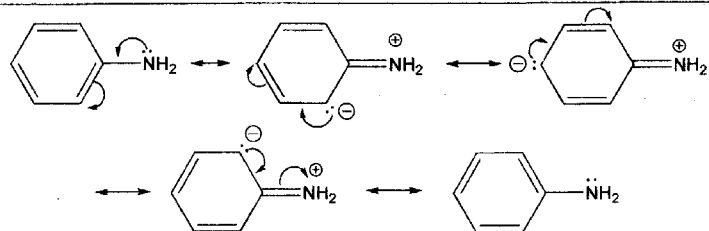




Concours Physique - Chimie Correction de l'Epreuve de Chimie Organique

Exercice I : 8 points

Question	Correction	Barème
1-a-1	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{C}}}-\text{CH}_2$ <p>C'est le plus stable par effet +I des deux méthyles sur le carbocation</p> $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\overset{\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p>Moins stable, effet +I d'un méthyle seulement</p>	Classification: 0,5 pt Justification: 0,5 pt
1-a-2	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p>Instable par effet +I du groupement hydrocarboné</p> $\text{H}_3\text{C}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \longleftrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\ominus}{\text{O}}=\text{C}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ <p>Stable par effet mésomère</p>	Classification: 0,5 pt Justification: 0,5 pt
1-a-3	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{O}}-\text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{O}}=\text{CH}_2$ <p>Stable par effet mésomère</p> $\text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ <p>Instable par effet -I de l'oxygène</p>	Classification: 0,5 pt Justification: 0,5 pt
1-a-4	$\text{C}_6\text{H}_{11}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ <p>Instable par effet +I du cyclohexyle</p> $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\ominus}{\text{O}} \longleftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5=\overset{\ominus}{\text{O}} \longleftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\overset{\ominus}{\text{O}} \longleftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\overset{\ominus}{\text{O}}$ <p>Stable par effet mésomère</p>	Classification: 0,5 pt Justification: 0,5 pt
1-b	<p>Pour le premier acide, l'équilibre acido-basique s'écrit:</p> $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3 \longleftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\overset{\ominus}{\text{N}}\text{H}_2 + \text{H}^{\oplus}$ <p>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</p>	



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

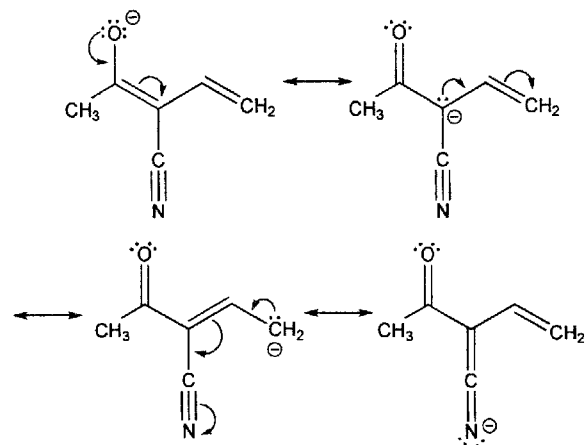


Attribution:
0,5 pt

Justification:
(1+0,5) =
1,5 pt

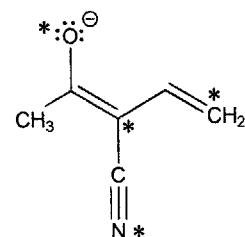
2-a

Il existe 4 formes limites pour Y^\ominus :



(4x0,25)=
1 pt

2-b



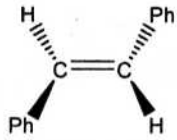
(4x0,25)=
1 pt

Exercice II : 3,5 points

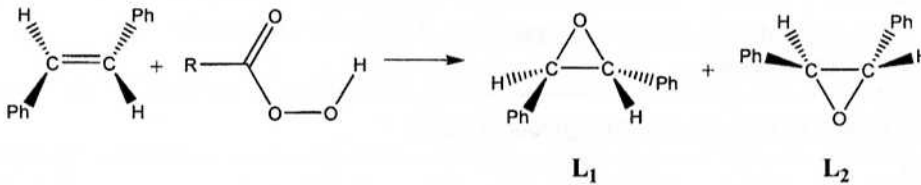
Question	Correction	Barème
1	<ul style="list-style-type: none"> - K de formule brute ($C_{14}H_{12}$) décolore une solution de Br_2 dans le CCl_4 : <i>présence d'insaturation(s) double ou triple</i> - K n'absorbe qu'une seule molécule de H_2 : <i>indique la présence d'un alcène</i> - l'oxydation forte de K donne un produit unique : l'acide benzoïque, <i>ceci indique que K est un alcène symétrique</i> <i>de la forme : $Ph-CH=CH-Ph$</i> - Il peut donc présenter une isomérisation géométrique Z ou E. 	<p>0,5 pt</p> <p>0,25 pt</p>

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:

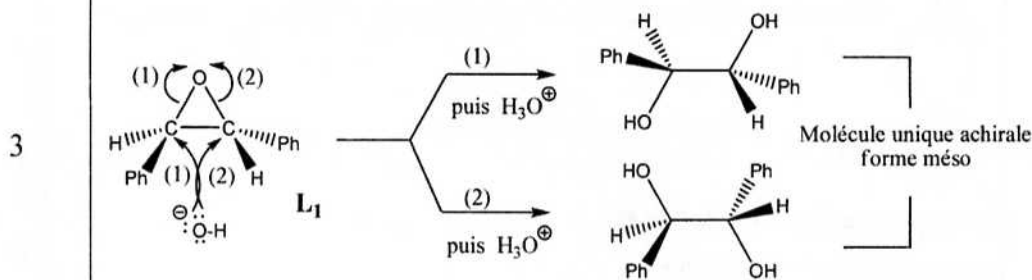


0,5 pt

L₁ : 0,25 pt

L₂ : 0,25 pt

Mécanisme d'obtention de **M** à partir de **L**₁ et **L**₂



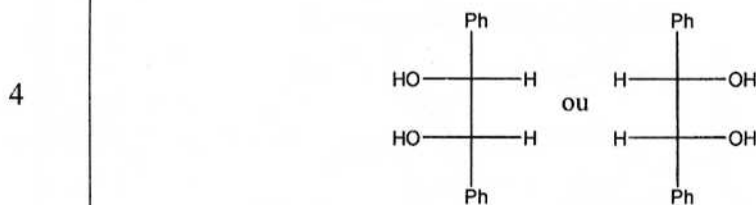
mécanisme

0,5 pt

Forme méso
0,25 pt

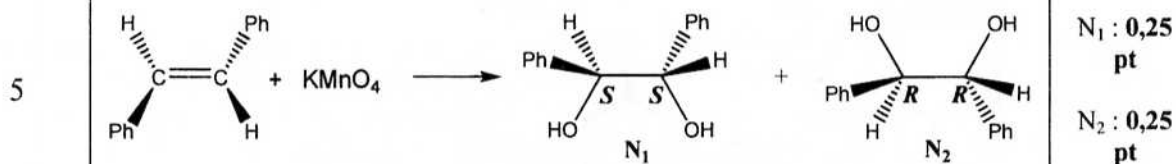
La réaction avec **L**₂ conduit aux mêmes produits

Projection de Fischer de **M**:



0,5 pt

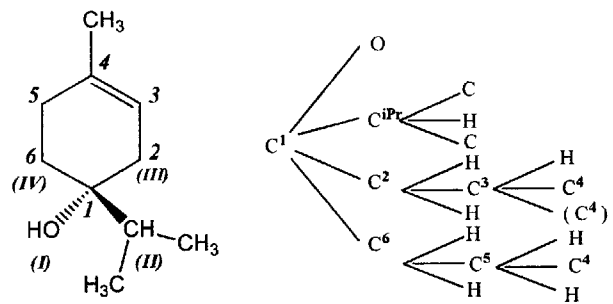
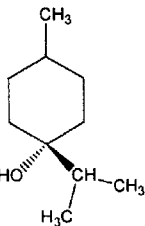
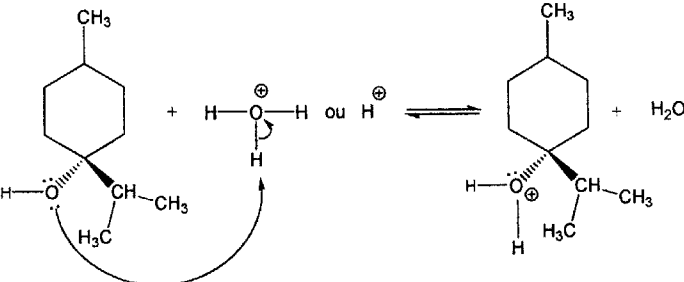
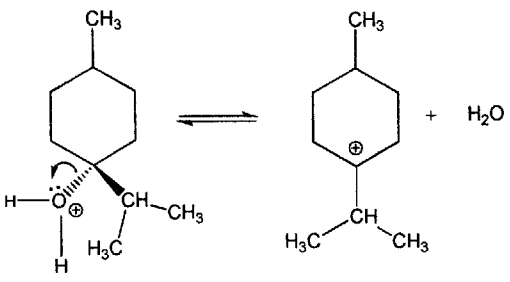
La représentation de Cram de **N**₁ et **N**₂



N₁ : 0,25 pt

N₂ : 0,25 pt

N₁ et **N**₂ forment un mélange racémique de deux énantiomères

Question	Correction	Barème
1	 <p style="margin-left: 200px;">$C^1 : O > C^{iPr} > C^2 > C^6$ \Rightarrow Configuration (R)</p>	<p>Classement de CIP: 0,5 pt</p> <p>Configuration: 0,5 pt</p>
2	<p>(+)-(R)-1-isopropyl-4-méthylcyclohex-3-énol</p>	<p>Nom: 0,25 pt</p>
3	<p>(+) : signe du pouvoir rotatoire spécifique, il s'agit d'un énantiomère dextrogyre.</p>	<p>0,25 pt</p>
4	<p>(-)-(S)-1-isopropyl-4-méthylcyclohex-3-énol</p>	<p>0,25 pt</p>
5	<p>Structure de B:</p>  <p>mécanisme de formation de C et D: - alcool tertiaire \rightarrow mécanisme E1</p> <p><u>Étape 0 :</u></p>  <p><u>Étape 1 :</u></p> 	<p>0,25 pt</p> <p>Mécanisme 1 pt</p>

	<p>Étape 2:</p> <p>C majoritaire D</p>	<p>Structures de (C) : 0,5 pt (D) : 0,5 pt Majoritaire: 0,25 pt</p>
6	<p>Structures planes des composés E, F et G</p> <p>(E) (F) (G)</p>	<p>Structures de (E) : 0,5 pt (F) : 0,5 pt (G) : 0,5 pt</p>
7	<ul style="list-style-type: none"> • $t\text{-BuO}^\ominus$ étant une base encombrée, l'alcène majoritairement formé est le moins substitué. • Produit minoritaire : le composé D • Exemple de réactif: MeONa dans MeOH 	<p>0,25 pt 0,25 pt 0,25 pt</p>
8	<p>Réaction aboutissant à H : Aldolisation ou condensation de Claisen</p> <p>(G) (H)</p>	<p>0,25 pt Mécanisme 0,5 pt</p>
9	<p>(G) (I)</p>	<p>Mécanisme 0,5 pt Structure de (I) : 0,25 pt</p>
10	<p>(E)</p> <p>3 centres chiraux : $2^3 = 8$ stéréoisomères</p>	<p>0,25 pt</p>
11	<p>(E₁)</p> <p>ou son énantiomère</p>	<p>0,25 pt</p>