

# Faculté de Médecine Pierre et Marie Curie

## P.C.E.M. 1

**Concours 2006-2007  
Jeudi 28 septembre 2006**

### EPREUVE DE CHIMIE ORGANIQUE

*Corrigé*

#### **Recommandations importantes**

Ce sujet comporte 7 pages, y compris celle-ci. Assurez-vous que le sujet comporte bien les 7 pages numérotées de 1 à 7. Dans le cas contraire, prévenez immédiatement un surveillant. **Aucune réclamation ne sera admise par la suite.**

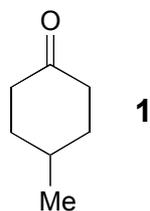
Les réponses aux questions devront impérativement figurer dans les cadres réservés à cet effet. **Aucune feuille annexe éventuellement jointe ne sera prise en considération.**

**Toute question rédigée au crayon à papier ne sera pas corrigée.**

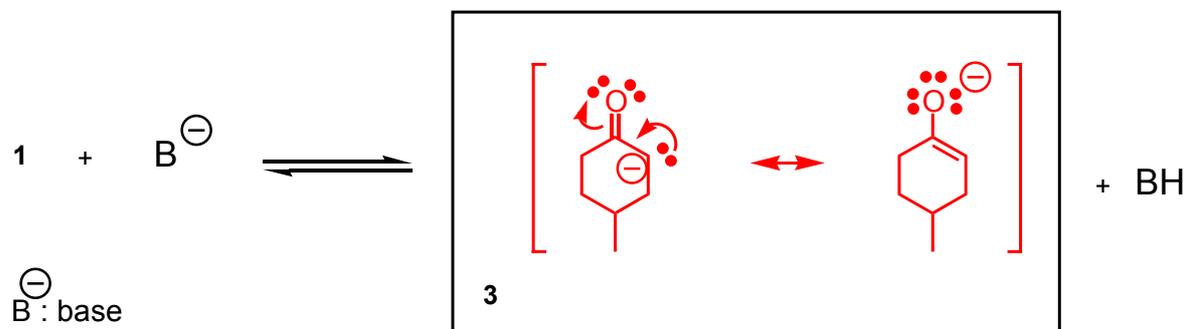
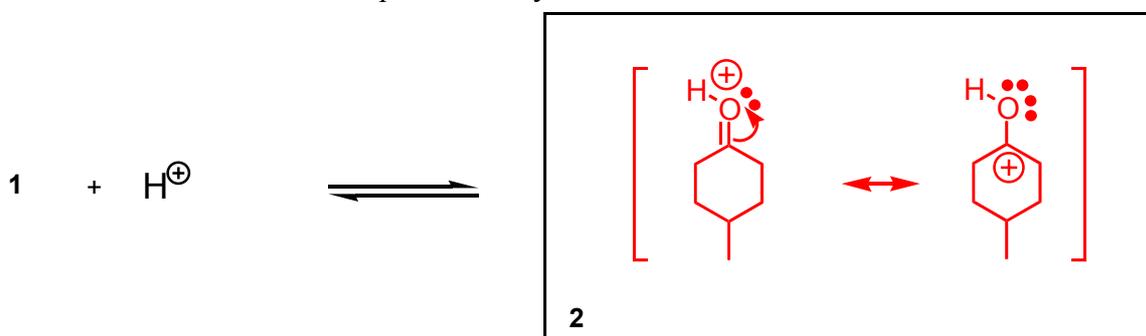
L'utilisation des calculatrices et de tout document est **interdite** pour cette épreuve.

## Problème 1

1. On considère la cétone **1** :



1.1. La cétone **1** exhibe des propriétés acido-basiques au sens de Brønsted. Compléter les couples acido-basiques suivants en représentant **2** et **3**. Ecrire les structures limites s'il y a lieu. On note  $B^-$  une base telle que l'ion éthylate.



1.2. Entourer la(les) proposition(s) exacte(s) suivante(s) :

L'espèce chimique **2** peut réagir avec un nucléophile.

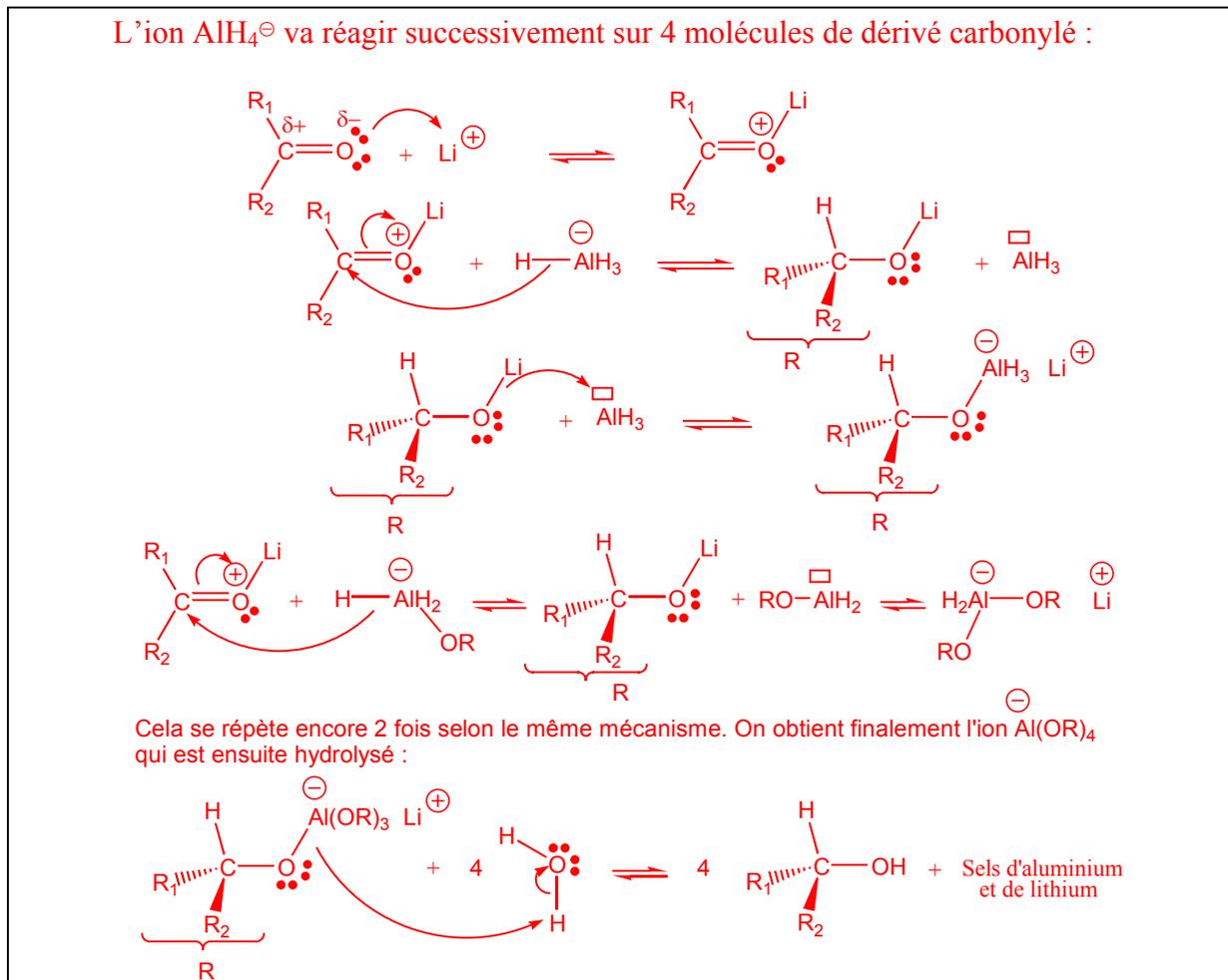
L'espèce chimique **3** est un carbocation.

L'espèce chimique **3** est un nucléophile.

Le pKa associé au couple **1/3** est de l'ordre de 0.

2. La cétone **1** est traitée par le tétrahydroaluminure de lithium ( $\text{LiAlH}_4$ ) pour donner après hydrolyse le composé **4** de formule brute :  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ .

2.1. Rappeler le mécanisme de cette réaction. On pourra s'aider d'une formule générique pour les cétones du type  $\text{R}^1\text{-CO-R}^2$ .



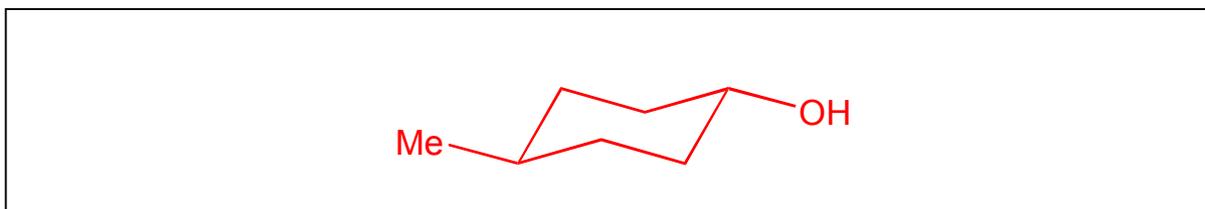
2.2. Combien de stéréoisomères de **4** sont formés ?

2

2.3. De quelle relation de stéréoisomérisie s'agit-il ?

Diastéréoisomérisie

2.4. Représenter en perspective le conformère le plus stable du stéréoisomère *trans* de **4** formé.



## Problème 2

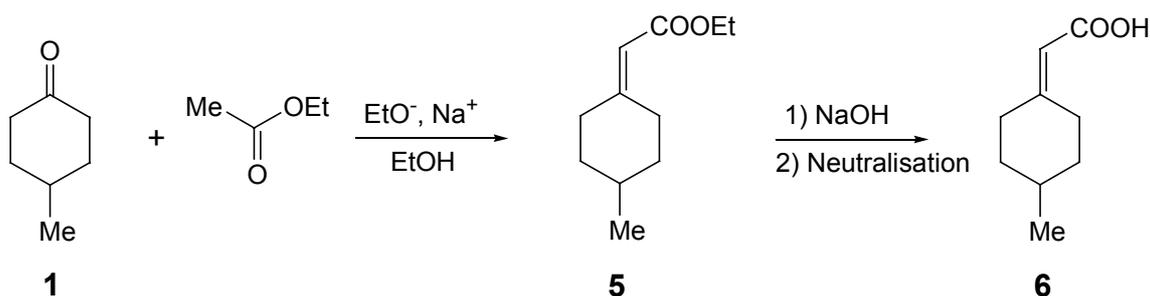
1.1. La cétone **1** est-elle chirale ?

Non

1.2. Quel est le nombre d'atomes de carbone asymétriques contenu dans la molécule **1** ?

0

2. La cétone **1** est engagée dans la suite de réactions suivante :



2.1. Combien existe-t-il de stéréoisomères de l'acide carboxylique **6** ?

2

2.2. Quelle est la relation de stéréoisomérisie entre les stéréoisomères de l'acide carboxylique **6** ?

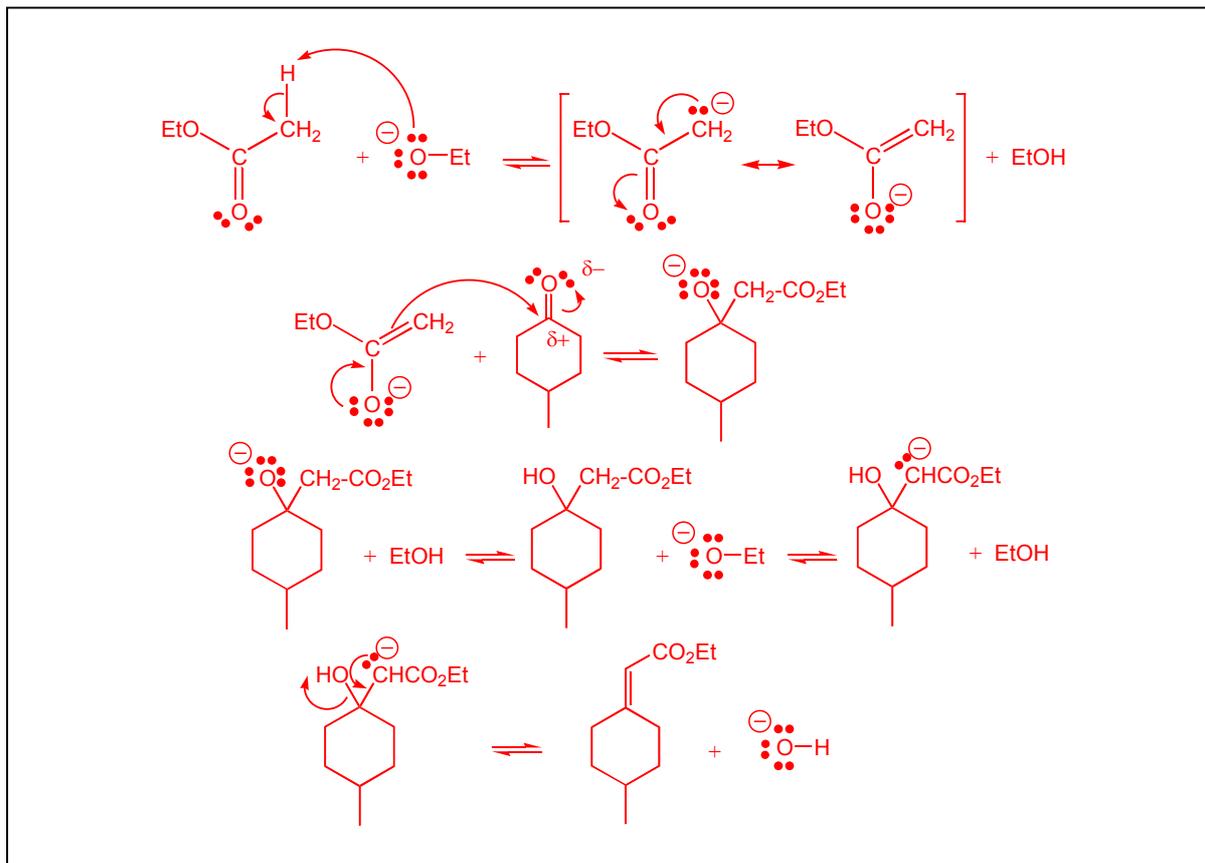
Enantiomérisie

2.3. Proposer une méthode permettant de séparer les stéréoisomères de l'acide **6**.

*Dédoublément d'un racémique par formation de diastéréoisomères :*

On peut faire réagir l'acide **6** avec une amine chirale énantiomériquement pure. On obtient alors deux sels diastéréoisomères séparables (par exemple par recristallisation). Ensuite, par réaction acido-basique, on régénère chacun des deux énantiomères de l'acide **6** ainsi que l'amine chirale.

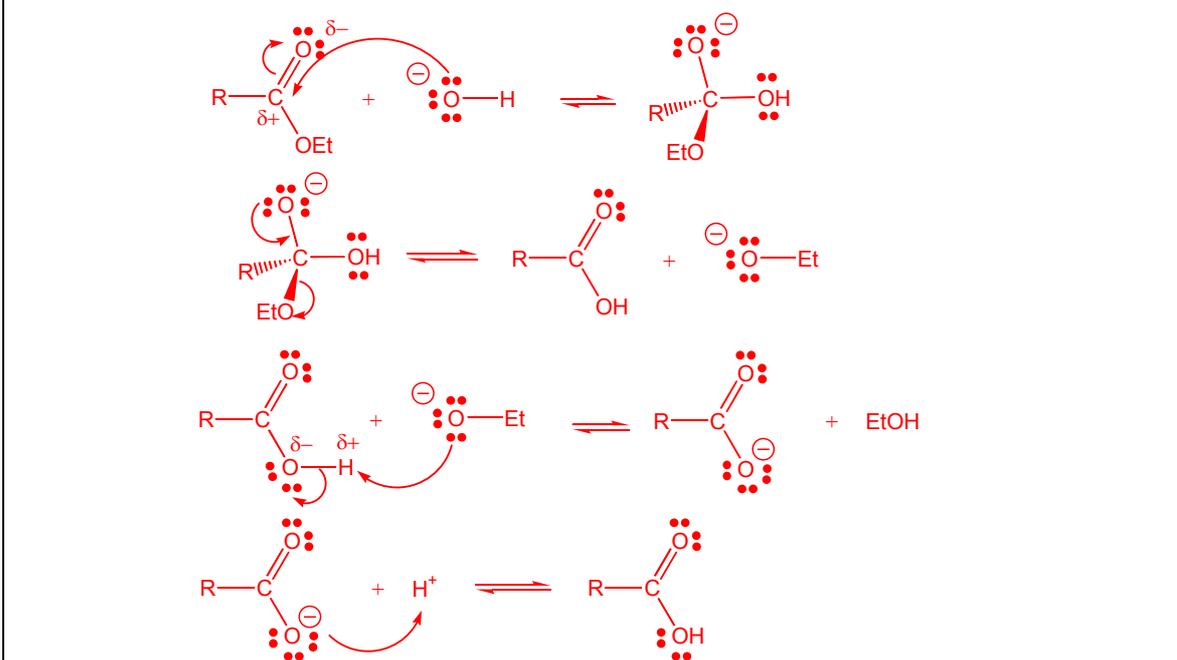
2.4. Écrire le mécanisme mis en jeu lors de la synthèse de l'ester **5** à partir de la cétone **1** et de l'acétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium dans l'éthanol.



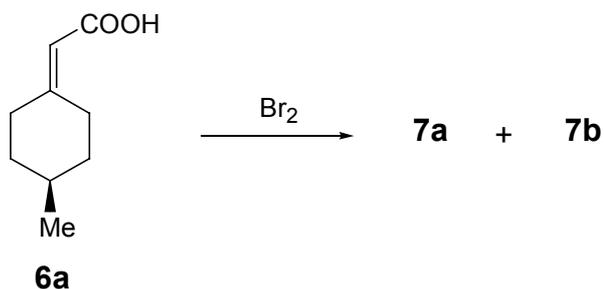
2.5. Écrire le mécanisme mis en jeu lors de la synthèse de l'acide **6** à partir de l'ester **5**.

Mécanisme de saponification :

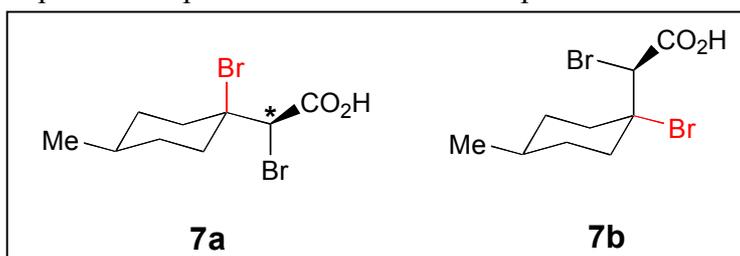
(on utilisera pour l'ester **5**, l'écriture simplifiée  $R\text{-COOEt}$ ) :



3. Le stéréoisomère **6a** de l'acide carboxylique **6** fournit deux produits **7a** et **7b** de même formule brute  $C_9H_{14}Br_2O_2$  après réaction avec le dibrome  $Br_2$ .



3.1. Dessiner en perspective les produits **7a** et **7b**. On complétera les schémas suivants :



3.2. Quelle(s) relation(s) d'isomérisme lie(nt) **7a** et **7b** ? Entourer la (les) bonne(s) réponse(s).

**7a et 7b sont des stéréoisomères.**

**7a et 7b sont des diastéréoisomères.**

**7a et 7b sont des conformères.**

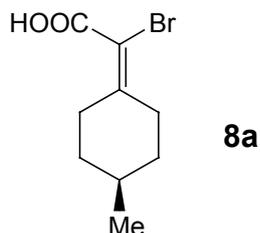
**7a et 7b sont des énantiomères.**

3.3. Déterminer la configuration absolue de l'atome de carbone marqué d'un astérisque dans le schéma de **7a** représenté ci-dessus. On fournira la préséance des substituants de l'atome de carbone considéré.

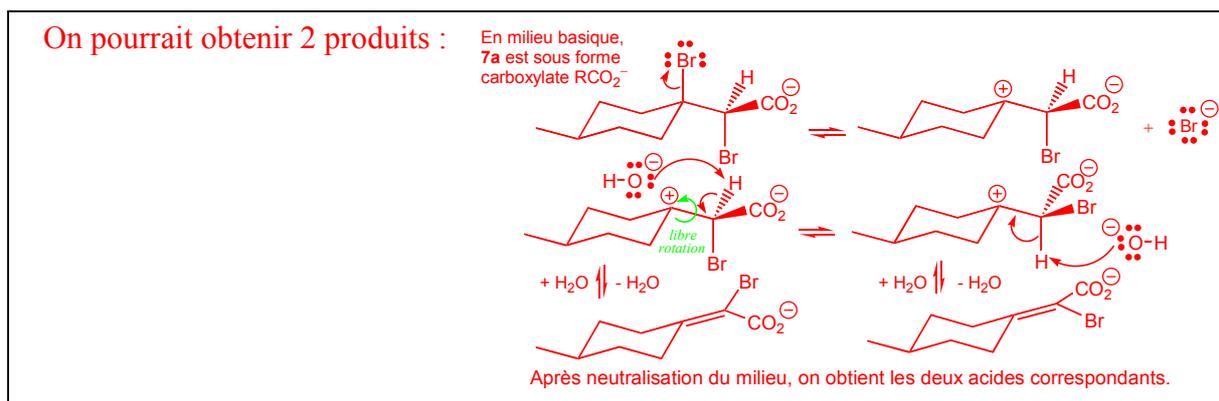
**Br > C-Br > CO<sub>2</sub>H > H**

**Configuration R**

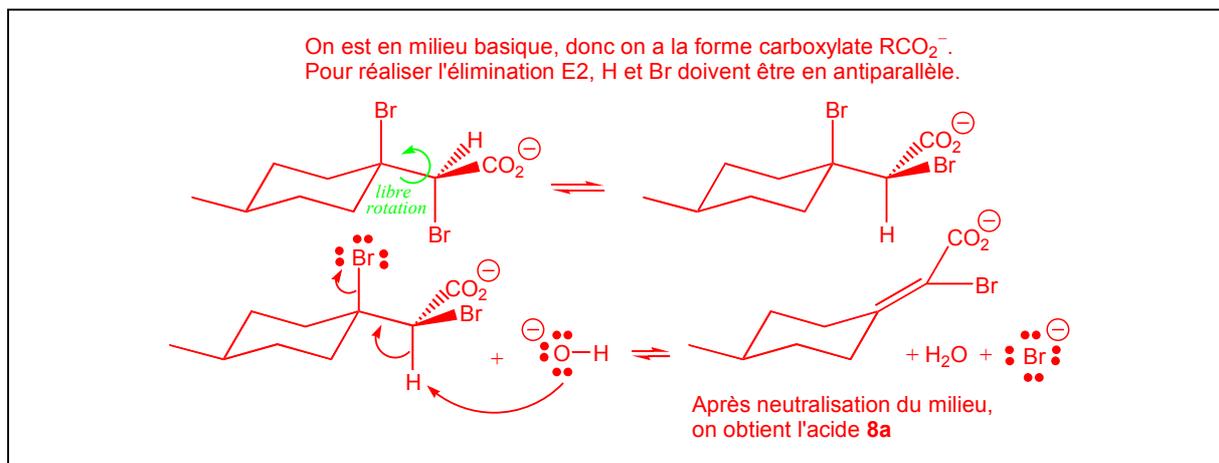
4. En présence d'hydroxyde de sodium, l'acide **7a** fournit après neutralisation le dérivé éthylénique **8a**.



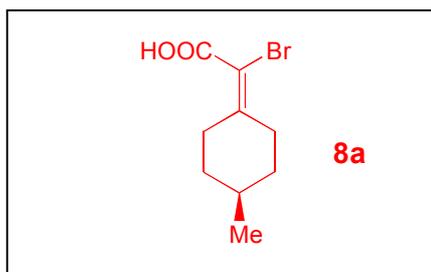
4.1. Combien de produits pourrait-on observer si le mécanisme d'élimination était E1 ? Justifier votre réponse.



4.2. Montrer qu'un mécanisme d'élimination E2 rend compte du résultat observé.



4.3. Dessiner le produit résultant de l'élimination du bromure d'hydrogène correspondante à partir de l'acide **7b** en admettant que le mécanisme est E2.



FIN DE L'ÉPREUVE