

Instructions

- Lire attentivement et entièrement le sujet avant de commencer à le traiter.
- Les questions dans tout le sujet, sont représentées par la lettre O : O1 (question 1), O2 (question 2)...
- Parfois deux questions peuvent être posées ensemble.
- Cette épreuve comporte 12 pages dont une vide.
- Les trois problèmes sont indépendants.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- Dans tout le sujet, à chaque fois qu'il est demandé la structure de Cram d'une substance, seuls les centres asymétriques seront représentés selon Cram.

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES NUMEROTÉES
1 sur 12, 2 sur 12 ,, 12 sur 12 .

Concours Physique-Chimie

Chimie organique

Notations et données numériques

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

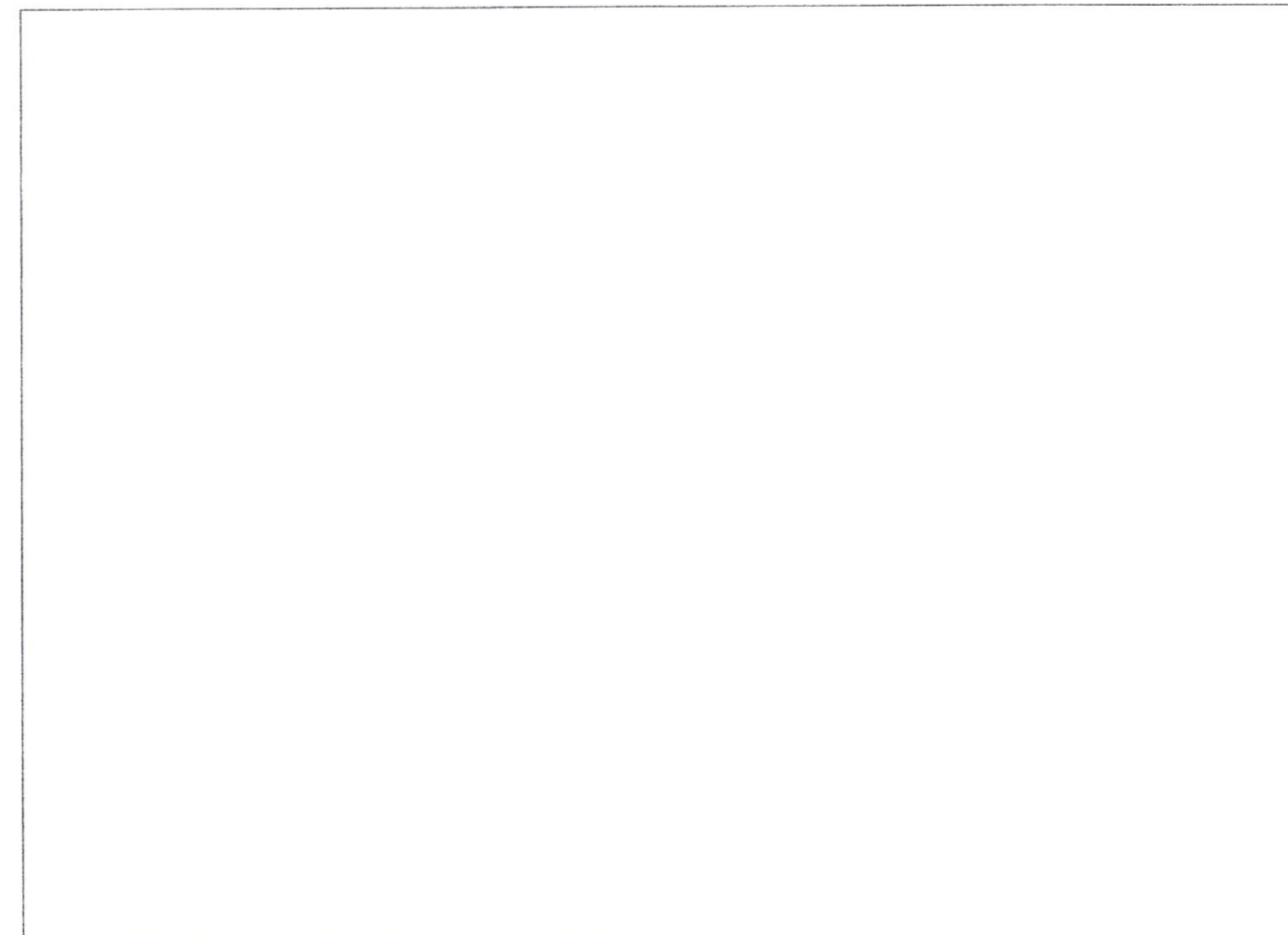
Table de RMN du proton

Protons CH ₃	δ ppm	Protons CH ₂	δ ppm	Protons CH	δ ppm
CH ₃ -C	0.9	CH ₂ -C	1.3	CH-R	1.5
CH ₃ -C-O	1.3	CH ₂ -C-O	1.9	CH-C-O	2.0
CH ₃ -C-Cl	1.4-1.7	CH ₂ -C-Cl	1.7-2	CH-C=C	2.6
CH ₃ -C-Br	1.6-1.9	CH ₂ -C-Br	1.9-2.2	CH-Ar	3.0
CH ₃ -C-I	1.8-2	CH ₂ -C=C	2.3	CH-CO-R	2.7
CH ₃ -C=C	1.6	CH ₂ -Ar	2.6-2.8	CH-CO-Ar	3.3
CH ₃ -Ar	2.1-2.3	CH ₂ -CO-R	2.3-2.4	CH-NH	2.8
CH ₃ -CO-R	2-2.2	CH ₂ -CO-Ar	2.9	CH-O	3.7-3.9
CH ₃ -NH	2.1-2.3	CH ₂ -NH	2.4-2.5	CH-Cl	4.1-4.3
CH ₃ -O	3.3	CH ₂ -O	3.2-3.4	CH-Br	4.2-4.4
		CH ₂ -O-CO	4.1-4.3	CH-I	4.3-4.4
		CH ₂ -Cl	3.6-3.7		
		CH ₂ -Br	3.4-3.5		
		CH ₂ -I	3.2-3.3		

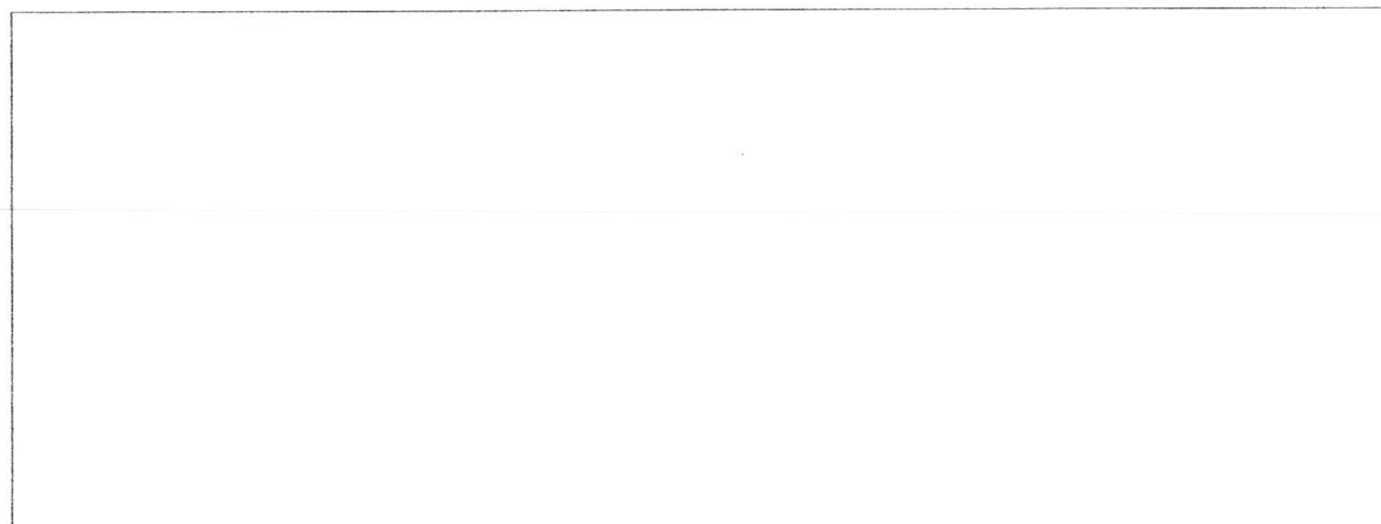
Protons portés par un hétéroatome	δ ppm
R-OH	0.7-5.5
Ar-OH	4.5-7.1
R-NH ₂ (R-NH-)	0.6-5
R-CO ₂ H	11-12

Table d'Infra-Rouge

Liaison	Nombre d'ondes en cm ⁻¹
C=C	1600-1650
C≡C	2100-2220
O-H alcools	3500-3700
O-H acides carboxyliques	2500-3200
C-O-C (éthers, esters)	1050-1260
C=O amides	1630-1710
C=O cétones, aldéhydes	1650-1740
C=O acides carboxyliques	1660-1740
C=O esters	1700-1750
C=O halogénures d'acides	1785-1815
N-H amines (primaires, secondaires)	3100-3500



Q24- Proposer à partir de **G**, une méthode (réactif-catalyseur) permettant d'obtenir **K**, isomère de position de **A**.

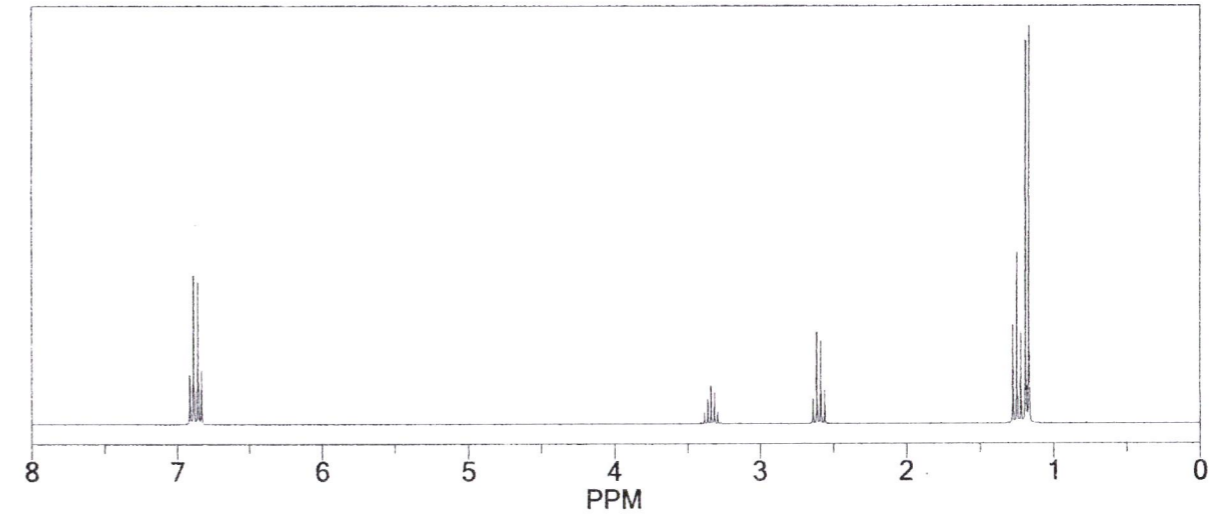


Fin de l'épreuve

Problème I

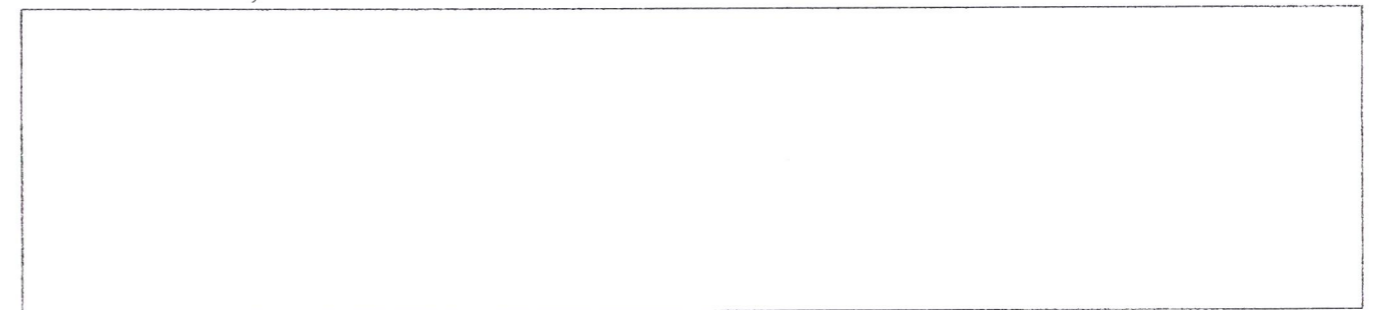
On considère la structure **A** de formule brute $C_{12}H_{16}O$ dont le spectre de RMN du proton représenté ci-dessous, fait apparaître les signaux suivants :

- Un doublet vers 1.18 ppm (6H).
- Un triplet vers 1.25 ppm (3H).
- Un quadruplet vers 2.60 ppm (2H)
- Un massif à sept raies vers 3.34 ppm (1H)
- Deux signaux entre 6.85 et 6.90 ppm (2H et 2H)

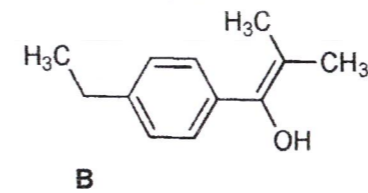


Les rapports d'intégration sont inscrits entre les parenthèses.

Q1- Proposer une structure plane de **A** (aucune justification n'est demandée, juste la formule plane de **A** doit être écrite).



On considère **B**, isomère de **A** et ayant la structure suivante :



Q2- Proposer un mécanisme permettant le passage de **B** vers **A**.

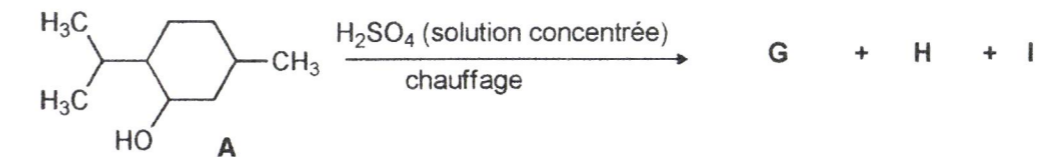
Q19- Quel est le type de mécanisme correspondant à l'étape $B \rightarrow C$? Justifier la réponse.

Q20- Quel est le but de l'utilisation du chlorure de tosyle Cl-Ts ?

Q21- Déterminer les formules planes de E et F.

Deuxième Partie : Synthèse d'alcènes cycliques.

Les alcènes **G**, **H** et **I**, tous de même formule brute, peuvent être obtenus facilement par déshydratation acide du menthol (*L'aspect stéréochimique n'est pas pris en compte dans cette deuxième partie*) :



Q22- Q23 Déterminer à partir du mécanisme de cette réaction monomoléculaire (Q22), les structures planes des trois alcènes **G**, **H** et **I** (Q23) (les choix des structures **G**, **H** et **I**, doivent être justifiés), sachant que :

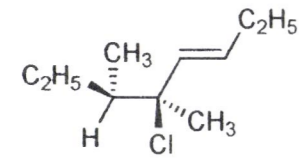
- L'hydroboration de **G** conduit à l'alcool **A**
- L'ozonolyse (oxydante ou réductrice) de **I**, conduit à côté de la propanone, à la cétone cyclique **J**.

Q3- Indiquer lequel parmi **A** et **B** se trouve en quantité majoritaire dans l'équilibre qui les relie.

Q4- De quel équilibre s'agit-il ?

Problème II

On considère la structure chimique **A1** représentée ci-dessous :



A1

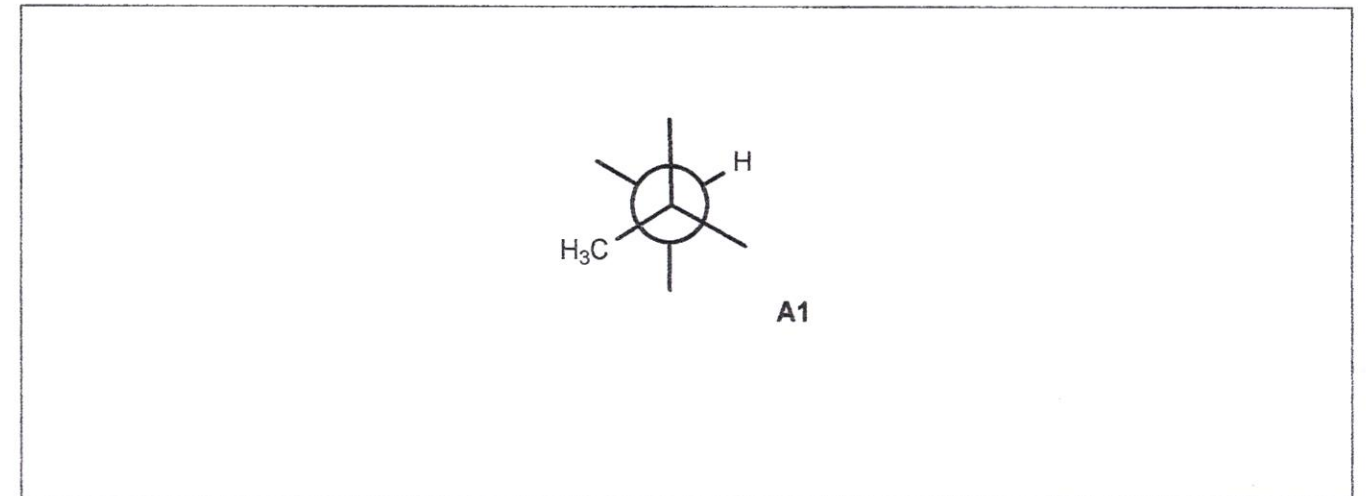
Q5- **A1** est-il chiral ? Justifier.

Q6- Quels types d'isomérisie (optique et/ou géométrique) présente **A1** ? Justifier.

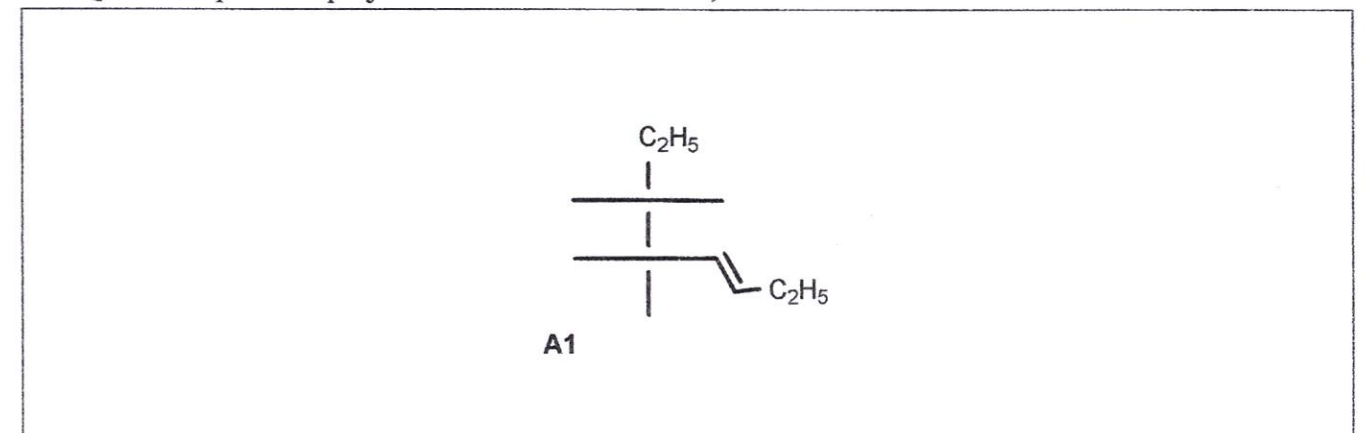
Q7- Déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques de **A1** (réponses justifiées).

Q8- Donner le nom complet de **A1**.

Q9- Donner la projection de Newman de **A1** en complétant le schéma suivant :



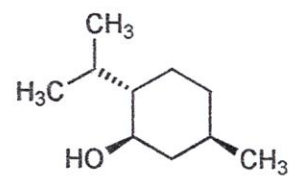
Q10- Compléter la projection de Fischer suivante, relative à **A1** :



Problème III : Autour de la chimie du menthol

Le menthol (**A**), est un alcool extrait de plusieurs huiles essentielles, notamment celle de la menthe.

Sa structure spatiale est la suivante :

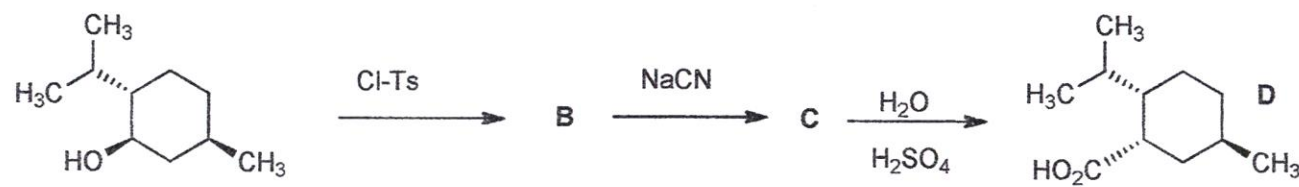


A

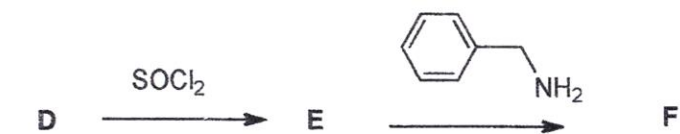
Dans ce qui suit nous proposons deux synthèses à partir de cet alcool.

Première partie : Synthèse d'un amide N-alkylé.

L'amide **F**, peut être facilement obtenu en considérant la suite réactionnelle suivante :



A



D

E

F

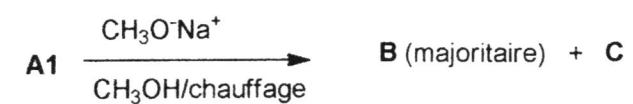
Q18- En supposant que les étapes **A** \rightarrow **B** et **C** \rightarrow **D**, ne modifient pas les configurations absolues des carbones asymétriques, donner les structures spatiales de Cram de **B** et **C**.

Q11- Donner la projection de Fischer de **A2**, énantiomère de **A1**.

Q12- Donner la structure spatiale de **A3**, isomère géométrique de **A2**.

Q13- Donner le nom complet de **A3**.

On fait subir à **A1** l'élimination bimoléculaire suivante :



Q14- Donner les structures planes de **B** et **C** et expliquer les proportions obtenues.

Q15- Détailler le mécanisme d'obtention de **B** et en déduire sa structure spatiale.

Q16- Déterminer les configurations géométriques (Z, E) relatives à la structure de **B**.

Q17- Donner les formes limites mésomères (représentations planes) possibles de **B**.