

# Faculté de Médecine Pierre et Marie Curie

## P.C.E.M. 1

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

### EPREUVE DE CHIMIE ORGANIQUE

**Durée 1 heure**

#### **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.**

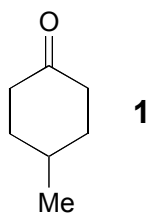
Les réponses aux questions devront impérativement figurer dans les cadres réservés à cet effet. **Aucune feuille annexe éventuellement jointe ne sera prise en considération.**

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

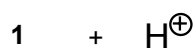
L'utilisation des calculatrices et de tout document est **interdite** pour cette épreuve.

## Problème 1

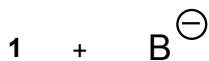
1. On considère la cétone **1** :



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.



**2**



**3**

+ BH

$B^-$  : base

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 ?

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

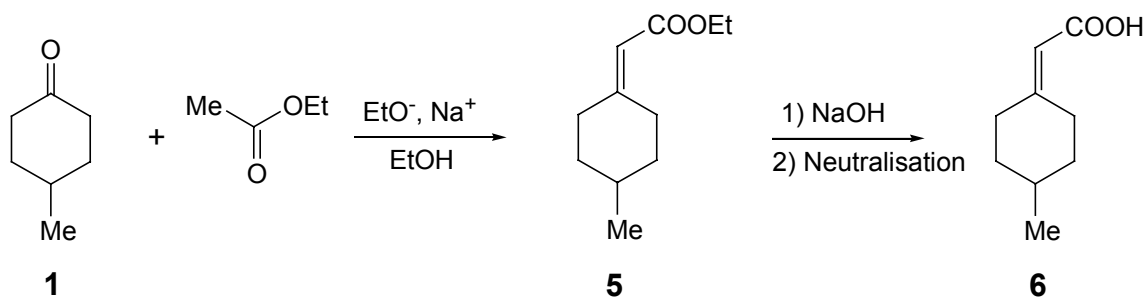
2.4. Représenter en perspective le conformère le plus stable du stéréoisomère *trans* de **4** formé.

## Problème 2

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

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

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

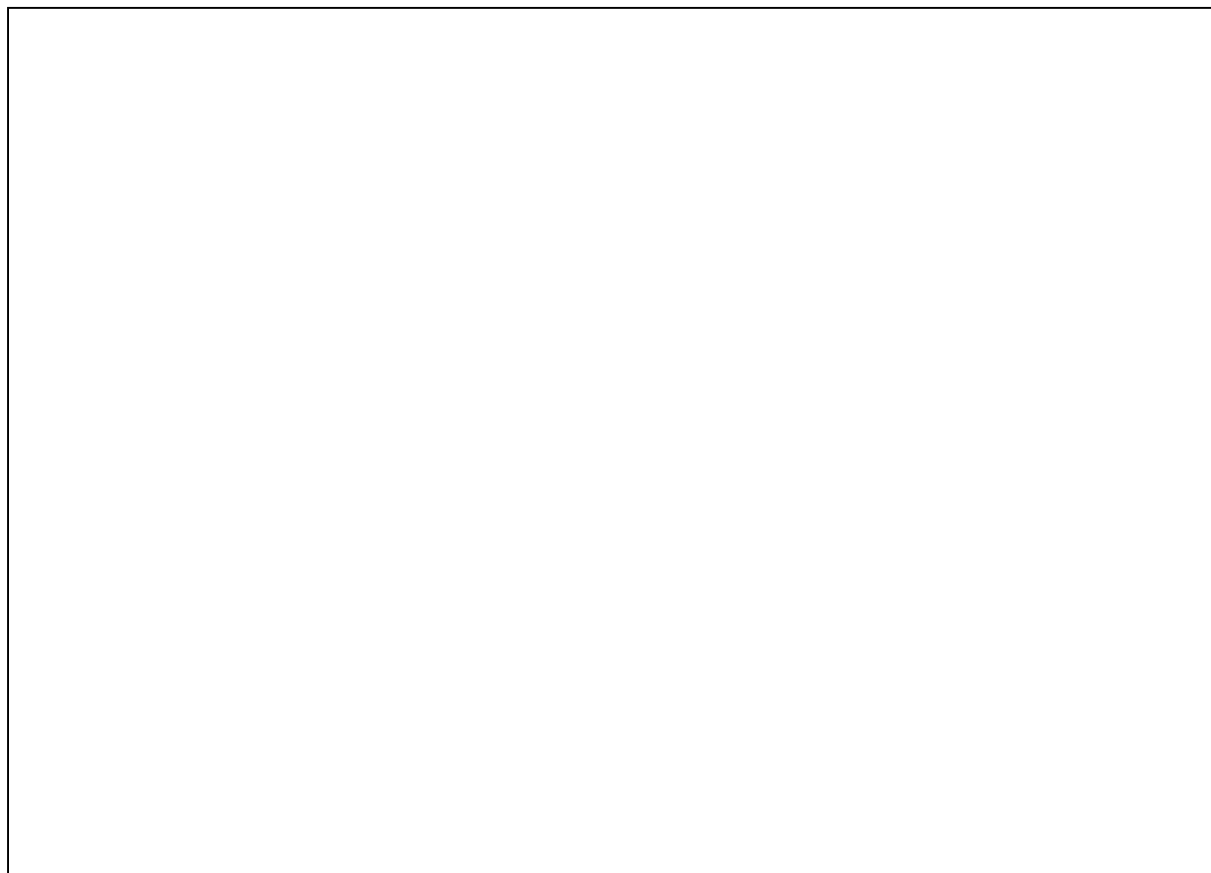


2.1. Combien existe-t-il de stéréoisomères de l'acide carboxylique **6** ?

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

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

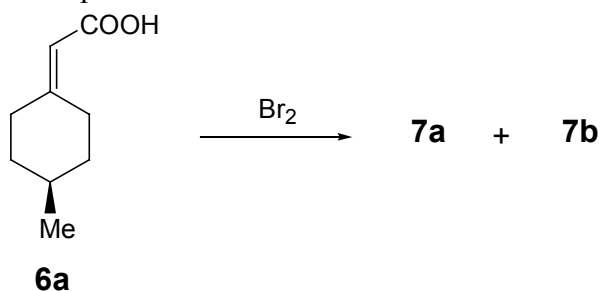
2.4. Écrire le mécanisme mis en jeu lors de la synthèse de l'ester **5** à partir de la cétone **1** et de l'acétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium dans l'éthanol.



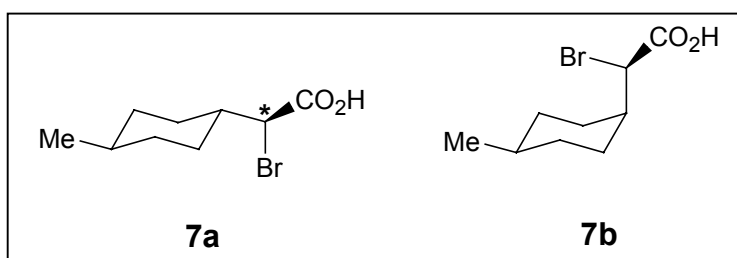
2.5. Écrire le mécanisme mis en jeu lors de la synthèse de l'acide **6** à partir de l'ester **5**.



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 :

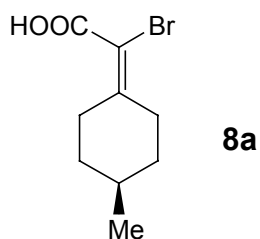


3.2. Quelle(s) relation(s) d'isomérisation lie(nt) **7a** et **7b** ? Entourer la (les) bonne(s) réponse(s).

- 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 présence des substituants de l'atome de carbone considéré.

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