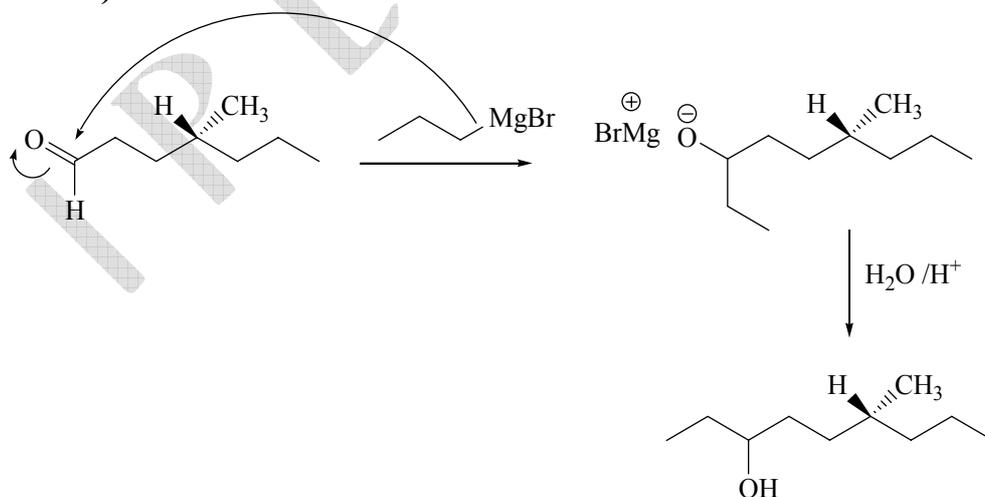
#### III.3. C'est un mécanisme S<sub>N</sub>2.



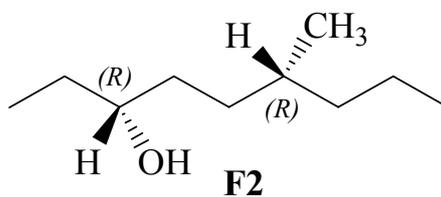
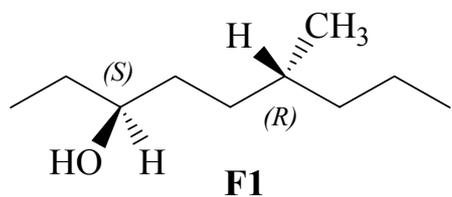
#### III.4. L'équation-bilan de l'ozonolyse s'écrit :



#### III.5.1) Le mécanisme de formation de F est :



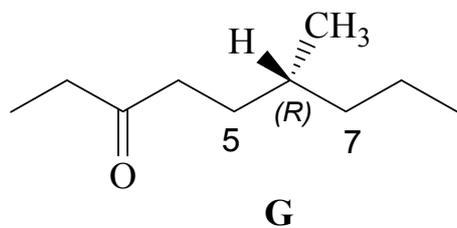
#### III.5.2) L'addition conduit aux deux diastéréoisomères F1 et F2.



F<sub>1</sub> (3S, 6R) et F<sub>2</sub> (3R, 6R) sont des diastéréoisomères.

**III.6.1.** CrO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub> ou K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> peuvent oxyder F en G.

**III.6.2.** On obtient un seul énantiomère de G : G est chiral.

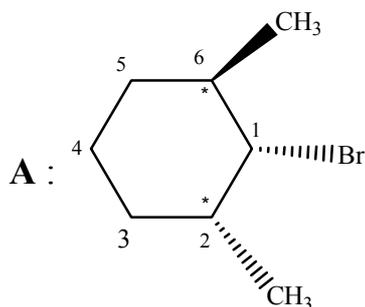


C<sub>6</sub> : C<sub>5</sub> > C<sub>7</sub> > CH<sub>3</sub> > H

## CORRECTION CONCOURS BIOLOGIE-GEOLOGIE 2007

## Problème II: Réactions d'élimination et de substitution nucléophile (6,5 pts)

## II.1.



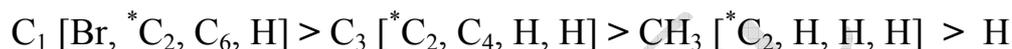
1 - Bromo - 2,6 - diméthylcyclohexane

## II.2.

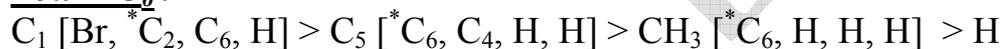
Le composé A possède deux carbones asymétriques  $*C_2$  et  $*C_6$ :

$*C_2$  est lié à  $C_1$ ,  $C_3$ ,  $CH_3$  et H et  $*C_6$  est lié à  $C_1$ ,  $C_5$ ,  $CH_3$  et H conformément aux règles de CIP.

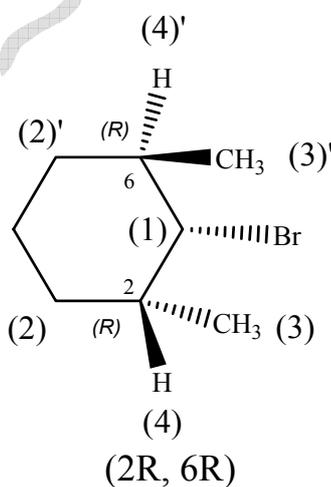
Pour  $*C_2$ :



Pour  $*C_6$ :



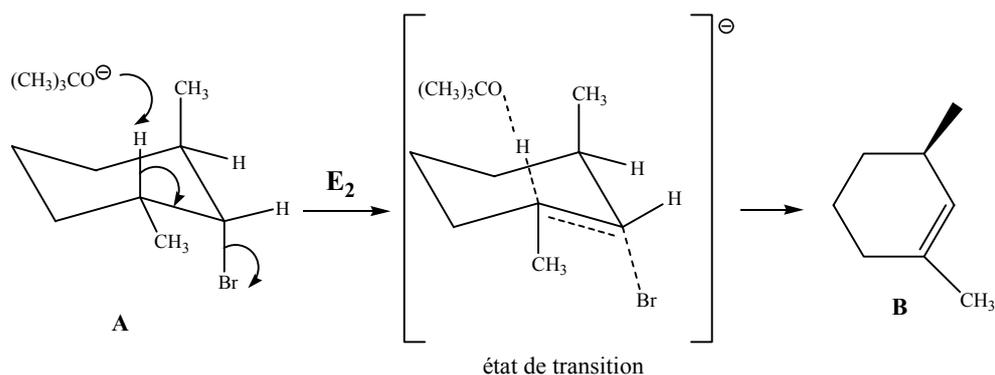
NB : > signifie prioritaire

II.3. Conditions de l'élimination  $E_2$  :

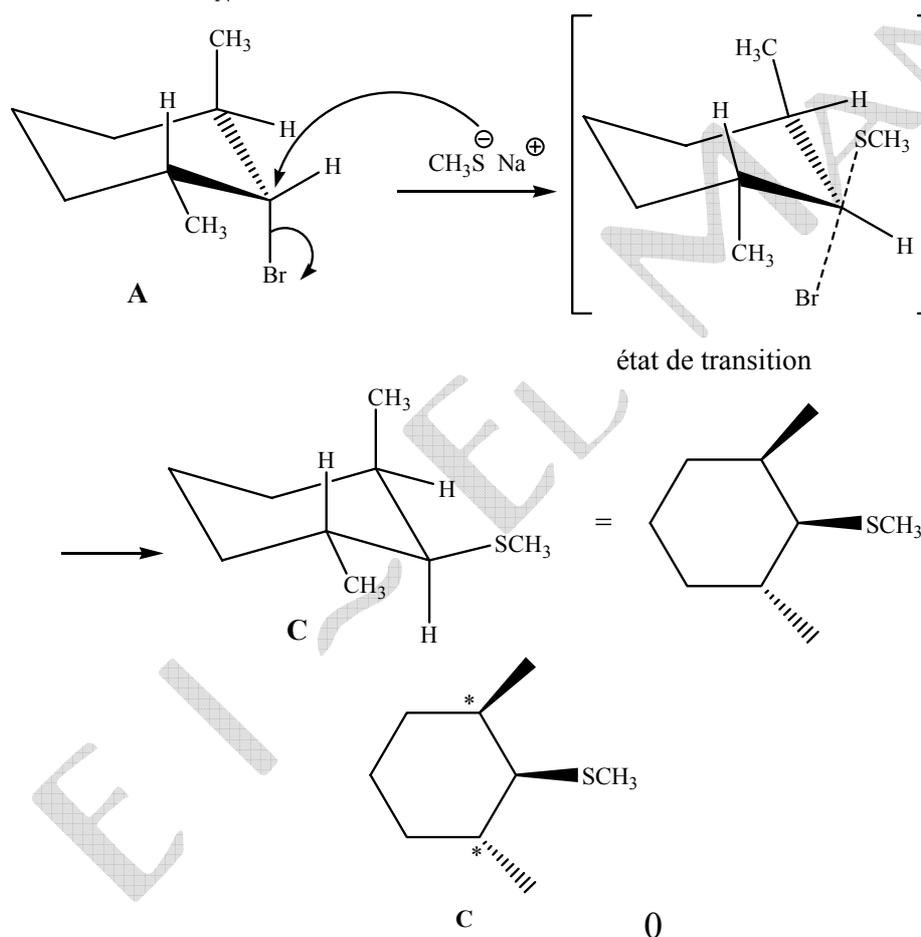
- Base forte et T élevée

La réaction est une trans élimination : les groupes partants doivent être en position anticoplanaire.

## II.4.



II.5. C'est une réaction  $S_N2$ . Le mécanisme est concerté  $\rightarrow$  donc une seule étape.



C comporte deux carbones asymétriques  $C_2$  et  $C_6$ . Dans le mécanisme  $S_N2$ , le Nu ( $CH_3S^-$ ) attaque du côté opposé au groupe partant  $Br^- \rightarrow$

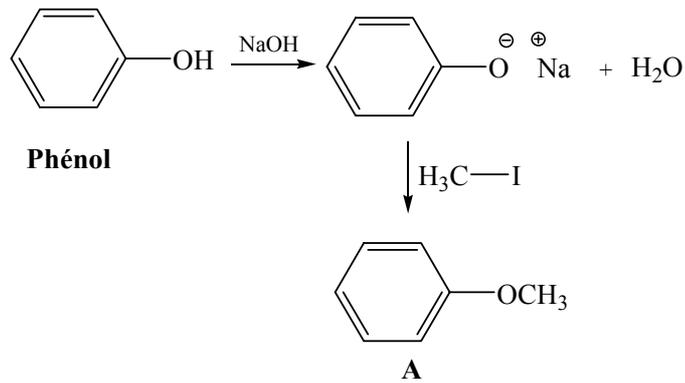
Les deux groupes  $CH_3S^-$  et  $Br^-$  ont le même ordre de priorité par rapport aux autres substituants portés par les carbones asymétriques  $*C_2$  et  $*C_6 \rightarrow$  les deux carbones gardent leur configuration de départ (**2R, 6R**).

$\rightarrow$  On obtient un **seul diastéréoisomère** : la molécule est **chirale**, donc optiquement active.

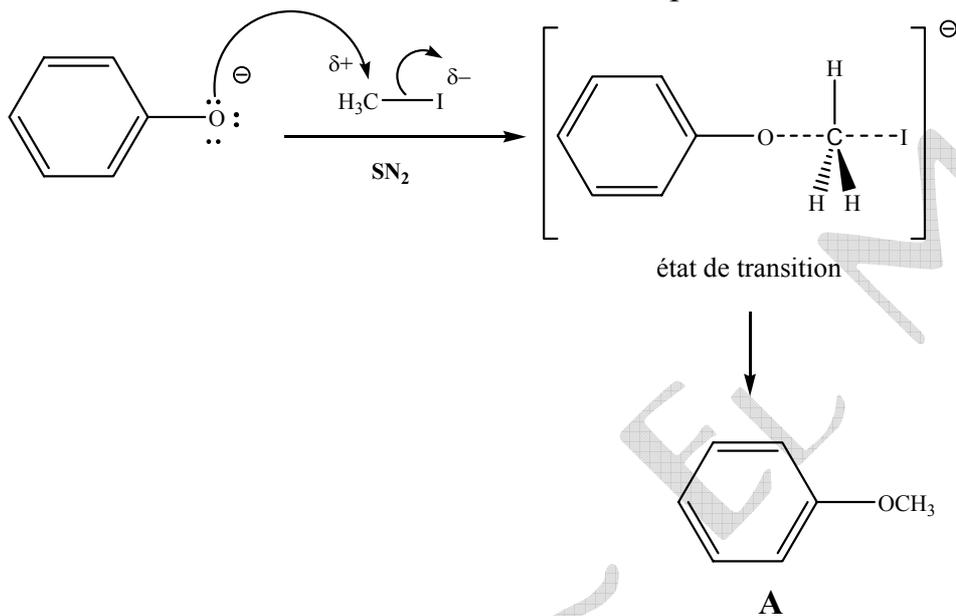
### Problème III : Synthèse de l'anéthole (arôme d'anis) (8,5 pts)

#### III.1.

Les équations bilans successives sont :

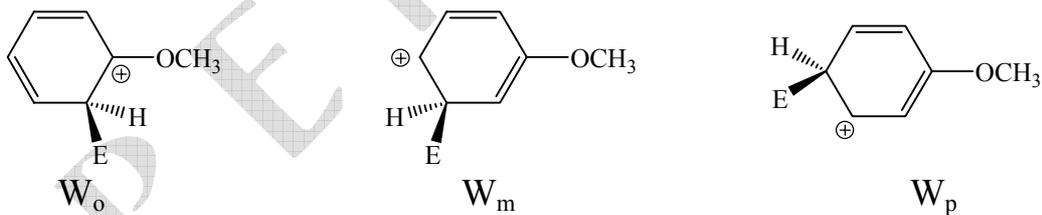


C'est un mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$  en une seule étape :

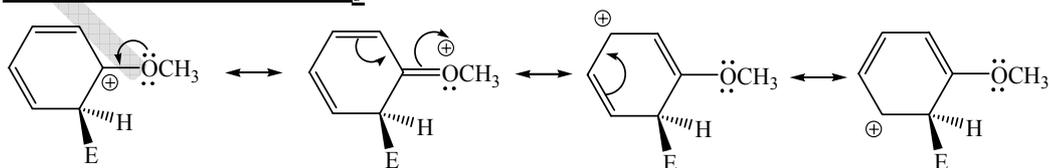


### III.2.

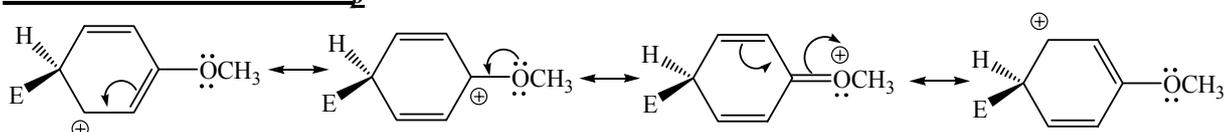
Les intermédiaires de Wheland sont :

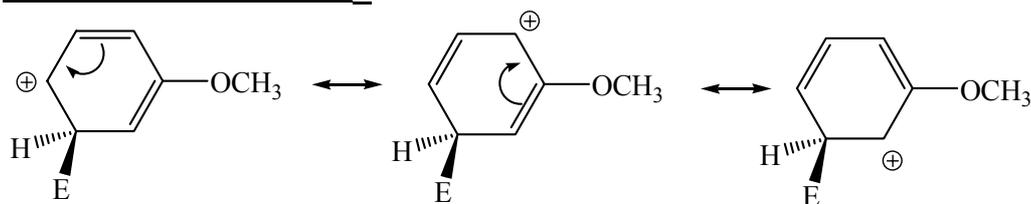


#### Formules limites de $W_0$

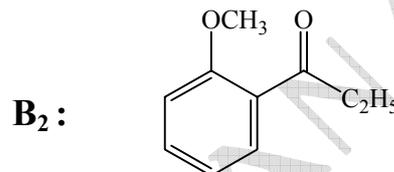
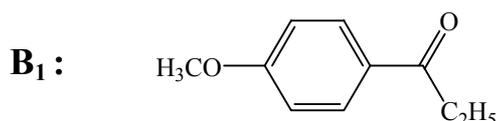


#### Formules limites de $W_p$



**Formules limites de  $W_m$** 

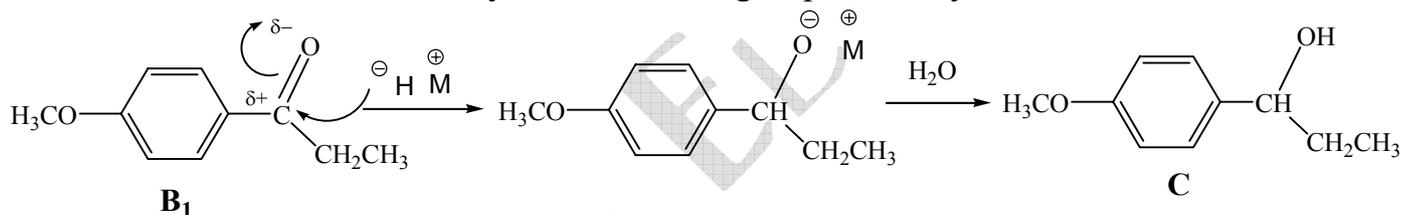
$W_o$  et  $W_p$  sont relativement plus stables que  $W_m$  car ils présentent plus de formules limites mésomères.

**III.3.**

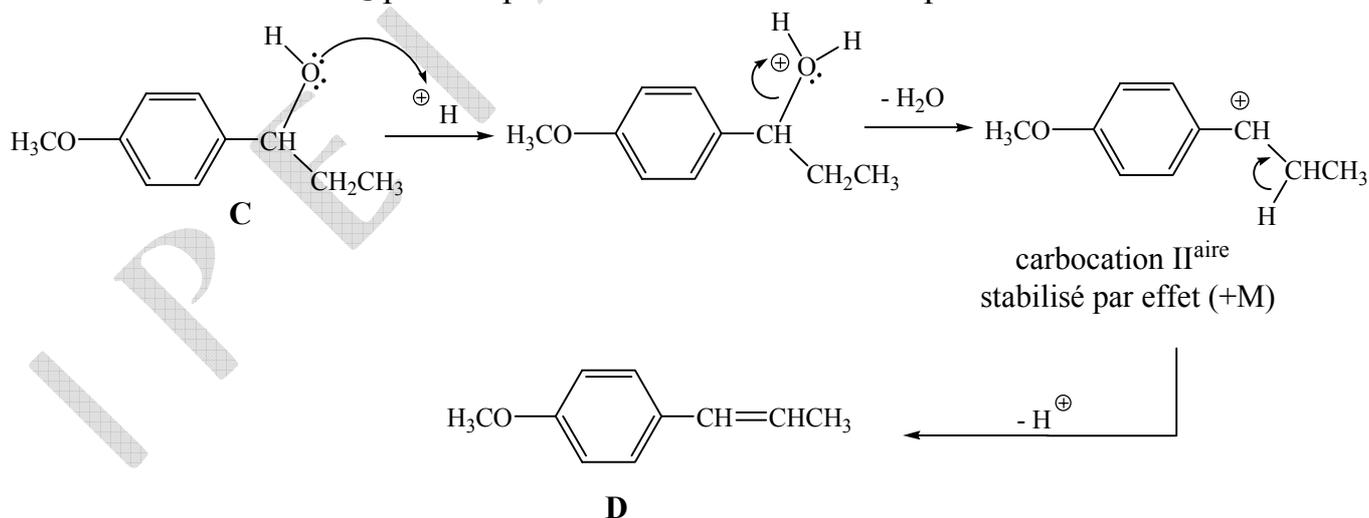
Le composé **B<sub>1</sub>** est majoritaire car il y a moins de gêne stérique entre les groupes  $OCH_3$  et  $COCH_3$  situés en para.

**III.4.**

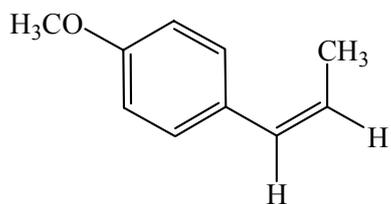
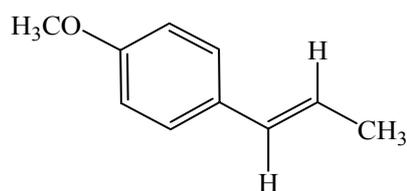
C'est une addition Nu de l'ion hydrure  $H^-$  sur le groupe carbonyle.

**III.5.**

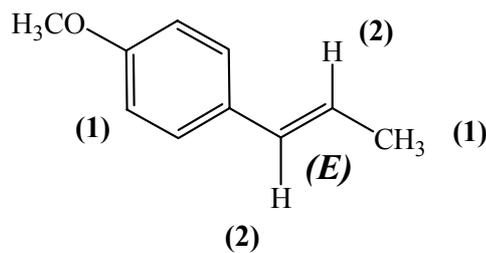
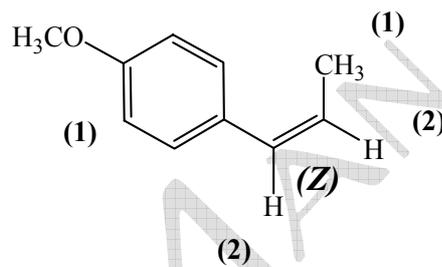
C'est une élimination  $E_1$  passant par un carbocation stabilisé par mésomérie.

**III.6.**

L'anéthole D est obtenu sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères **D<sub>1</sub>** et **D<sub>2</sub>**.

**D<sub>1</sub>****D<sub>2</sub>**

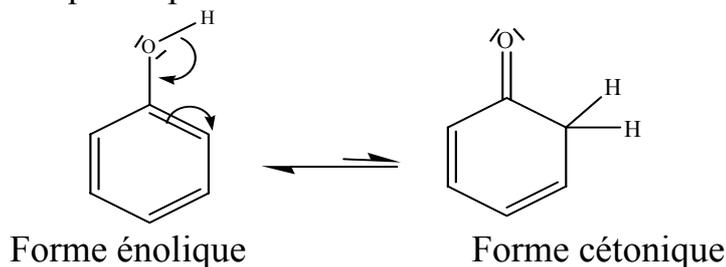
Les deux substituants portés par chaque carbone éthylénique sont classés selon la règle séquentielle de Cahn, Ingold et Prelog.

**D<sub>1</sub>****D<sub>2</sub>**

## CORRECTION CONCOURS PHYSIQUE-CHIMIE 2006

### Problème 1 : (6,5 points)

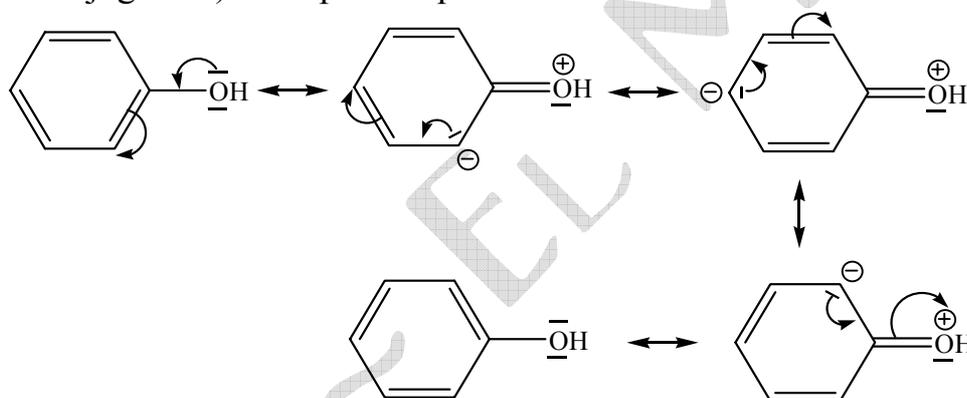
I-1) L'équilibre céto-énolique du phénol :



L'équilibre est fortement déplacé vers la forme énolique car dans la forme cétonique le noyau **perd son caractère aromatique stabilisant**.

I-2)

La molécule du phénol est **conjuguée**, d'où sa répartition électronique (électrons  $\pi$  et  $n$  engagés dans la conjugaison) n'est pas unique :



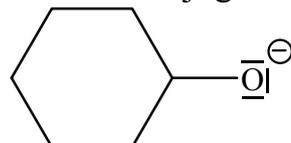
I-3)

La base conjuguée du phénol est :



Ion phénate

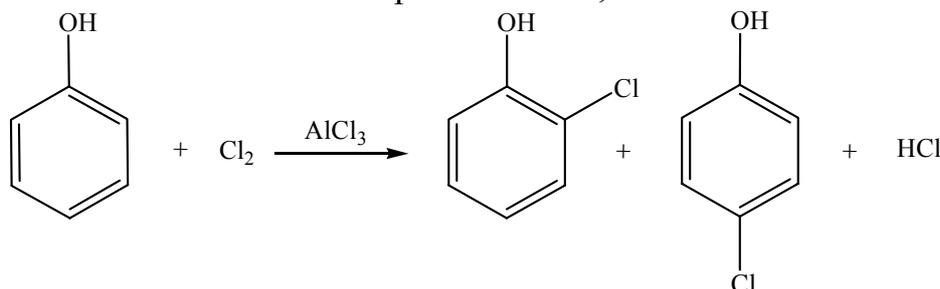
La base conjuguée du cyclohexanol est :



Ion cyclohexanolate

**Seul l'ion phénate bénéficie de la conjugaison** et il est donc plus stable (ou moins basique) que l'ion cyclohexanolate, c'est pourquoi le phénol est le plus acide.

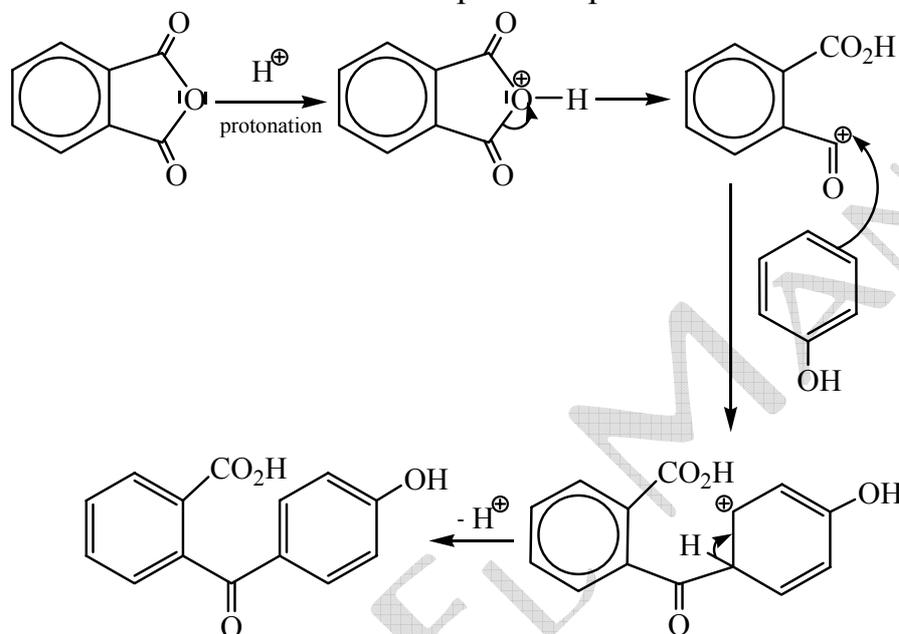
I-4-a) sachant que **le groupe hydroxyle (OH) est un groupe ortho – para directeur**, l'équation bilan de la monochloration du phénol serait ;



I-4-b) La chloration du phénol se fait par une substitution électrophile en **deux étapes** où **l'étape déterminante sur le plan cinétique** est la formation d'un carbocation conjugué (intermédiaire de Wheland)

Le **groupe -OH par son caractère électrodonneur** rend cet **intermédiaire de Wheland plus stable** que celui issu du benzène ce qui augmente la vitesse de la chloration.

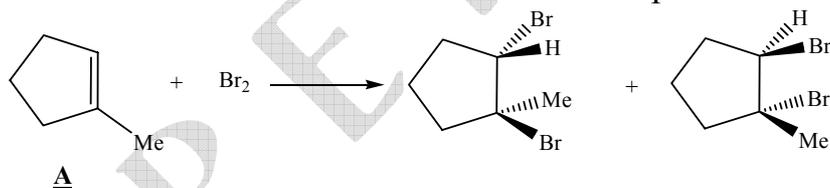
I-5) Cette acylation est une substitution électrophile du phénol :



Bien que le groupe hydroxyle soit ortho-para directeur, **l'agent arylant**, dans ce cas, est **relativement volumineux** c'est pourquoi l'acylation se fait uniquement sur le sommet para (le plus dégagé).

## Problème 2 : (6,5 points)

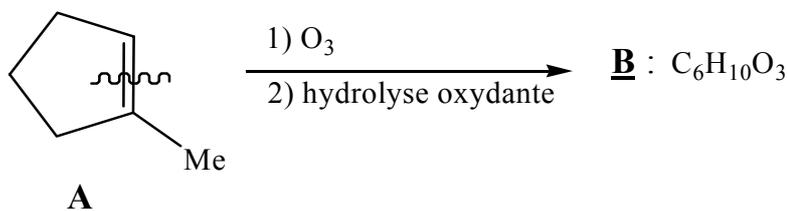
II.1.a. Les deux dérivés dibromés obtenue par addition du dibrome sur A .

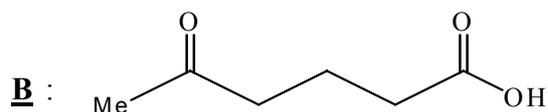


II.1.b. La relation stéréochimique entre ces deux dérivés dibromés est une relation **d'énantiomérisme**.

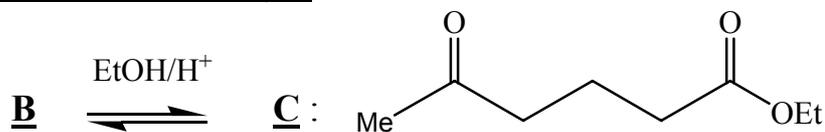
II.1.c. Il s'agit d'une **trans addition** : en effet les deux atomes de brome se fixent de part et d'autre du plan initial de la double liaison

II.2.a.



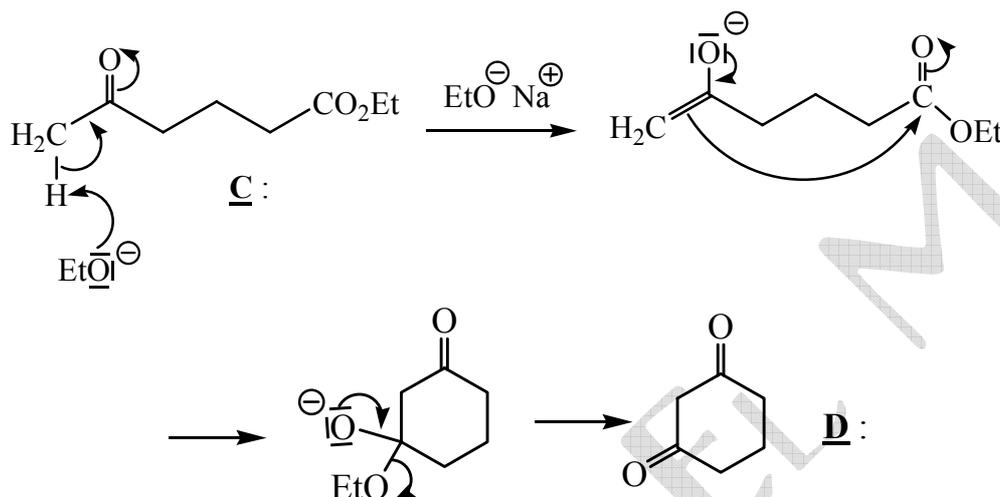


C'est une réaction d'oxydation de l'alcène A qui se fait avec coupure de la double liaison C=C : **réaction d'ozonolyse**



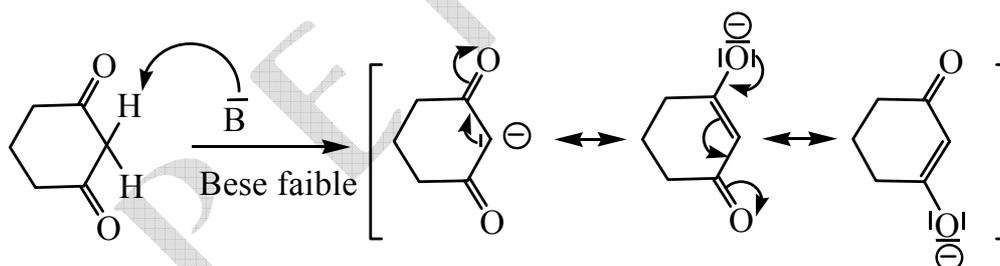
Dans le sens **B**  $\rightarrow$  **C**, c'est une **réaction d'estérification**.

**II.2.b.**

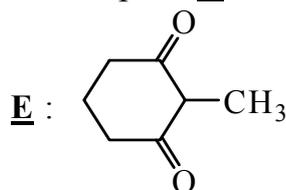


C'est une condensation intramoléculaire du type Claisen : Condensation de Dieckmann

**II.2.c.** Les hydrogènes en  $\alpha$  des deux groupes carbonyles dans **D** sont plus mobiles qu'un hydrogène en  $\alpha$  d'un seul C=O (H du méthyle dans **C**) donc une base plus faible que  $\text{EtO}^-$  suffit :

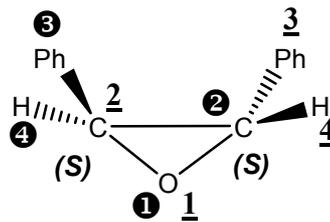


**II.2.d.** Donc l'alkylation va se faire sur le carbone en  $\alpha$  des deux groupes carbonyles du composé **D** :



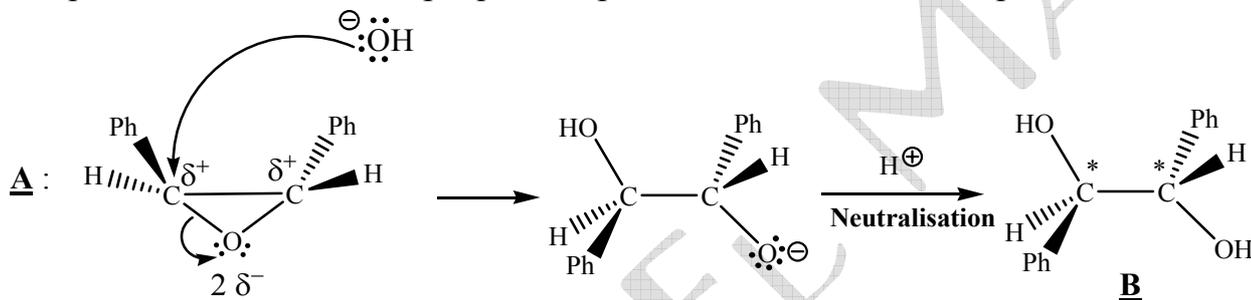
**Problème III : (7 points)**

**III.1.** Les deux atomes du cycle époxydique sont asymétriques.



**III.2.a.** Un dérivé méso est un dérivé possédant des centres asymétriques et pourtant il est optiquement inactif.

**III.2.b.** Lors de l'hydrolyse basique, le nucléophile  $HO^-$  attaque indifféremment l'un ou l'autre des deux carbones électrophile du cycle du côté opposé à l'oxygène du pont. Cette attaque se fait en même temps que la rupture de la liaison C-O du pont

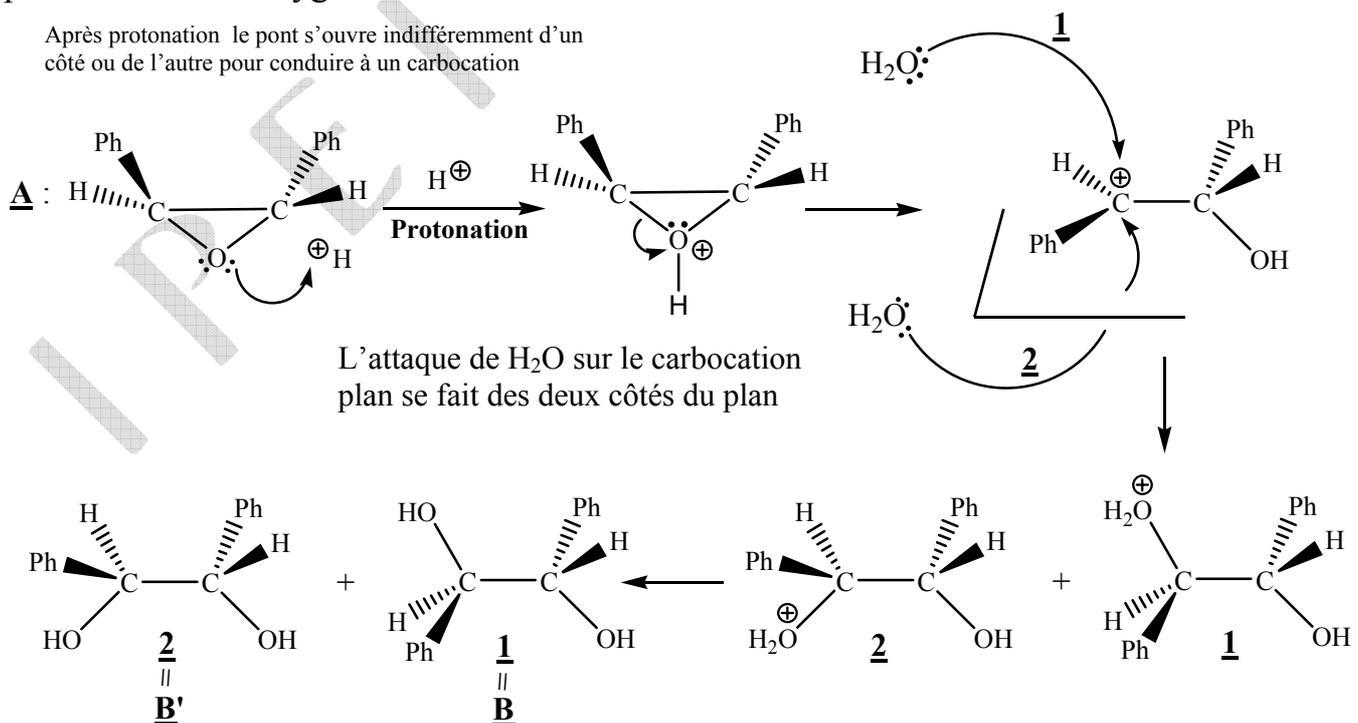


**B** possède deux atomes de carbone asymétriques et pourtant il est achiral (superposable à son image dans un miroir plan)  $\rightarrow$  **B** est un composé méso

**III.3.**

**III.3.a** Le mécanisme de l'hydrolyse en présence d'acide protonique commence par la protonation de l'oxygène.

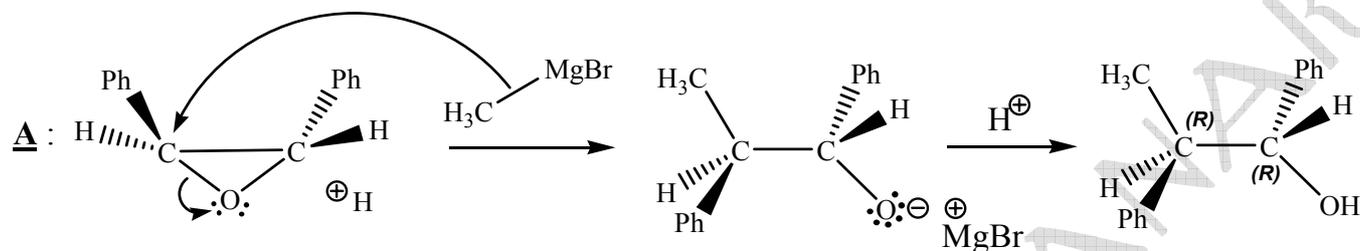
Après protonation le pont s'ouvre indifféremment d'un côté ou de l'autre pour conduire à un carbocation



**III.3.b.** Le carbocation secondaire qui se forme au cours de cette réaction est stabilisé par la conjugaison avec le groupe phényle

**III.3.c.** **B** et **B'** sont dits diastéréoisomères car ils sont deux stéréoisomères sans être des énantiomères.

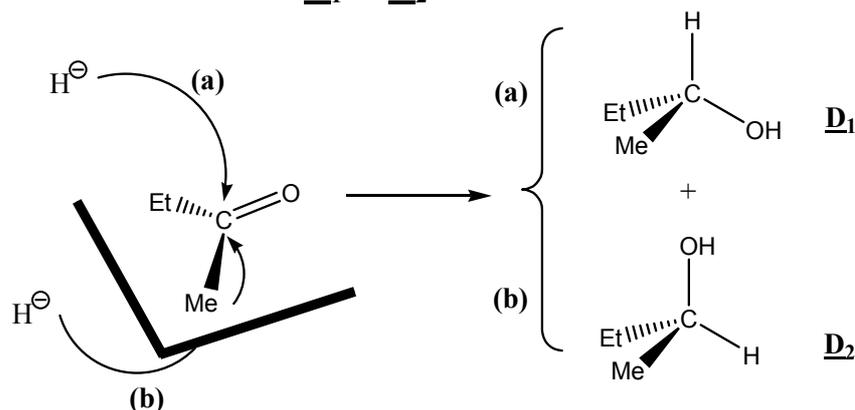
**III.4.** Réaction de Me-MgBr sur Le composé **A** :



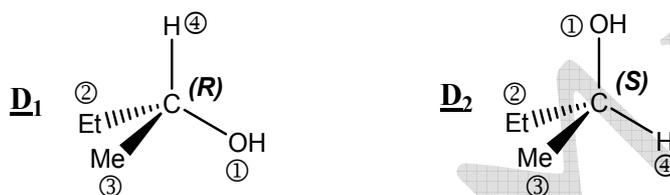


Les réactifs utilisés sont  $\text{Hg}^{2+} / \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$ .

II.4.a. Le mécanisme de formation de  $\underline{\text{D}}_1$  et  $\underline{\text{D}}_2$  s'écrit :



II.4.b.

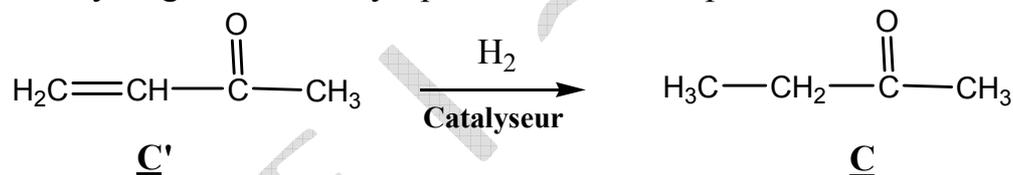


On obtient un mélange racémique formé de 50% de  $(2R)\text{-}\underline{\text{D}}_1$  et 50% de  $(2S)\text{-}\underline{\text{D}}_2$

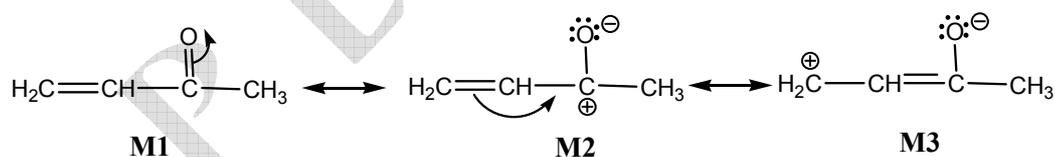
II.5. Le composé  $\underline{\text{C}}'$  de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$  est une cétone méthyliée ayant une double liaison  $\text{C}=\text{C}$ . Sa structure est :



Son hydrogénation catalytique conduit au composé  $\underline{\text{C}}$  :



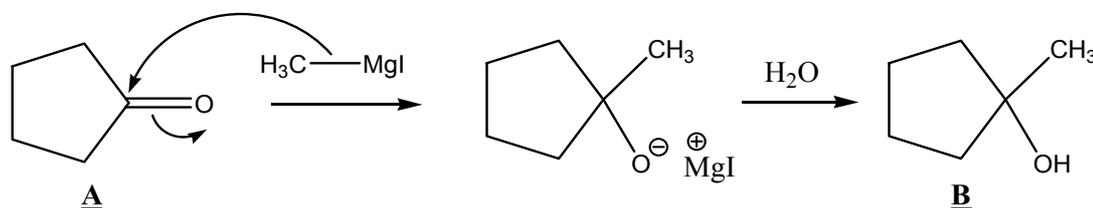
II.6.



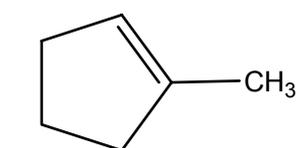
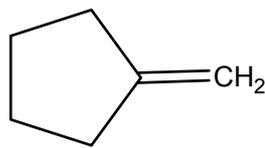
La forme apolaire (M1) est plus stable que M3 (forme polaire avec dispersion de charge maximale), qui est plus stable que M2 (forme polaire avec dispersion de charge minimale).

### Problème III : (7 points)

III.1.



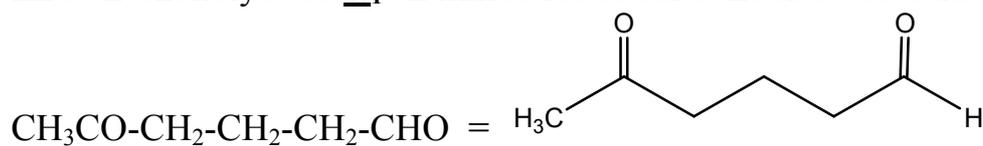
## III.2.

**C<sub>1</sub> (alcène trisubstitué)****C<sub>2</sub> (alcène bisubstitué)**

**Règle de Zaitsev** : c'est l'alcène le plus substitué qui se forme majoritairement.

**C<sub>1</sub>** trisubstitué est le composé majoritaire.

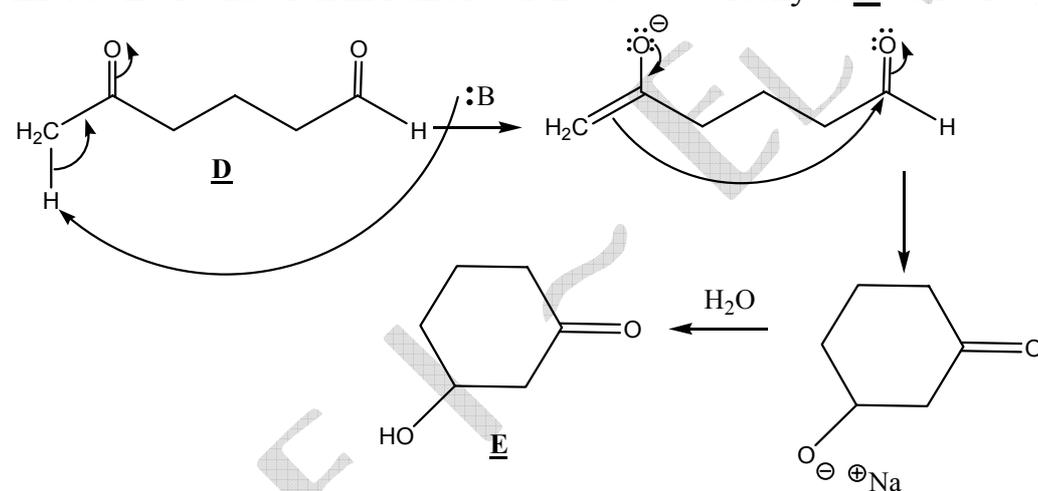
III.3. L'ozonolyse de **C<sub>1</sub>** en milieu réducteur conduit au cétoaldéhyde **D** :



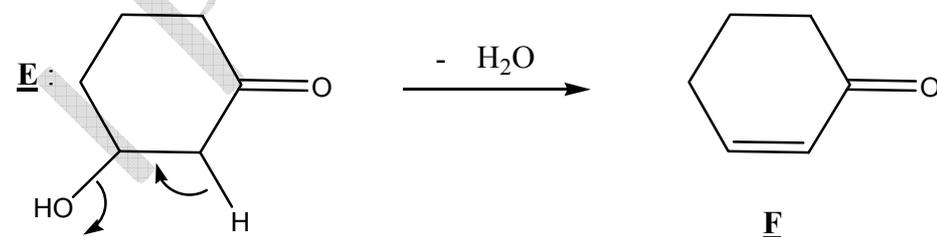
## III.4.a.



III.4.b. L'aldolisation intramoléculaire du cétoaldéhyde **D** conduit à **E** dont

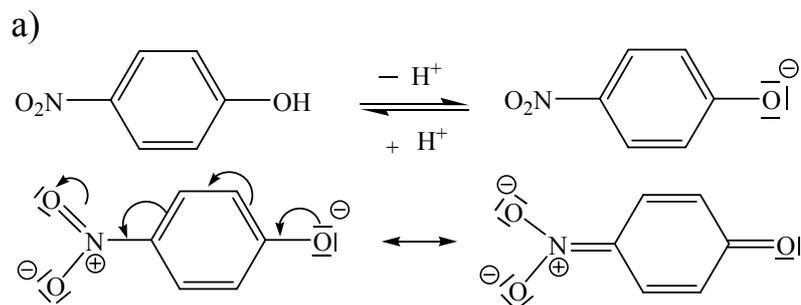


III.4.c. La crotonisation de **E** fournit la cyclohexénone **F**

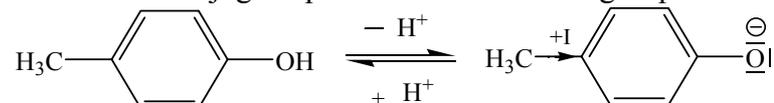


## CORRECTION CONCOURS PHYSIQUE-CHIMIE 2005

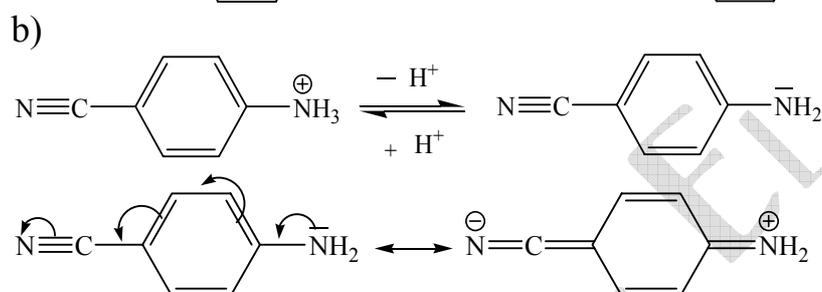
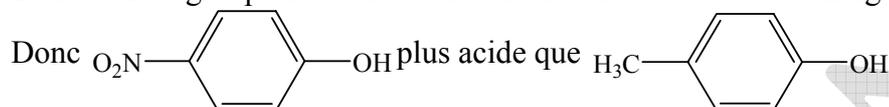
## Problème 1 :



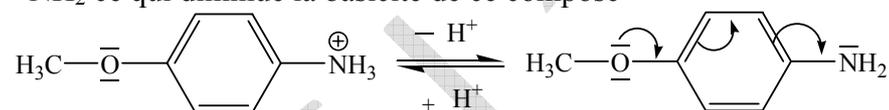
Base stable conjuguée par effet  $-I$  et  $-M$  du groupement  $-NO_2$



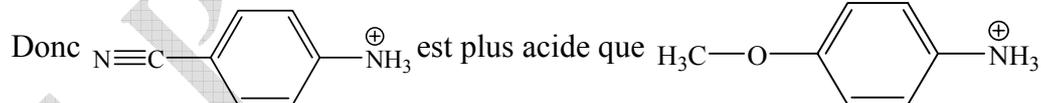
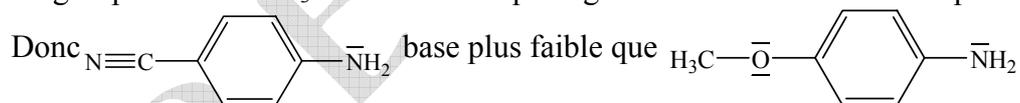
L'effet  $+I$  du groupement  $Me-$  défavorable à la stabilité de la charge négative



L'effet  $-I$  et  $-M$  du groupement  $-CN$  diminue la densité électronique sur l'azote du groupement  $-NH_2$  ce qui diminue la basicité de ce composé

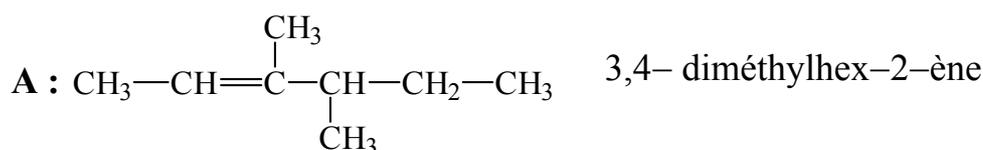


Le groupement  $O-CH_3$  a un effet  $+M$  qui augmente la basicité de ce composé.



## Problème 2 :

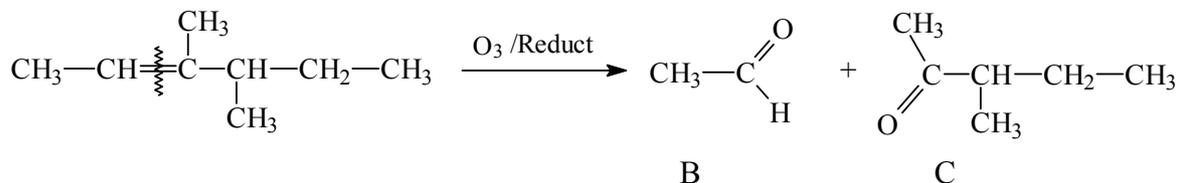
1)



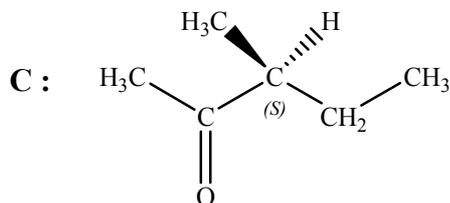
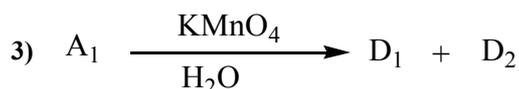
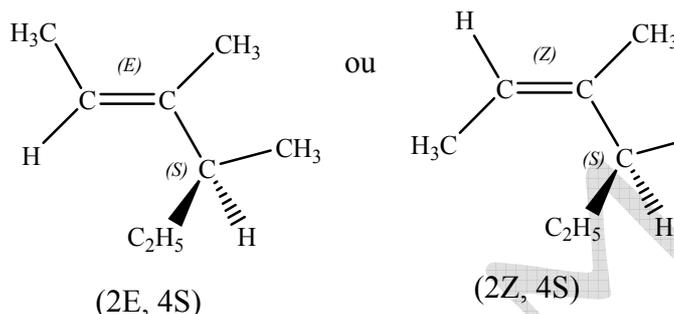
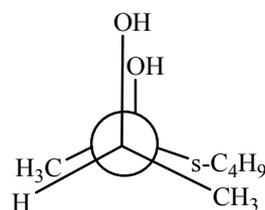
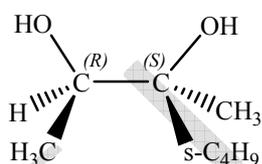
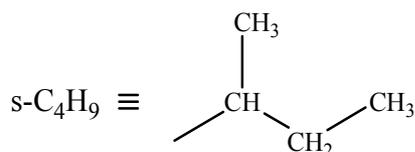
On a une double liaison et un carbone asymétrique donc la molécule A possède 4 stéréoisomères :  
(2Z,4S) ; (2Z, 4R) ; (2E, 4S) ; (2E, 4R)

2)

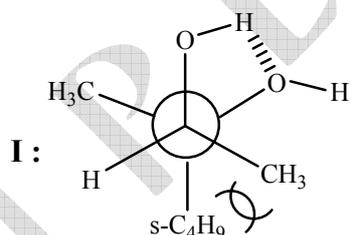
2.a)



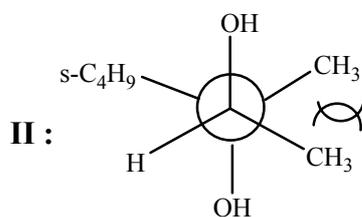
2.b)

2.c) A<sub>1</sub> peut être :3.a) Pour la clarté des structures on note le groupement sec-butyl par (s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)

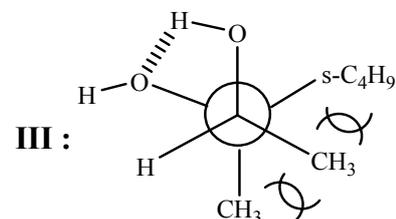
La conformation de plus basse énergie est parmi les trois conformations décalées remarquables :



Liaison hydrogène qui stabilise la molécule  
Encombrement stérique entre (Me...s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)  
**conformation la plus stable**

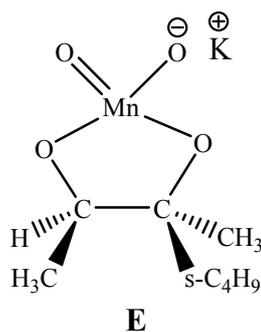


Peu d'encombrement mais pas de liaison hydrogène

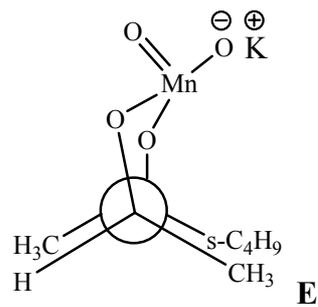


Liaison hydrogène qui stabilise la molécule mais, encombrement stérique très important (Me...Me et Me...s-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)

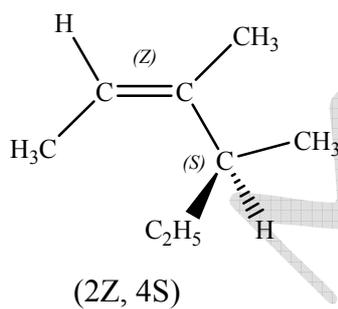
3.b)



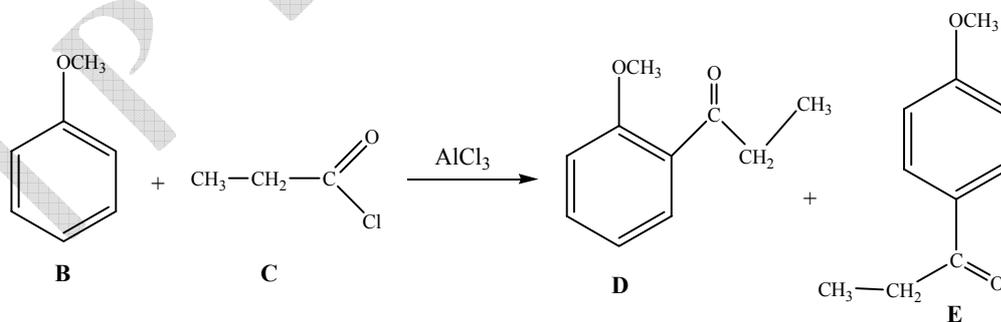
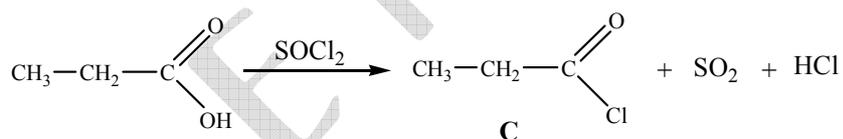
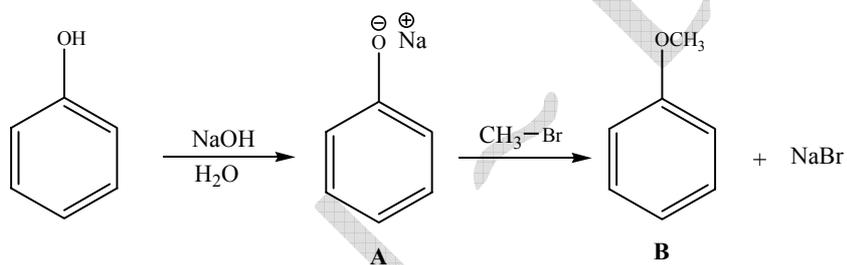
ou

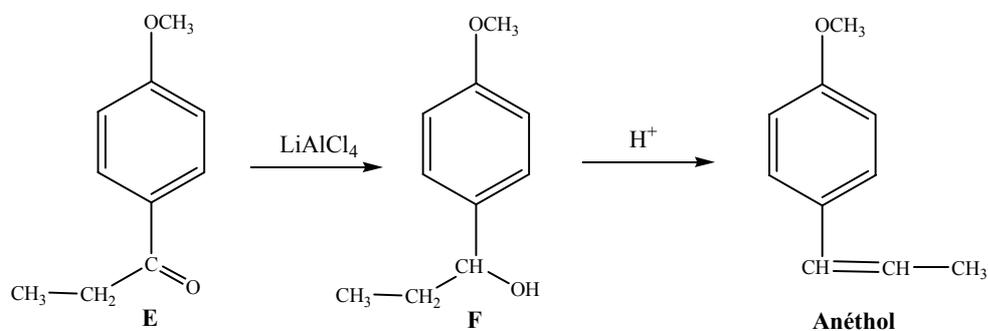


3.c)

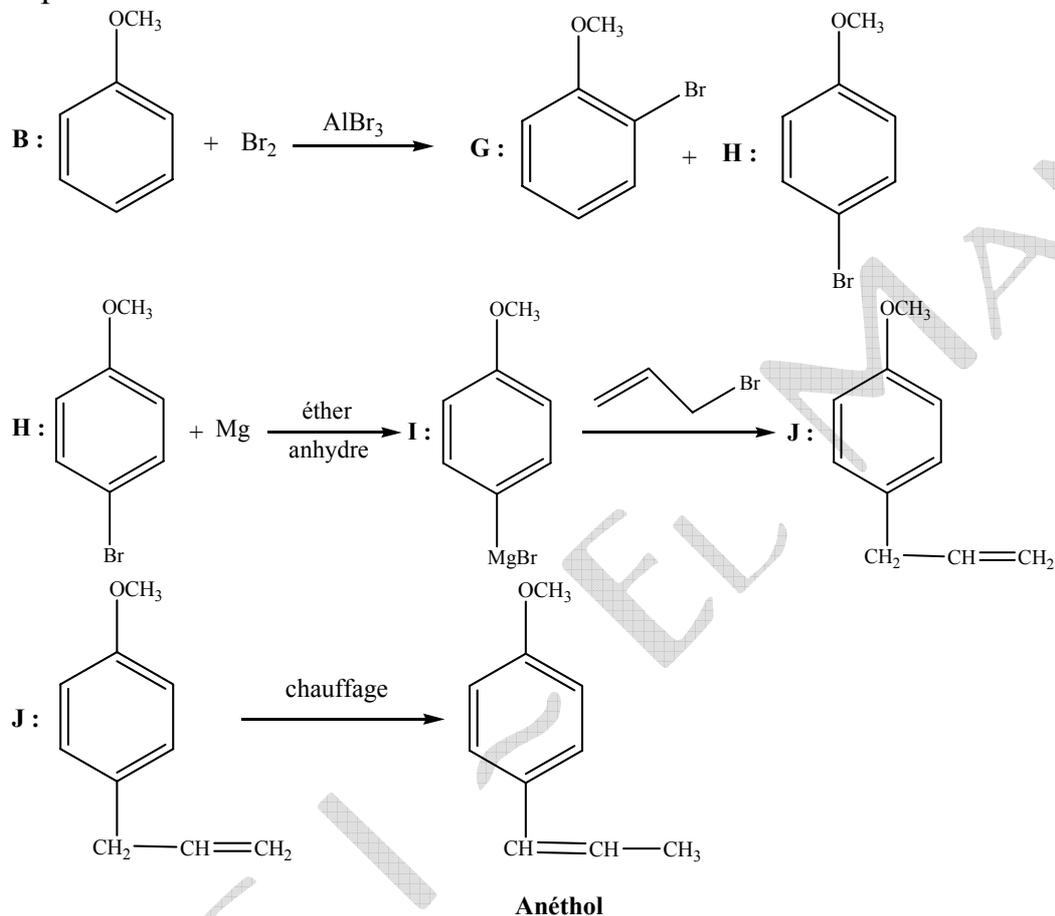
 $A_1 =$ **Problème 3 :**

1)



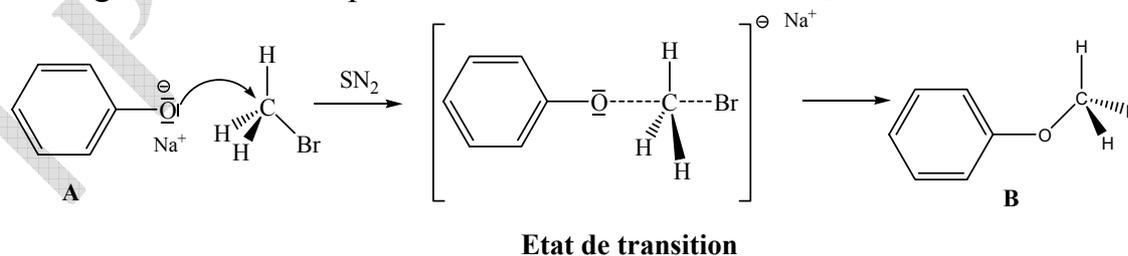


## 2) Séquence 2 :

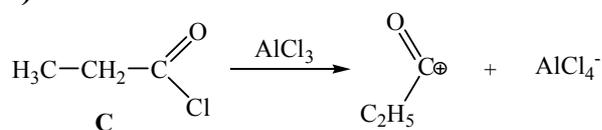


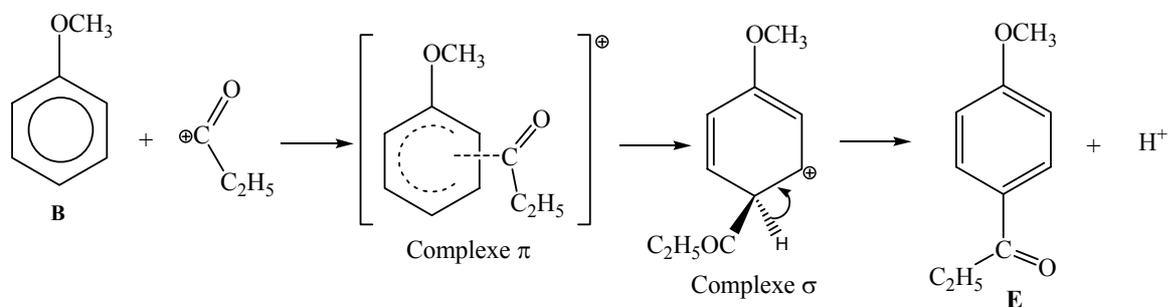
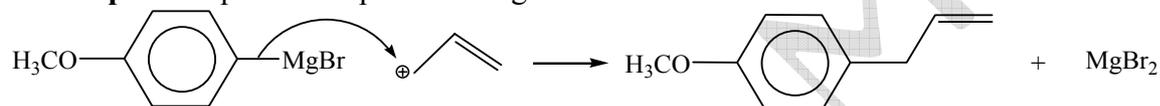
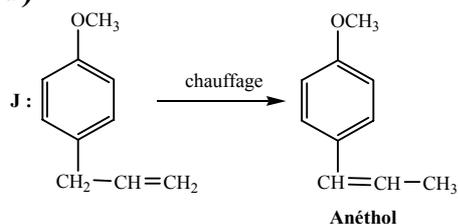
## 2.a)

la vitesse de réaction dépend simultanément des concentrations de A et de l'halogénure  $\rightarrow$  cinétique d'ordre 2  $\rightarrow$  mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$



## 2.b)



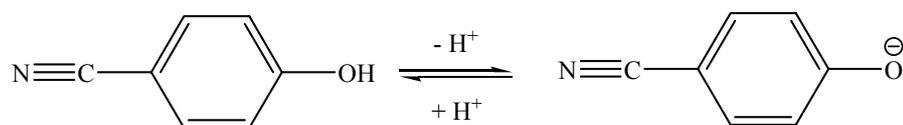
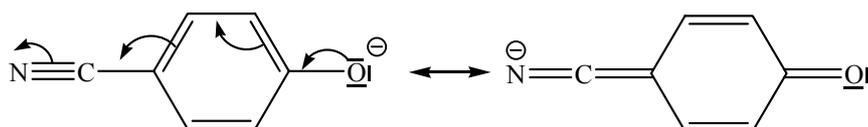
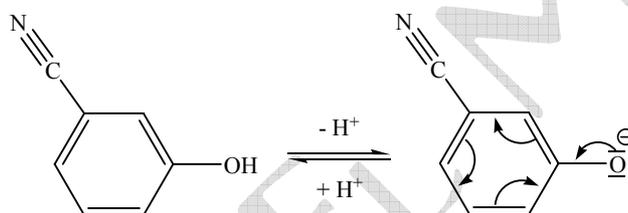
**2.c)**Mécanisme de type  $\text{S}_{\text{N}}1$ **1<sup>er</sup> étape** : formation d'un carbocation (étape cinétiquement déterminante) :C<sup>+</sup> primaire stabilisé par conjugaison**2<sup>ème</sup> étape** : attaque Nucléophile du magnésien sur le carbocation :**2.d)**

En chauffant, il y a migration de la double liaison conduisant à un système conjugué avec le cycle aromatique thermodynamiquement plus stable.

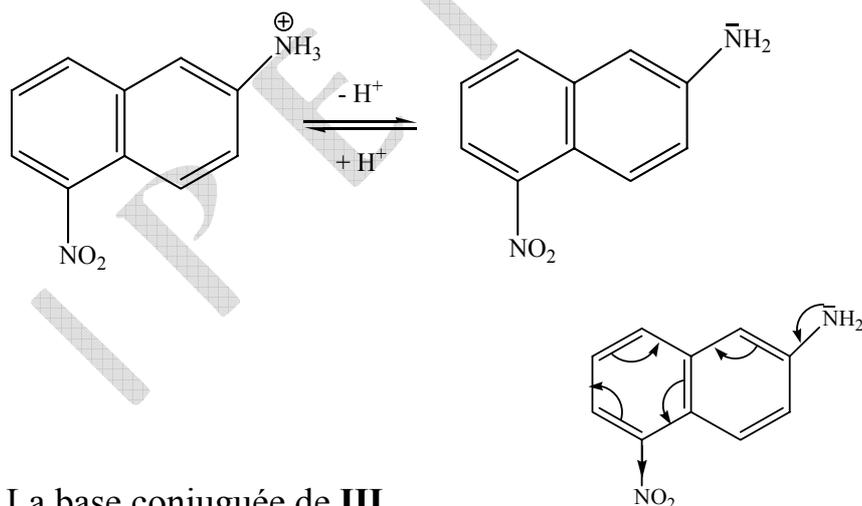
## CORRECTION CONCOURS BIOLOGIE-GEOLOGIE 2005

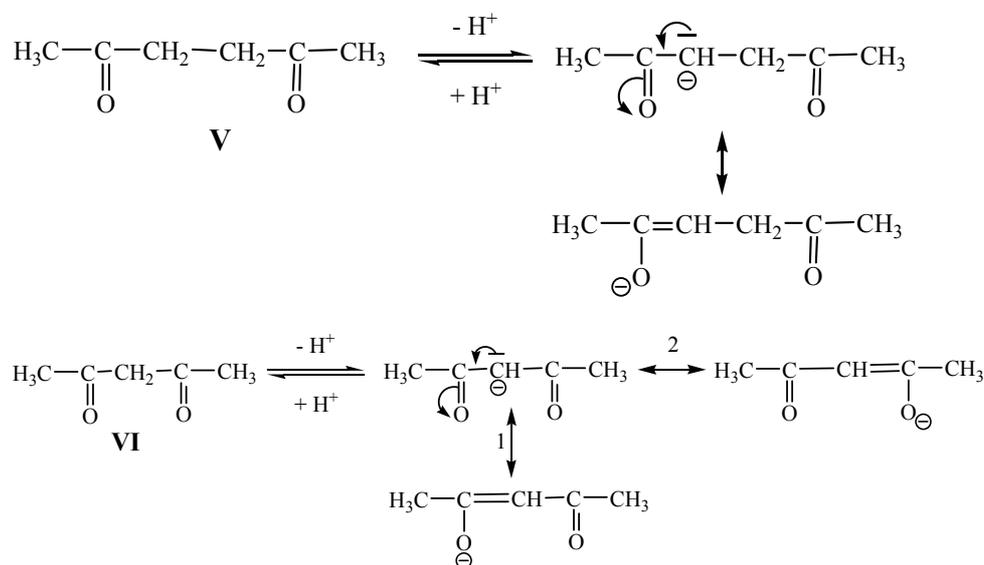
## PARTIE I (5points)

a)

**I**Stabilisation de l'anion par effet  $-I$  et  $-M$  du groupement CN**II**Stabilisation de l'anion par effet  $-I$  du substituant CNDonc :  $\text{pK}_a(\text{I})=7,97$  et  $\text{pK}_a(\text{II})=8,37 \rightarrow$  **I** est plus acide que **II**

b)

La base conjuguée de **III**La densité électronique sur l'azote est diminuée par effet  $-I$  du substituant  $\text{NO}_2$ **IV** ( $\text{pK}_a=2,62$ ) est plus acide que **III** ( $\text{pK}_a=3,06$ )c) Les H(s) en  $\alpha$  de la fonction  $\text{C}=\text{O}$  sont mobiles d'où le couple acido-basique considéré



Donc la base conjugué de VI est mieux stabilisé que la base conjugué de V → Acide VI est plus fort que l'acide V →  $\text{pK}_a(\text{VI})=8,90$  et  $\text{pK}_a(\text{V}) >15,75$

## PARTIE II

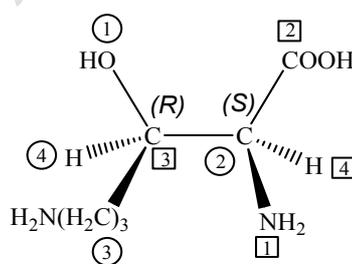
1)

**A** : Acide 2,6-diamino-3-hydroxyhexanoïque

**B** : 3,7-diméthyl octa-2,6-dienol.

2) Le composé A possède deux carbones asymétriques n'ayant pas les substituants identiques deux à deux donc →  $2^2 = 4$  stéréoisomères ( $A_1, A_2, A_3, A_4$ ).

3)



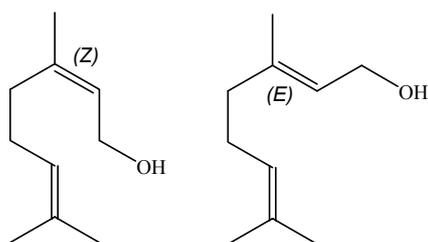
4) Les molécules de configuration (2S, 3R) et (2R, 3R) de **A** sont des diastéréoisomères

Un mélange équimolaire du mélange (2S, 3R) et (2R, 3R) est optiquement actif

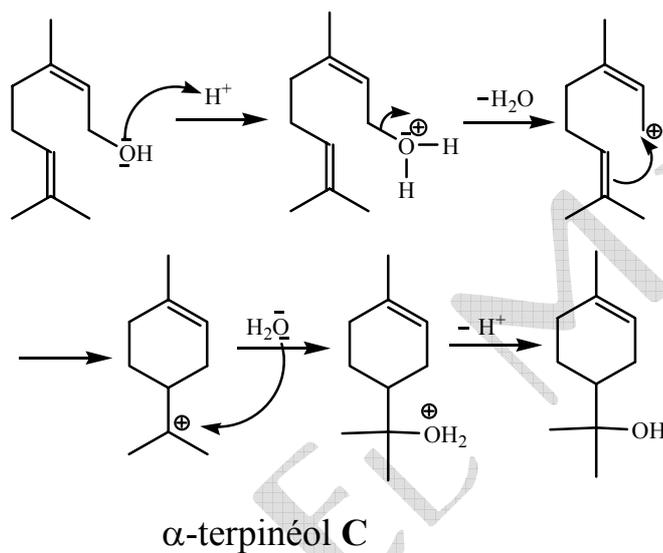
Activité optique de (2S, 3R) :  $\alpha$   
 Activité optique de (2R, 3R) :  $\alpha'$  } :  $\alpha'$        $\alpha + \alpha' \neq 0$

## PARTIE III

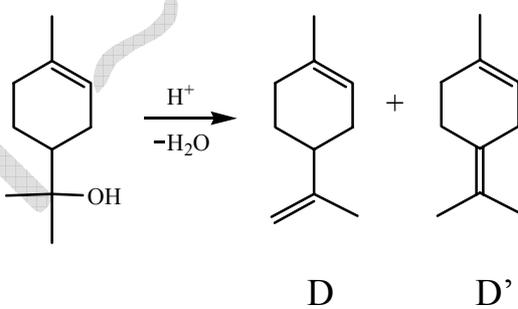
5)



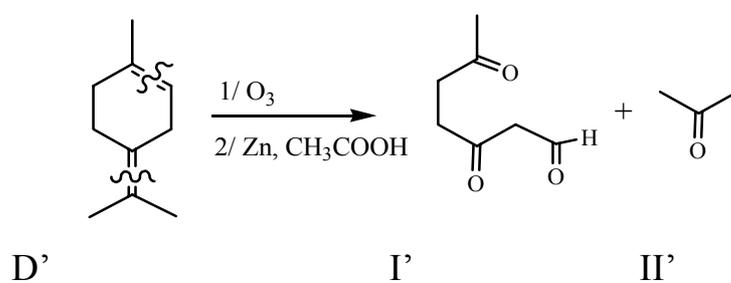
6)

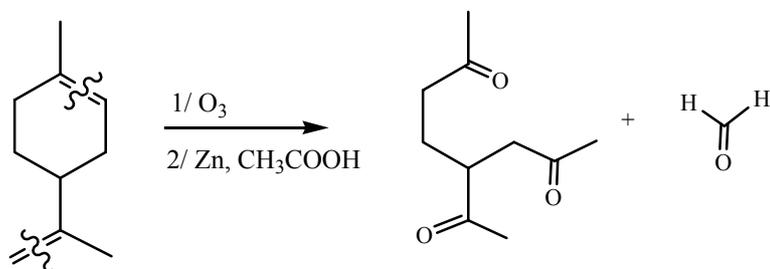


7.a)



7.b)



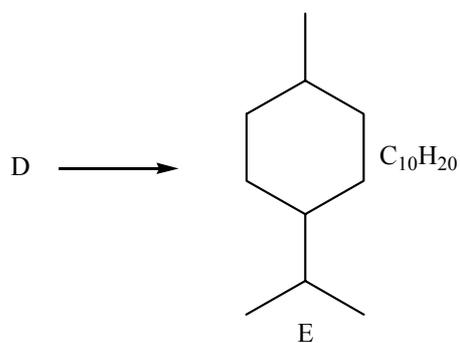


D

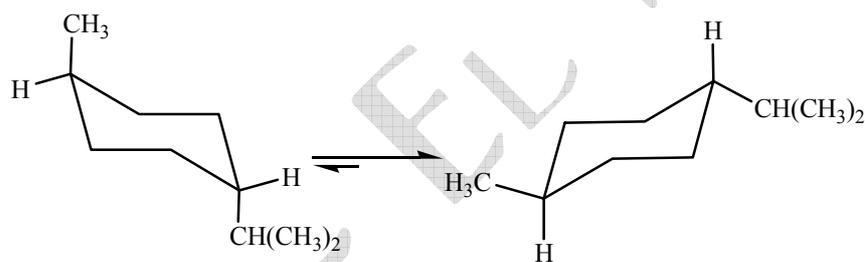
I

II

7.c)

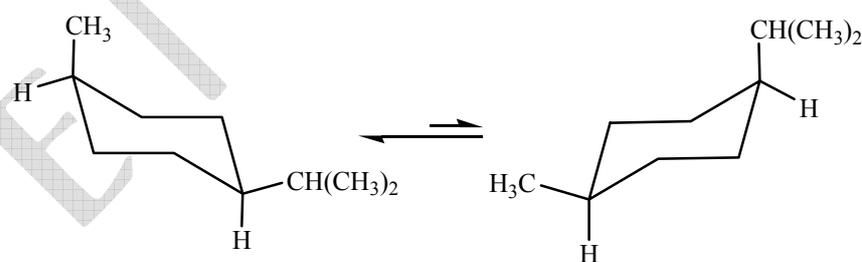


7.d)



(I) Stéréoisomère trans. (a, a)

(II) conformation la + stable trans. (e, e)



(III) Stéréoisomère cis. (a, e)

(IV) cis (e, a)

Conformation la + stable

II plus stable que I (position équatoriale)

III plus stable IV (position équatoriale)

## CORRECTION CONCOURS PHYSIQUE-CHIMIE 2004

## PROBLEME I

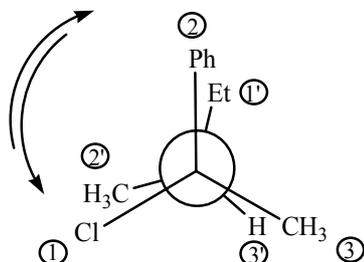
1) Nom du composé A:

2-chloro-3-méthyl-2-phénylpentane ou chlorure de (1,2-diméthyl-1-phényl) butyle

2) Configuration absolue des carbones asymétriques de A:

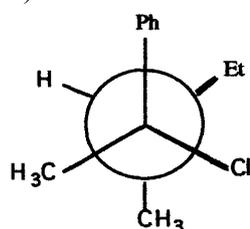
 $C_2^*$  :  $-\text{Cl} > -\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{CH}_3$  (S) $C_3^*$  :  $-\text{C}_2 > -\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$  (S)

3) a)



b) configuration tréo

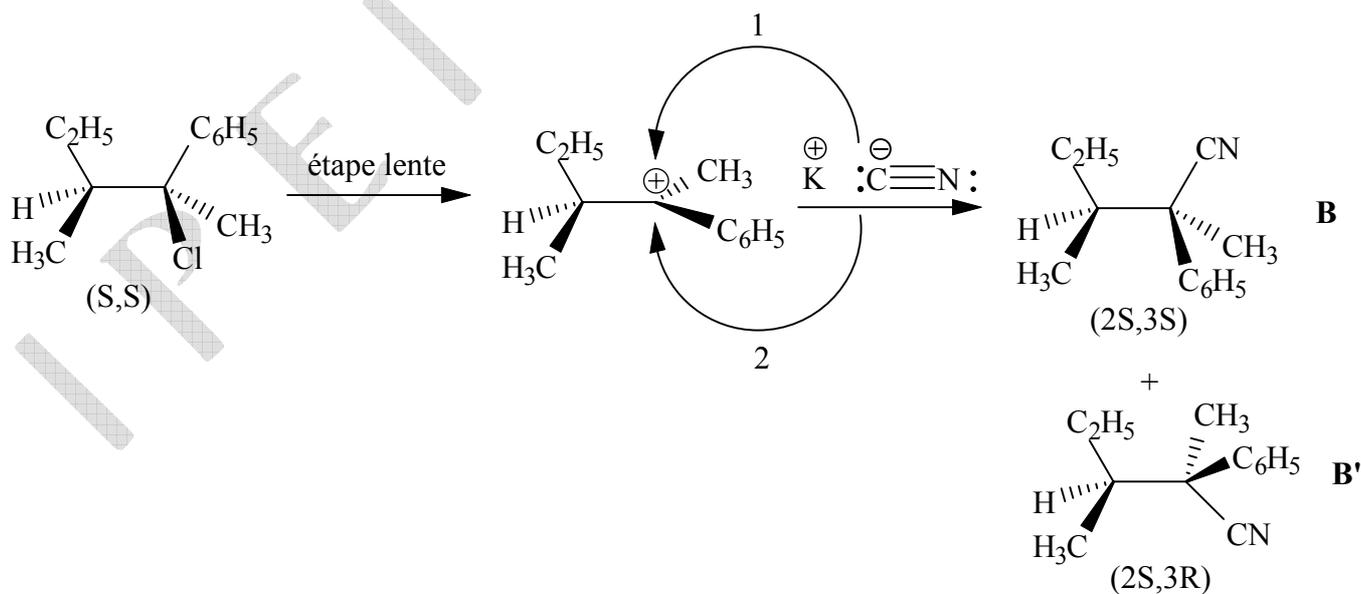
c) Conformation décalée de l'inverse optique (2R, 3R) de A:



4)

a) La formule de **B** et la formule de **B'**

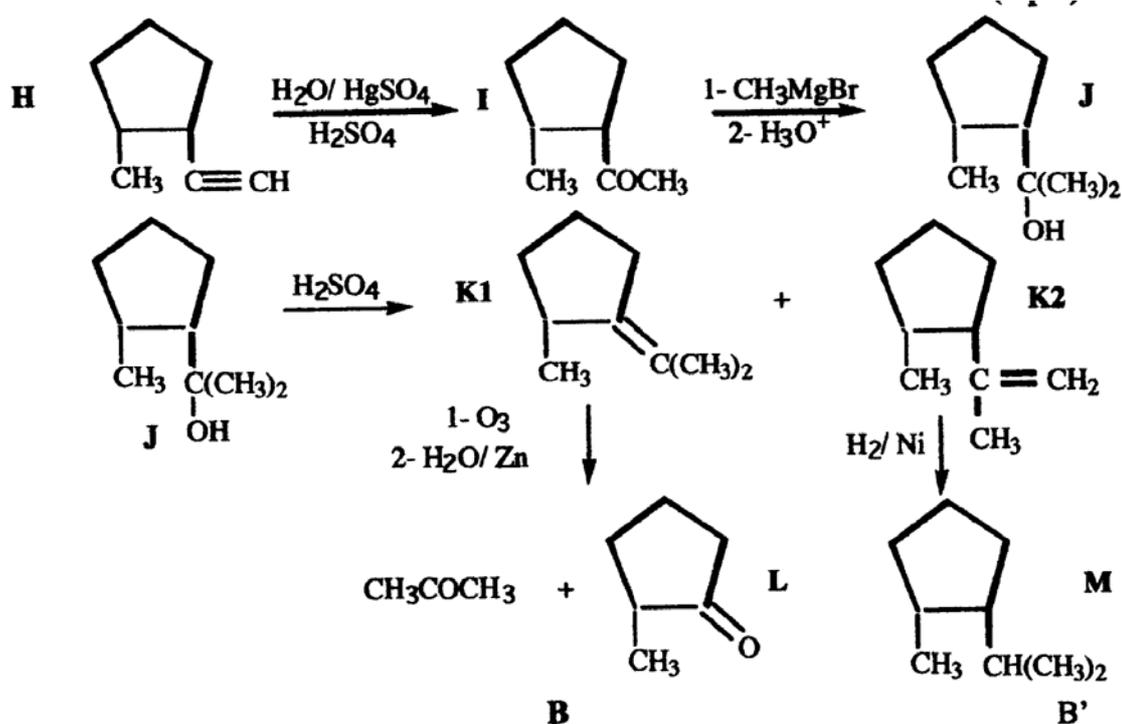
b) Mécanisme réactionnel : réaction non stéréospécifique

Halogénure tertiaire donc  $\text{S}_{\text{N}}1$ 

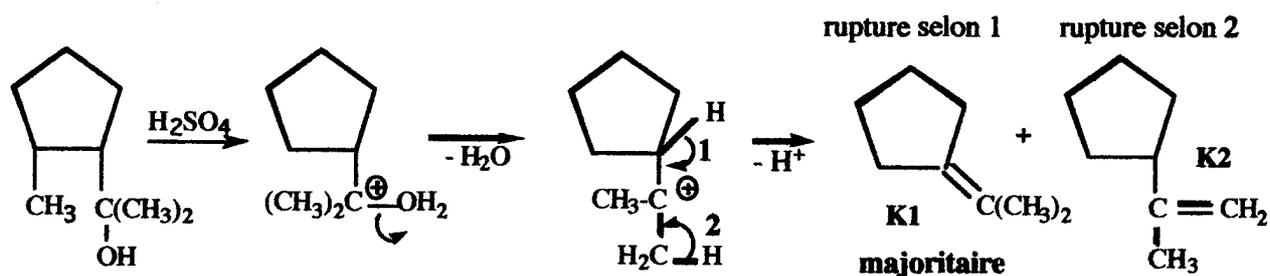
c) Relation de diastéréoisomérisation

## PROBLÈME II

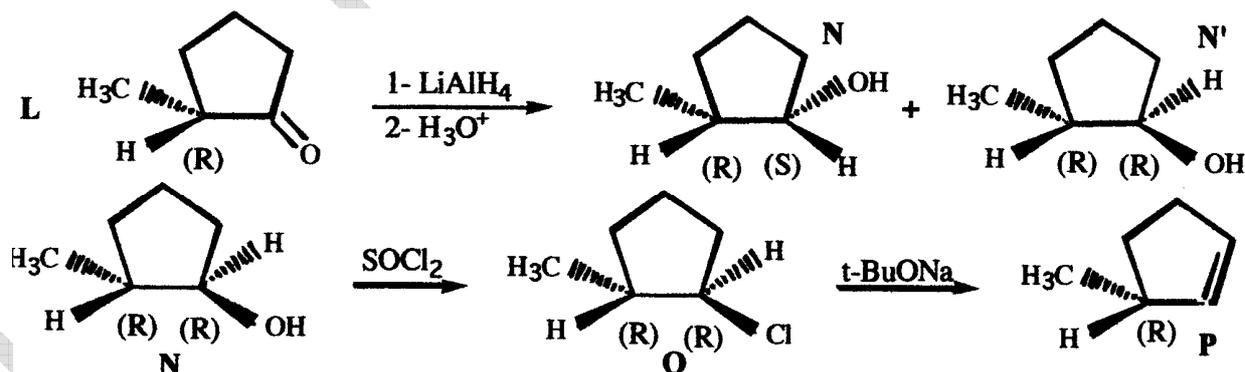
A1-



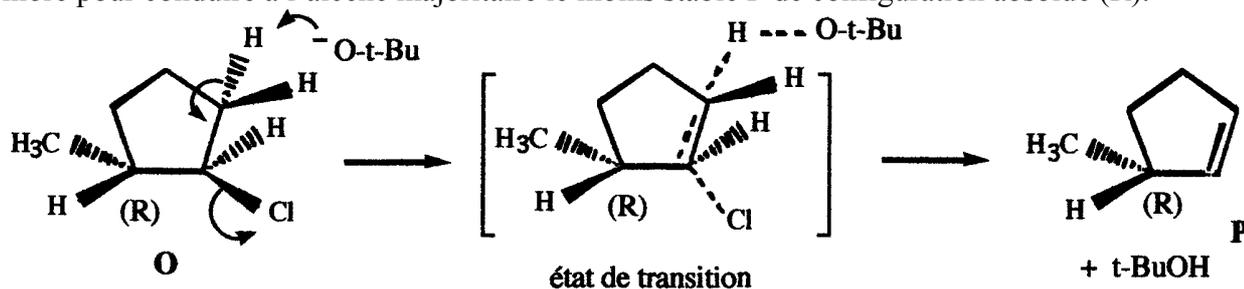
A.2) Mécanisme réactionnel de l'étape  $J \rightarrow K1 + K2$  : Réaction de déshydratation des alcools:  
Elimination E1:



B1)

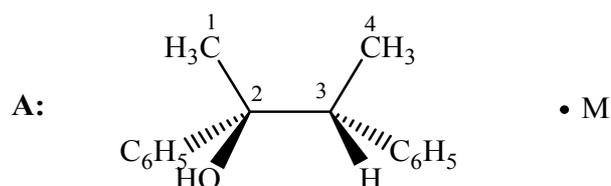


B2) Le t-BuONa, base forte encombrée, attaque l'hydrogène situé sur le carbone en position  $\beta$  par rapport au chlore pour conduire à l'alcène majoritaire le moins stable P de configuration absolue (R).



## CORRECTION CONCOURS BIOLOGIE-GEOLOGIE 2004

## PROBLEME 1

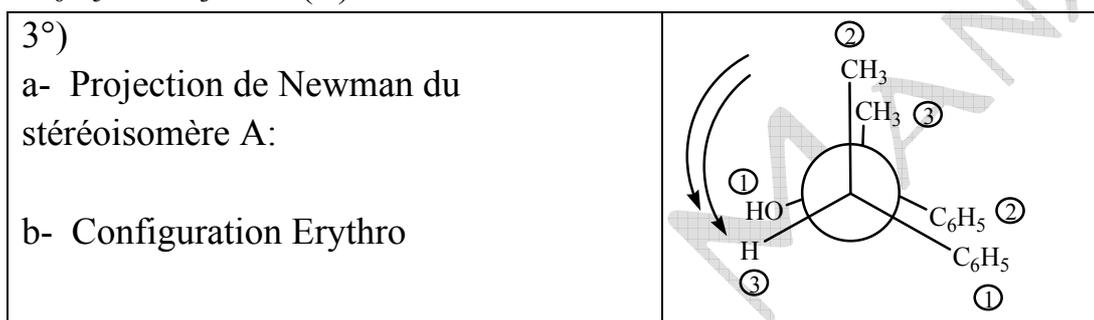


1°) Nomenclature systématique de A: 2,3-diphénylbutan-2-ol

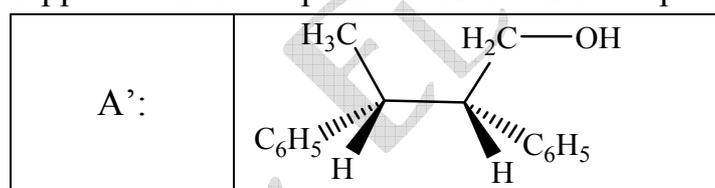
2°) Configuration absolue des carbones asymétriques de A:

C2\*: -OH > -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> > -C<sub>3</sub> > -CH<sub>3</sub> (S)

C3\*: -C<sub>2</sub> > -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> > -CH<sub>3</sub> > -H (R)

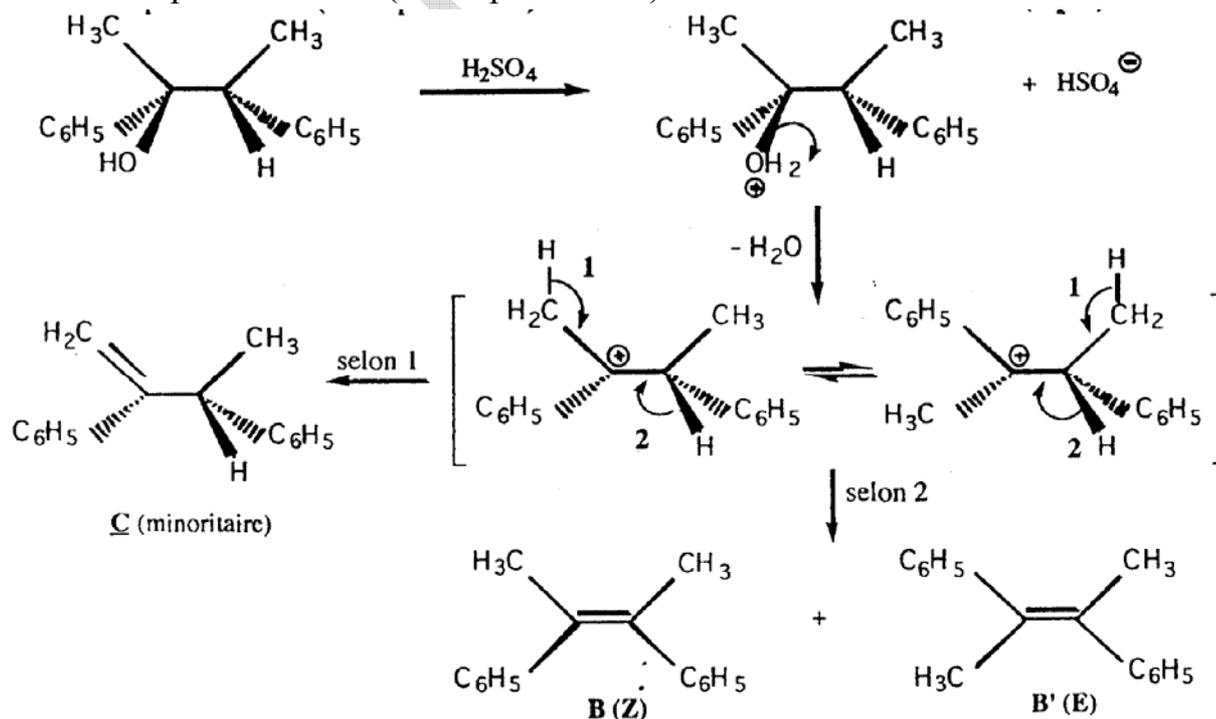


4°) Formule semi-développée d'un alcool primaire A' isomère de position de A.



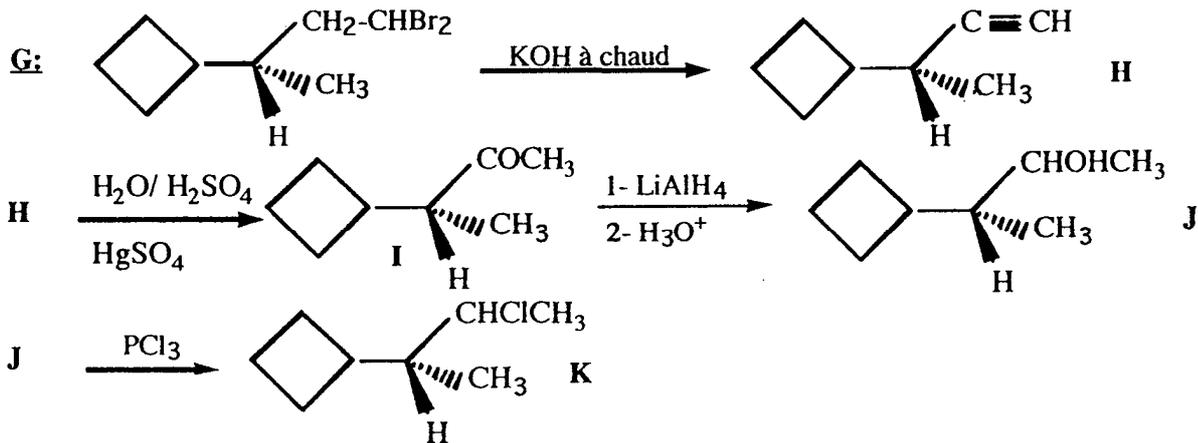
5°) a) Structure des composés de B, B' et C.

b) Mécanisme: Déshydration des alcools selon E1: Selon Zaitsev l'alcène majoritaire est l'alcène le plus substitué (car le plus stable).

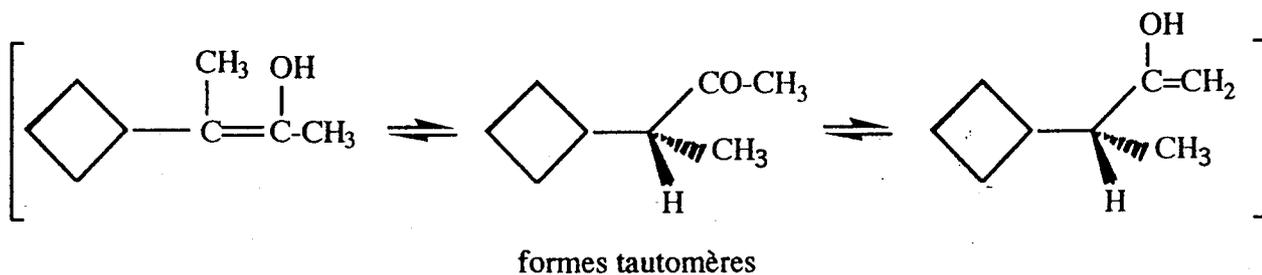


## PROBLÈME II:

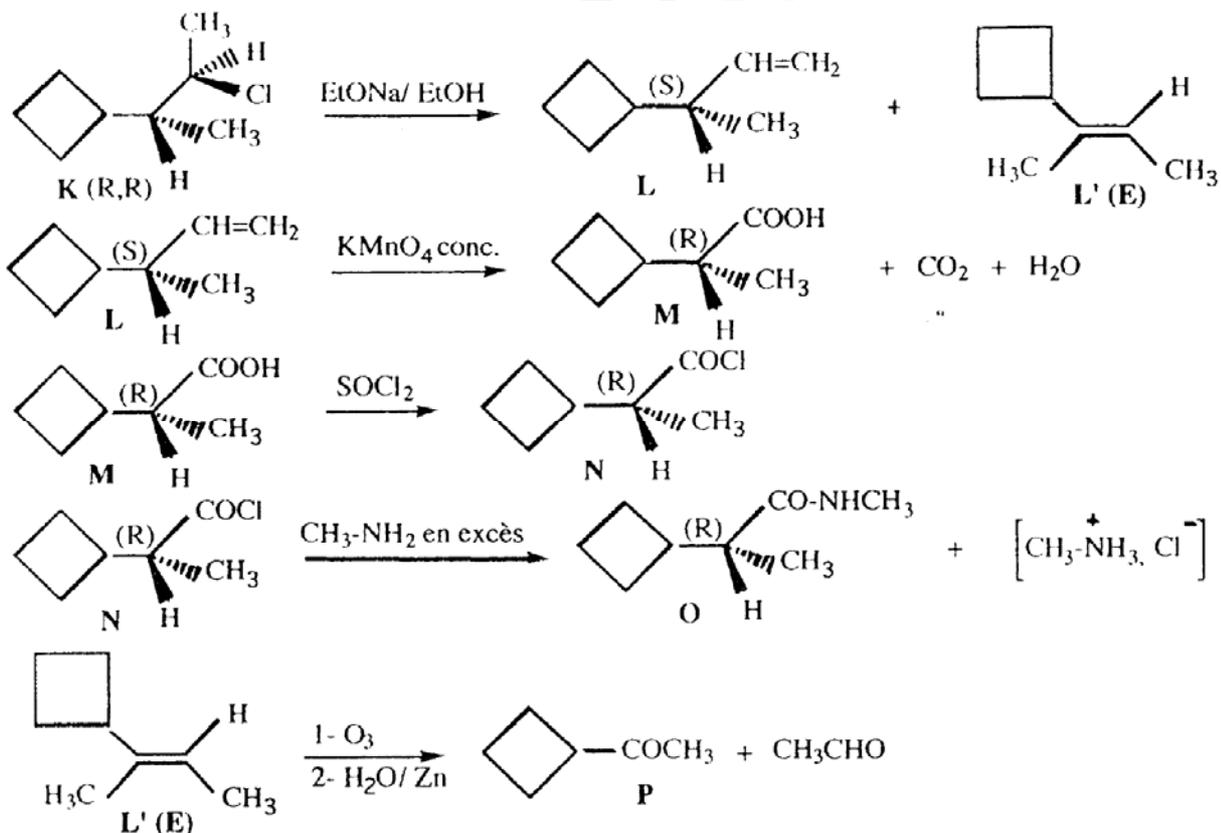
A 1)



A 2) Equilibres céto-énoliques correspondant au composé I:



B1)



B 2) Mécanisme réactionnel de l'étape K donne L + L':

Elimination E2 car:

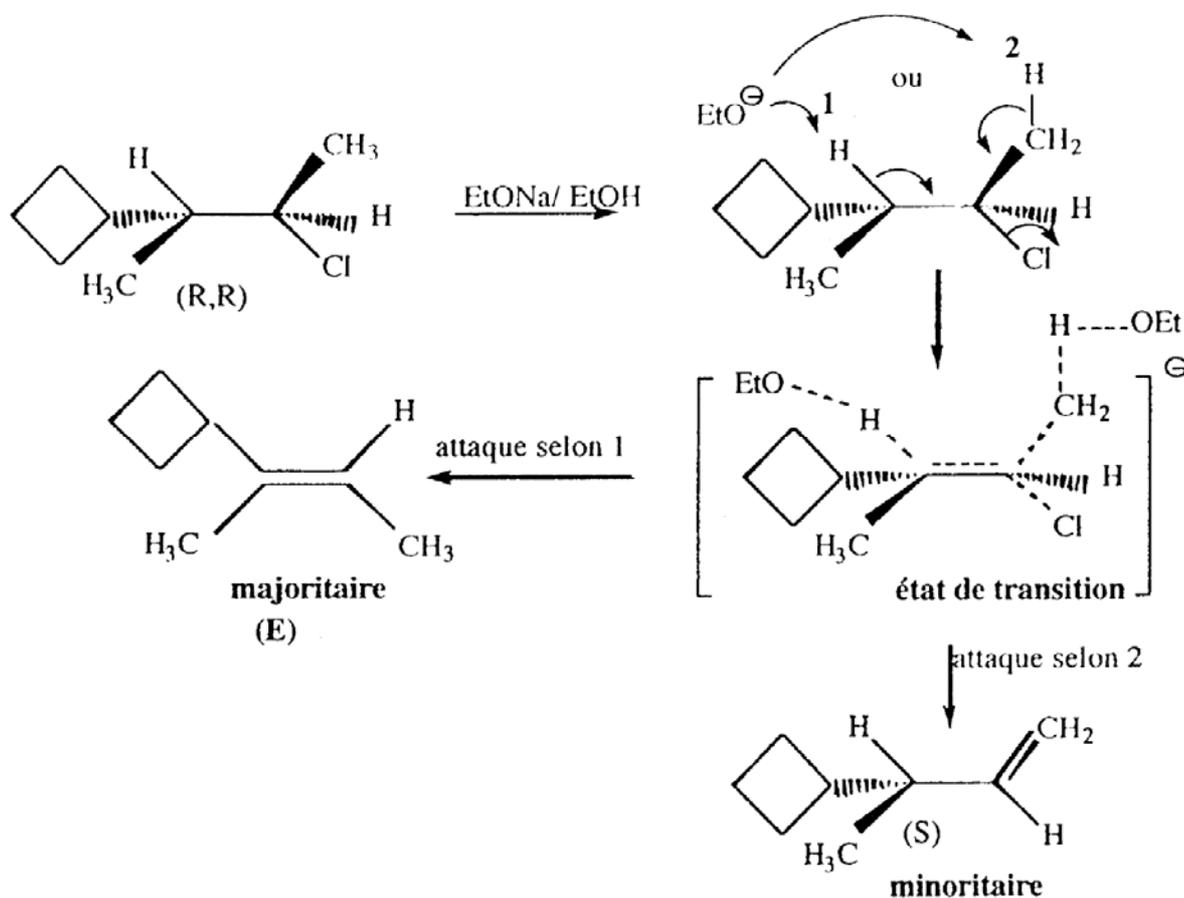
- EONa/EtOH: base forte dans un solvant polaire
- Le mécanisme est concerté

Dans le mécanisme on passe par un état de transition  $\rightarrow$  groupement partant en position antipériplanaire.

-La réaction est stéréospécifique

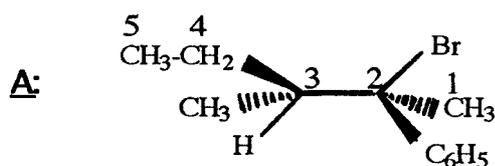
- L'alcène majoritaire est de configuration E

- L'alcène minoritaire possède un C\* de configuration absolue (S)



## CORRECTION CONCOURS PHYSIQUE CHIMIE 2003

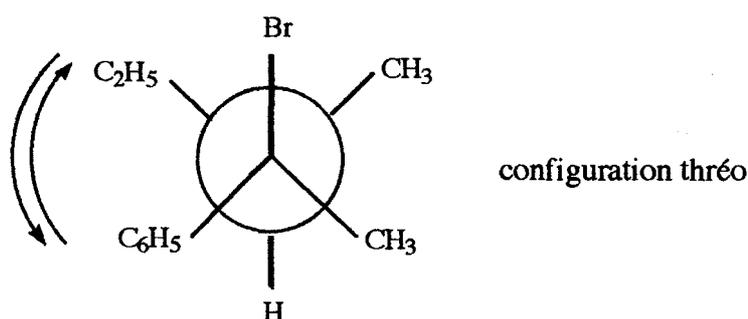
## EXERCICE 1:



1°) C2: Br > C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> > C3 > CH<sub>3</sub>, configuration (R).

C3: C2 > C4 > CH<sub>3</sub> > H, configuration (R)

2°)



3°) (R,R)-2-bromo-3-méthyl-2-phénylpentane.

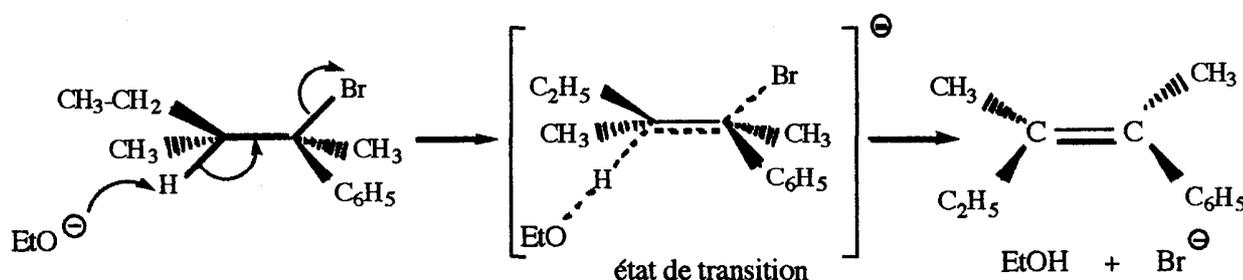
4°) L'action de l'éthylate de sodium en milieu alcoolique (EtONa/ EtOH) sur le dérivé bromé conduit majoritairement au produit B de masse molaire M=160 et les pourcentages massiques sont: %C = 90,00; % H= 10,00 formule brute de la forme C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> donc :  $12x/160 = 90/100$  et  $x = (0,9 \cdot 160) / 12 = 12$  carbones

$y/160 = 10/100$  donc  $y = (0,1 \cdot 160) = 16$  hydrogènes; la formule brute est C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>. Il s'agit d'un alcène.

5°) EtONa/ EtOH: Base forte

H et Br sont coplanaires et antiparallèles (en position trans). Il s'agit d'un mécanisme d'élimination de type E2 avec passage par un état de transition. La réaction est stéréospécifique.

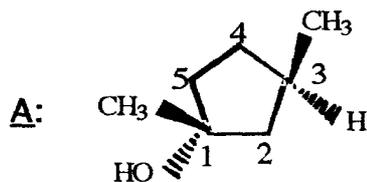
Mécanisme :



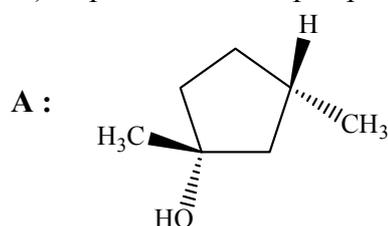
L'alcène obtenu est de configuration Z ou Cis.

## CORRECTION CONCOURS BIOLOGIE-GEOLOGIE 2003

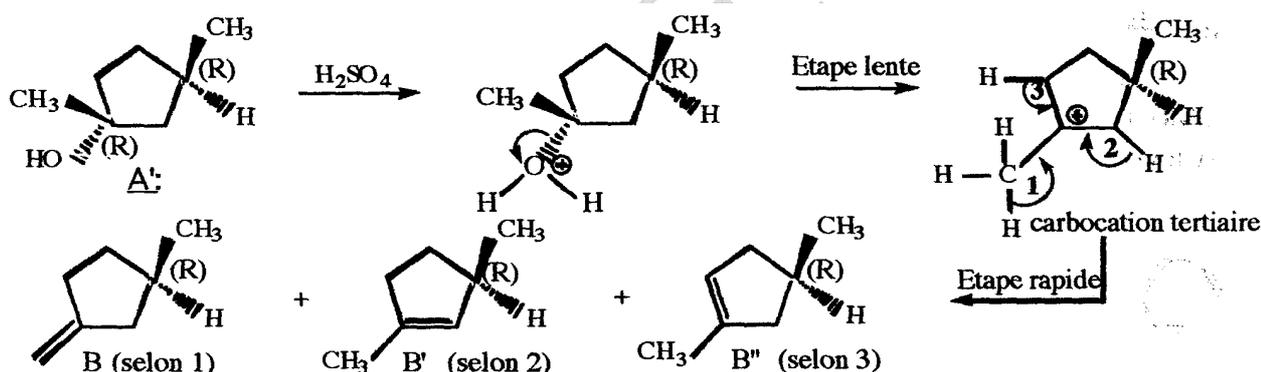
EXERCICE 1: Soit l'alcool de formule:



- 1°) Il s'agit du stéréoisomère géométrique de configuration trans  
 2°) La configuration absolue aux carbones asymétriques C1 et C3 sont:  
 C1:  $-\text{OH} > \text{C2} > \text{C5} > -\text{CH}_3$  ; configuration absolue est (R)  
 C3:  $\text{C2} > \text{C4} > -\text{CH}_3 > \text{H}$  ; configuration absolue est (R)  
 donc le stéréoisomère est de configurations absolues (1R, 3R)  
 3°) Le nom de A est (1R, 3R)-trans-1,3-diméthylcyclopentanol  
 4°) Représentation en perspective du diastéréoisomère A' (1R, 3S)

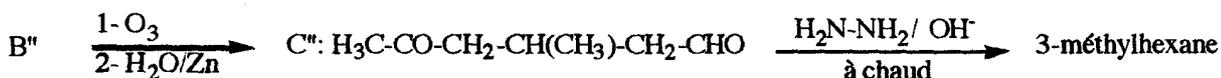
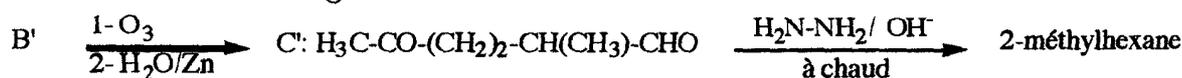
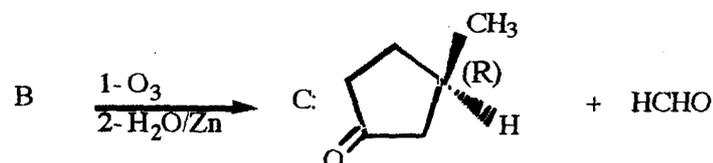


5°) Mécanisme réactionnel: élimination de type E1 avec passage par un carbocation.



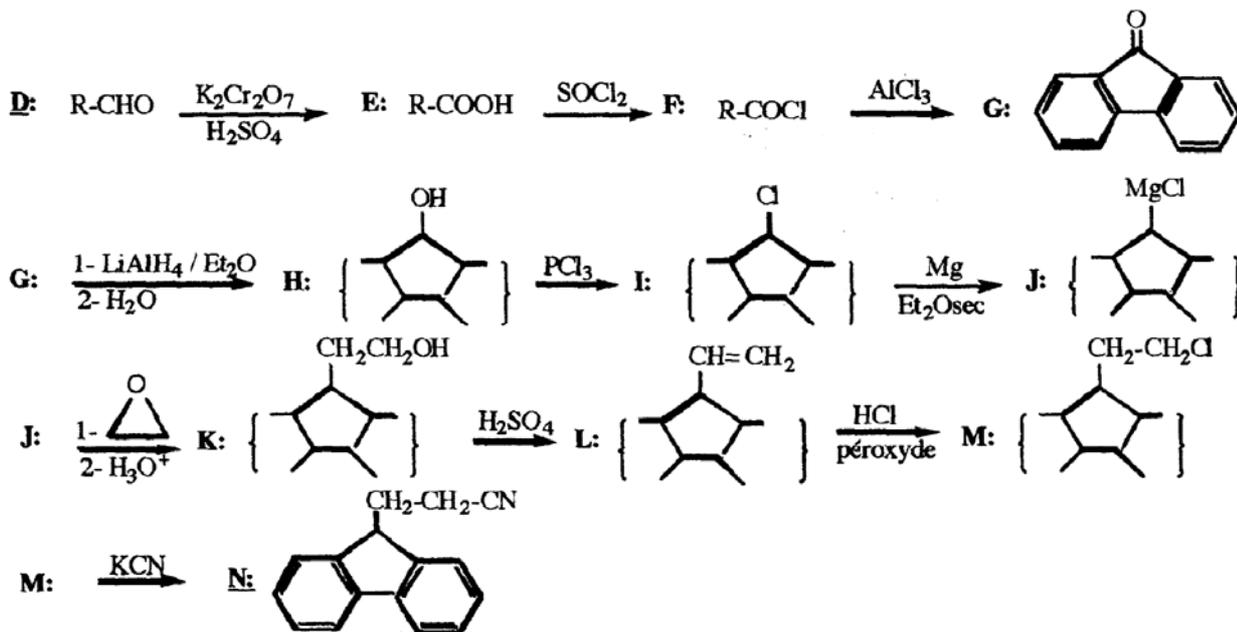
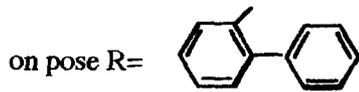
1) L'oléfine minoritaire est B (application de la règle de ZAITSEV)

6°) La structure des dérivés carbonylés C, C' et C'' sont :

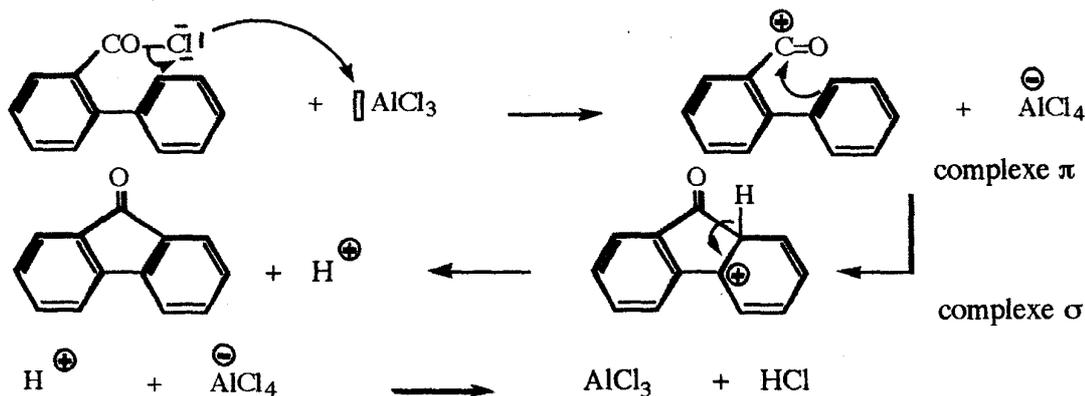


EXERCICE 2:

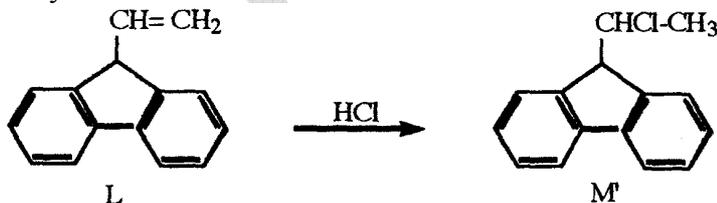
1°) La formule des composés E, F, G, H, I, J, K, L et M préparé à partir du 2-phénylbenzaldéhyde



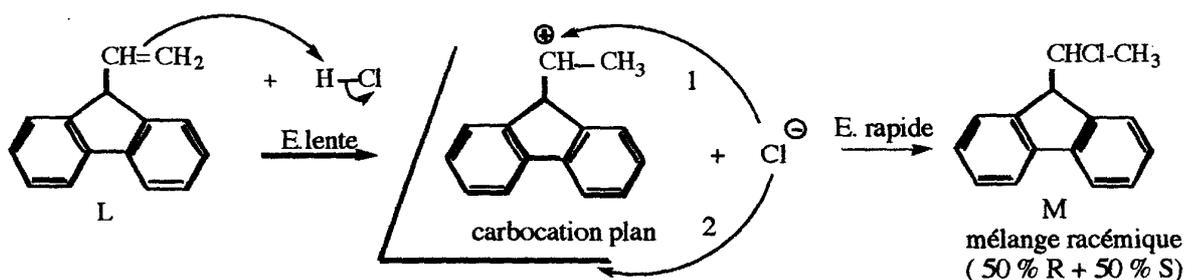
2°) Mécanisme réactionnel de l'étape F donne G : substitution électrophile sur un noyau aromatique (réaction d'acylation)



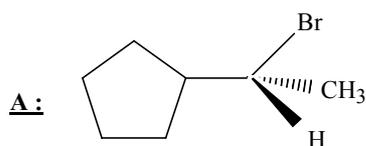
3°) Structure du produit I obtenu par réaction de l'acide chlorhydrique sur le dérivé L en l'absence de peroxyde est



4°) Mécanisme réactionnel de l'étape L donne M': Addition électrophile de  $\text{HCl}$  sur un alcène (Règle de Markownikov)

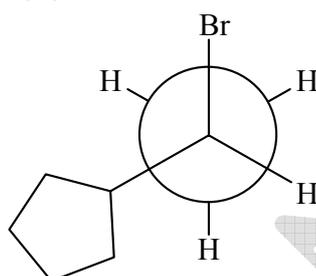


## CORRECTION CONCOURS PHYSIQUE CHIMIE 2002

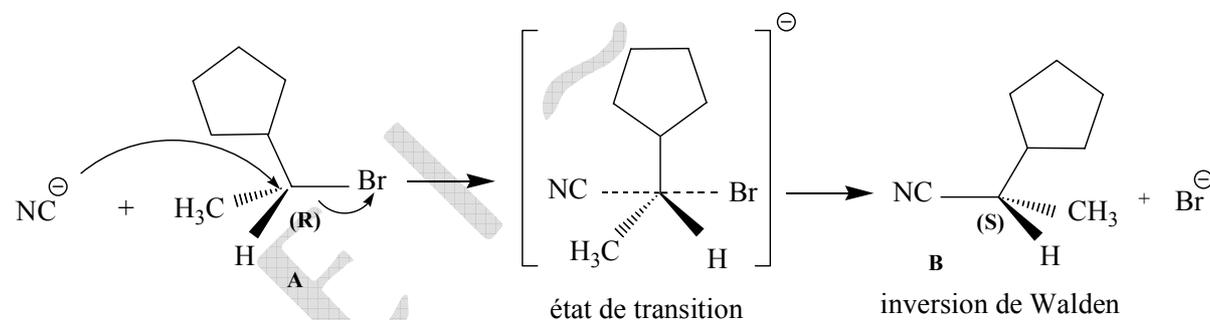
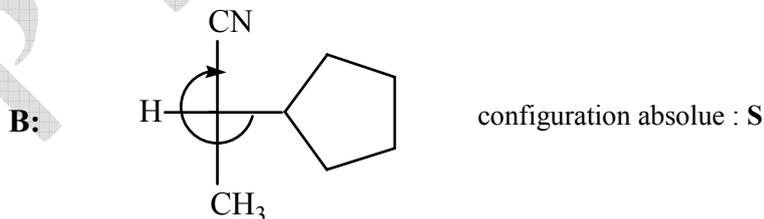
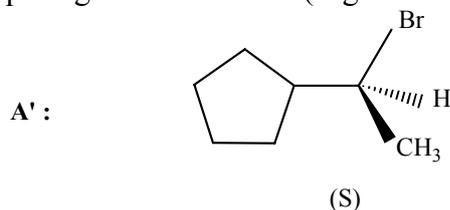
**PROBLÈME I** (16 points)

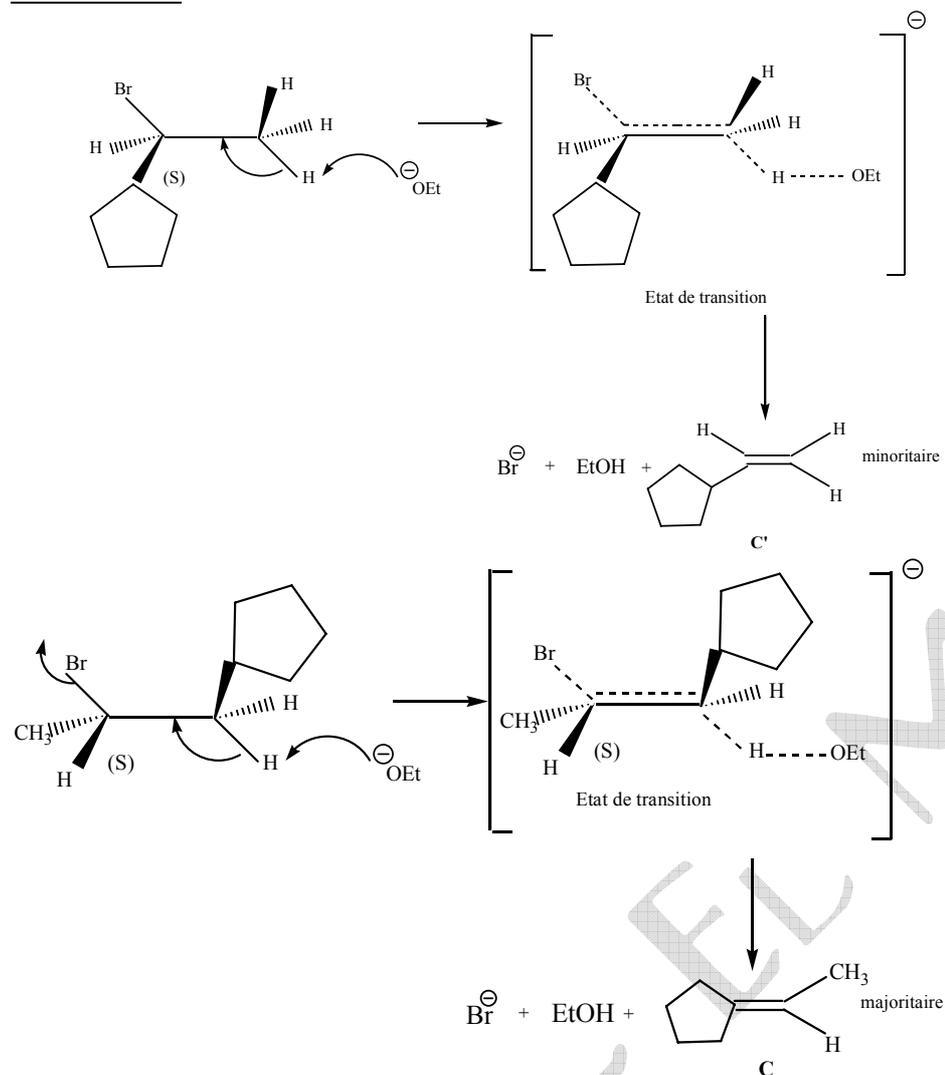
1°) Configuration absolue

 $C^* : -Br > \text{cyclopentyl} > -CH_3 > H$  configuration absolue: **R**

 2°) Nom du composé **A** : (R) 1-bromo-1-cyclopentylethane  
 ou 1-cyclopentylbromure d'éthyle
3°) Projection de Newman du stéréoisomère **A**4°) Mécanisme de formation du stéréoisomère **B**:Mécanisme:  $S_N2$ **A**: Halogénure secondaire- ( $CN^-$  nucléophile fort)-formation d'un nitrile.

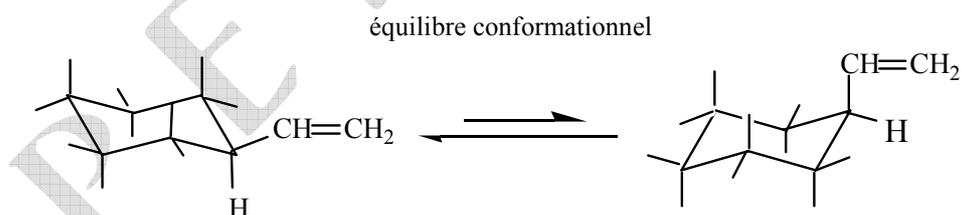
Réaction stéréospécifique- passage par un état de transition (inversion de Walden) - inversion de la configuration absolue (S).

5°) Projection de Fischer de **B** :
 6°) **A'** Halogénure secondaire, EtONa (base forte) donc élimination de type E2 ( $\beta$ -élimination) H et Br doivent être coplanaires et antiparallèles. On obtient 2 alcènes (C et C'). L'alcène majoritaire est celui qui présente la plus grande stabilité (règle de Saïtzev).


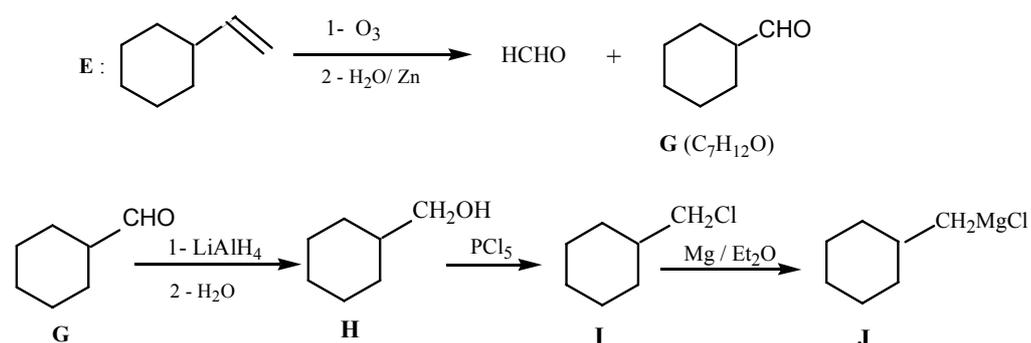
Mécanisme:..**PROBLÈME II**

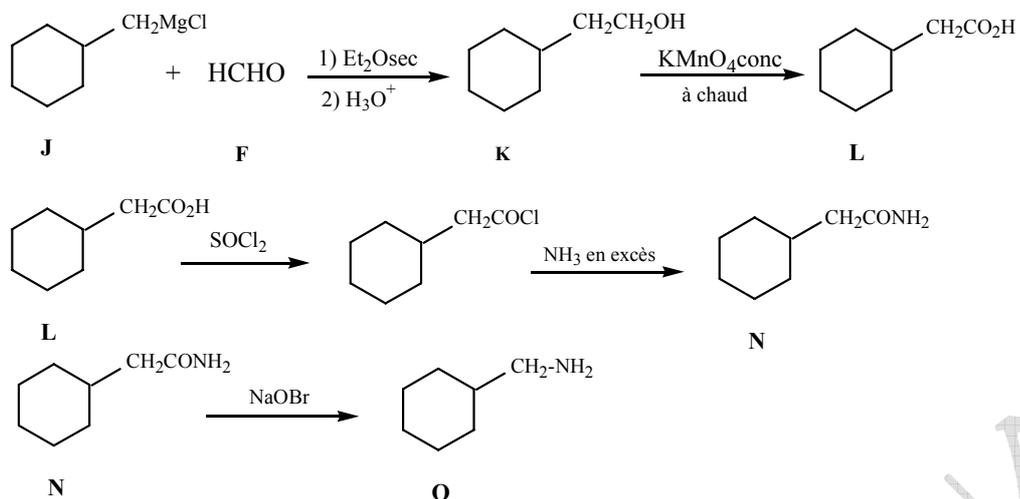
1°) Le nom du composé O: Cyclohexylméthylamine

2°) Equilibre conformationnel correspondant au vinylcyclohexane E

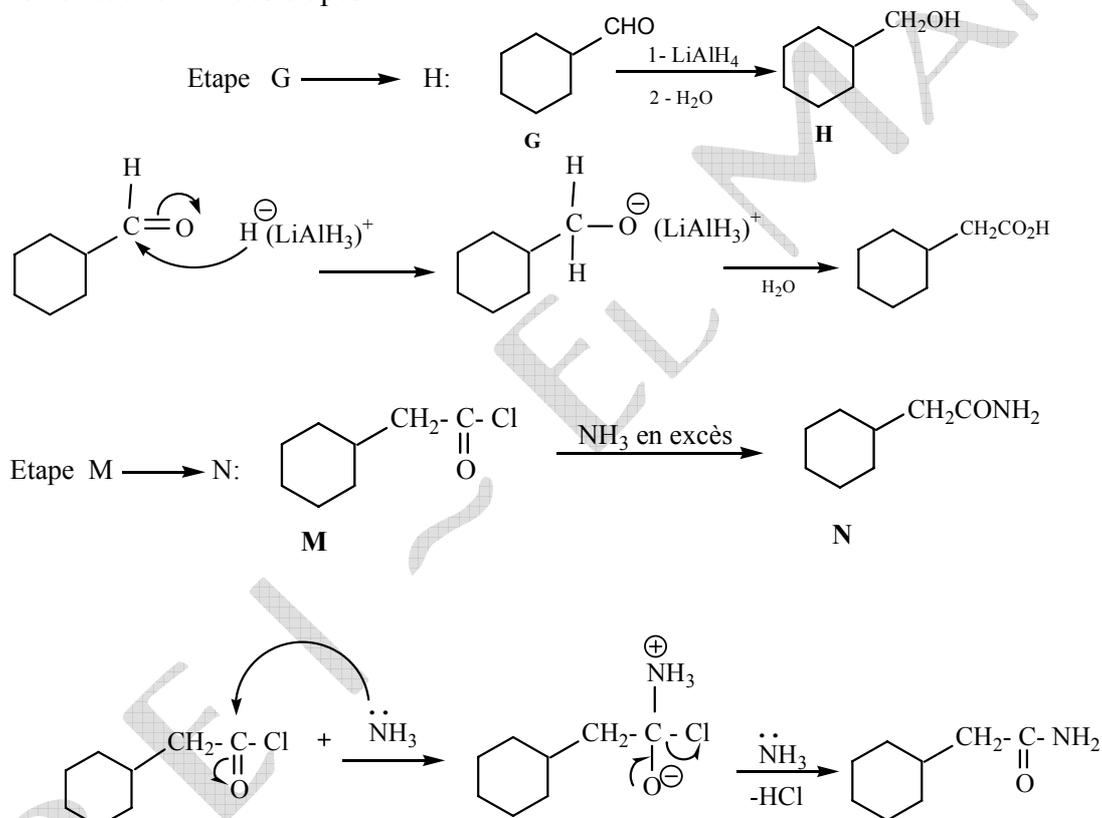
La conformation chaise la plus stable est celle où le groupe HC=CH<sub>2</sub> est en position équatoriale.

3°) Formule semi-développée des dérivés F, G, H, I, J, K, L, M et N.





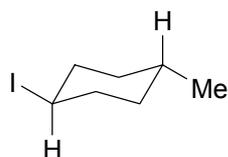
## 4°) Mécanisme réactionnel des étapes



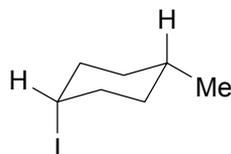
## CORRECTION COCOURS BIOLOGIE-GEOLOGIE 2001

## Exercice 1

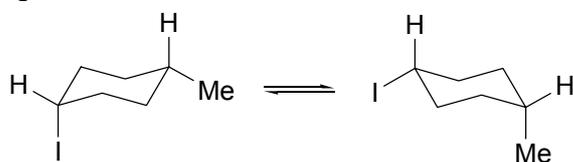
1. B : (Trans)-1-iodo-4-méthylcyclohexane



2. L'isomère géométrique de B et le (Cis)-1-iodo-4-méthylcyclohexane

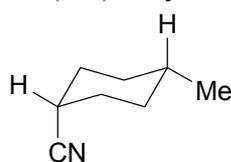


Conformation la plus stable est celle où l'iode est axiale car le groupe Me est plus encombré  
**équilibre conformationnel**



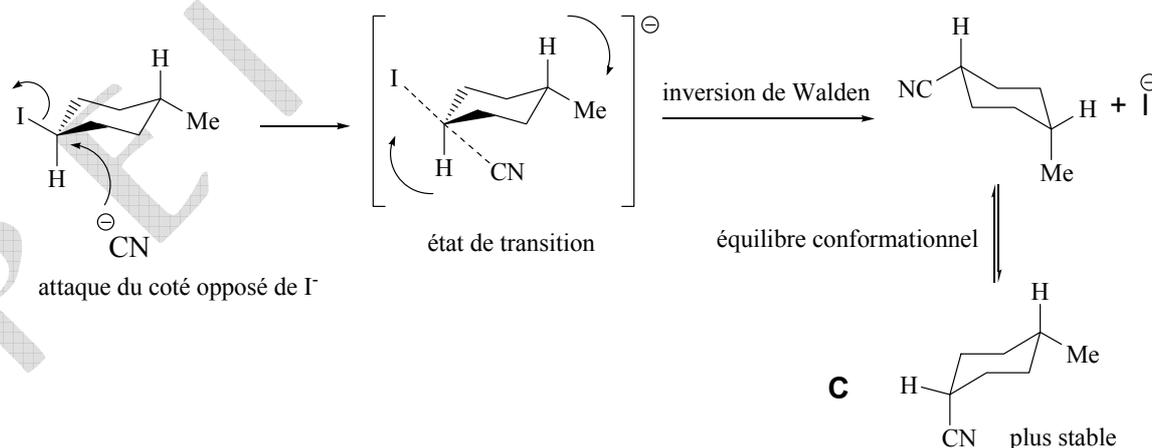
Plus stable

3. C : (Cis)-1-cyano-4-méthylcyclohexane



4.

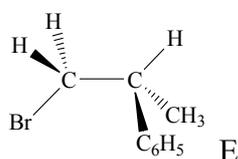
- a. Le mécanisme est d'ordre 2
- $\rightarrow$
- $S_N2$
- $\rightarrow$
- mécanisme en une seule étape avec inversion, de Walden :



- b. C : (Cis)-1-cyano-4-méthylcyclohexane

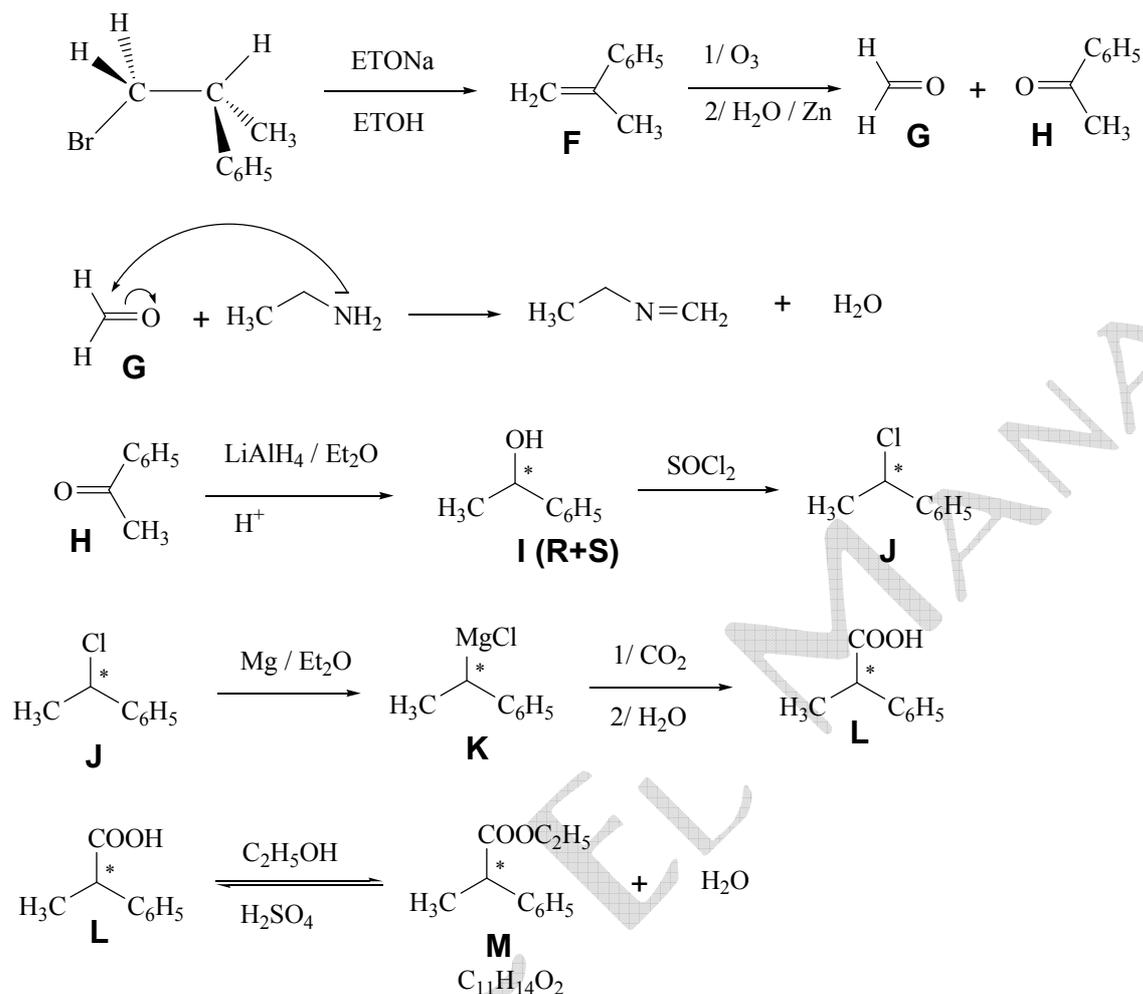
## Exercice 2

1. E : 1-bromo-2-phénylpropane

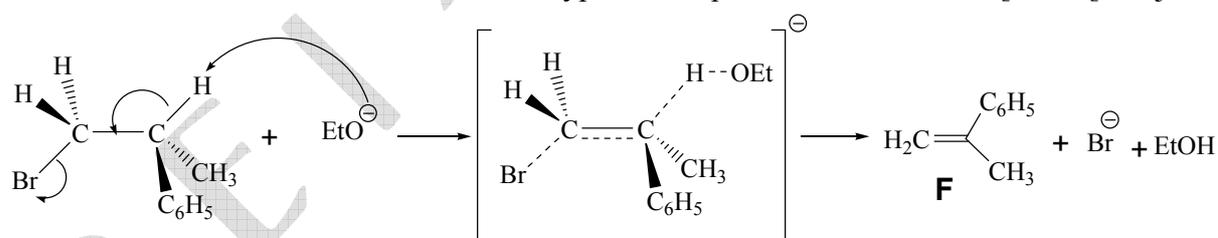


2. En application de la règle séquentielle de Cahn-Ingold et Prelog:  $\text{CH}_2\text{Br} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{H}$   
la configuration absolue du carbone asymétrique de E est (R).

3.



4. Mécanisme réactionnel  $\rightarrow$  Elimination du type E2 d'équation de vitesse:  $V = [\text{RBr}] [\text{EtO}^-]$



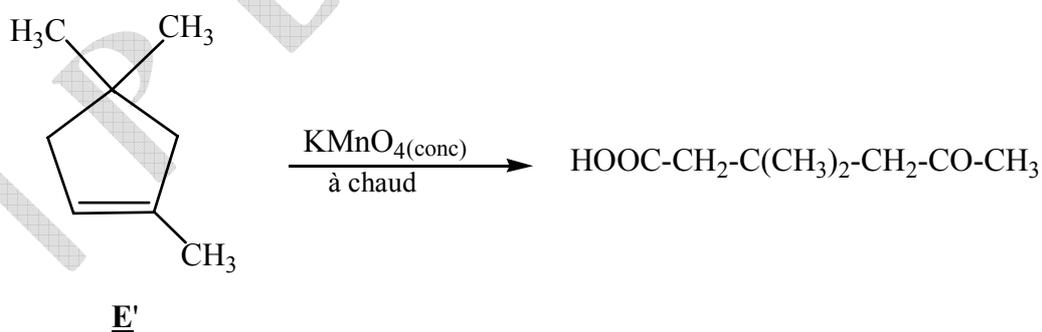
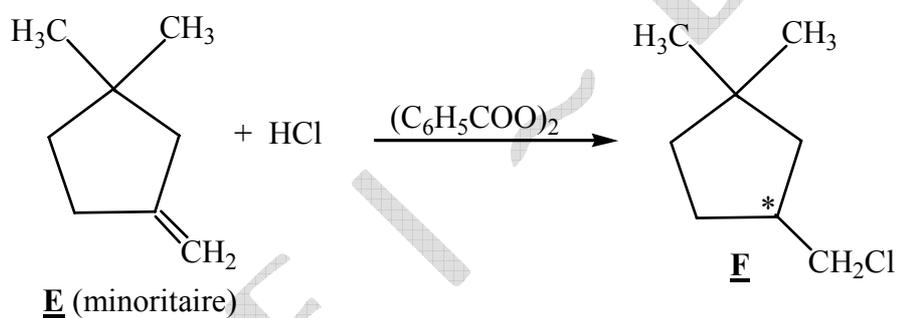
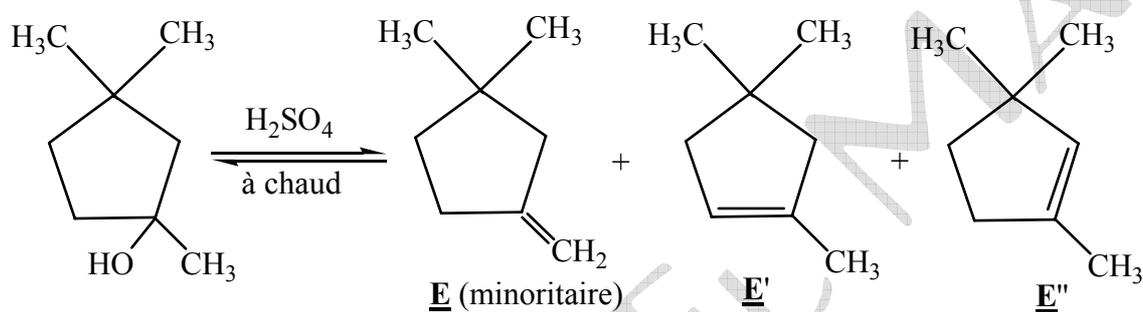
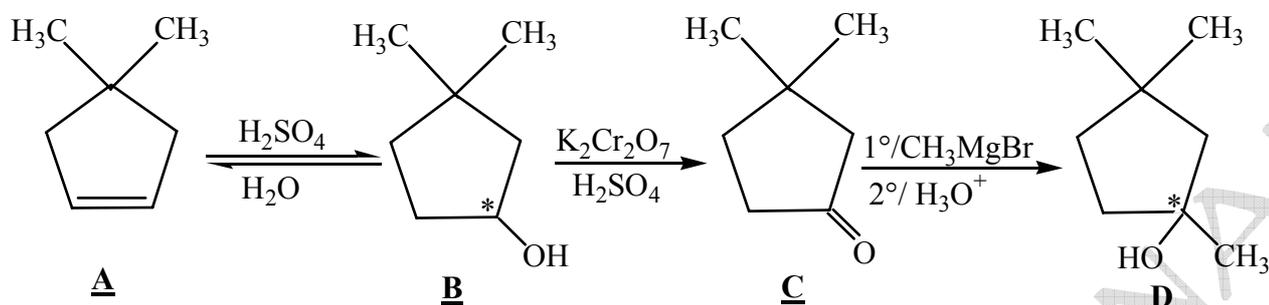
état de transition

EtONa: base forte  $\beta$ -élimination : H et Br coplanaire et antiparallèle

## CORRECTION CONCOURS PHYSIQUE CHIMIE 1999

**Partie I :**

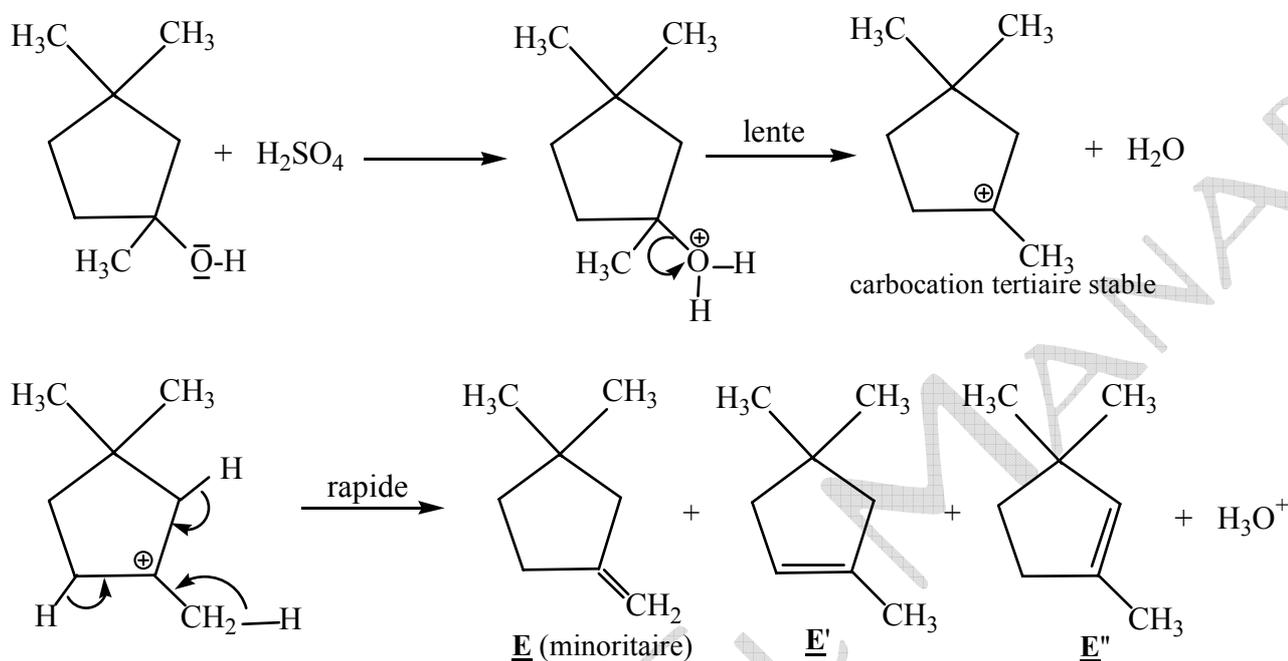
1°/



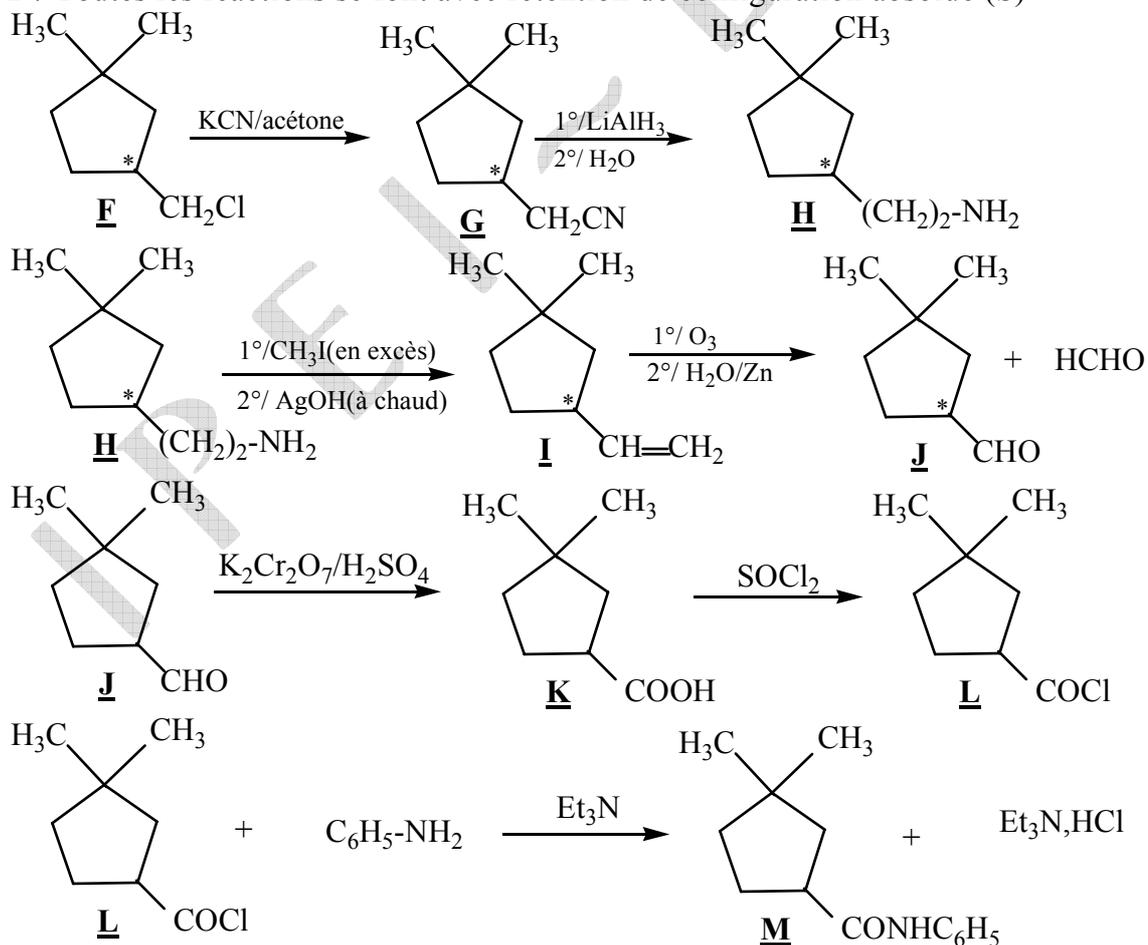
Les composés **B**, **D** et **F** peuvent exister sous formes de deux stéréoisomères (R + S) puisqu'ils renferment tous un carbone asymétrique.

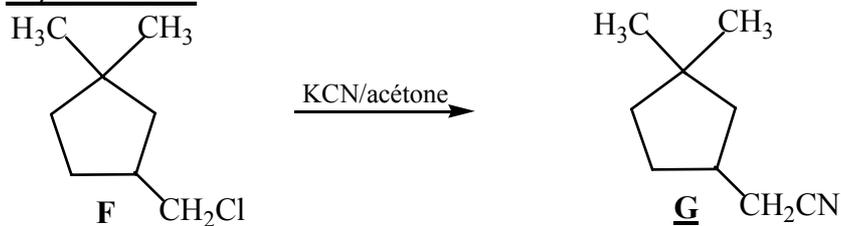
**2°/ Nomenclature :**

**A** : 4,4 - Diméthylcyclopentène

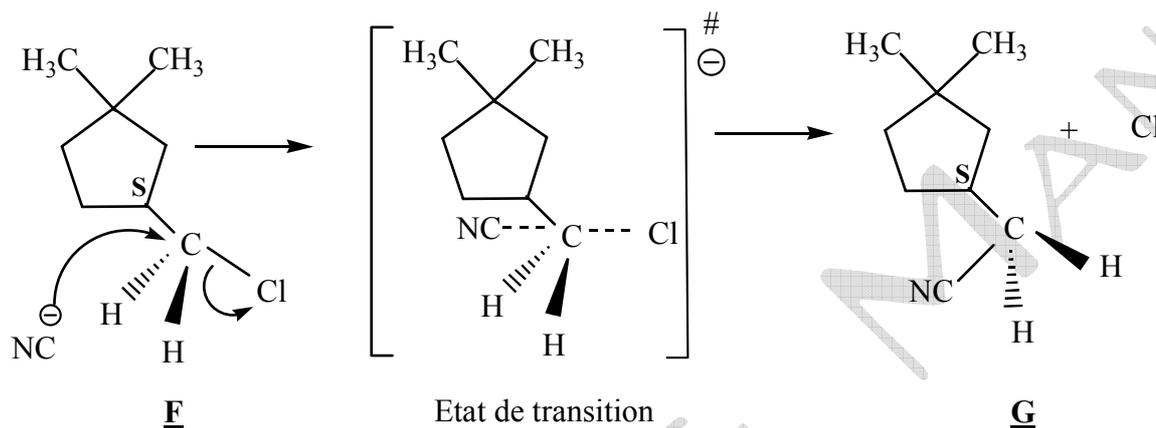
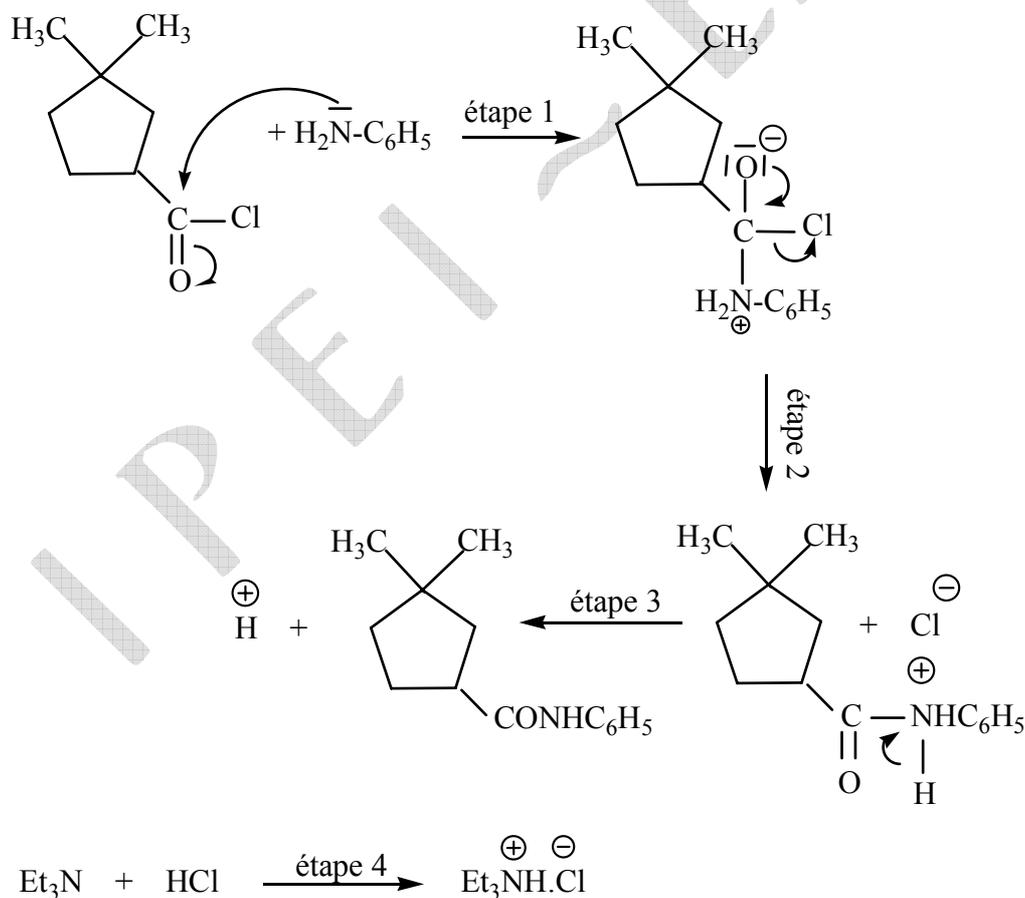
**B** : 3,3 - Diméthylcyclopentanol**C** : 3,3 - Diméthylcyclopentanone3°/ Mécanisme réactionnel de l'étape **D**  $\longrightarrow$  **E** + **E'** + **E''**Les alcools se déshydratent en milieu acide selon un mécanisme d'élimination du type E<sub>1</sub>**Partie II :**

1°/ Toutes les réactions se font avec rétention de configuration absolue (S)



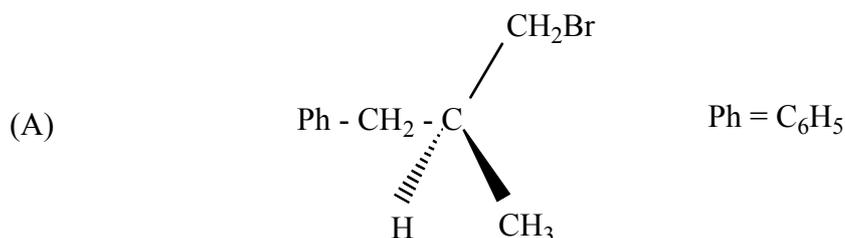
**2°) réaction :**

**Mécanisme** : l'halogénure d'alkyle **F** est primaire. Le nucléophile  $\text{CN}^-$  est un nucléophile fort. Le solvant (acétone) est un solvant polaire aprotique. Le mécanisme de l'étape **F** donne **G** est donc une substitution nucléophile  $\text{S}_{\text{N}}2$ . La configuration du carbone asymétrique (**S**) reste inchangée.

**3°) Mécanisme réactionnel de l'étape de formation du composé M à partir de L.**

## CORRECTION CONCOURS PHYSIQUE CHIMIE 1998

## PROBLEME



## I-1°) Configuration absolue :

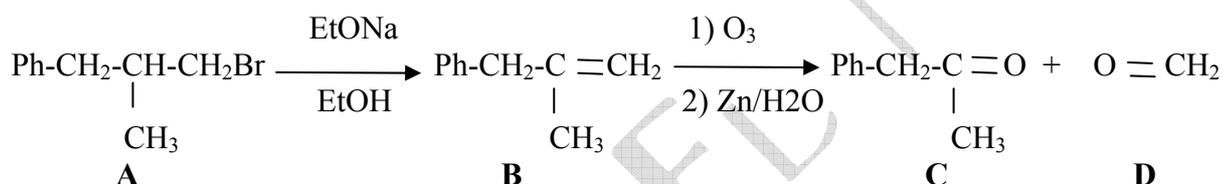
C\* :  $\text{CH}_2\text{Br} > \text{CH}_2\text{-Ph} > \text{CH}_3 > \text{H}$  d'après les règles de Cahn-Ingold-Prélog

Donc configuration absolue : (S)

## 2°) Nom du composé :

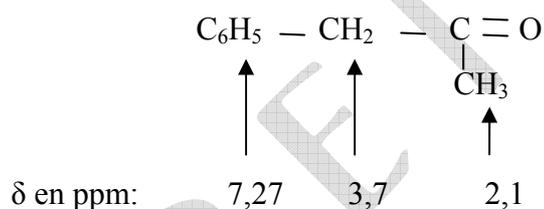
(S) 1-bromo- 2-benzylpropane ou 2-benzylbromure de propyle

## 3°) Formules structurales des composés B, C et D



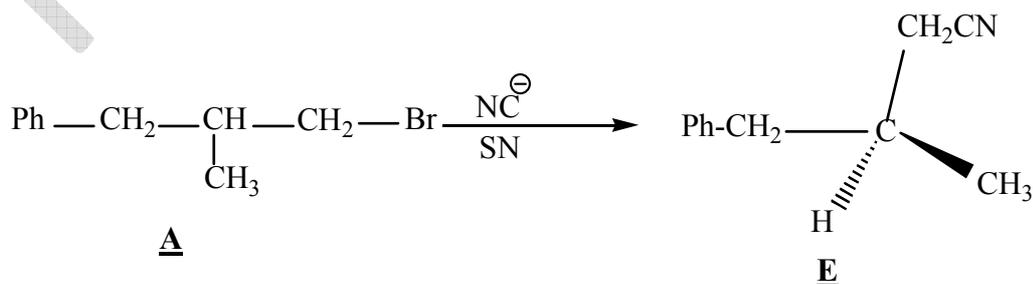
4°) a- En IR la présence d'une absorption à  $1700\text{cm}^{-1}$  indique la présence d'une fonction carbonyle, Les bandes d'absorption à  $1500\text{cm}^{-1}$  et  $3030\text{cm}^{-1}$  indiquent la présence d'un groupement aromatique

b- Spectre RMN du proton du composé C :

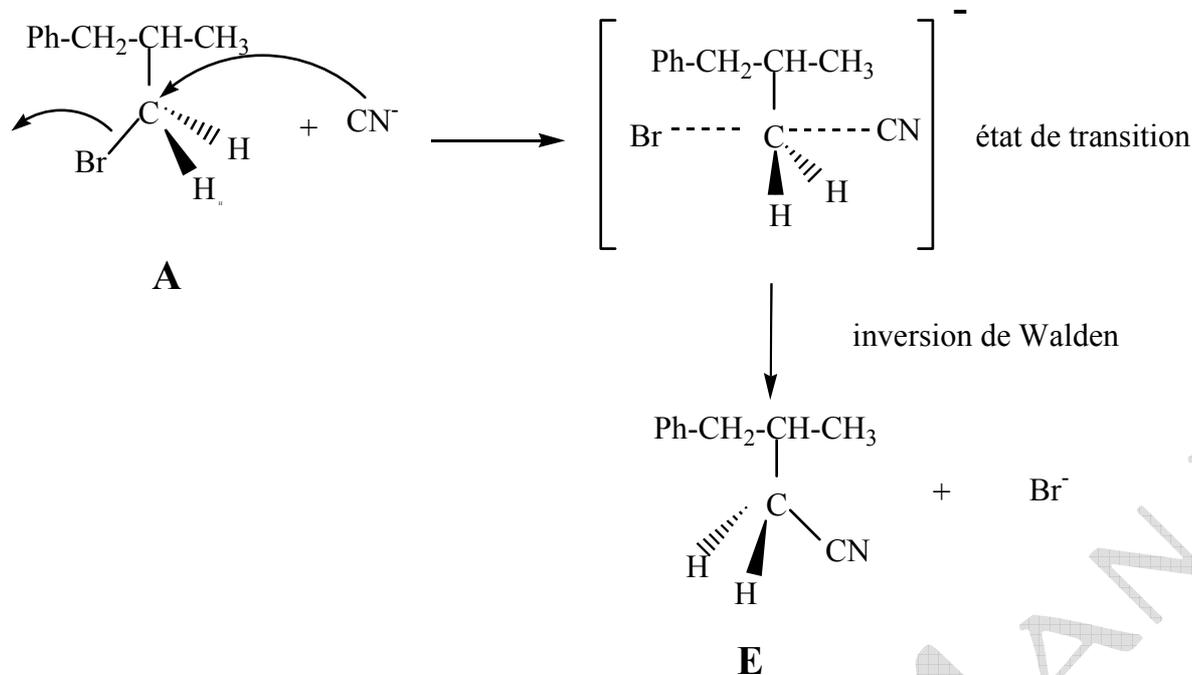


multiplicité: multiplet ; singulet ; singulet

## II-1-a) Formule structurale du composé E :



1-b) Mécanisme réactionnel : il s'agit d'une substitution nucléophile de type  $\text{S}_{\text{N}}2$



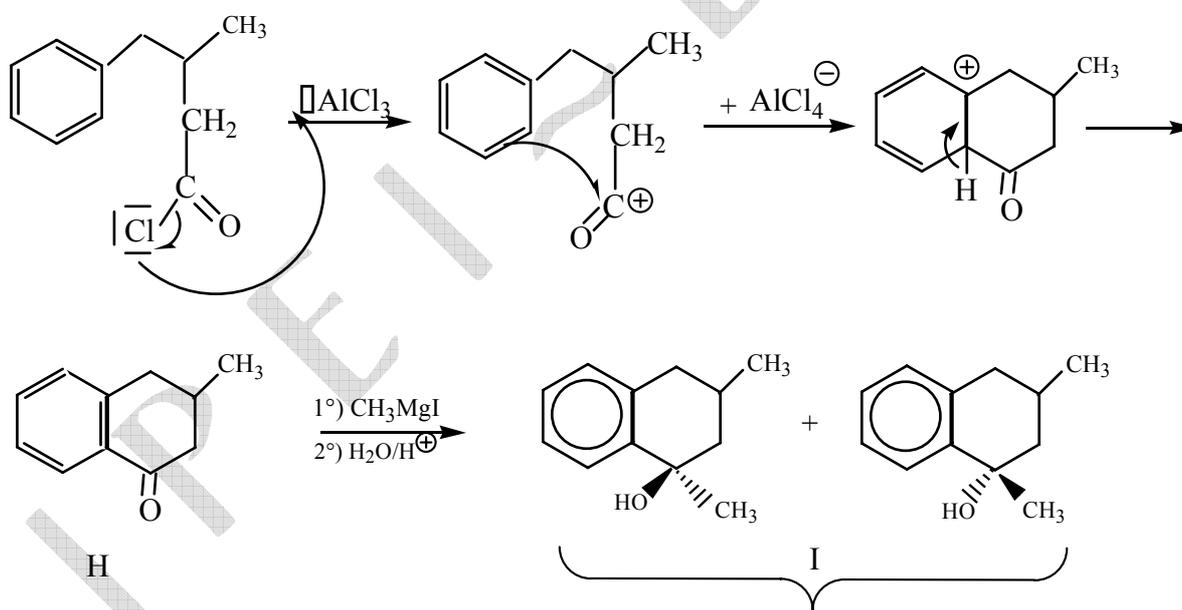
**1-c) Configuration absolue :** le carbone asymétrique de E n'est pas touché par l'inversion de Walden, d'après les règles de Cahn-Ingold-Prélog :  $\text{CH}_2\text{CN} > \text{CH}_2\text{-Ph} > \text{CH}_3 > \text{H}$

Donc configuration absolue de E = (S)

2- a) **F :**  $\text{Ph-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{-COOH}$

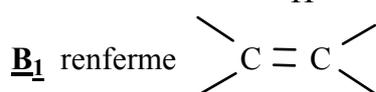
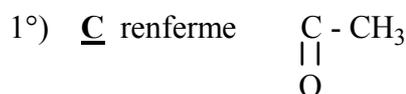
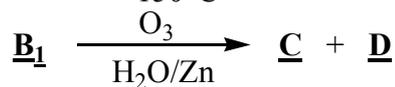
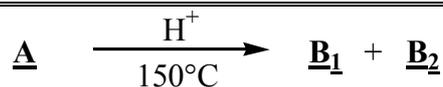
**G :**  $\text{Ph-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{-COCl}$

b) et c)

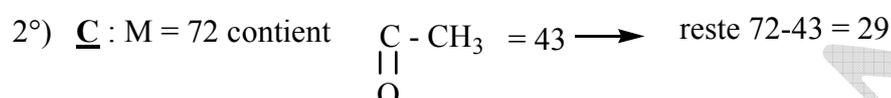


**I** possède 2 carbones asymétriques soit  $2^2 = 4$  stéréoisomères RR, SS, RS, SR.

## CORRECTION CONCOURS BIOLOGIE ET GEOLOGIE 1998

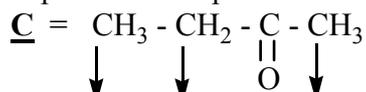


$\underline{\mathbf{A}}$  renferme une fonction OH (alcool)



La masse 29 correspond au fragment  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$

Confirmation par RMN du proton :



d en ppm      1,11    2,41      2,13

multiplicité    triplet    quadruplet    singulet

3°)  $\underline{\mathbf{D}} = \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$  nombre d'insaturations = 5

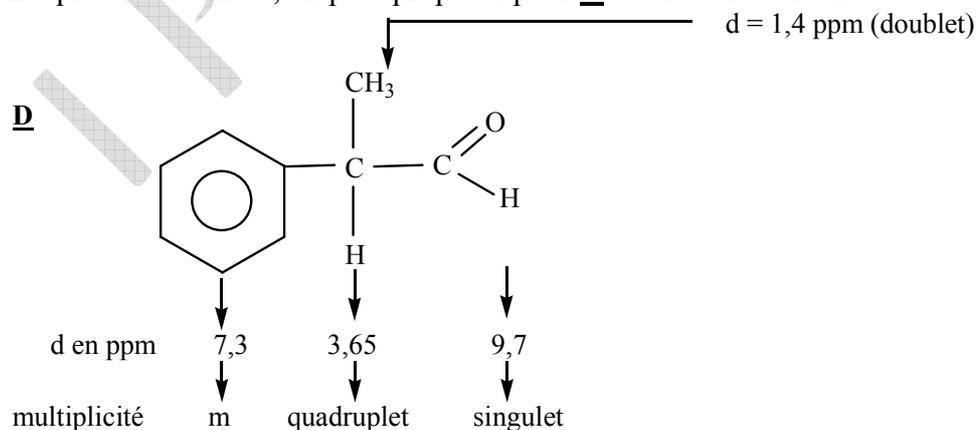
Du fait que la formule brute renferme plusieurs carbones et peu d'hydrogènes, on peut penser à un noyau benzénique (confirmation par la présence d'un multiplet à 7,3 ppm en RMN du  $^1\text{H}$ .)

En I.R. la présence d'une absorption fine à  $1600 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique  $\text{C}=\text{C}$  aromatique.

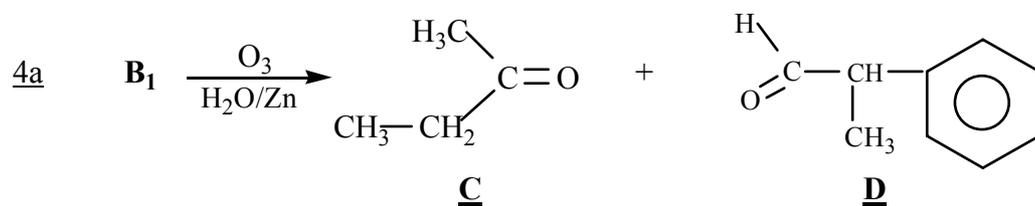
Le spectre infrarouge indique la présence d'une fonction carbonyle  $\text{C}=\text{O} = 1724 \text{ cm}^{-1}$  non conjugué.

$\text{C}=\text{O}$  correspond à une fonction aldéhyde puisqu'en RMN de  $^1\text{H}$ , on observe un singulet à 9,7 ppm caractéristique.

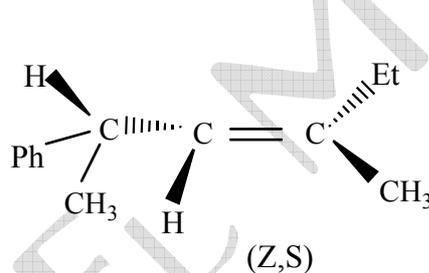
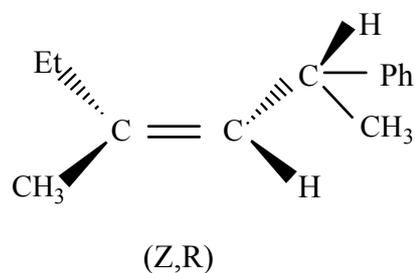
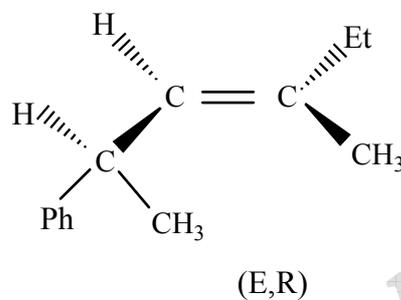
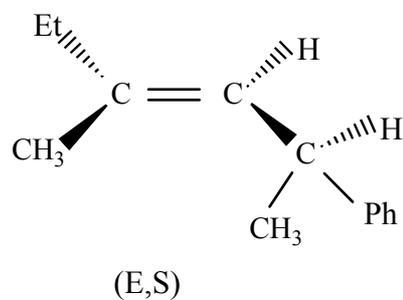
D'après ces données, on peut proposer pour  $\underline{\mathbf{D}}$  la structure suivante :



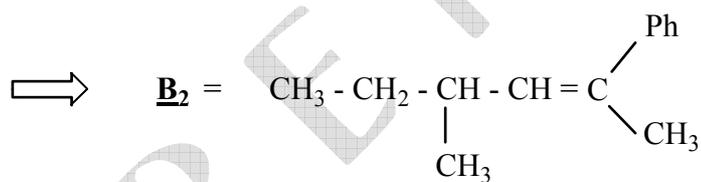
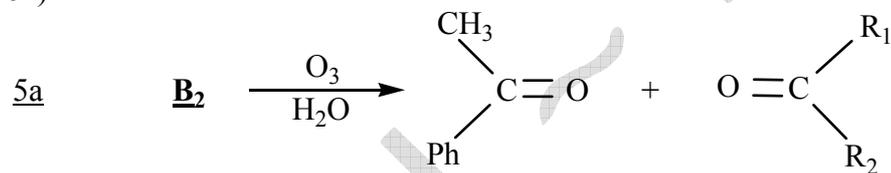
4°)



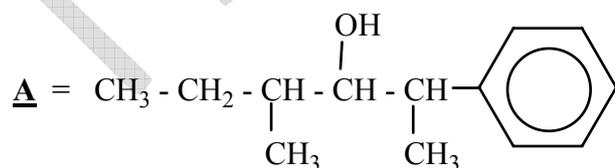
d'où  $\mathbf{B}_1 = \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} - \text{Ph}$



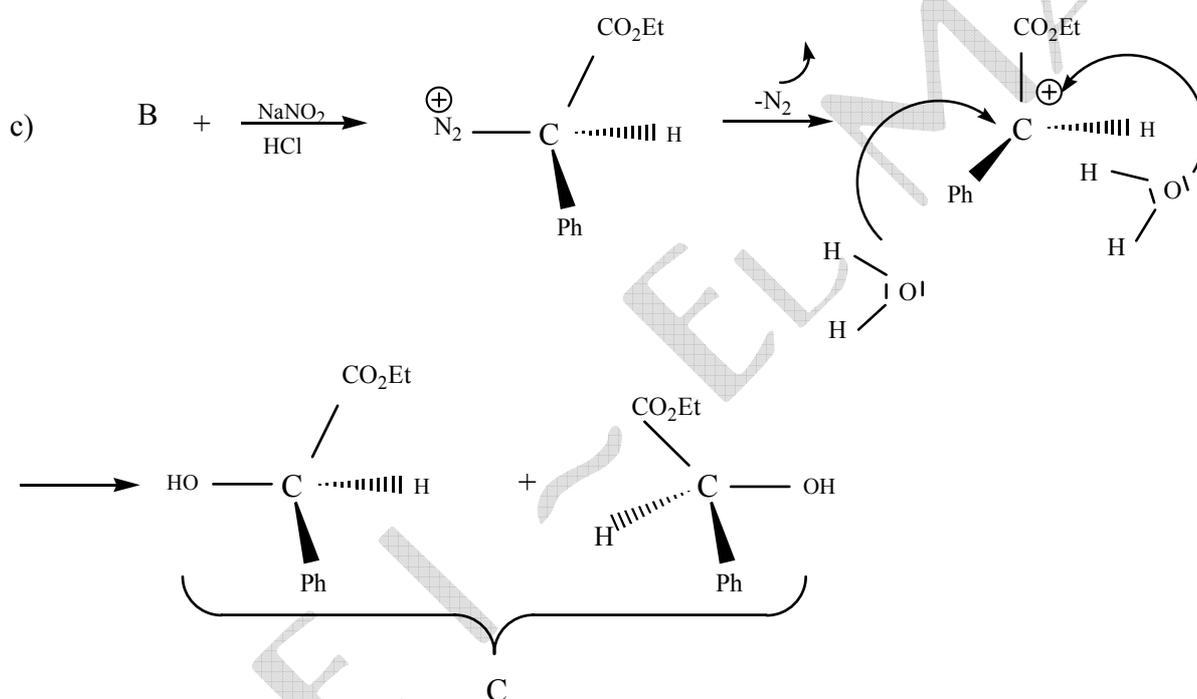
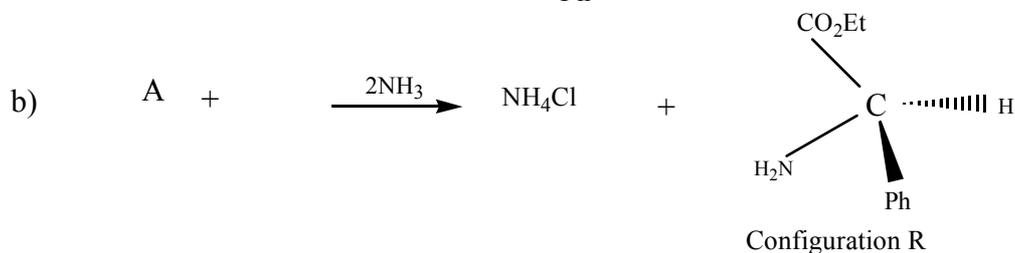
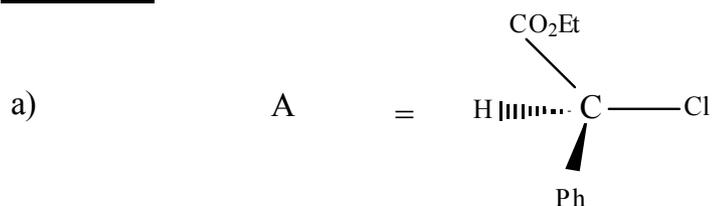
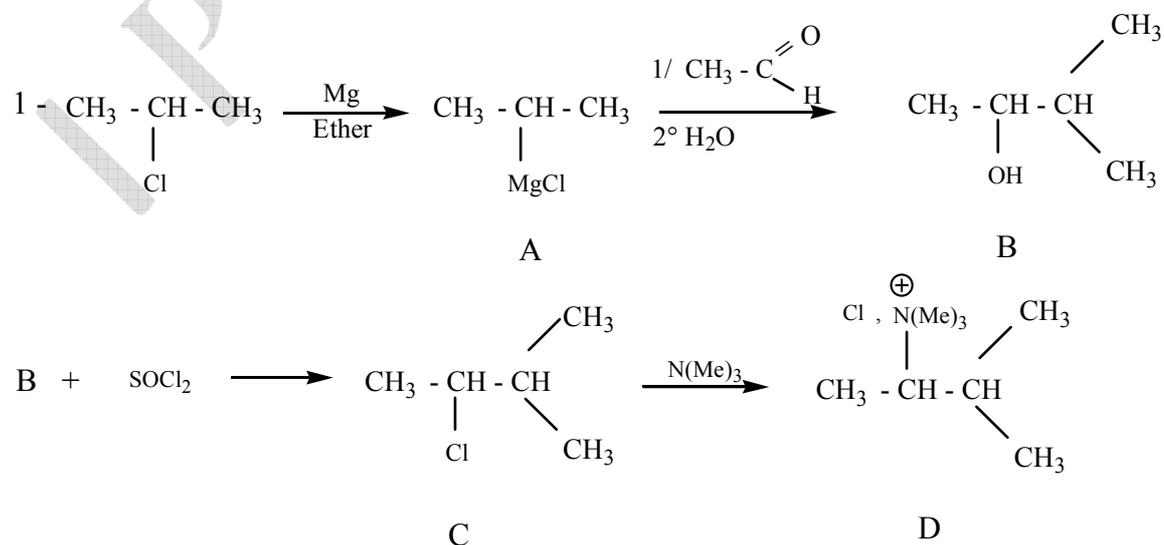
5°)

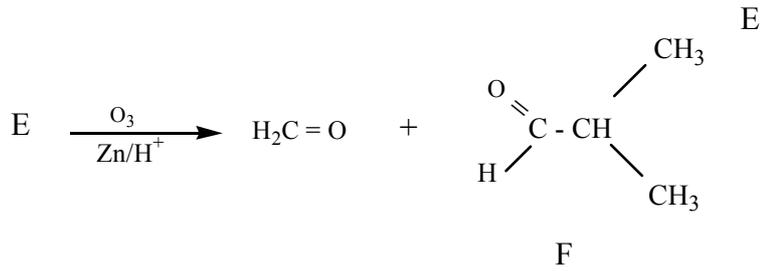
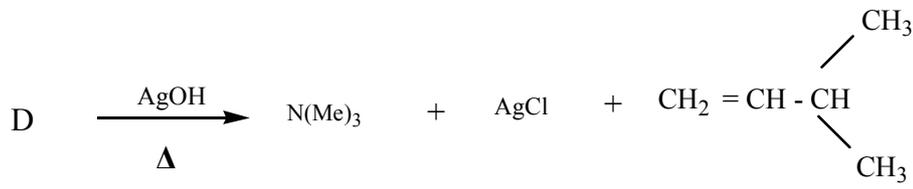


5b Le composé qui répond aux données précédentes est l'alcool secondaire suivant :

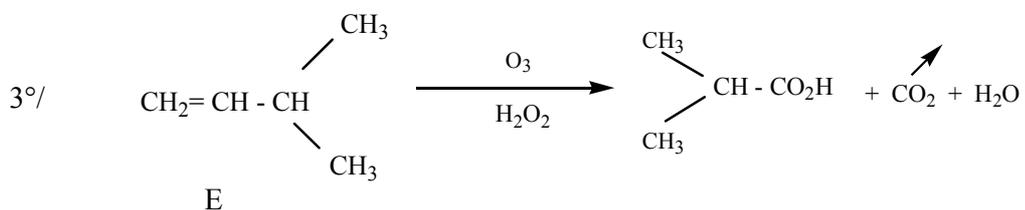
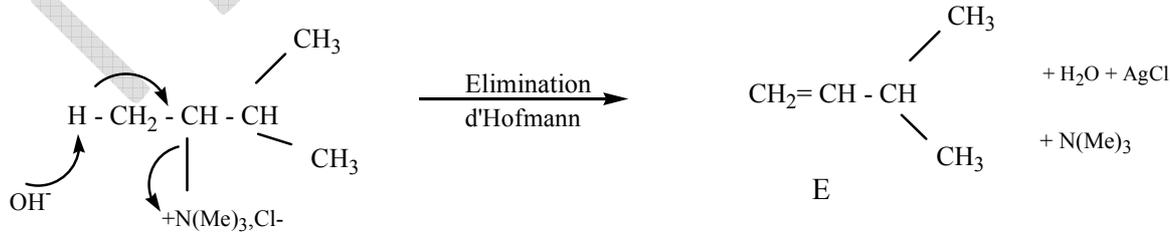
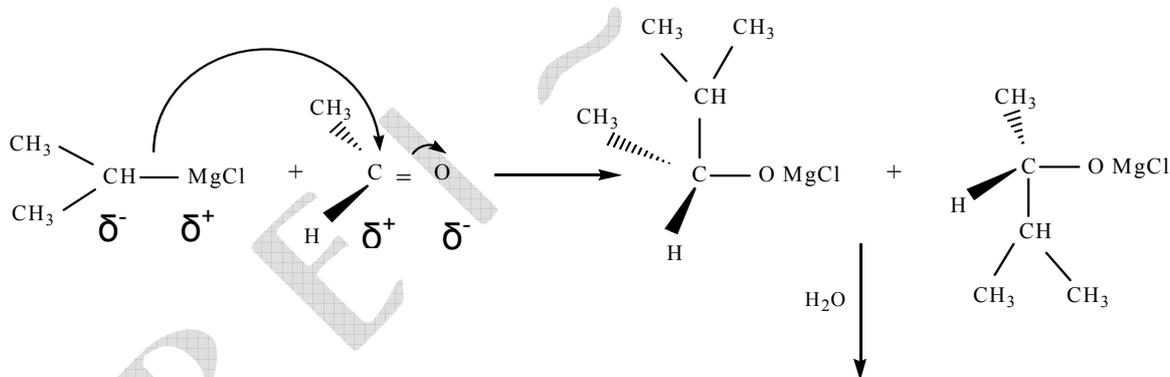
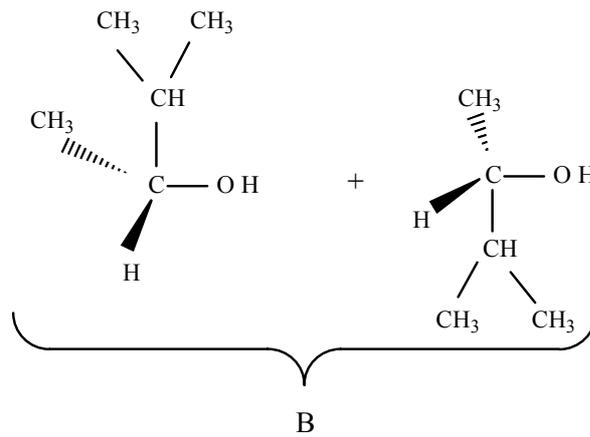


## CORRECTION CONCOURS TECHNOLOGIQUE 1997

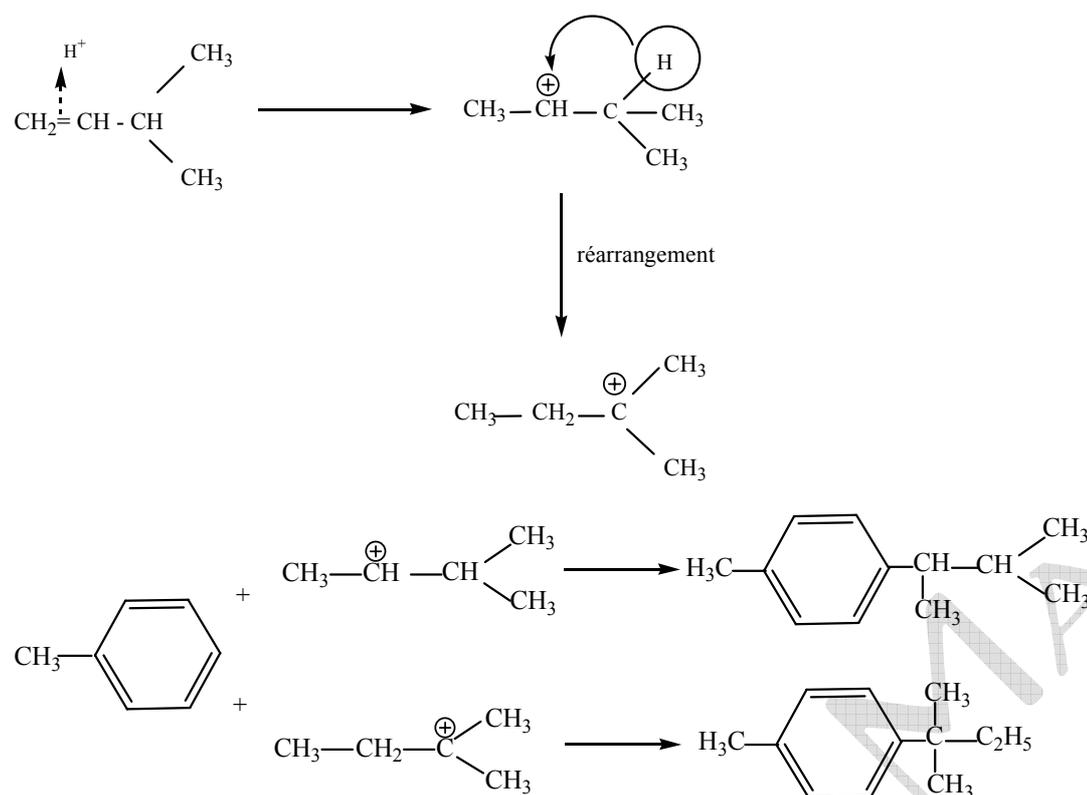
**Problème I****Problème II**



**2°/ Mécanismes**

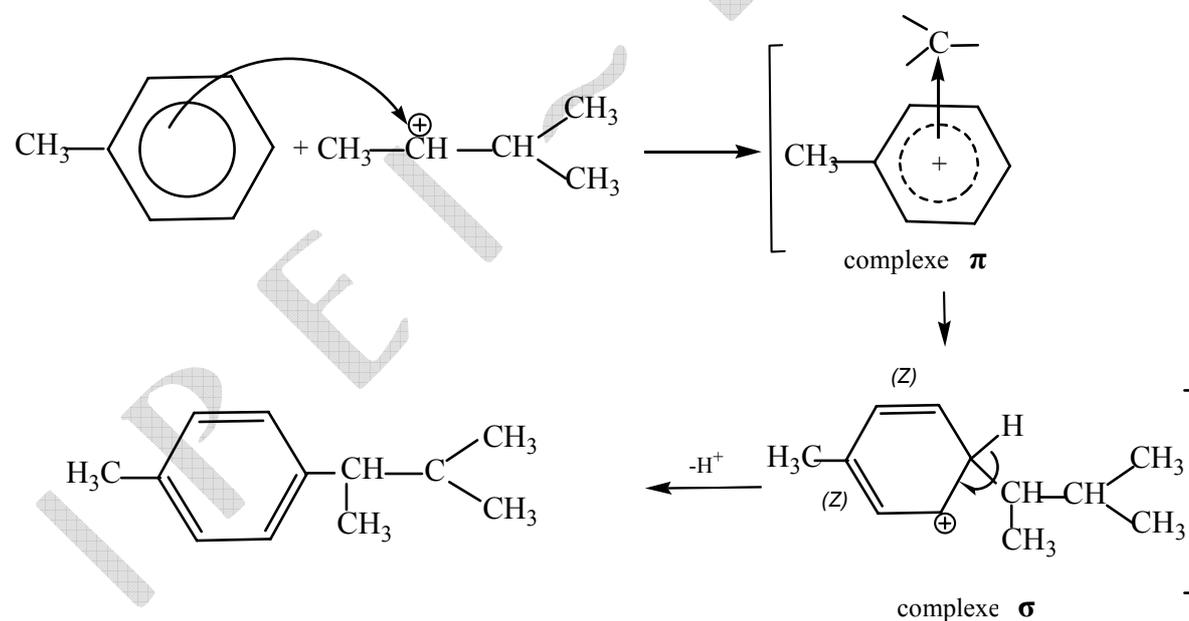


4°/



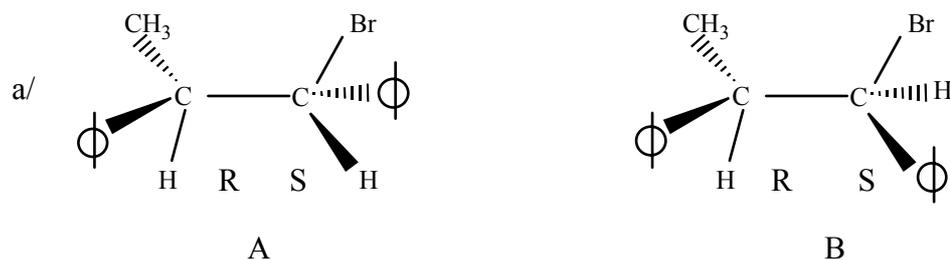
Le groupement méthyle oriente en ortho et en para. La position ortho est défavorisée à cause de l'encombrement stérique.

**Mécanisme** : C'est une réaction de substitution électrophile sur le noyau aromatique.



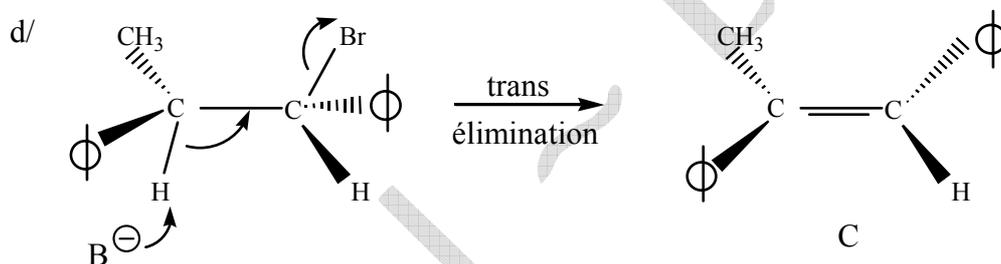
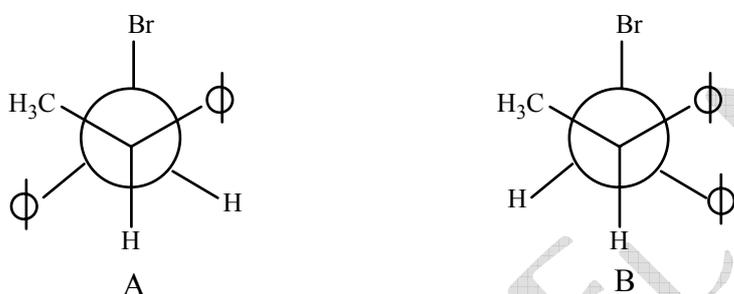
C'est le même mécanisme de SE pour l'autre carbocation

## CORRECTION CONCOURS SCIENTIFIQUE 1997

**Problème I**

b/ (A) et (B) sont deux diastéréoisomères.

c/ Projection de New man

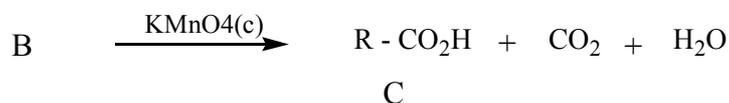
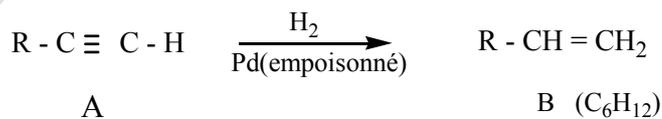


C'est une réaction d'élimination du second degré (E2)

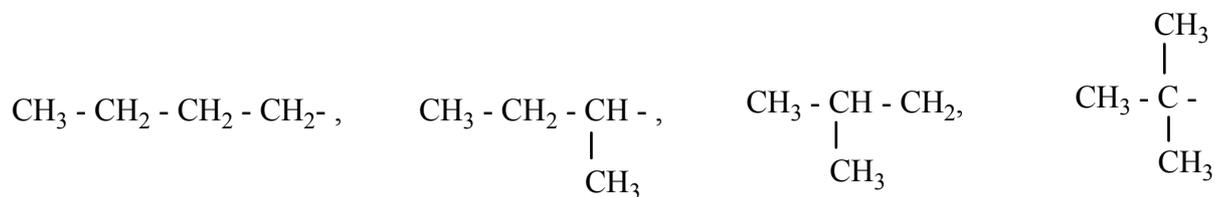
Nomenclature de C : (E) -1,2-diphénylpropène

**Problème II**

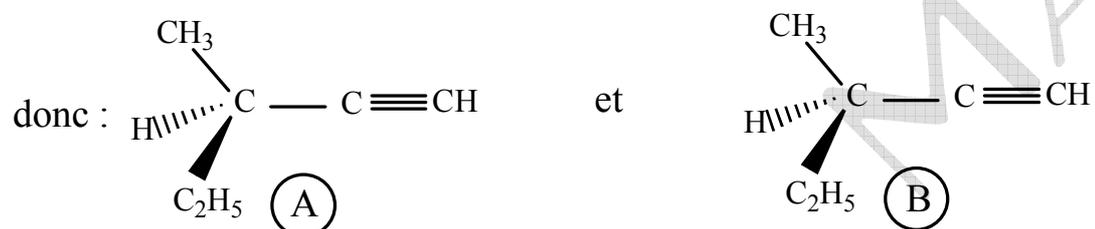
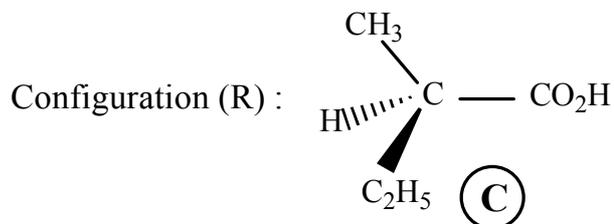
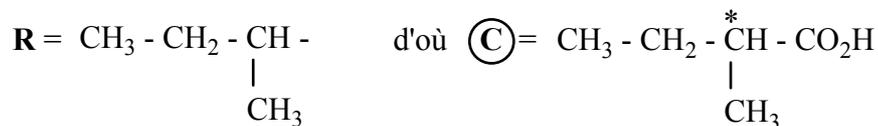
1-a A est un alcyne vrai  $R - C \equiv C - H$



R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> ; les possibilités pour R sont :

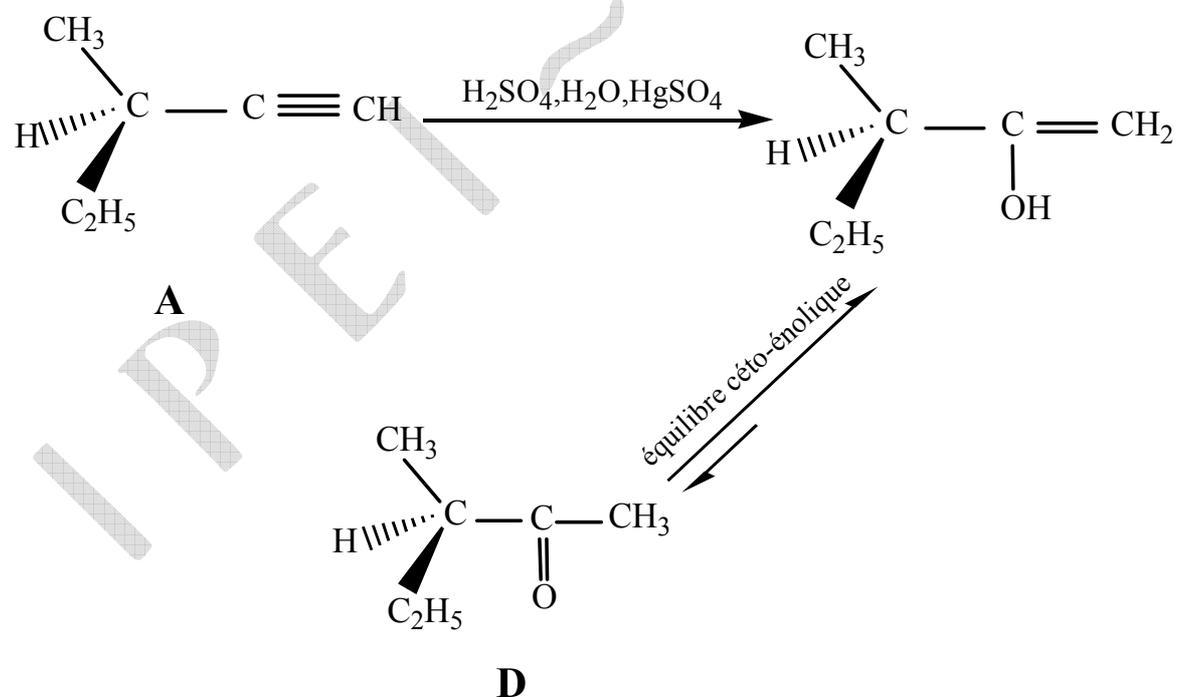


Comme l'acide C est optiquement actif, la seule possibilité est que :

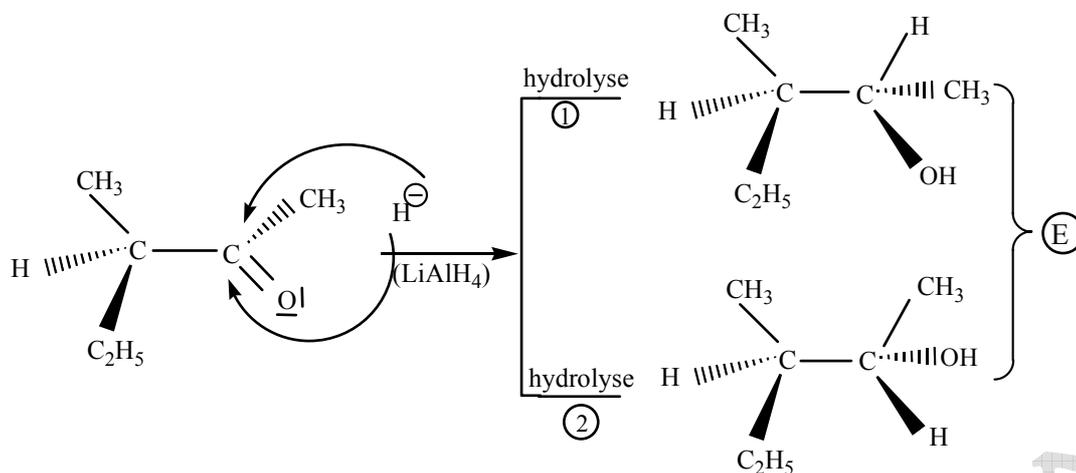


1 - b. Nomenclature de A : **3 - Méthylpent-1-yne**

2- a)



2-b) **D**  $\longrightarrow$  **E**

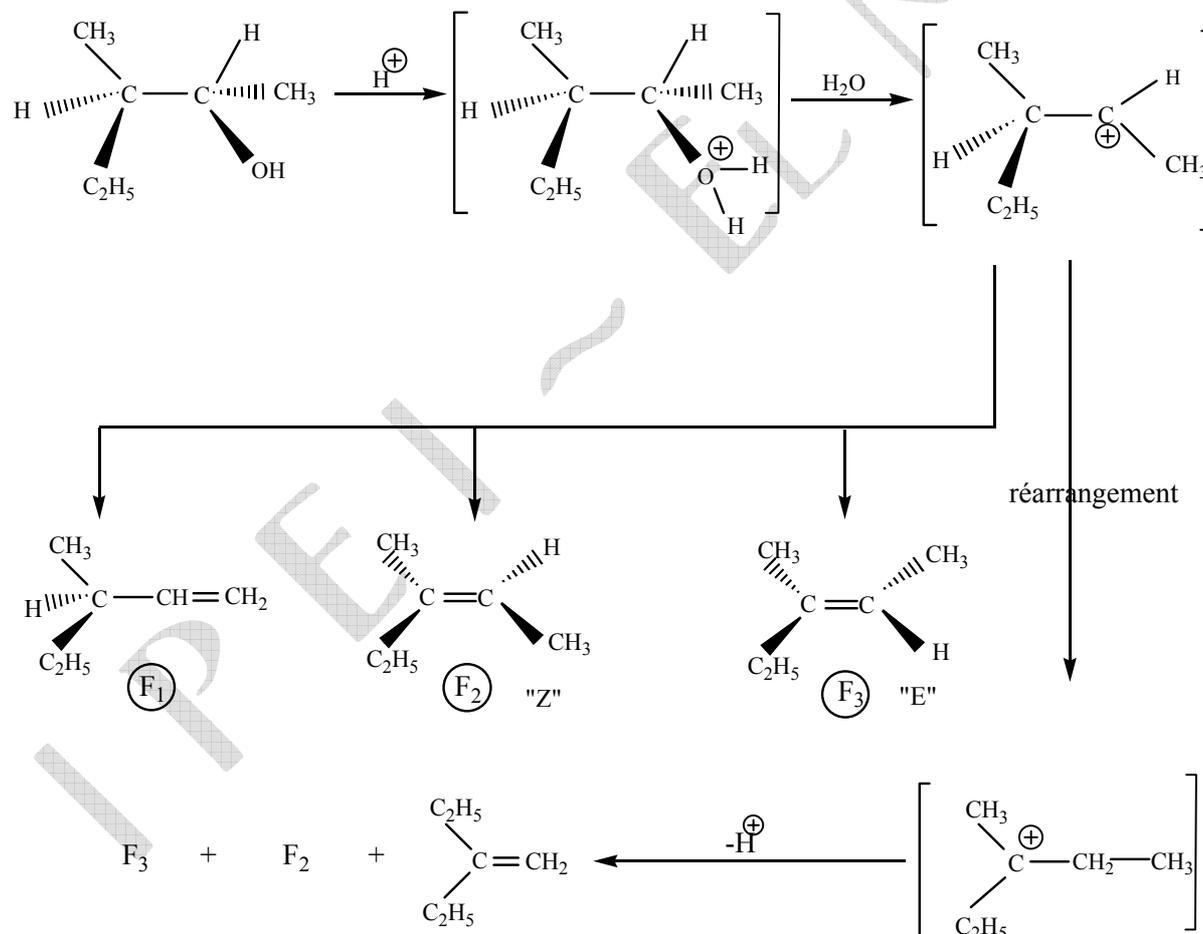


Étant donné qu'on a 2 possibilités d'attaque de  $\text{H}^-$  sur le  $\text{C}=\text{O}$ , on devrait obtenir deux diastéréoisomères de E.

La racémisation a eu lieu sur un seul carbone asymétrique, le mélange est optiquement actif.

c/  $\text{E} \longrightarrow \text{F}$  = mélange d'hydrocarbures insaturés.

En milieu acide le mécanisme le plus probable est E1.



## SOMMAIRE

**ÉNONCE:**

Concours Physique chimie 2008.....	03
Concours Biologie et Géologie 2008.....	05
Concours Physique chimie 2007.....	07
Concours Biologie et Géologie 2007.....	10
Concours Physique chimie 2006.....	12
Concours Biologie et Géologie 2006.....	14
Concours Physique chimie 2005.....	16
Concours Biologie et Géologie 2005.....	18
Concours Physique chimie 2004.....	20
Concours Biologie et Géologie 2004.....	22
Concours Physique chimie 2003.....	24
Concours Biologie et Géologie 2003.....	25
Concours Physique chimie 2002.....	26
Concours Physique chimie 2001.....	27
Concours Biologie et Géologie 2001.....	28
Concours Physique chimie 2000.....	29
Concours Physique chimie 1999.....	30
Concours Physique chimie 1998.....	31
Concours Biologie et Géologie 1998.....	32
Concours Technologique 1997.....	33
Concours Scientifique 1997.....	34

**CORRECTIONS:**

Concours Physique chimie 2008.....	36
Concours Biologie et Géologie 2008.....	40
Concours Physique chimie 2007.....	43
Concours Biologie et Géologie 2007.....	49
Concours Physique chimie 2006.....	54
Concours Biologie et Géologie 2006.....	59
Concours Physique chimie 2005.....	62
Concours Biologie et Géologie 2005.....	67
Concours Physique chimie 2004.....	71
Concours Biologie et Géologie 2004.....	73
Concours Physique chimie 2003.....	76
Concours Biologie et Géologie 2003.....	77
Concours Physique chimie 2002.....	79
Concours Physique chimie 2001.....	82
Concours Biologie et Géologie 2001.....	82
Concours Physique chimie 2000.....	84
Concours Physique chimie 1999.....	84
Concours Physique chimie 1998.....	87
Concours Biologie et Géologie 1998.....	89
Concours Technologique 1997.....	91
Concours Scientifique 1997.....	94