

UE1 - Chimie

Annales classées

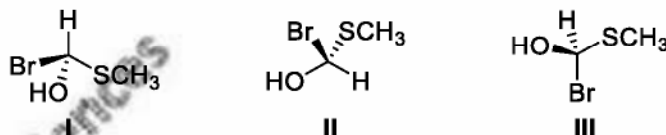
Isomérisation et stéréochimie

SUJET

1	2.2	2	He	4.0026
1	H	1.0079		
3	1.0	4	Li	6.941
2	Be	9.0122		
11	0.9	12	Na	22.990
3	Mg	24.305		
19	0.8	20	K	39.098
4	Ca	40.078		
37	0.8	38	Rb	85.468
5	Sr	87.62		
55	0.7	56	Cs	132.91
6	Ba	137.33		
87	0.7	88	Fr	(223)
7	Ra	(226)		
21	1.3	22	Sc	44.956
44	1.5	45	Ti	47.867
50	1.6	51	V	50.942
54	1.6	55	Cr	51.996
58	1.5	59	Mn	54.938
63	1.5	64	Fe	55.845
68	1.8	69	Co	58.933
72	1.8	73	Ni	58.693
76	1.9	77	Cu	63.546
80	1.9	81	Zn	65.39
84	1.6	85	Ga	69.723
88	1.6	89	Ge	72.64
92	1.8	93	As	74.922
96	1.8	97	Se	78.96
100	1.7	101	Br	79.904
104	1.7	105	Kr	83.80
108	1.4	109	Ru	101.07
112	1.4	113	Rh	102.91
116	1.4	117	Pd	106.42
120	1.4	121	Ag	107.87
124	1.4	125	Cd	112.41
128	1.4	129	In	114.82
132	1.4	133	Sn	118.71
136	1.4	137	Sb	121.76
140	1.4	141	Te	127.60
144	1.4	145	I	126.90
148	1.4	149	Xe	131.29
152	1.4	153	La-Lu	
157	1.4	158	Ac-Lr	
162	1.4	163		
167	1.4	168		
172	1.4	173		
177	1.4	178		
182	1.4	183		
187	1.4	188		
192	1.4	193		
197	1.4	198		
201	1.4	202		
206	1.4	207		
210	1.4	211		
215	1.4	216		
220	1.4	221		
225	1.4	226		
229	1.4	230		
233	1.4	234		
237	1.4	238		
242	1.4	243		
247	1.4	248		
251	1.4	252		
255	1.4	256		
259	1.4	260		
263	1.4	264		
267	1.4	268		
271	1.4	272		
275	1.4	276		
279	1.4	280		
283	1.4	284		
287	1.4	288		
291	1.4	292		
295	1.4	296		
299	1.4	300		
303	1.4	304		
307	1.4	308		
311	1.4	312		
315	1.4	316		
319	1.4	320		
323	1.4	324		
327	1.4	328		
331	1.4	332		
335	1.4	336		
339	1.4	340		
343	1.4	344		
347	1.4	348		
351	1.4	352		
355	1.4	356		
359	1.4	360		
363	1.4	364		
367	1.4	368		
371	1.4	372		
375	1.4	376		
379	1.4	380		
383	1.4	384		
387	1.4	388		
391	1.4	392		
395	1.4	396		
399	1.4	400		
403	1.4	404		
407	1.4	408		
411	1.4	412		
415	1.4	416		
419	1.4	420		
423	1.4	424		
427	1.4	428		
431	1.4	432		
435	1.4	436		
439	1.4	440		
443	1.4	444		
447	1.4	448		
451	1.4	452		
455	1.4	456		
459	1.4	460		
463	1.4	464		
467	1.4	468		
471	1.4	472		
475	1.4	476		
479	1.4	480		
483	1.4	484		
487	1.4	488		
491	1.4	492		
495	1.4	496		
499	1.4	500		
503	1.4	504		
507	1.4	508		
511	1.4	512		
515	1.4	516		
519	1.4	520		
523	1.4	524		
527	1.4	528		
531	1.4	532		
535	1.4	536		
539	1.4	540		
543	1.4	544		
547	1.4	548		
551	1.4	552		
555	1.4	556		
559	1.4	560		
563	1.4	564		
567	1.4	568		
571	1.4	572		
575	1.4	576		
579	1.4	580		
583	1.4	584		
587	1.4	588		
591	1.4	592		
595	1.4	596		
599	1.4	600		
603	1.4	604		
607	1.4	608		
611	1.4	612		
615	1.4	616		
619	1.4	620		
623	1.4	624		
627	1.4	628		
631	1.4	632		
635	1.4	636		
639	1.4	640		
643	1.4	644		
647	1.4	648		
651	1.4	652		
655	1.4	656		
659	1.4	660		
663	1.4	664		
667	1.4	668		
671	1.4	672		
675	1.4	676		
679	1.4	680		
683	1.4	684		
687	1.4	688		
691	1.4	692		
695	1.4	696		
699	1.4	700		
703	1.4	704		
707	1.4	708		
711	1.4	712		
715	1.4	716		
719	1.4	720		
723	1.4	724		
727	1.4	728		
731	1.4	732		
735	1.4	736		
739	1.4	740		
743	1.4	744		
747	1.4	748		
751	1.4	752		
755	1.4	756		
759	1.4	760		
763	1.4	764		
767	1.4	768		
771	1.4	772		
775	1.4	776		
779	1.4	780		
783	1.4	784		
787	1.4	788		
791	1.4	792		
795	1.4	796		
799	1.4	800		
803	1.4	804		
807	1.4	808		
811	1.4	812		
815	1.4	816		
819	1.4	820		
823	1.4	824		
827	1.4	828		
831	1.4	832		
835	1.4	836		
839	1.4	840		
843	1.4	844		
847	1.4	848		
851	1.4	852		
855	1.4	856		
859	1.4	860		
863	1.4	864		
867	1.4	868		
871	1.4	872		
875	1.4	876		
879	1.4	880		
883	1.4	884		
887	1.4	888		
891	1.4	892		
895	1.4	896		
899	1.4	900		
903	1.4	904		
907	1.4	908		
911	1.4	912		
915	1.4	916		
919	1.4	920		
923	1.4	924		
927	1.4	928		
931	1.4	932		
935	1.4	936		
939	1.4	940		
943	1.4	944		
947	1.4	948		
951	1.4	952		
955	1.4	956		
959	1.4	960		
963	1.4	964		
967	1.4	968		
971	1.4	972		
975	1.4	976		
979	1.4	980		
983	1.4	984		
987	1.4	988		
991	1.4	992		
995	1.4	996		
999	1.4	1000		

III/ STEREOCHIMIE ET REACTIVITE CHIMIQUE

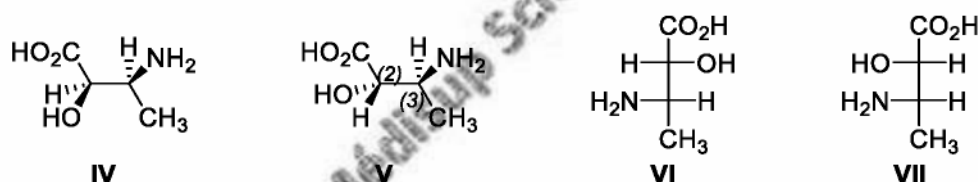
Question 11 : On s'intéresse aux molécules, **I**, **II** et **III**, représentées ci-dessous.



Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La configuration absolue du carbone asymétrique de la molécule **I** est *R*.
- B. Les atomes de carbone asymétriques des molécules **I** et **II** possèdent la même configuration absolue.
- C. Les atomes de carbone asymétriques des molécules **I** et **III** possèdent la même configuration absolue.
- D. Le pouvoir rotatoire de la molécule **II** est le même que la molécule **III**.
- E. Un mélange équimolaire des composés **I** et **III** possède un pouvoir rotatoire nul.

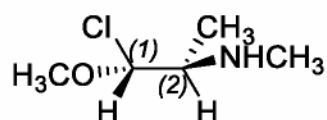
Question 12 : On s'intéresse aux molécules **IV**, **V** et **VI** et **VII**, représentées ci-dessous.



Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Les molécules **IV** et **V** forment un couple d'énantiomères.
- B. Les molécules **IV** et **VI** forment un couple de diastéréoisomères.
- C. Les molécules **V** et **VII** sont identiques.
- D. Les molécules **VI** et **VII** forment un couple de diastéréoisomères.
- E. Les configurations absolues des atomes de carbone C(2) et C(3) de la molécule **V** sont *2S*, *3R*.

Question 13 : On s'intéresse à la molécule **VIII** représentée ci-dessous.



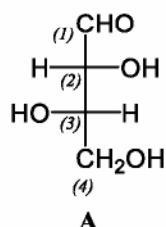
VIII

Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La configuration absolue est 1*R*, 2*R*.
- B. La réaction d'élimination de HCl suivant un mécanisme bimoléculaire (ordre 2) conduit exclusivement à un alcène de configuration *E*.
- C. La réaction d'élimination de HCl suivant un mécanisme monomoléculaire (ordre 1) conduit exclusivement à un alcène de configuration *Z*.
- D. La substitution de l'atome de chlore par un atome d'iode conduit à un composé de configuration absolue 1*S*, 2*R*.
- E. La substitution de l'atome de chlore par un atome d'iode accélère la réaction de substitution.

II/ STEREOCHIMIE ET REACTIVITE CHIMIQUE

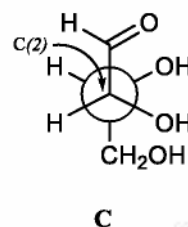
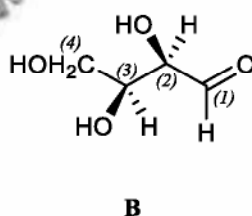
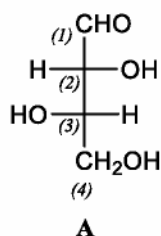
Question 6 : On considère la molécule de Thréose (A) représentée ci-après.



Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

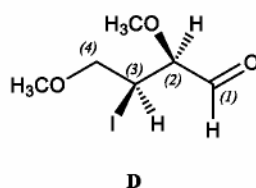
- A. L'isomère représenté est l'isomère $2R,3S$.
- B. Il existe au maximum deux autres isomères optiques pour la molécule A.
- C. Les isomères $2R,3S$ et $2S,3R$ sont des énantiomères.
- D. C'est la position du groupement OH sur le carbone C(2) qui détermine l'appartenance à la série *D* ou *L*.
- E. L'isomère A fait partie des sucres de série *D*.

Question 7 : Concernant les molécules A, B et C représentées ci-après laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?



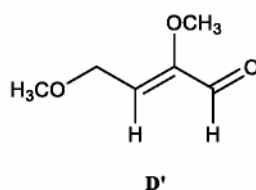
- A. A est une forme méso.
- B. B est identique à A.
- C. C est identique à B.
- D. Le mélange en quantités égales de C et de B forme un mélange racémique.
- E. C représente une conformation décalée.

Question 8 : On considère la molécule **D** représentée ci-après.



Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

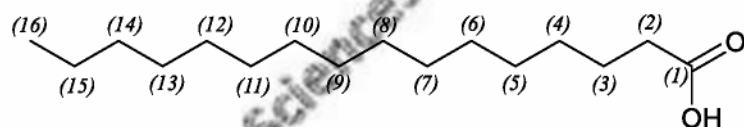
- A. La configuration absolue du carbone C(3) portant un atome d'iode est *S*.
- B. La configuration absolue du carbone C(2) est *R*.
- C. La réaction d'élimination de HI selon un mécanisme E2, mettant en jeu C(2)-H, conduit au composé **D'** ci-après :



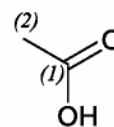
- D. La réaction d'élimination de HI selon un mécanisme E2, mettant en jeu C(2)-H, conduit au composé avec une double liaison de configuration *Z*.
- E. En remplaçant l'atome d'iode de la molécule **D** par un atome de chlore, la réaction d'élimination de HCl sera plus rapide que celle de HI.

III/ EQUILIBRES ACIDO-BASIQUE, THERMODYNAMIQUE ET OXYDO-REDUCTION

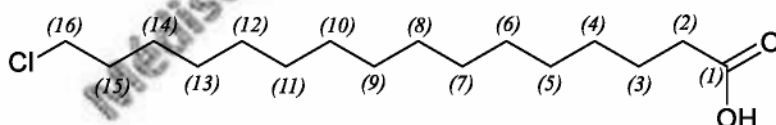
Question 16 : On s'intéresse à l'acide palmitique (**PalmH**), de formule $C_{16}H_{32}O_2$, un acide gras saturé, et à l'acide acétique (**AcetH**) et à des formes de ces acides portant un atome de chlore. Les structures des deux acides sont montrées ci-dessous :



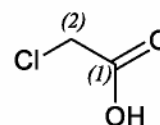
Acide palmitique PalmH



Acide acétique AcetH



Acide palmitique PalmH-Cl



Acide acétique AcetH-Cl

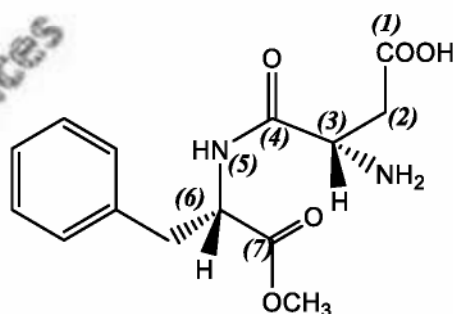
Les valeurs de pK_a de **PalmH** et **AcetH** sont : $pK_a(\text{PalmH}) = pK_a(\text{AcetH}) = 5$.

Concernant la molécule de l'acide palmitique **PalmH**, laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. **PalmH** est essentiellement dans une conformation éclipsée.
- B. **PalmH** est plus soluble dans l'eau que **AcetH**.
- C. La valeur de $pK_a(\text{PalmH-Cl})$ est plus élevée que la valeur de $pK_a(\text{AcetH-Cl})$.
- D. La valeur de $pK_a(\text{AcetH-Cl})$ est plus élevée que la valeur de $pK_a(\text{AcetH})$.
- E. La forme déprotonée de l'**AcetH-Cl** est stabilisée par l'effet mésomère donneur de l'atome de chlore.

Question 10 : La molécule de l'aspartame est représentée ci-dessous.

Laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

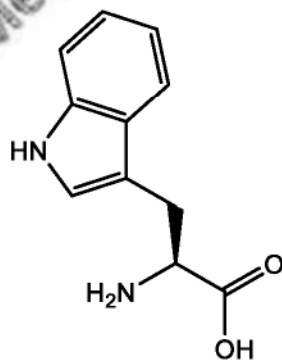


Aspartame

- A. L'isomère représenté est l'isomère 3*S*,6*R* et il a un pouvoir rotatoire nul.
- B. L'isomère représenté est l'isomère 3*S*,6*S*.
- C. Il existe au maximum deux autres isomères optiques pour cette molécule.
- D. Il existe 3 isomères optiques de cette molécule et une forme méso.
- E. Les isomères 3*S*,6*R* et 3*R*,6*S* sont des énantiomères.

Question 11 : La molécule du tryptophane est représentée ci-dessous.

Laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?



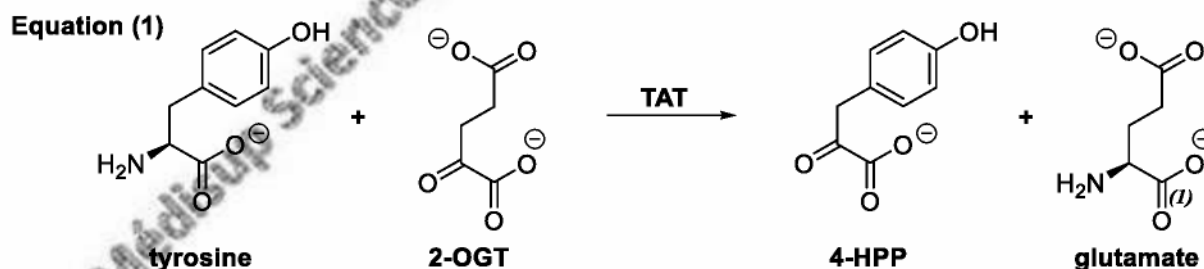
Tryptophane

- A. Il existe un carbone asymétrique et sa configuration absolue est *R*.
- B. Il existe un carbone asymétrique et sa configuration absolue est *S*.
- C. L'état d'hybridation de l'atome d'azote du cycle est sp^2 et son doublet non liant est dans une orbitale p.
- D. Les cycles sont aromatiques.
- E. Le doublet non liant de l'atome d'azote du cycle est conjugué avec le système π .

III/ REACTIVITE - CHIMIE ORGANIQUE

Partie III.1.

Question 15 : On s'intéresse à la transformation enzymatique de la **tyrosine** en **4-HPP**, réalisée dans le foie par l'enzyme *tyrosine aminotransférase* **TAT**, selon l'équation (1) représentée ci-dessous :



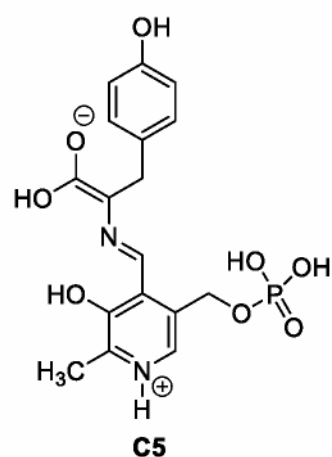
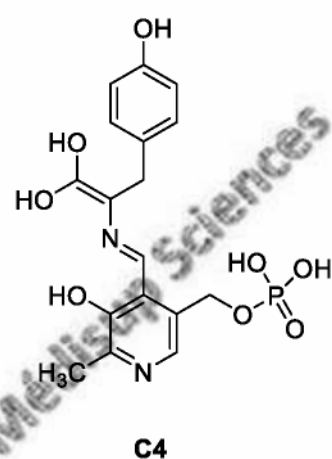
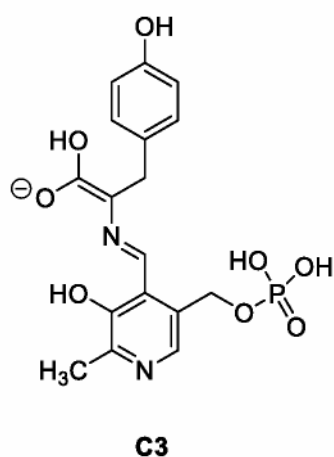
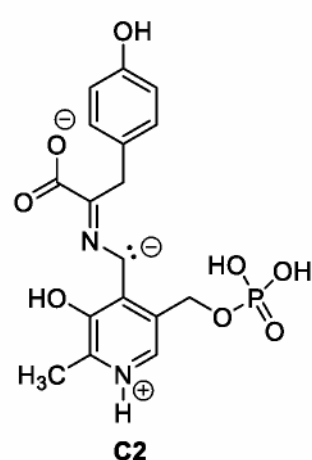
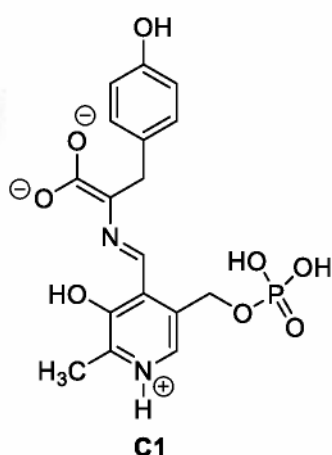
On donne pour la **tyrosine** : $\text{pKa} (\text{RCO}_2\text{H} / \text{RCO}_2^-) = 2,2$
 $\text{pKa} (\text{RNH}_3^+ / \text{RNH}_2) = 9,11$
 $\text{pKa} (\text{Ph-OH} / \text{Ph-O}^-) = 10,07$

Concernant l'équation (1), laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La configuration absolue du carbone asymétrique du **glutamate** est *R*.
- B. On peut déduire de l'équation (1) que le site catalytique de l'enzyme **TAT** est basique ($\text{pH} > 12$).
- C. Dans le **glutamate**, le doublet non liant de l'atome d'azote est conjugué avec la fonction carboxyle $\text{C}(1)=\text{O}$.
- D. Si l'on représente la **tyrosine** en projection de Fischer, la fonction amine sera représentée à droite de la chaîne carbonée principale.
- E. La **tyrosine** représentée appartient à la série L.

Question 19 : Pour la molécule C plusieurs structures ou dérivés sont proposés ci-dessous.

Concernant la molécule C et les structures C1 à C5, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

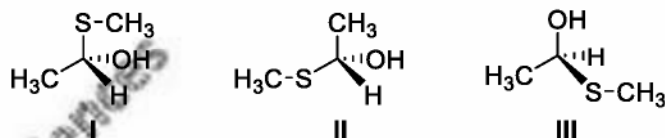


- A. La molécule C1 est une forme mésomère de la molécule C.
- B. La molécule C2 est une forme mésomère de la molécule C.
- C. La molécule C3 est une forme tautomère de la molécule C.
- D. La molécule C4 est une forme tautomère de la molécule C.
- E. La molécule C5 est une forme tautomère de la molécule C.

[illegible]

II/ STEREOCHIMIE ET REACTIVITE CHIMIQUE

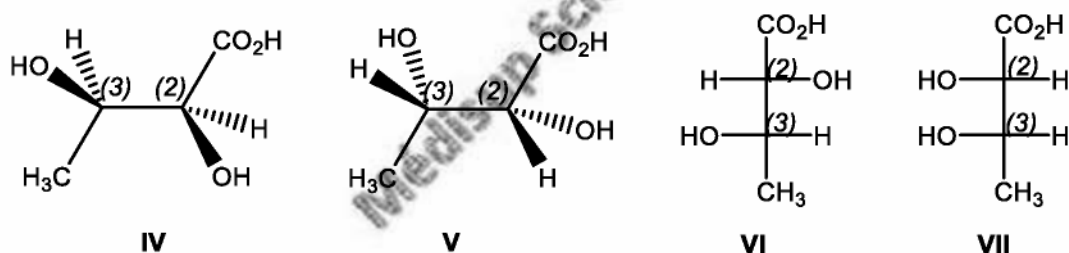
Question 7 : On s'intéresse aux molécules, **I**, **II** et **III**, représentées ci-dessous.



Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La configuration absolue du carbone asymétrique de la molécule **I** est *S*.
- B. Les atomes de carbone asymétriques des molécules **I** et **II** possèdent la même configuration absolue.
- C. Les atomes de carbone asymétriques des molécules **I** et **III** possèdent la même configuration absolue.
- D. Le pouvoir rotatoire de la molécule **III** est de signe opposé à celui de la molécule **II**.
- E. Un mélange équimolaire des composés **I** et **II** possède un pouvoir rotatoire nul.

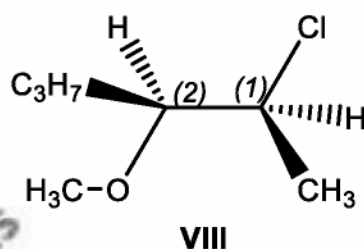
Question 8 : On s'intéresse aux molécules **IV**, **V** et **VI** et **VII**, représentées ci-dessous.



Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Les molécules **IV** et **V** forment un couple d'énantiomères.
- B. Les molécules **IV** et **VI** forment un couple de diastéréoisomères.
- C. Les molécules **V** et **VII** sont identiques.
- D. Les molécules **VI** et **VII** forment un couple de diastéréoisomères.
- E. Les configurations absolues des atomes de carbone C(2) et C(3) de la molécule **V** sont *2R*, *3S*.

Question 9 : On s'intéresse à la molécule **VIII** représentée ci-dessous.

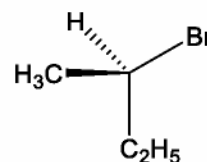
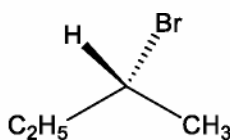
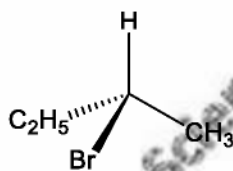


Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Le carbone C(1) de la molécule **VIII** est de configuration absolue *S*.
- B. La configuration absolue de la molécule **VIII** est 1*S*, 2*S*.
- C. La réaction d'élimination de HCl de la molécule **VIII** suivant un mécanisme bimoléculaire conduit exclusivement à un alcène de configuration *Z*.
- D. La réaction d'élimination de HCl de la molécule **VIII** suivant un mécanisme monomoléculaire conduit exclusivement à un alcène de configuration *E*.
- E. La réaction d'élimination de HCl de l'énantiomère de la molécule **VIII** suivant un mécanisme bimoléculaire conduit exclusivement à un alcène de configuration *E*.

II/ STEREOCHIMIE ET REACTIVITE CHIMIQUE

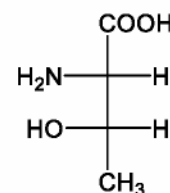
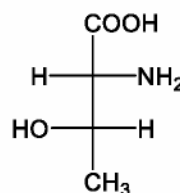
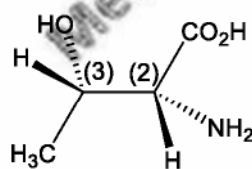
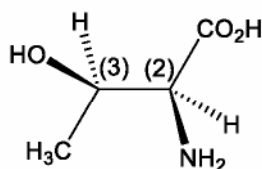
Question 7 : On s'intéresse aux molécules **I**, **II** et **III**, représentées ci-dessous.



Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. La configuration absolue du carbone asymétrique de la molécule **I** est *S*.
- B. Les atomes de carbone asymétriques des molécules **I** et **II** possèdent la même configuration absolue.
- C. Les atomes de carbone asymétriques des molécules **I** et **III** possèdent la même configuration absolue.
- D. Le pouvoir rotatoire de la molécule **III** est nul.
- E. Un mélange équimolaire des composés **I** et **II** possède un pouvoir rotatoire nul.

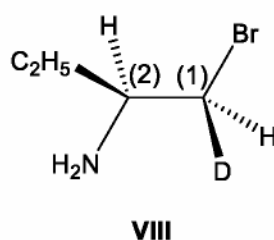
Question 8 : On s'intéresse aux molécules **IV**, **V** et **VI** et **VII**, représentées ci-dessous.



Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Les molécules **IV** et **V** forment un couple d'énantiomères.
- B. Les molécules **IV** et **VI** forment un couple de diastéréoisomères.
- C. Les molécules **V** et **VII** sont identiques.
- D. Les molécules **VI** et **VII** forment un couple de diastéréoisomères.
- E. Les configurations absolues des atomes de carbone C (2) et C (3) de la molécule **V** sont *2R*, *3S*.

Question 9 : On s'intéresse à la molécule **VIII** représentée ci-dessous.

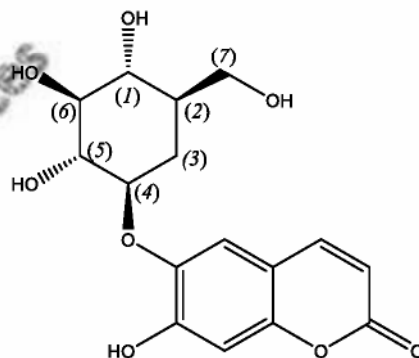


Laquelle (lesquelles) des propositions suivantes est (sont) exacte(s) ?

- A. Le carbone C(1) de la molécule **VIII** est asymétrique.
- B. La configuration absolue de la molécule **VIII** est 1*S*, 2*S*.
- C. La réaction d'élimination de HBr de la molécule **VIII** suivant un mécanisme bimoléculaire conduit exclusivement à un alcène de configuration *Z*.
- D. La réaction d'élimination de HBr de la molécule **VIII** suivant un mécanisme monomoléculaire conduit exclusivement à un alcène de configuration *E*.
- E. La réaction d'élimination de HBr de l'énantiomère de la molécule **VIII** suivant un mécanisme bimoléculaire conduit exclusivement à un alcène de configuration *E*.

Question 1 : L'éculoside est représentée ci-dessous.

Laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?

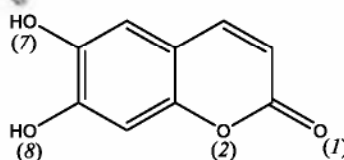


Eculoside

- A. Dans l'isomère représenté les atomes de carbone C(1) et C(5) sont de configuration *R*.
- B. L'éculoside présente 7 centres chiraux.
- C. L'atome de carbone C(6) est de configuration absolue *S*.
- D. Il existe au maximum 32 isomères optiques pour cette molécule.
- E. Les isomères 1*R*,5*R* et 1*S*,5*S* sont des énantiomères.

Question 2 : La molécule du 7,8-dihydroxo coumarine est représentée ci-dessous.

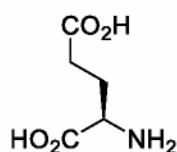
Concernant la 7,8-dihydroxo coumarine laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?



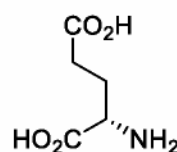
7,8-dihydroxo coumarine

- A. Parmi les atomes constitutifs de la 7,8-dihydroxo coumarine, seul l'atome d'oxygène O(1) est hybridé sp^2 .
- B. Tous les atomes d'oxygène de la molécule sont hybridés sp^2 .
- C. Les deux doublets non liants de l'atome d'oxygène O(2) sont dans une orbitale p.
- D. Un doublet non liant de l'atome d'oxygène O(2) est conjugué avec le système π des deux cycles.
- E. La molécule ne possède aucun plan de symétrie et est donc chirale.

Question 11 : A propos des représentations de Cram de l'acide glutamique représentées ci-dessous, laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?



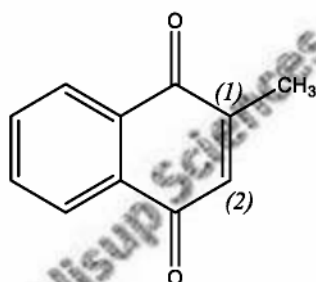
Molécule A



Molécule B

- A. La configuration absolue du carbone asymétrique de la molécule **A** est : *R*.
- B. La configuration absolue du carbone asymétrique de la molécule **A** est : *Z*.
- C. La configuration absolue du carbone asymétrique de la molécule **B** est : *R*.
- D. Les molécules **A** et **B** sont des énantiomères.
- E. Les molécules **A** et **B** sont des conformères.

Question 15 : La ménadione **Q est une quinone qui est le précurseur biologique de la vitamine K. Sa structure est montrée ci-dessous.**



Ménadione (Q**)**

Concernant la molécule de la ménadione **Q laquelle (lesquelles) des proposition(s) suivantes est (sont) exacte(s) ?**

- A. **Q** est une molécule plane.
- B. **Q** est composé d'un bicyclic aromatique.
- C. Il existe au minimum deux formes tautomères de **Q**.
- D. Il existe une forme mésomère qui présente un carbocation tertiaire.
- E. La double liaison entre les atomes de carbone C(1) et C(2) est de configuration *Z*.

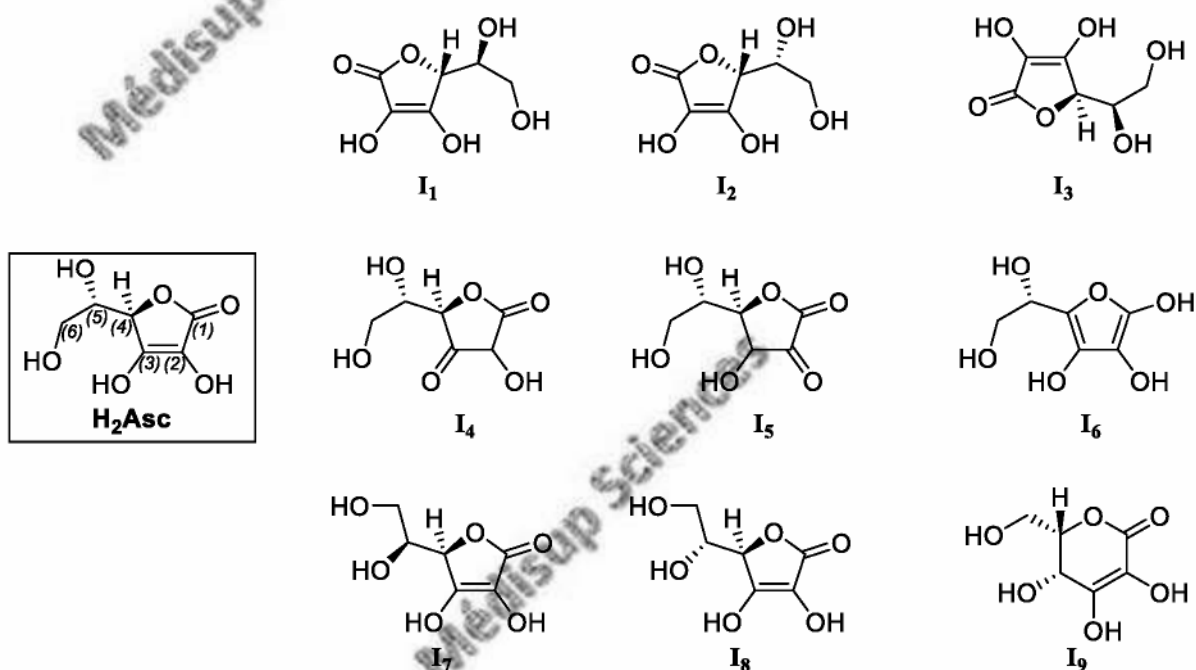
[illegible]

INTRODUCTION

On s'intéresse à l'étude de l'acide ascorbique **H₂Asc**, sa structure, sa synthèse et sa réactivité.

I/ ETUDE STEREOCHIMIQUE DE L'ACIDE ASCORBIQUE H₂Asc

Dans le schéma ci-après sont représentés une forme de l'acide ascorbique (**H₂Asc**) et certains de ses isomères (**I₁** à **I₉**).



Question 1 : A propos de l'acide ascorbique (H₂Asc) et des isomères I₁, I₂ et I₃, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

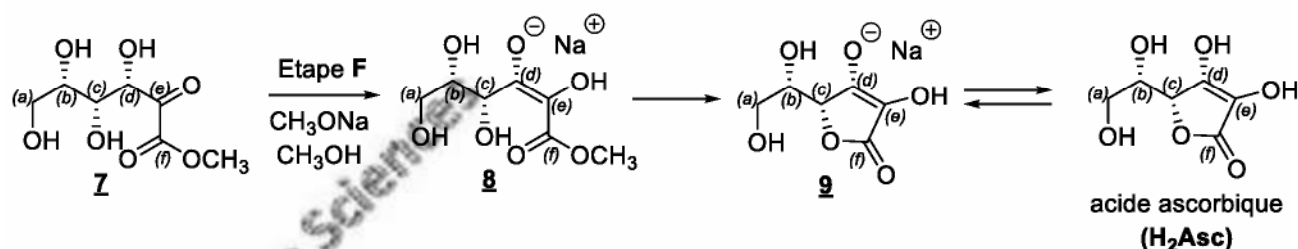
- A) Les configurations absolues des deux atomes de carbone asymétriques de **H₂Asc** sont (4*S*, 5*R*).
- B) Les configurations absolues des deux atomes de carbone asymétriques de **H₂Asc** sont (4*R*, 5*S*).
- C) Le pouvoir rotatoire de **H₂Asc** est nul, parce qu'il a deux atomes de carbone asymétriques, de configurations opposées.
- D) **H₂Asc** et **I₁** ont les mêmes pouvoirs rotatoires en valeur absolue, mais de signes opposés.
- E) Les composés **I₂** et **I₃** ont une relation de diastéréoisomérisie avec **H₂Asc**.

Question 2 : A propos de l'acide ascorbique (H₂Asc) et des isomères I₄ à I₉, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Les composés **I₄** et **I₅** sont des tautomères de **H₂Asc**.
- B) Le composé **I₆** est une forme mésomère de **H₂Asc**.
- C) Le composé **I₇** est un conformère de **H₂Asc**.
- D) Le composé **I₈** est un conformère de **H₂Asc**.
- E) Le composé **I₉** est un diastéréoisomère de **H₂Asc**.

II/ SYNTHÈSE DE L'ACIDE ASCORBIQUE H_2Asc

Le composé **6** est transformé en composé **7** (réaction non-discutée ici). L'étape **F** et la fin de la synthèse de l'acide ascorbique (H_2Asc) sont schématisées ci-dessous :

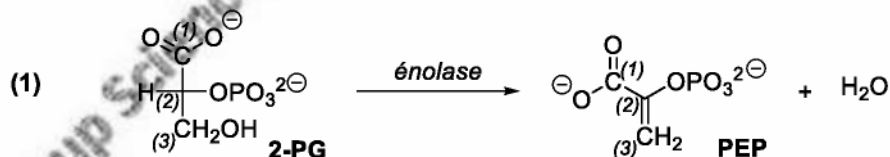


Question 7 : Concernant l'étape F et l'étape de cyclisation finale, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) L'étape **F** met en jeu, entre autres, une tautomérie céto-énolique.
- B) Il est possible d'écrire une forme mésomère de **8** faisant apparaître une charge négative sur l'atome d'oxygène porté par l'atome de carbone C(e).
- C) Il est possible d'écrire une forme mésomère de **8** faisant apparaître une charge négative sur l'un des atomes d'oxygène porté par l'atome de carbone C(f).
- D) Les atomes de carbone C(c), C(d), C(e) et C(f) du composé **8** sont dans le même plan.
- E) Les atomes de carbone C(c), C(d), C(e) et C(f) du composé **9** sont dans le même plan.

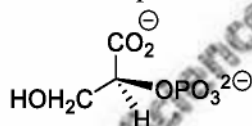
II/ DESHYDRATATION DU 2-PHOSPHOGLYCERATE (2-PG) EN PHOSPHOENOL PYRUVATE (PEP)

Au cours de la glycolyse, une réaction de déshydratation catalysée par une *énolase*, va permettre de former **PEP**, à partir de **2-PG**, représenté en projection de Fischer dans le schéma ci-dessous :

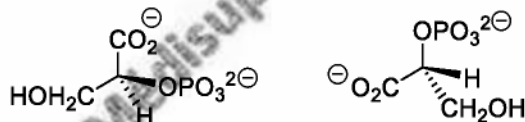


Question 26 : A propos de la réaction (1), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) La molécule **2-PG** comporte deux atomes de carbone asymétriques.
- B) Dans la molécule **2-PG**, l'atome de carbone C(2) est de configuration absolue (*R*).
- C) La formation de la double liaison conduit à un mélange de diastéréoisomères du **PEP**.
- D) La représentation ci-après correspond à une représentation de Cram de l'énantiomère du **2-PG**.

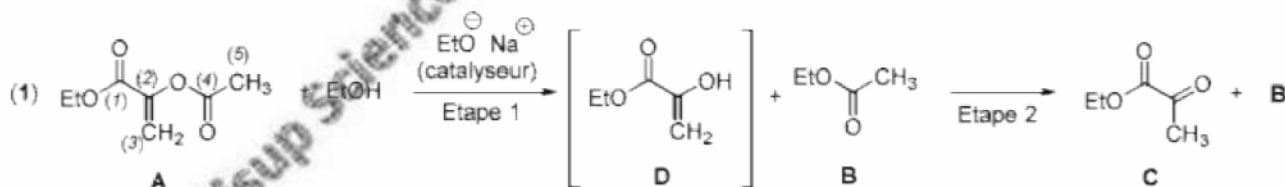


- E) Les deux représentations de Cram ci-après correspondent à la même molécule.



B/ Synthèse chimique du pyruvate d'éthyle

La réaction de l'acétylénol pyruvate d'éthyle **A** avec l'éthanol, en présence d'une quantité catalytique d'éthanolate de sodium (EtO^- , Na^+), conduit à l'acétate d'éthyle **B** et au pyruvate d'éthyle **C**. On considérera que la réaction se déroule en deux étapes : **A** en présence d' EtOH forme initialement **B** et **D**, mais **D** n'étant pas isolable, il évolue instantanément en **C**. La réaction (1) est montrée dans le schéma ci-après :



Question 47 : Concernant la réaction (1), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

A) La réaction (1) est une trans-estérification.

B) La réaction (1) est une hydrolyse.

C) L'atome de carbone C(4) du composé **A** est plus électrophile que l'atome de carbone C(2).

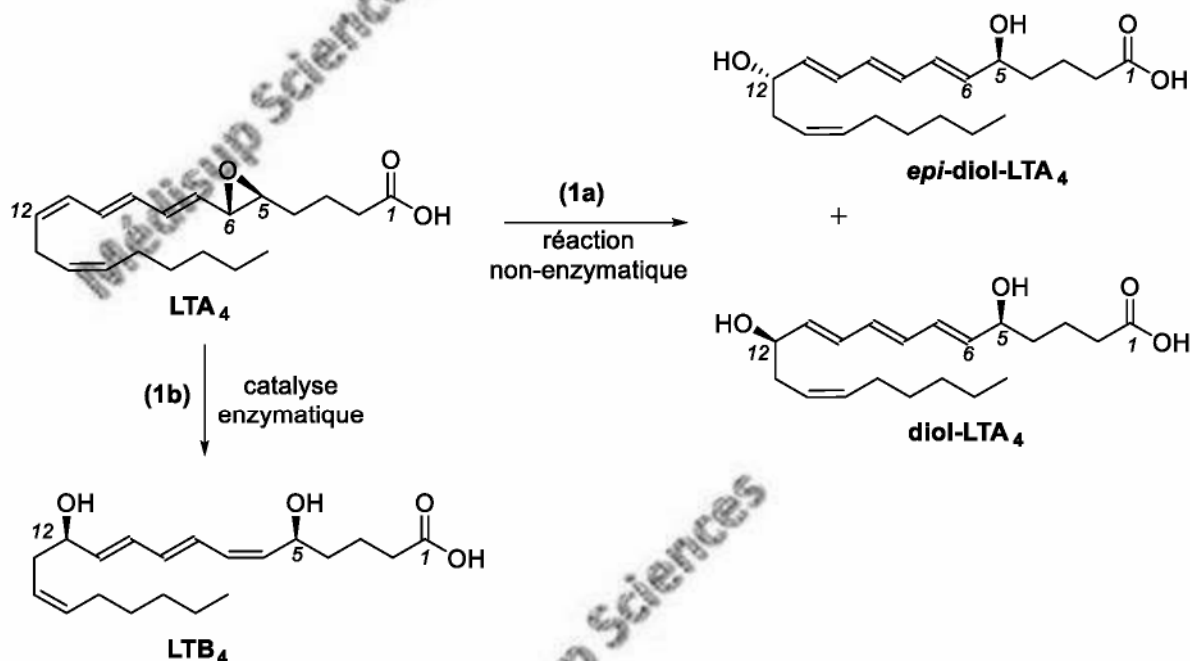
D) Les composés **C** et **D** sont des isomères de configuration.

E) Les composés **C** et **D** sont des tautomères.

II/ L'ENZYME *LTA₄H*

En fonction du substrat, l'enzyme *LTA₄H* catalyse l'hydrolyse d'une fonction époxyde ou bien d'une fonction amide.

A/ Réaction d'hydrolyse d'une fonction époxyde



Question 7 : Concernant les composés *epi-diol-LTA₄* et *diol-LTA₄*, représentés dans l'équation (1a), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Les composés *epi-diol-LTA₄* et *diol-LTA₄* sont des énantiomères.
- B) Les composés *epi-diol-LTA₄* et *diol-LTA₄* sont des diastéréoisomères.
- C) L'atome de carbone C(12) de *epi-diol-LTA₄* est de configuration absolue (S).
- D) Les atomes de carbone C(5) et C(12) de *epi-diol-LTA₄* sont de configuration absolue (S).
- E) Le composé *diol-LTA₄* possède, entre autres, trois doubles liaisons de configuration E.

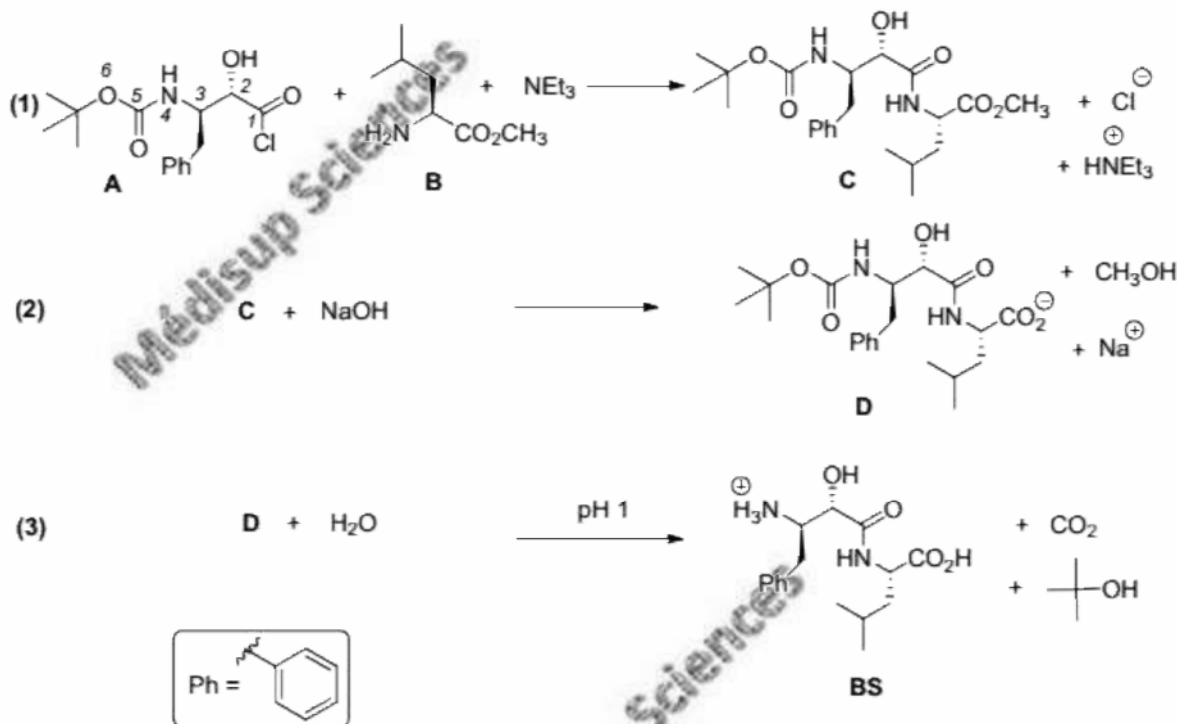
Question 8 : Concernant la réaction de *LTA₄* avec catalyse enzymatique, équation (1b), ou sa réaction sans enzyme, équation (1a), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) *LTB₄* et *diol-LTA₄* sont des isomères de constitution.
- B) *LTB₄* et *diol-LTA₄* sont des régioisomères.
- C) Les atomes de carbone C(5) et C(6) de *LTA₄* sont de configuration absolue (R).
- D) La transformation de *LTA₄* par voie enzymatique (1b), pour former *LTB₄*, est une réaction stéréosélective.
- E) En partant de l'énantiomère de *LTA₄*, on doit obtenir par la voie (1a) l'énantiomère de *diol-LTA₄* et l'énantiomère de *epi-diol-LTA₄*.

III/ ETUDE D'INHIBITEURS DE L'ENZYME $LT A_4H$

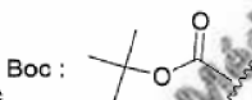
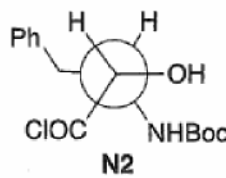
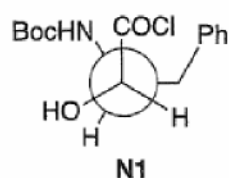
A/ Synthèse de la bestatine

La bestatine (BS) est un inhibiteur d'aminopeptidase. Cette molécule peut être synthétisée à partir du composé A en trois étapes notées (1), (2) et (3) schématisées ci-après :



Question 16 : A propos des composés A, B et C, quelle est la (ou quelles sont les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) Le composé A comporte deux atomes de carbone asymétriques de configuration *R* et *S*.
- B) Les configurations absolues des atomes de carbone asymétriques dans les composés A et B se retrouvent inchangées dans C.
- C) La représentation N1 correspond à la projection de Newman le long de l'axe C(2), C(3) du composé A.
- D) N1 et N2 sont deux conformères du même composé.
- E) N1 est un diastéréoisomère de A.

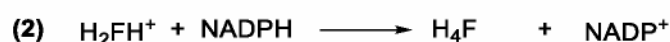
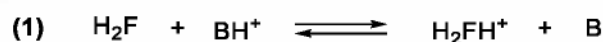


II/ FORMATION DE H_4F PAR REDUCION DE H_2F

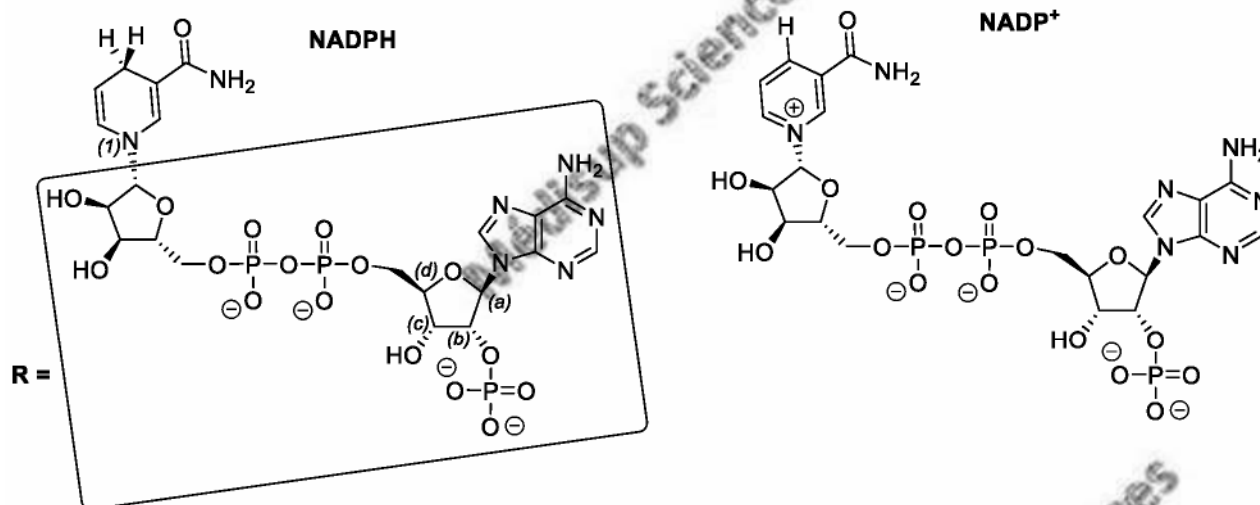
A/ Etude de l'enzyme in vivo

La réaction de réduction du dihydrofolate H_2F en tétrahydrofolate H_4F est catalysée par l'enzyme *dihydrofolate réductase* **DHFR** et peut être décomposée en deux réactions (1) et (2). La première consiste en la protonation de H_2F et la deuxième est la formation de H_4F en présence du cofacteur **NADPH**.

BH^+ est un acide faible non spécifié.



Question 7 : A propos des structures du NADPH et $NADP^+$, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



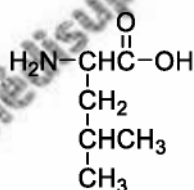
- A) **NADPH** comporte 9 atomes de carbone asymétriques.
- B) **NADPH** et **$NADP^+$** sont diastéréoisomères.
- C) Les atomes de carbone $C(a)$ et $C(b)$ de **NADPH** sont de configuration absolue (*S*).
- D) Les atomes de carbone $C(a)$ et $C(d)$ de **NADPH** sont de configuration absolue (*R*).
- E) **$NADP^+$** est une forme mésomère de **NADPH**.

Aides et formules

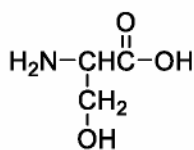
Formules et pKa des acides aminés :

Acide aminé	Leu	Ser	Arg	Lys
pKa (CO ₂ H/CO ₂ ⁻)	2,3	2,2	1,8	2,1
pKa (NH ₃ ⁺ /NH ₂)	9,7	9,2	9,0	9,1
pKa (chaîne latérale)	/	14,0	12,5	10,5

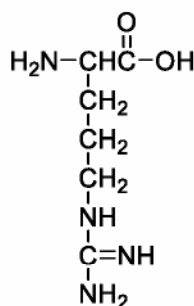
Leucine (Leu)



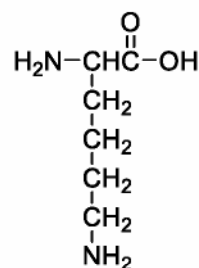
Sérine (Ser)



Arginine (Arg)

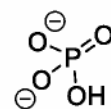
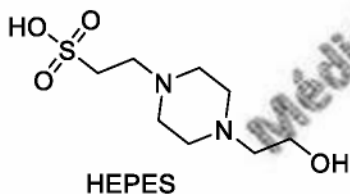


Lysine (Lys)

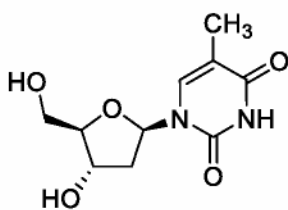


Constante diélectrique ϵ : H₂O (80)

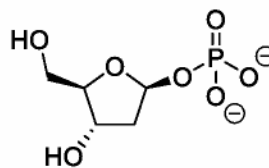
Formules de quelques composés mentionnés dans l'énoncé :



Hydrogénophosphate **PI**

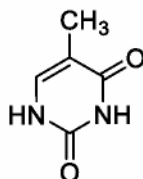


Thymidine **dT**



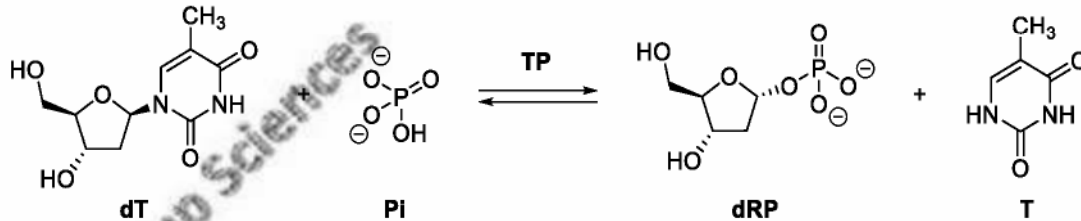
2-désoxy- α -D-ribose-1-phosphate **dRP**

Thymine **T**

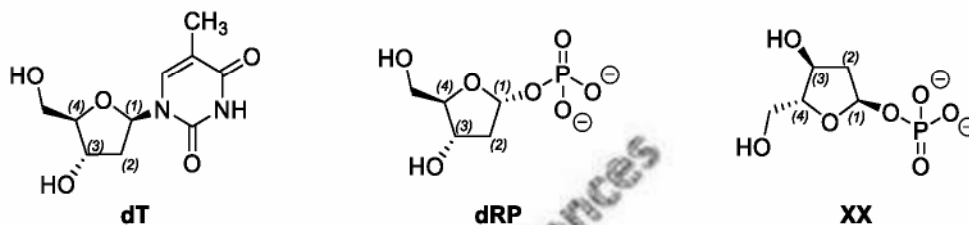


I/ ETUDE DE L'ENZYME THYMIDINE PHOSPHORYLASE HUMAINE *in vitro*

La Thymidine Phosphorylase humaine (TP), catalyse la réaction de la thymidine (**dT**) avec l'hydrogénéphosphate (**Pi**) en thymine (**T**) et 2-désoxy- α -D-ribose-1-phosphate (**dRP**). L'activité enzymatique maximale est obtenue à un pH légèrement inférieur à 7.



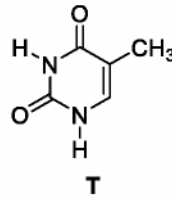
Question 1 : A propos des composés représentés ci-dessous, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



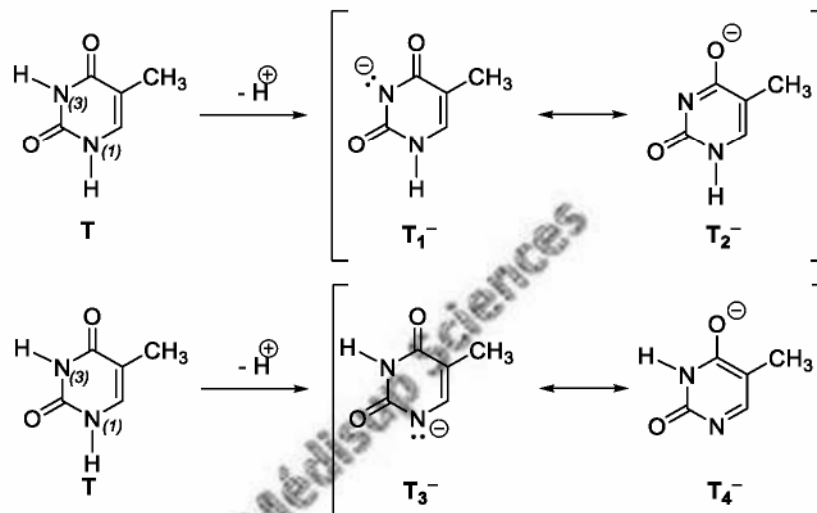
- A) Les composés **dRP** et **XX** sont énantiomères.
- B) Les composés **dRP** et **XX** sont diastéréoisomères.
- C) Les atomes de carbone C(1) de **dT** et **dRP** ont la même configuration absolue.
- D) Les atomes de carbone C(3) de **dT** et **dRP** sont de configuration absolue *S*.
- E) Le composé énantiomère de **dT** possède les configurations absolues (1*S*, 3*R*, 4*S*).

III/ QUELQUES PROPRIETES DE LA THYMINE ET SES INTERACTIONS AVEC DES METAUX :

La thymine T est représentée ci-dessous :



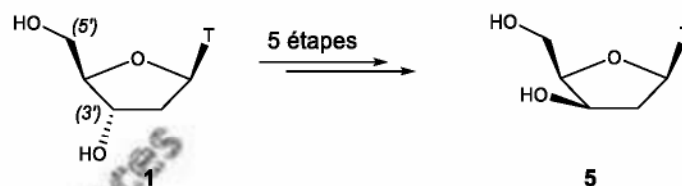
Question 13 : Sachant que la thymine présente une valeur de pK_a de 10 pour le couple impliquant N(3) et de 11 pour le couple impliquant N(1), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant T_1^- , T_2^- , T_3^- et T_4^- ?



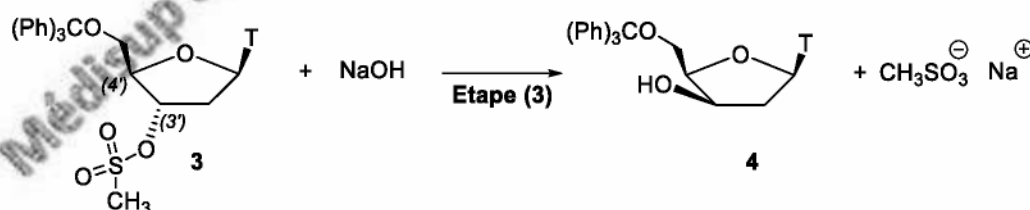
- A) Les atomes d'oxygène de la thymine T sont plus basiques que ses atomes d'azote.
- B) La base conjuguée T_1^- de la thymine est déstabilisée par des effets électroattracteurs des atomes d'oxygène.
- C) La base conjuguée T_3^- de la thymine est stabilisée par des effets électroattracteurs des atomes d'oxygène.
- D) La base T_1^- est une forme tautomère de la molécule T_3^- .
- E) La base T_2^- est une forme tautomère de la molécule T_4^- .

IVB/ Synthèse de l'analogue 5 :

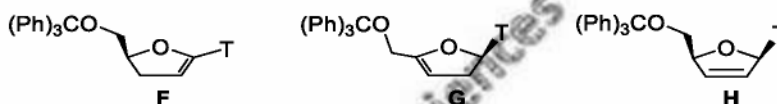
La molécule **5** peut être synthétisée à partir du composé **1** en cinq étapes :



L'étape (3) est représentée ci-dessous :



Lors de cette étape, une réaction secondaire d'élimination de type E2 conduit au composé **5**. Trois structures possibles (**F**, **G**, **H**) pour **5** sont envisagées :

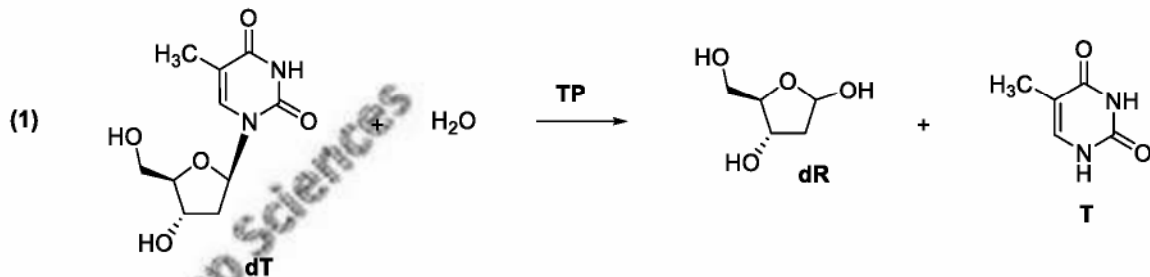


Question 21 : A propos de la transformation du composé 3 en 4 (étape (3)) et de la réaction secondaire d'élimination, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) La transformation de 3 en 4 s'effectue avec rétention de la configuration absolue du carbone C(3').
- B) Lors de la transformation de 3 en 4, il y a inversion de la configuration absolue du carbone C(4').
- C) Sachant que 3 peut subir une réaction d'élimination de type E2 compétitive, la structure **F** correspond au composé 5.
- D) Sachant que 3 peut subir une réaction d'élimination de type E2 compétitive, la structure **G** correspond au composé 5.
- E) Sachant que 3 peut subir une réaction d'élimination de type E2, la structure **H** correspond au composé 5.

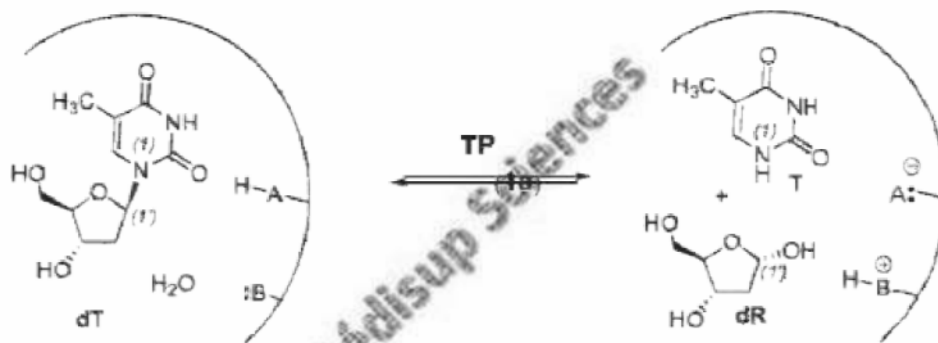
VI/ ETUDE DU MECANISME D'HYDROLYSE DE dT CATALYSEE PAR TP

En absence d'hydrogénophosphate, **TP** catalyse l'hydrolyse de la thymidine (**dT**) conduisant au 2-désoxyribose (**dR**) et à la thymine (**T**).

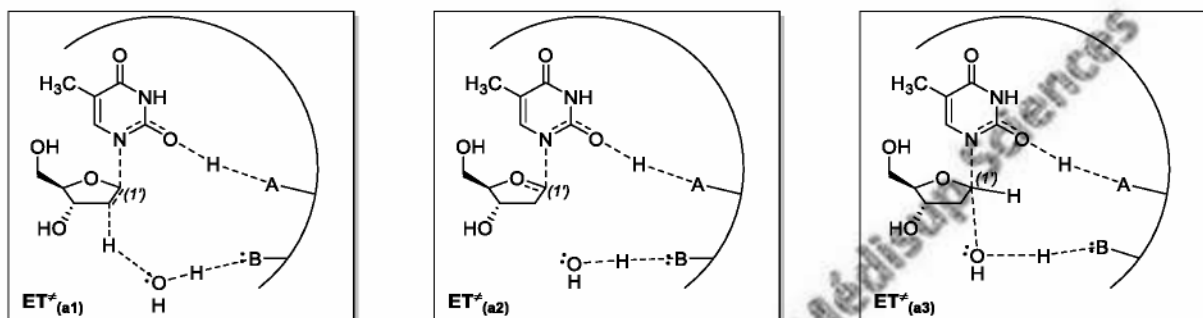


Deux mécanismes sont formellement possibles au sein de l'enzyme pour la réaction (1) : soit un mécanisme concerté en une étape (mécanisme **(1a)**), soit un mécanisme en deux étapes via un intermédiaire cationique, mécanisme **(1b)**.

Le schéma ci-après représente l'équation bilan de l'hydrolyse de **dT** selon un mécanisme concerté en une étape au sein de l'enzyme **TP** (mécanisme **(1a)**).

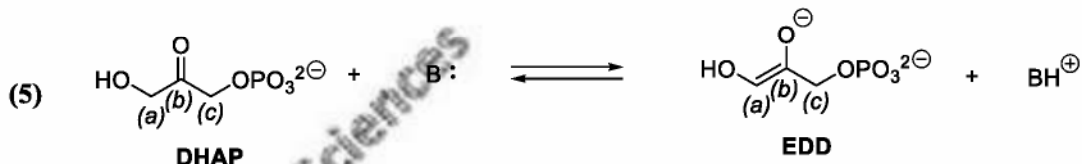


Question 28 : A propos du mécanisme (1a), trois états de transition sont proposés ci-après ($ET^{\ddagger}_{(a1)}$, $ET^{\ddagger}_{(a2)}$ et $ET^{\ddagger}_{(a3)}$). Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



- A) $ET^{\ddagger}_{(a1)}$ est en accord avec le mécanisme concerté **(1a)**.
- B) $ET^{\ddagger}_{(a2)}$ est en accord avec le mécanisme concerté **(1a)**.
- C) $ET^{\ddagger}_{(a3)}$ est en accord avec le mécanisme concerté **(1a)**.
- D) Selon ce mécanisme **(1a)**, cette réaction se fait avec inversion de configuration absolue et relative du centre asymétrique $C(1')$.
- E) L'atome d'azote $N(1)$ change d'état d'hybridation à l'issue de cette réaction d'hydrolyse.

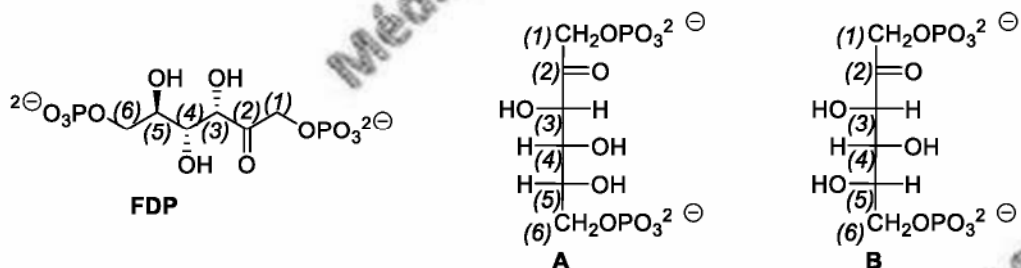
Lors de la réaction d'aldolisation, un des mécanismes proposés met en jeu la formation d'un intermédiaire ène-diols déprotoné (**EDD**) issu de **DHAP**, comme indiqué dans la réaction (5) ci-après ($B:$ = Base) :



Question 9 : A propos de la réaction (5), quelle est la (ou quelles sont les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) La double liaison $C(a)=C(b)$ de **EDD** est de configuration Z.
- B) **EDD** est stabilisé par la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire.
- C) L'atome d'hydrogène porté par le carbone $C(a)$ de **EDD** est obligatoirement dans le même plan que les atomes d'hydrogène portés par le carbone $C(c)$ de **EDD**.
- D) Lors de la formation de **EDD**, la base $B:$ interagit avec l'orbitale σ de $C(a)-H$ de **DHAP**.
- E) Lors de la formation de **EDD**, il y a recouvrement de l'orbitale σ de $C(a)-H$ de **DHAP** avec l'orbitale π^* de $C(b)=O$.

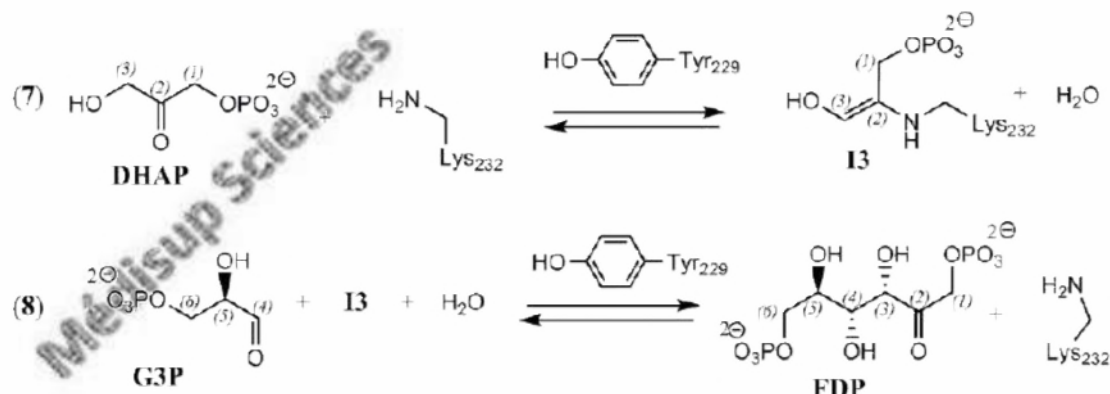
Question 12 : A propos des composés représentés ci-dessous, quelle est la (ou quelles sont les) proposition(s) exacte(s) ?



- A) Le composé **B** est la projection de Fisher de **FDP**.
- B) L'atome de carbone $C(3)$ de **A** est de configuration absolue *S*.
- C) Les composés **A** et **B** sont des diastéréoisomères.
- D) **FDP** appartient à la série D de Fisher.
- E) Les atomes de carbone $C(4)$ et $C(5)$ de **FDP** ont la même configuration absolue.

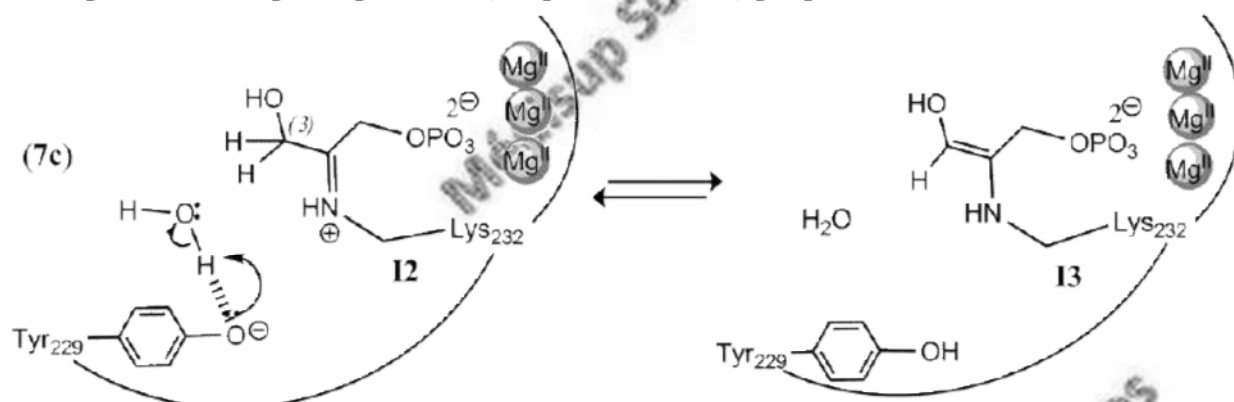
III/ REACTION *in vivo*

La réaction d'aldolisation entre **G3P** et **DHAP** catalysée par **FBPA** peut être décomposée en deux réactions (7) et (8). La première consiste en la formation d'un intermédiaire covalent **I3** entre **DHAP** et la lysine 232 (Lys232) du site actif de **FBPA**.



La réaction (7) peut être décrite par un mécanisme en trois étapes élémentaires (7a), (7b) et (7c). Tout au long de cette réaction, le groupe phosphate en position 1 de **DHAP** est en interaction avec trois cations Mg²⁺. De plus, la tyrosine 229 (Tyr229) participe à la catalyse de chaque étape.

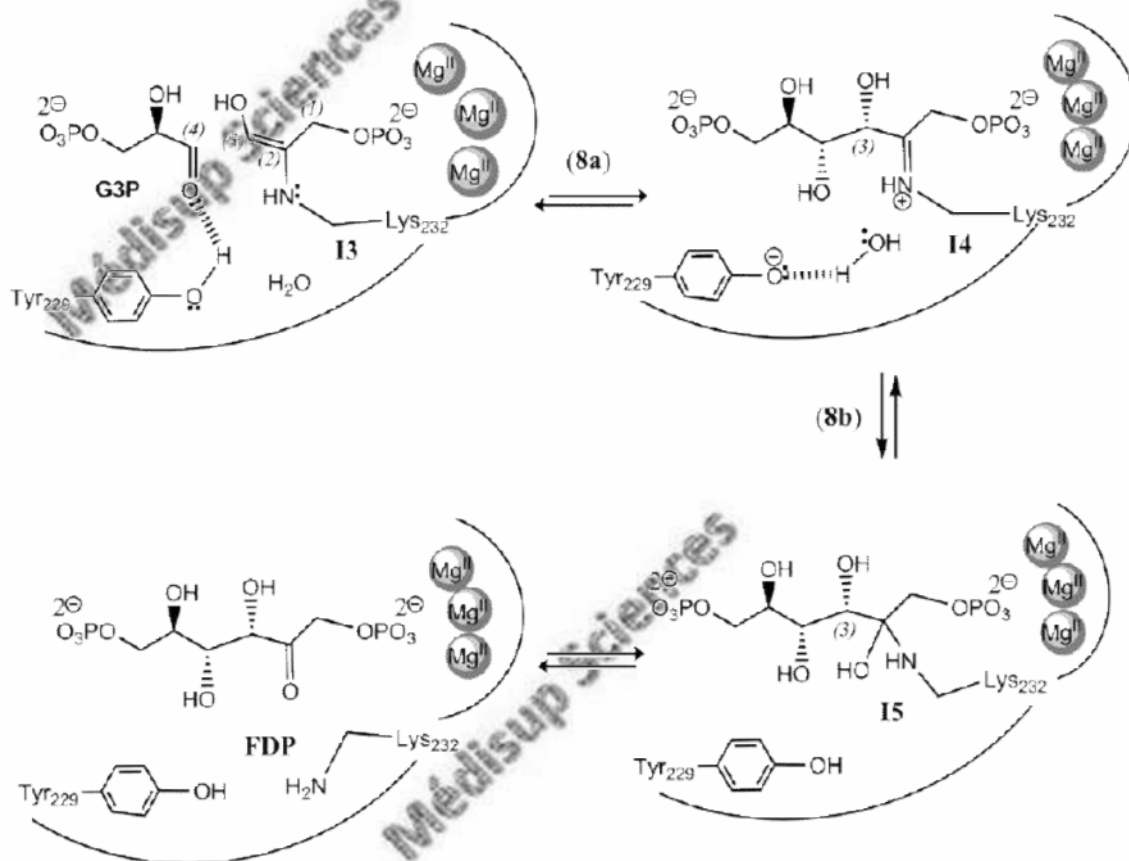
Question 16 : A propos de l'étape (7c) dont l'équation bilan et quelques détails du mécanisme sont représentés ci-après, quelle est (ou quelles sont les) propositions correctes ?



- A) Les composés **I2** et **I3** sont tautomères.
- B) Les composés **I2** et **I3** forment un couple acido-basique.
- C) Lors de cette étape, l'atome d'azote change d'état d'hybridation.
- ~~D) La molécule d'eau joue le rôle de catalyseur basique général.~~
- E) Le mécanisme de cette étape élémentaire est intégralement décrit s'il est complété par deux flèches supplémentaires.

L'intermédiaire covalent **I3** réagit ensuite avec **G3P** selon la réaction (8) qui se déroule en quatre étapes élémentaires dont les deux premières notées (8a) et (8b) seront examinées dans la question suivante.

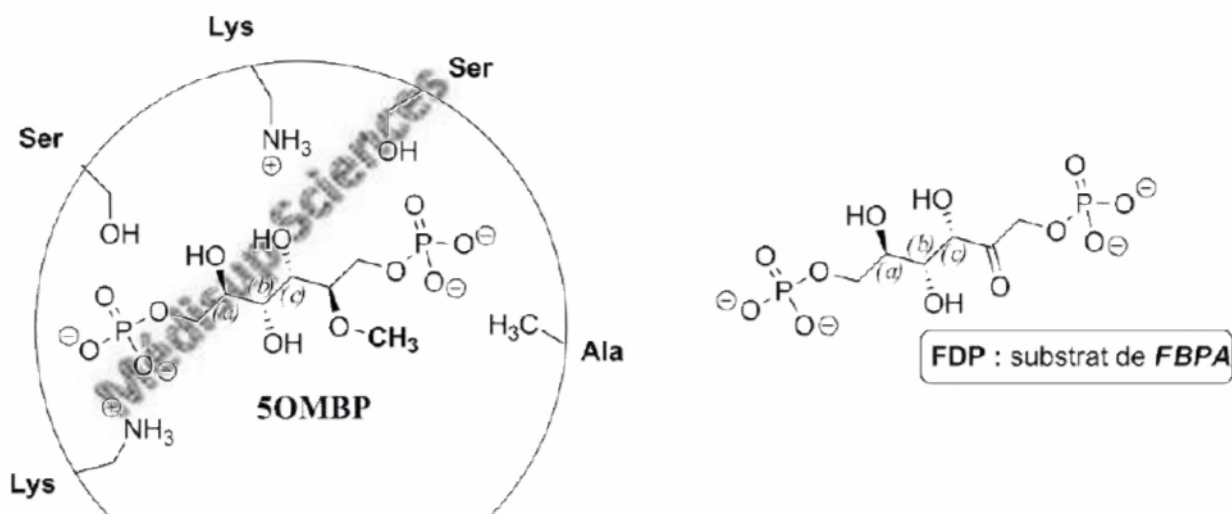
Question 17 : A propos des étapes (8a) et (8b) schématisées ci-après avec quelques détails du mécanisme, quelle est (ou quelles sont les) propositions correctes ?



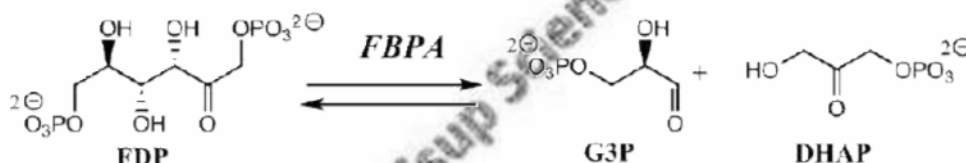
- A) Dans **I3**, l'atome d'oxygène porté par C(3) a un effet plus inductif attracteur que l'atome d'azote porté par C(2).
- B) L'atome d'oxygène porté par C(3) a un effet plus mésomère donneur que l'atome d'azote porté par C(2).
- C) L'atome C(2) est plus nucléophile que l'atome C(3).
- D) L'interaction entre le résidu Tyr229 et la molécule d'eau à proximité d'**I4** favorise cinétiquement l'étape (8b).
- E) L'atome de carbone C(3) a la même configuration absolue dans **I4** que dans **I5**.

IV/ ETUDE D'INHIBITEURS DE TYPE MANNITOL BIS-PHOSPHATE

Le **5OMBP**, inhibiteur de l'enzyme **FBPA**, possède une meilleure affinité pour le site actif de l'enzyme que le substrat naturel **FDP**. Le site actif de l'enzyme **FBPA** avec l'inhibiteur **5OMBP** est schématisé ci-après, ainsi que le composé **FDP**.

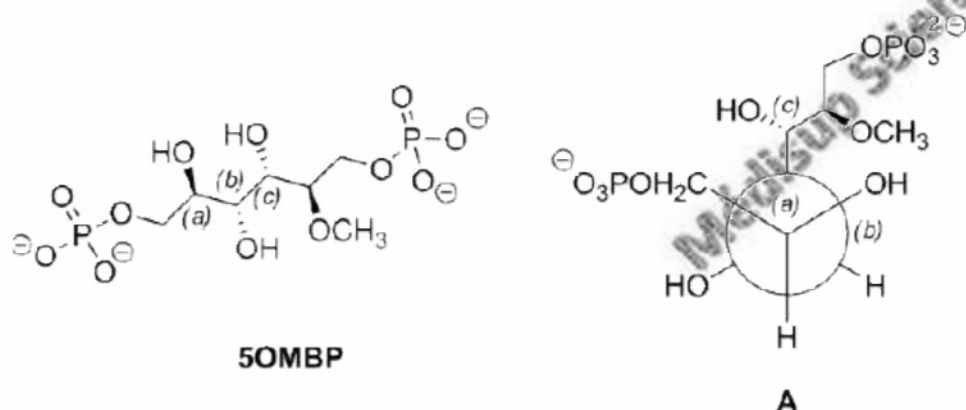


On rappelle la réaction catalysée par **FBPA** :



Question 22 : En considérant les interactions entre le site actif et l'inhibiteur 5OMBP, quelle est la (ou quelles sont les) proposition(s) exacte(s) ?

- ~~A) La meilleure affinité de l'enzyme pour 5OMBP comparée à celle pour FDP s'explique par une interaction de type charge-charge.~~
- B) Les atomes de carbone C(a), C(b) et C(c) ont la même configuration relative dans FDP et 5OMBP.**
- C) Le composé A représenté ci-après en projection de Newman, est identique à 5OMBP :**



- D) Le composé A et 5OMBP sont des diastéréoisomères.**
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte.**

Aides numériques :

$RT \approx 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à 300 K)

$\ln(2) = 0,7$; $\ln(3) = 1,1$; $e^{0,8} = 2,2$; $e^{-0,8} = 0,45$; $e^{24,8} = 5,9 \times 10^{10}$; $e^{-24,8} = 1,7 \times 10^{-11}$

pKa :

$pK_a(R^1R^2NH/R^1R^2N^-) \approx 34$; $pK_a[R^1CONHR^2/(R^1CONR^2)^-] \approx 21$;

$pK_a(RCH_2OH/RCH_2O^-) = 16$; $pK_a(Et_3NH^+/Et_3N) = 10,8$;

$pK_a(RNH_3^+/RNH_2) \approx pK_a(R^1R^2NH_2^+/R^1R^2NH) \approx 10$; $pK_a(RCO_2H/RCO_2^-) \approx 4$

Formules et pKa des acides aminés :

Acide aminé	Gly	Ala	Asp	Glycine (Gly)	Alanine (Ala)	Acide aspartique (Asp)
pKa (CO ₂ H/CO ₂ ⁻)	2,3	2,3	2,0	$H_2N-CH_2-C(=O)OH$	$H_2N-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C(=O)OH$	$H_2N-\underset{\substack{ \\ CH_2 \\ \\ C=O \\ \\ OH}}{CH}-C(=O)OH$
pKa (NH ₃ ⁺ /NH ₂)	9,6	9,7	9,9			
pKa (chaîne latérale)	/	/	4,0			

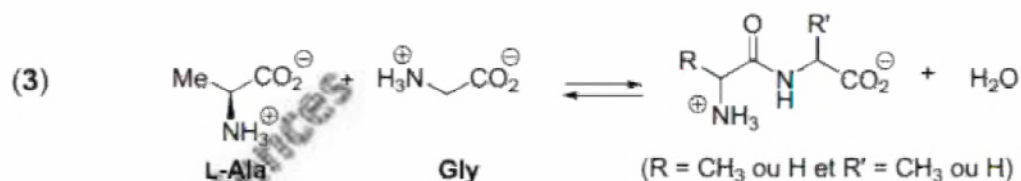
Electronégativités :

élément	H	C	N	O	Cl
électronégativité	2,2	2,5	3	3,4	3

Constante diélectrique ϵ : H₂O (80)

A2 – Synthèse d'un dipeptide à partir de deux acides aminés

Dans des conditions de concentration et de température très élevées, il est possible d'observer une très faible conversion de la L-alanine (**L-Ala**) et de la glycine (**Gly**) en dipeptides selon (3) :

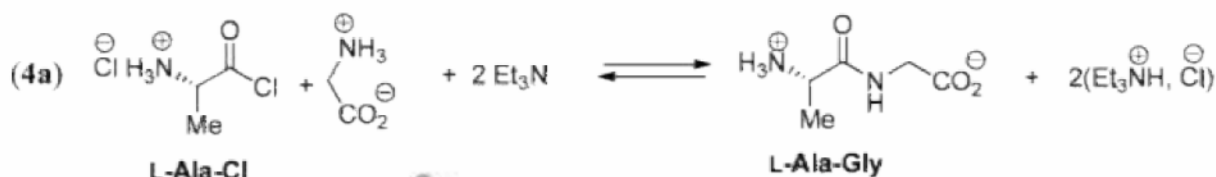


Dans la question suivante, on ne s'intéresse qu'à la formation de dipeptides.

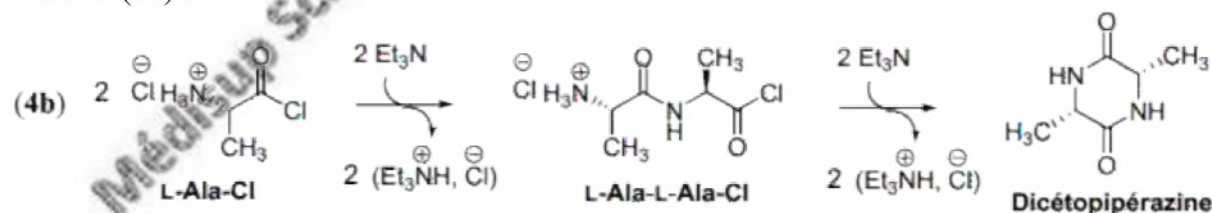
Question 3 : A propos de la réaction (3), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) En absence de racémisation, les seuls dipeptides formés sont : **L-Ala-Gly** et **Gly-L-Ala**.
- B) En absence de racémisation, les seuls dipeptides formés sont : **L-Ala-L-Ala** et **Gly-Gly**.
- C) En absence de racémisation, les dipeptides formés peuvent être : **L-Ala-Gly**, **Gly-L-Ala**, **L-Ala-L-Ala** et **Gly-Gly**.
- D) Si l'alanine de départ était racémique, 9 dipeptides seraient formés.
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte.

Une façon d'obtenir le dipeptide **L-Ala-Gly** consiste à mettre le chlorhydrate du chlorure d'acyle de **L-Ala** en réaction avec **Gly** selon la réaction (4a) :



La formation du dipeptide (**L-Ala-Gly**) selon la réaction (4a) est majoritaire mais elle est concurrencée par une réaction de dimérisation conduisant à une dicétopipérazine selon la réaction (4b) :

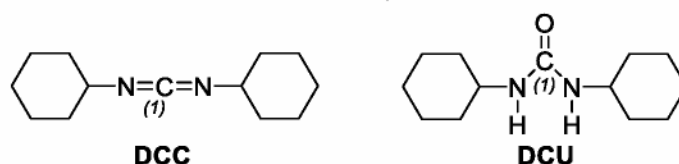


Question 4 : A propos des réactions (4a) et (4b), quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) La réaction (4a) débute par un pré-équilibre acido-basique.
- ~~B) Dans la réaction (4a), Et₃N déprotone d'abord le groupement amine de **Gly** pour former le dianion ⁽⁻⁾NH-CH₂CO₂⁽⁻⁾ qui réagit ensuite avec **L-Ala-Cl**.~~
- C) Le composé **L-Ala-L-Ala-Cl** comporte deux atomes de carbone asymétriques, l'un de configuration (*S*) et l'autre de configuration (*R*).
- D) L'obtention majoritaire de **L-Ala-Gly** est due à la meilleure nucléophilie de **L-Ala-Cl** par rapport à **Gly**.
- E) La dicétopipérazine formée est un composé *méso*.

A3.3 – Couplage peptidique au DCC

Le couplage d'un acide carboxylique et d'une amine est réalisé classiquement à l'aide de l'agent de couplage **DCC**. Au cours de la réaction, **DCC** est transformé en **DCU**.



Question 10 :

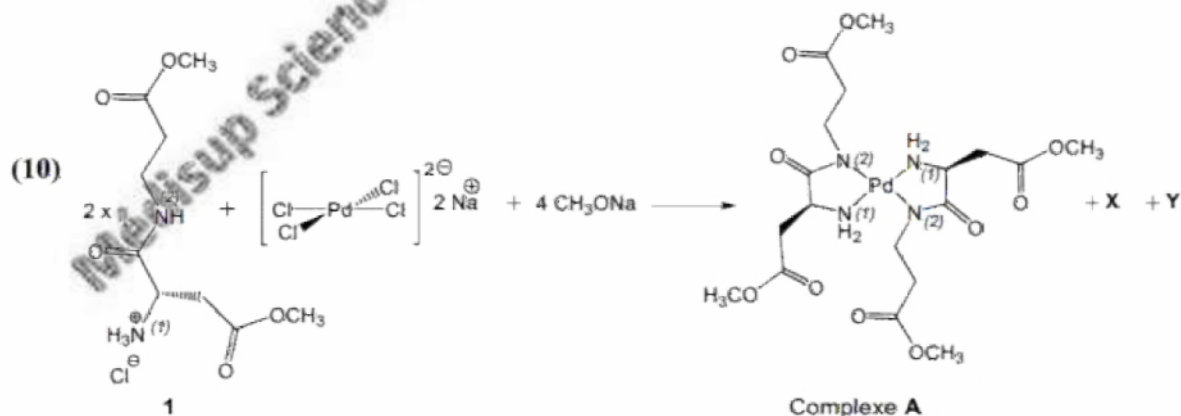
A propos du DCC, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Les deux doublets non liants des atomes d'azote sont coplanaires
- B) Le doublet non liant d'un atome d'azote est coplanaire à l'orbitale π impliquant l'autre atome d'azote.
- C) **DCC** est une molécule chirale.
- D) **DCC** a un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe passant par les atomes d'azote.
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte.

A4 – Synthèse d'un peptide cyclique avec du palladium

Dans toutes les réactions présentées ci-dessous, les complexes de palladium sont dans une géométrie « plan carré » avec le palladium et les quatre atomes coordinants dans un même plan.

Certains térapeptides cycliques présentent des activités anticancéreuses. L'équation (10) ci-dessous décrit la synthèse d'un de ses complexes au palladium (**A**).

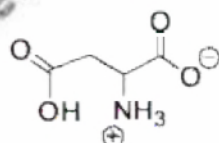


Données :

Z(Pd) : voir tableau périodique.

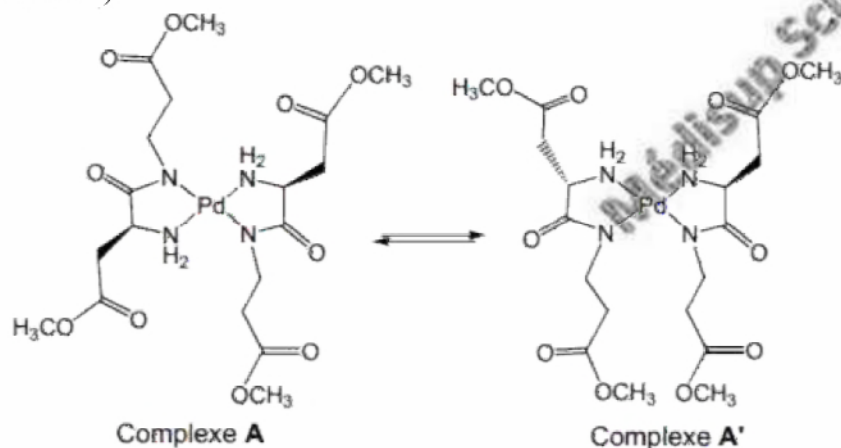
$\text{pKa} [\text{RCONHR}' / \text{RCON(R')}^-] = 21$, $\text{pKa} (\text{CH}_3\text{OH} / \text{CH}_3\text{O}^-) = 16$, $\text{pKa} (\text{RNH}_3^+ / \text{RNH}_2) = 10$.

Le ligand **1** est un dérivé de l'acide aspartique représenté ci-dessous :



acide aspartique

Le complexe **A** dans les conditions de la réaction (10) est en équilibre avec un complexe **A'** (représenté ci-dessous).



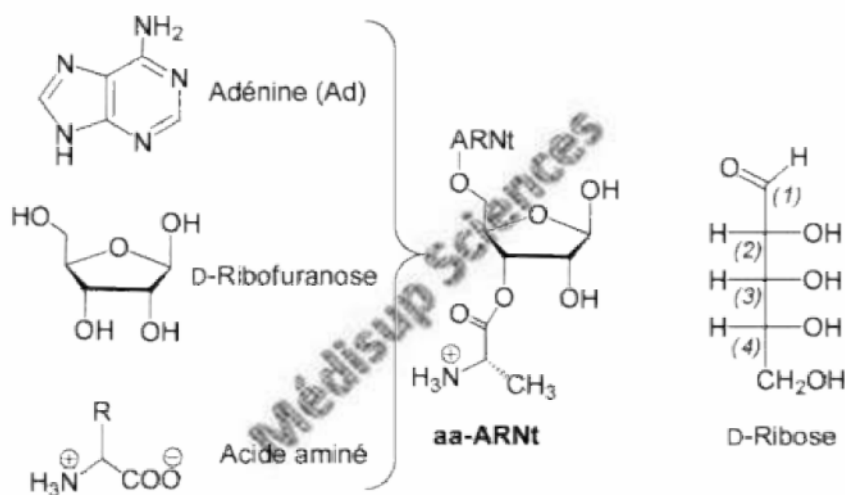
Question 19 :

Concernant le ligand 1 et le complexe A, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) L'acide aspartique précurseur du ligand 1 est de série L.
- B) L'atome d'azote N(2) dans le ligand 1 est une meilleure base de Brønsted que l'atome d'oxygène de la fonction amide.
- C) La configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique du ligand 1 est inversée une fois coordonné au palladium dans le complexe A.
- D) Le complexe A est achiral
- E) A et A' sont des énantiomères.

B2 – Etude de la synthèse protéique par le ribosome

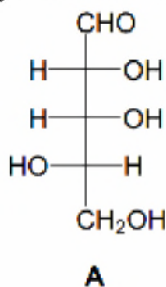
Les aminoacyl-ARNt (**aa-ARNt**) participent à la synthèse protéique via le ribosome. La partie terminale d'un **aa-ARNt** est constituée d'un acide aminé, d'un D-ribose sous forme cyclique (D-ribofuranose) et d'une base nucléique, l'adénine.



Question 27 :

En vous aidant de la structure du D-ribose et du D-ribofuranose représentées ci-dessus, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Le D-ribose a un pouvoir rotatoire nul.
- B) Le composé A ci-après est la projection de Fisher du L-ribose.

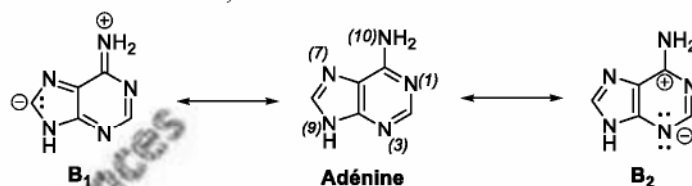


- C) Le ribose est de série D lorsque la configuration absolue de l'atome de carbone C(4) est R.
- D) Le composé A et le D-ribose sont des conformères.
- E) La cyclisation du D-ribose en ribofuranose conduit à un mélange racémique.

Question 29 :

Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant l'adénine, la base nucléique de l'adénosine ?

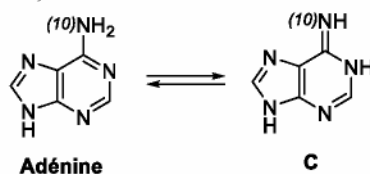
A) Dans le schéma ci-dessous, **B₁** et **B₂** sont des formes mésomères de l'adénine.



B) Dans l'adénine, 12 électrons sont délocalisables.

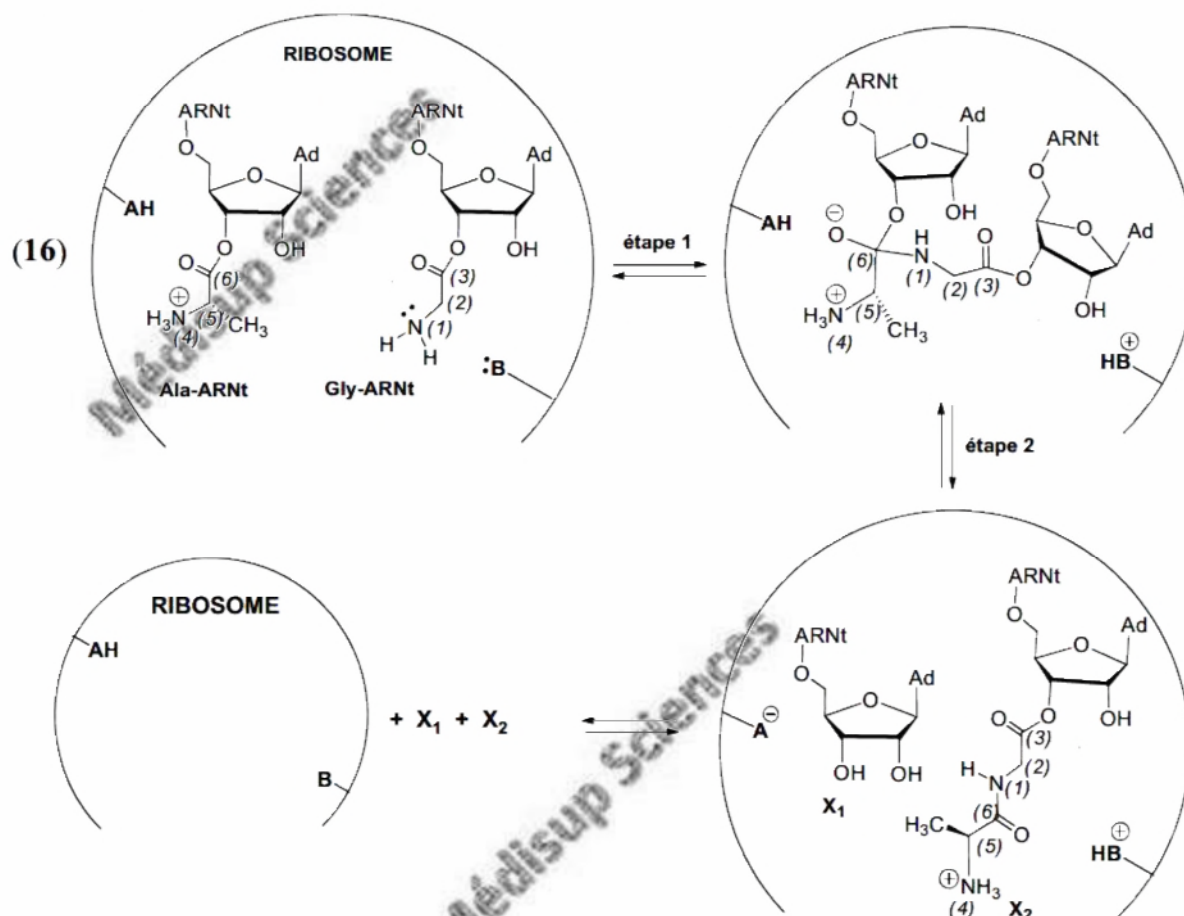
C) Le système bicyclique de l'adénine n'est pas aromatique.

D) Dans l'équilibre ci-après, l'adénine et **C** sont des tautomères.



A) Dans l'adénine, l'atome d'azote N(10) est plus basique que les atomes d'azote N(1) et N(3).

Un exemple de formation de liaison peptidique impliquant un alanyl-ARNt (**Ala-ARNt**) et un glycyl-ARNt (**Gly-ARNt**) *via* le ribosome est représenté ci-dessous. Cette réaction (16) s'effectue en deux étapes *via* l'attaque nucléophile de l'amine de **Gly-ARNt** sur le carbonyle de **Ala-ARNt**.



Question 31 :

En considérant les étapes 1 et 2, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A)** La fonction amide présente dans le complexe **X₂** est de configuration *s-cis*.
- B)** Au cours de la réaction de formation de la liaison peptidique, on observe une inversion de la configuration du carbone C(5).
- C)** **AH** catalyse la réaction (16).
- D)** La réaction (16) est une réaction de type addition/élimination.
- E)** Aucune de ces propositions n'est correcte.

Aides numériques :

$RT \approx 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à 300 K) ; $\sqrt[3]{3} \approx 1,7$; $\ln(3) \approx 1,1$; $7/27 \approx 0,26$; $\sqrt[3]{33} \approx 5,7$; $\sqrt[3]{48} \approx 7$.

pKa :

$pK_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2) = 10,6$; $pK_a(\text{RCO}_2\text{H}/\text{RCO}_2^-) \approx 4$; $pK_a(\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}/\text{R}^1\text{R}^2\text{N}^-) \approx 34$;
 $pK_a(\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}_2^+/\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}) \approx 10$.

Acide aminé	His	Asp	Ser	Thr	Trp	Cys
$pK_a(\text{CO}_2\text{H}/\text{CO}_2^-)$	1,8	2,0	2,2	2,1	2,5	1,9
$pK_a(\text{NH}_3^+/\text{NH}_2)$	9,3	9,9	9,2	9,1	9,4	8,1
$pK_a(\text{chaîne latérale})$	6,0	4,0	>16	>16	/	10,8

Electronégativités :

élément	H	C	N	O	S	F
électronégativité	2,2	2,5	3	3,4	2,6	4

Numéros atomiques :

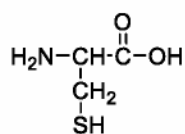
H (Z = 1), C (Z = 6), N (Z = 7), O (Z = 8), S (Z = 16), Cl (Z = 17), Ar (Z = 18), Co (Z = 27).

Constantes diélectriques ϵ :

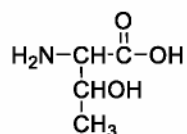
H_2O (80) ; CCl_4 (2).

Formule des acides aminés :

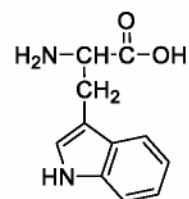
Cystéine (Cys)



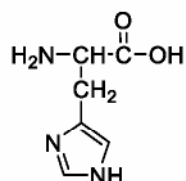
Thréonine (Thr)



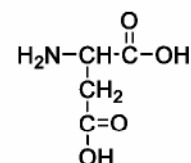
Tryptophane (Trp)



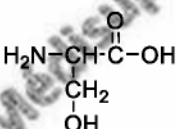
Histidine (His)



Acide aspartique (Asp)

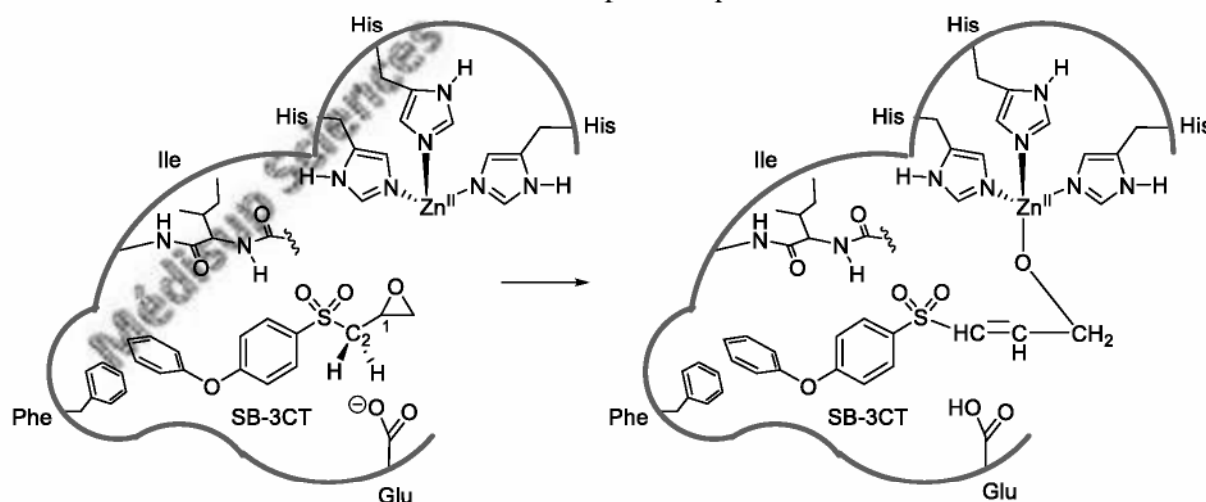


Sérine (Ser)

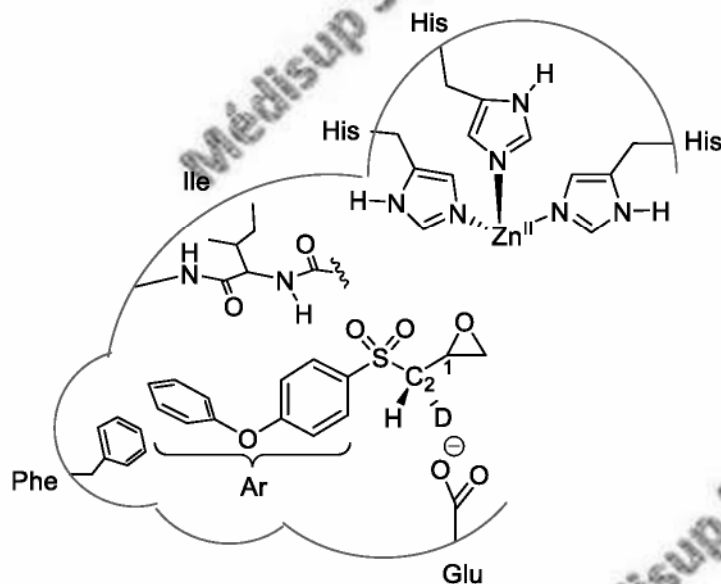


Des enzymes à zinc (Zn^{II}), telles que les MMP (matrice métalloprotéases), catalysent également l'hydrolyse des liaisons peptidiques. Ces enzymes sont parfois impliquées dans des pathologies. La conception d'inhibiteurs sélectifs est un enjeu capital.

Le site actif d'une de ces enzymes avec l'inhibiteur SB-3CT est représenté ci-dessous. L'inhibition est due à la formation d'un alcoolate de zinc par ouverture de l'époxyde. La stéréochimie de la double liaison formée n'est pas indiquée :



L'époxyde le plus actif présente une configuration absolue (*R*) au niveau de l'atome de carbone C-1. On étudie la stéréochimie de la réaction à l'aide de l'époxyde deutéré sur le carbone C-2 représenté au site actif de l'enzyme dans le schéma ci-après.

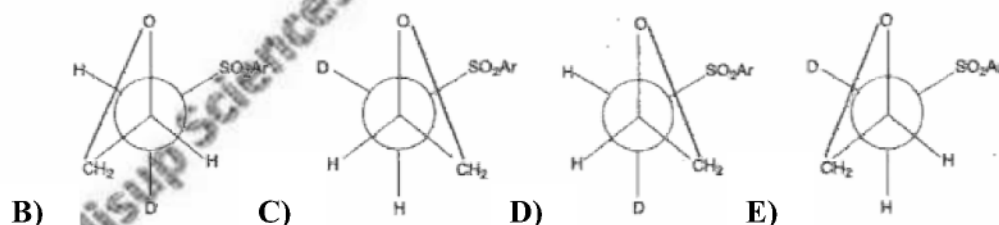


Question 13 :

Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) L'inhibiteur présente deux atomes de carbone de configuration absolue opposée. Il est donc optiquement actif.

La projection de Newman de l'inhibiteur deutéré selon l'axe de visée C-1 – C-2 correspond-elle à la(les) réponse(s) **B), C), D)** ou **E)** ? Cocher la(les) cases correspondantes.



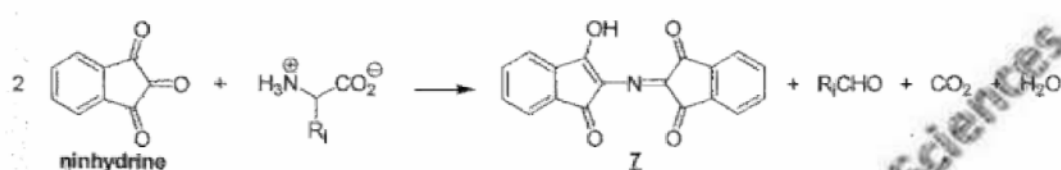
III / Séquençage des protéines

Le séquençage des protéines consiste à déterminer le nombre, la nature chimique et l'ordre de tous les acides aminés. Pour cela, il faut faire appel à différentes méthodes chimiques pour libérer les acides aminés et les analyser.



III.1 / Réaction avec la ninhydrine

La ninhydrine est utilisée comme révélateur chimique des acides aminés. Ce composé réagit avec les acides aminés, selon le bilan représenté ci-dessous, de façon à former le produit **7** de couleur pourpre.

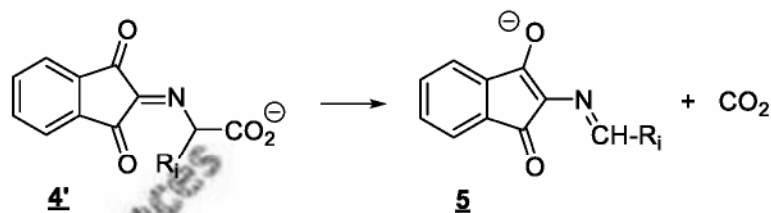


Dans cette partie, nous allons étudier les quatre principales étapes de cette réaction :

- ① condensation de la fonction amine de l'acide aminé avec un équivalent de ninhydrine ;
- ② décarboxylation ;
- ③ libération de l'aldéhyde $R_1\text{CHO}$;
- ④ condensation avec le second équivalent de ninhydrine.

Question 18

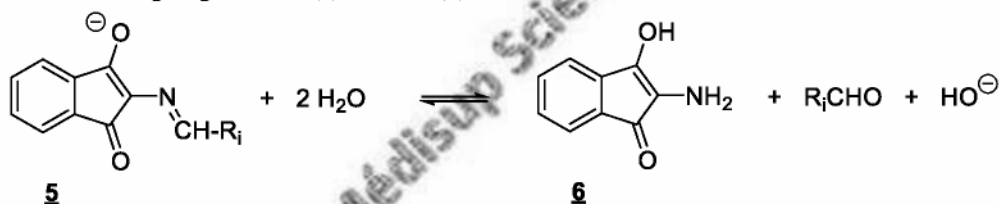
Au cours de l'étape ②, le composé **4** sous sa forme basique **4'** se décarboxyle pour conduire à **5**. Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



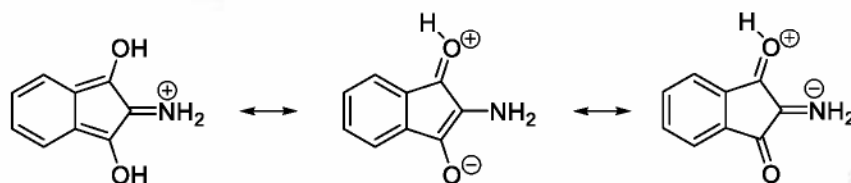
- A) L'énolate **5** est stabilisé par délocalisation de la charge dans le cycle benzénique.
- B) Pour $R_1 \neq H$, l'imine **5** représentée ci-dessus peut exister sous la forme de deux diastéréoisomères.
- C) Le mécanisme de décarboxylation implique le recouvrement de l'orbitale moléculaire $\sigma(C-CO_2^-)$ avec l'orbitale moléculaire $\pi^*(C=N)$.
- D) Le mécanisme de décarboxylation implique le recouvrement de l'orbitale du doublet non liant de l'atome d'azote avec l'orbitale moléculaire $\sigma^*(C-CO_2^-)$.
- E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

Question 19 :

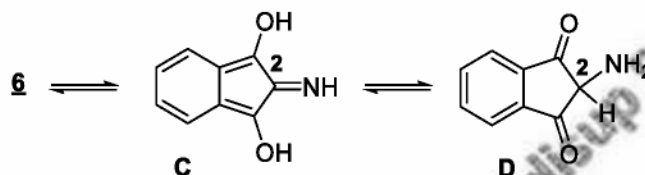
Au cours de l'étape ③, l'imine **5** est hydrolysée pour conduire à l'amine **6**. Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



- A) Les composés représentés ci-dessous sont des formes mésomères de l'amine **6**.



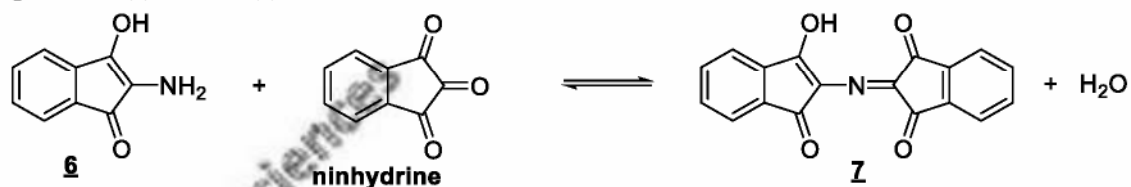
- B) Les composés représentés ci-dessous sont des formes tautomères de l'amine **6**.



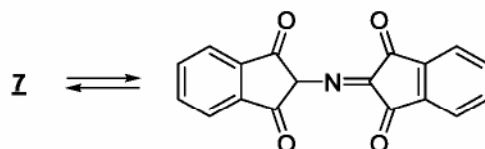
- C) Le doublet non-liant de l'atome d'azote des composés **6**, **C** et **D** occupe respectivement une orbitale p, sp^2 et sp^3 .
- D) Le doublet non-liant de l'atome d'azote des composés **6**, **C** et **D** occupe respectivement une orbitale sp^3 , sp^2 et sp^3 .
- E) Les atomes de carbone C-2 des composés **C** et **D** ont le même degré d'oxydation.

Question 20 :

Au cours de l'étape ④, l'amine **6** se condense avec le second équivalent de ninhydrine pour conduire au produit **7**. Sachant que la coloration caractéristique de **7** résulte d'un système conjugué étendu sur toute la molécule, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?



- A) Tous les atomes de **7** sont coplanaires et son système π comporte 23 orbitales p en interaction latérale.
- B) **7** présente un système aromatique comportant 22 électrons π délocalisables.
- C) Le doublet non-liant de l'atome d'azote participe à la conjugaison.
- D) La forme tautomère de **7** représentée ci-dessous est plus stable que **7**.



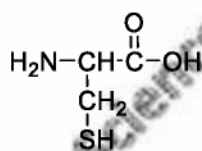
- E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

Question 23 :

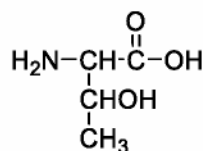
Concernant les acides aminés naturels L-tryptophane, L-cystéine et (2*S*, 3*R*)L-thréonine, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

Pour tous les acides aminés, l'atome de carbone de l'acide carboxylique porte le n°1.

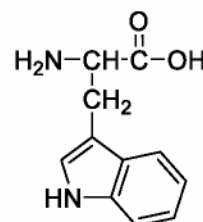
Cystéine (Cys)



Thréonine (Thr)



Tryptophane (Trp)



A) Les classements selon les règles de préséance de Cahn-Ingold-Prelog pour les atomes de carbone asymétriques sont :

C-2 (Thr) : $\text{NH}_2 > \text{C}-1 > \text{C}-3 > \text{H}$

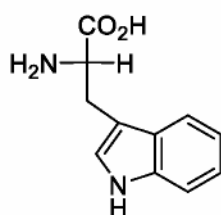
C-3 (Thr) : $\text{OH} > \text{C}-2 > \text{C}-4 > \text{H}$

C-2 (Cys) : $\text{NH}_2 > \text{C}-1 > \text{C}-3 > \text{H}$

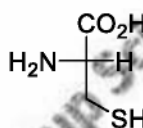
B) La cystéine appartenant à la série D est de configuration (*R*).

C) Les projections de Fischer des trois acides aminés sont les suivantes :

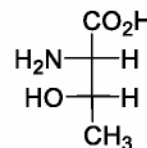
L-Tryptophane (Trp)



L-Cystéine (Cys)



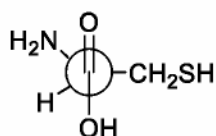
(2*S*, 3*R*)L-Thréonine (Thr)



D) Selon les axes indiqués, les projections de Newman des deux acides aminés sont les suivantes :

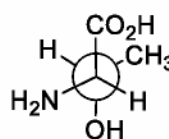
L-Cystéine (Cys)

C-1 vers C-2



(2*S*, 3*R*)L-Thréonine (Thr)

C-2 vers C-3



E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

■ La numérotation des atomes et molécules est spécifique à chaque question. Toutes les données thermodynamiques et cinétiques sont indiquées pour $T = 300 \text{ K}$.

■ Numéro atomique :

H ($Z = 1$), C ($Z = 6$), N ($Z = 7$), O ($Z = 8$), Mg ($Z = 12$), S ($Z = 16$), Ar ($Z = 18$), Mn ($Z = 25$)

Electronégativité (échelle de Pauling) : H (2,1), C (2,5), P (2,1), S (2,6), O (3,5), F (4,0)

Constante diélectrique : $\epsilon(\text{eau}) = 80$ et $\epsilon(\text{hexane}) = 2$

■ Quelques données de pK_a :

Acides carboxyliques : $pK_{a1} = -6$ et $pK_{a2} = 4-5$

Amides : $pK_{a1} = -1$ et $pK_{a2} = 15-17$

Alcools : $pK_{a1} = -2$ et $pK_{a2} = 16-18$

Amines : $pK_{a1} = 10-11$ et $pK_{a2} = 30-34$

Thiols : $pK_{a1} = -7$ et $pK_{a2} = 10-11$

Imidazole : $pK_{a1} = 7$ et $pK_{a2} = 14$

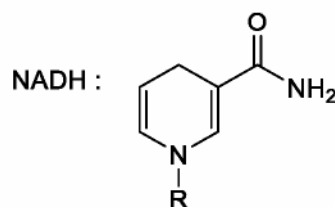
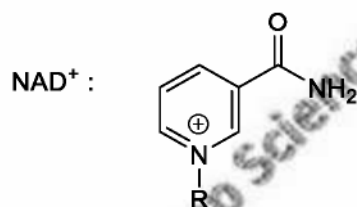
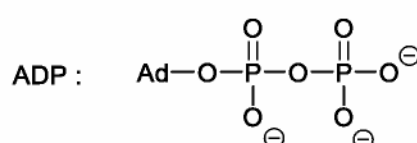
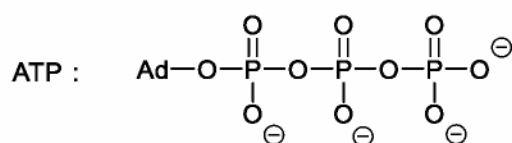
Le pK_{a1} correspond à
la forme protonnée

■ Pour simplifier les calculs, on considérera que le pH physiologique dans le globule rouge est 7 et on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

à $T = 300 \text{ K}$: $RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

■ Dans l'eau, pour simplifier, on écrira indifféremment H^+ ou H_3O^+ .

■ Formules de quelques composés mentionnés dans l'énoncé à pH physiologique :

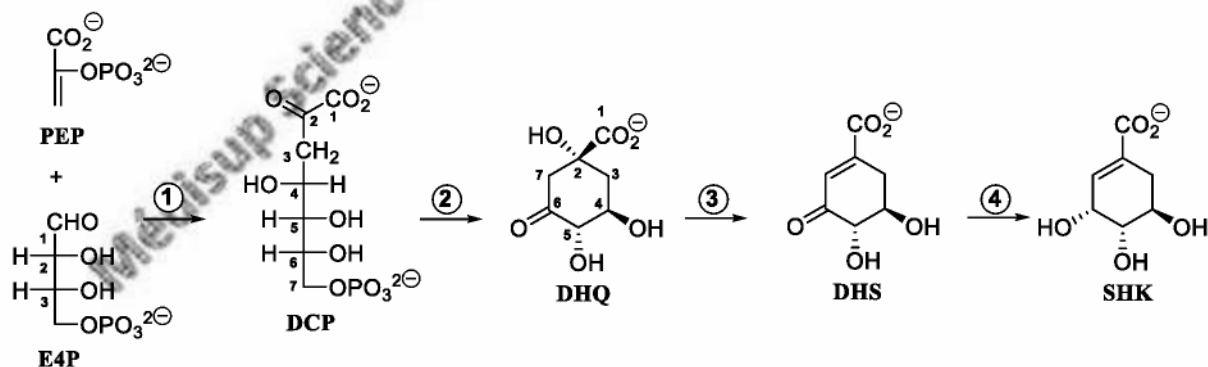


■ Le code utilisé pour les acides aminés figure ci-dessous :

Code à 3 lettres	Dénomination commune		Code à 3 lettres	Dénomination commune
Ala	Alanine		Met	Méthionine
Cys	Cystéine		Asn	Asparagine
Asp	Acide aspartique		Pro	Proline
Clu	Acide glutamique		Gln	Glutamine
Phe	Phénylalanine		Arg	Arginine
Gly	Glycine		Ser	Sérine
His	Histidine		Thr	Thréonine
Ile	Isoleucine		Val	Valine
Lys	Lysine		Trp	Tryptophane
Leu	Leucine		Tyr	Tyrosine

II/ BIOSYNTHESE DU SHIKIMATE

La biosynthèse du shikimate (**SHK**) à partir de **PEP** et d'érythrose 4-phosphate (**E4P**) est réalisée en quatre étapes (représentées ci-dessous, numérotées de (1) à (4)) *via* la formation des intermédiaires **DCP**, **DHQ** et **DHS**. Chaque étape est catalysée par une enzyme (notée Enz). Les résidus d'acides aminés participant directement au mécanisme sont notés **B** et **BH⁺**. Chaque étape représente une série de transformations (nommées **a**, **b**, **c** etc...) qui mettent en jeu des intermédiaires réactionnels notés **IR**.



Question 11.

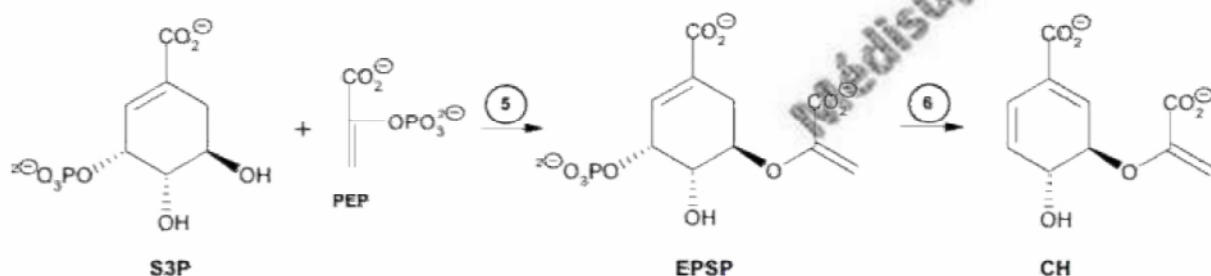
Les composés indiqués ci-dessus sont représentés en projection de Fischer ou en convention de Cram. Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Les fonctions alcène des molécules **DHS** et **SHK** sont de configuration *E*.
- B) Le composé **E4P** appartient à la série D alors que la molécule **DCP** appartient à la série L.
- C) Les atomes de carbone C-2 de la molécule **E4P**, C-4 du composé **DCP** et C-2 de **DHQ** sont tous de configuration absolue *R*.
- D) Le composé **E4P** possède deux atomes de carbone asymétriques et deux diastéréoisomères.
- E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

III/ INHIBITION DE LA BIOSYNTHESE DES ACIDES AMINÉS AROMATIQUES

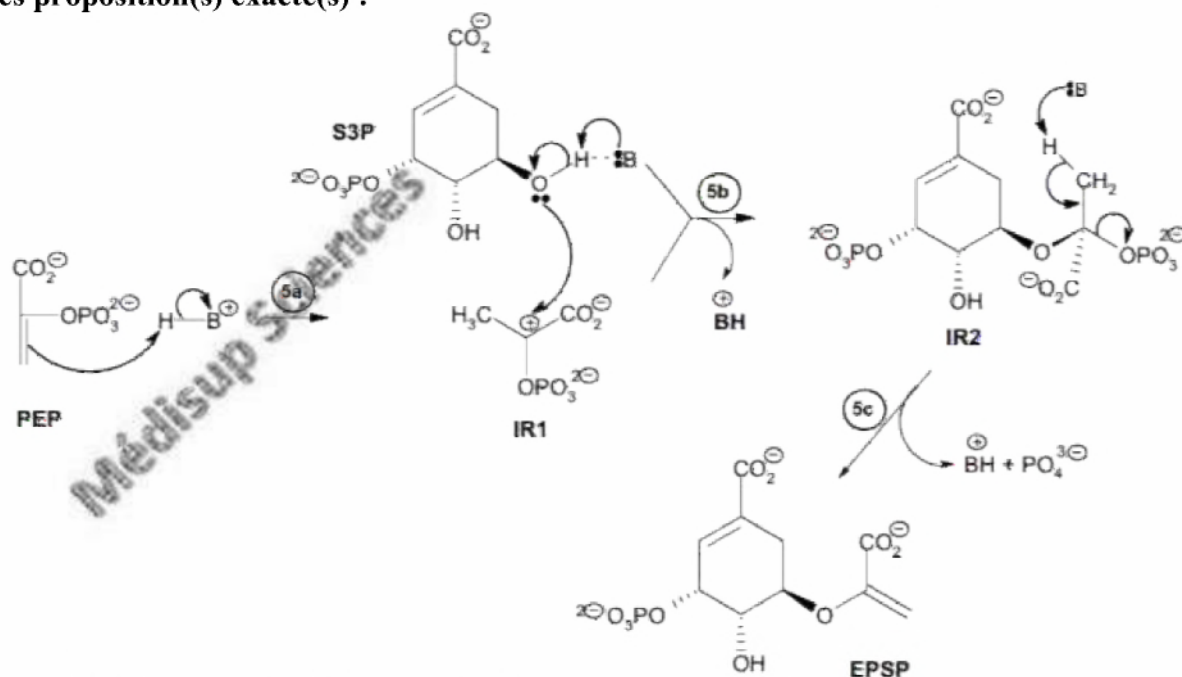
III.1/ Formation du chorismate

Après phosphorylation, le shikimate 3-phosphate (**S3P**) réagit avec **PEP** dans l'étape (5) pour former **EPSP**. Par la suite, **EPSP** est transformé dans l'étape (6) en chorismate (**CH**), précurseur commun à tous les acides aminés aromatiques.

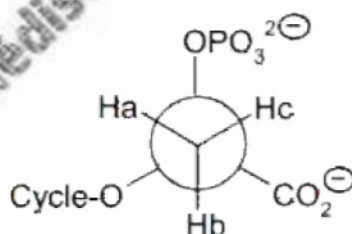


Question 17.

A propos du mécanisme de l'étape (5) représenté ci-dessous, quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

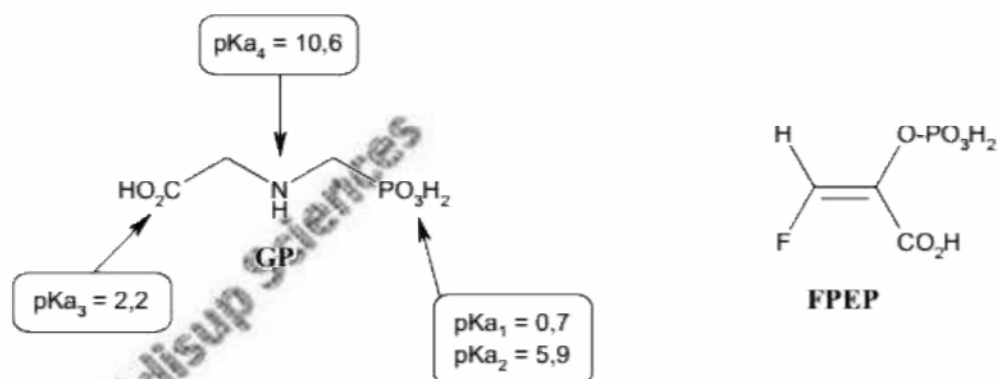


- A) L'intermédiaire **IR1** est stabilisé par l'effet inductif du groupe CO_2^- .
- B) L'intermédiaire **IR1** est stabilisé par un effet mésomère.
- C) Le bilan des étapes (**5a-5b**) est caractéristique d'une addition *syn* concertée.
- D) Le mécanisme donné pour l'étape (**5c**) correspond à une élimination *anti*.
- E) Dans la conformation suivante (représentée en projection de Newman), seul l'atome d'hydrogène **Ha** peut être éliminé dans l'étape (**5c**).



III.2/ Etude des inhibiteurs

Le glyphosate (**GP**), principe actif du Roundup[®], et le 2-fluorophosphoénolpyruvate (**FPEP**) peuvent bloquer la biosynthèse des aminoacides aromatiques au stade de l'étape (5).



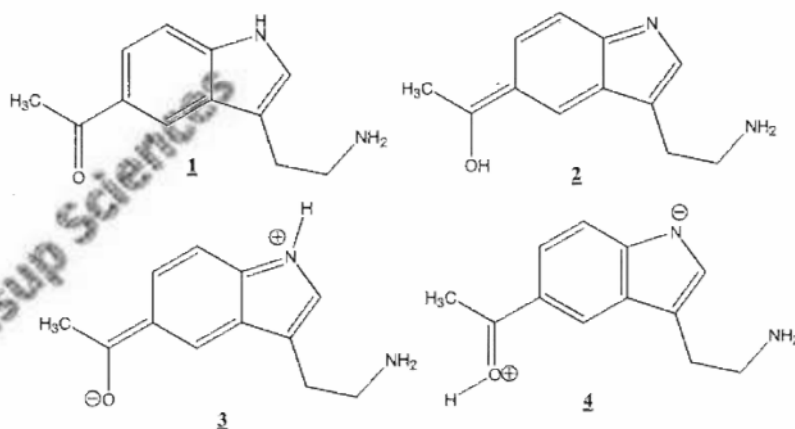
Question 18.

Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) A pH physiologique seule la fonction amine de **GP** est protonée.
- B) A pH physiologique, l'atome d'azote de **GP** exerce un effet inductif attracteur et un effet mésomère donneur.
- C) La présence de l'atome d'azote de **GP** augmente l'acidité de la fonction PO_3H_2 (par comparaison avec $\text{CH}_3\text{-PO}_3\text{H}_2$) et diminue le pKa de la fonction CO_2H (par comparaison avec $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$).
- D) **FPEP** est de configuration Z.
- E) Le carbocation formé à partir de **FPEP** de façon analogue à l'étape (5a) présentée précédemment, est plus stable que celui formé à partir de **PEP** (cf **IR1** à la question 17).

IV/ QUELQUES PROPRIETES DE DERIVES DU TRYPTOPHANE

Le tryptophane est un acide aminé dont la biosynthèse chez les plantes fait intervenir le shikimate. On s'intéresse aux dérivés de cet acide aminé dont les structures sont représentées ci-dessous.

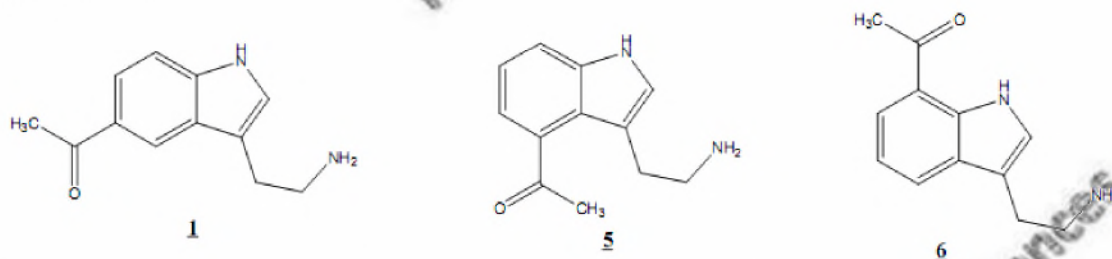


Question 25.

Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) L'atome d'azote contenu dans le cycle du composé **1** présente une géométrie tétraédrique.
- B) Tous les atomes d'azote de **1** ont la même hybridation.
- C) La molécule **2** est une forme tautomère de **1**.
- D) La molécule **2** est un isomère de constitution de **1**.
- E) Les structures **3** et **4** sont des formes mésomères de **1**.

Question 27.



Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) ?

- A) Les composés **1**, **5** et **6** sont des stéréoisomères.
- B) Les composés **1**, **5** et **6** sont des régioisomères.
- C) Pour chacun des composés **5** et **6**, il est possible d'écrire une forme mésomère impliquant simultanément le doublet d'électrons non liant de l'atome d'azote du cycle et la liaison π de la fonction CO.
- D) On peut écrire une forme mésomère pour le composé **1** permettant de justifier l'existence d'un moment dipolaire plus grand que celui du composé **6**.
- E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

La numérotation des atomes et molécules est spécifique à chaque question.
Toutes les données thermodynamiques et cinétiques sont indiquées pour $T = 300 \text{ K}$.

■ pH physiologique = 7,4

Numéro atomique :

H ($Z=1$), C ($Z=6$), N ($Z=7$), O ($Z=8$), S ($Z=16$), Mg ($Z=12$), Zn ($Z=30$)

Electronégativité (échelle de Pauling) : H (2,1), C (2,5), P (2,1), S (2,6), O (3,5), F (4,0)

Constante diélectrique : $\epsilon(\text{eau}) = 80$ et $\epsilon(\text{hexane}) = 2$

■ H_2CO_3 : $\text{pK}_{a1} = 3,8$ et $\text{pK}_{a2} = 10,3$.

H_3PO_4 : $\text{pK}_{a1} = 2,1$; $\text{pK}_{a2} = 7,2$ et $\text{pK}_{a3} = 12,3$

H_2SO_4 : $\text{pK}_{a1} = -9$ et $\text{pK}_{a2} = 2$

Acides carboxyliques : $\text{pK}_{a1} = -6$ et $\text{pK}_{a2} = 4-5$

Amides : $\text{pK}_{a1} = -1$ et $\text{pK}_{a2} = 15-17$

Alcools : $\text{pK}_{a1} = -2$ et $\text{pK}_{a2} = 16-18$

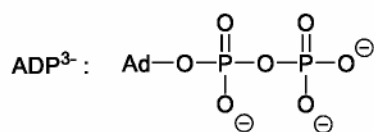
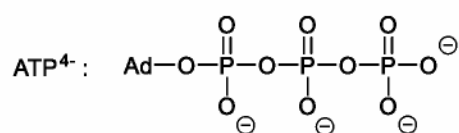
Amines : $\text{pK}_{a1} = 10-11$ et $\text{pK}_{a2} = 30-34$

Thiols : $\text{pK}_{a1} = -7$ et $\text{pK}_{a2} = 10-11$

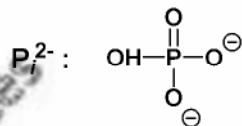
Imidazole : $\text{pK}_{a1} = 7$ et $\text{pK}_{a2} = 14$

Le pK_{a1} correspond à
la forme protonnée

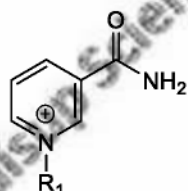
■ Formules de quelques composés mentionnés dans l'énoncé :



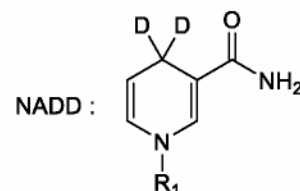
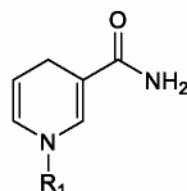
Ad-OH = Adénosine



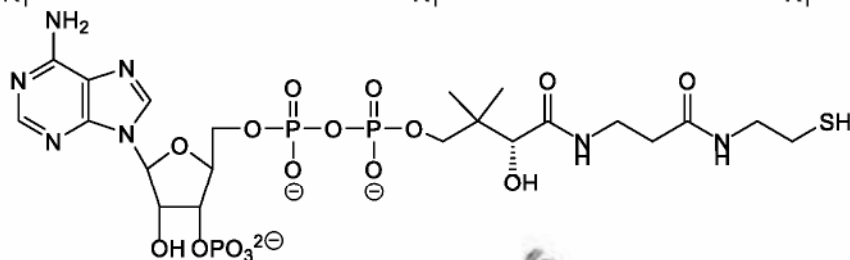
NAD⁺
ou
NADP⁺



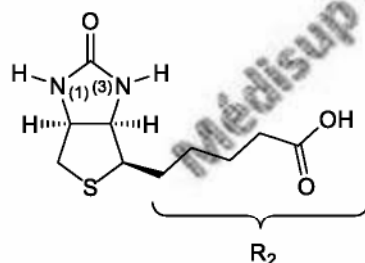
NADH
ou
NADPH :



CoA-SH :



Biotine :



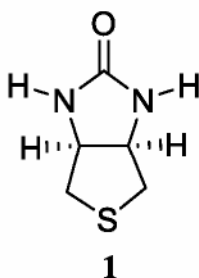
pK_a(HN(1)) = 17,4
pK_a(HN(3)) = 18,2
pK_a(CO₂H) = 4,6

■ Le code utilisé pour les acides aminés figure ci-dessous :

Code à 3 lettres	Dénomination commune		Code à 3 lettres	Dénomination commune
Ala	Alanine		Met	Méthionine
Cys	Cystéine		Asn	Asparagine
Asp	Acide aspartique		Pro	Proline
Clu	Acide glutamique		Gln	Glutamine
Phe	Phénylalanine		Arg	Arginine
Gly	Glycine		Ser	Sérine
His	Histidine		Thr	Thréonine
Ile	Isoleucine		Val	Valine
Lys	Lysine		Trp	Tryptophane
Leu	Leucine		Tyr	Tyrosine

IIB/ Autour de la biotine

La biotine est un composé dérivé d'une molécule bicyclique **1** représentée ci-dessous :

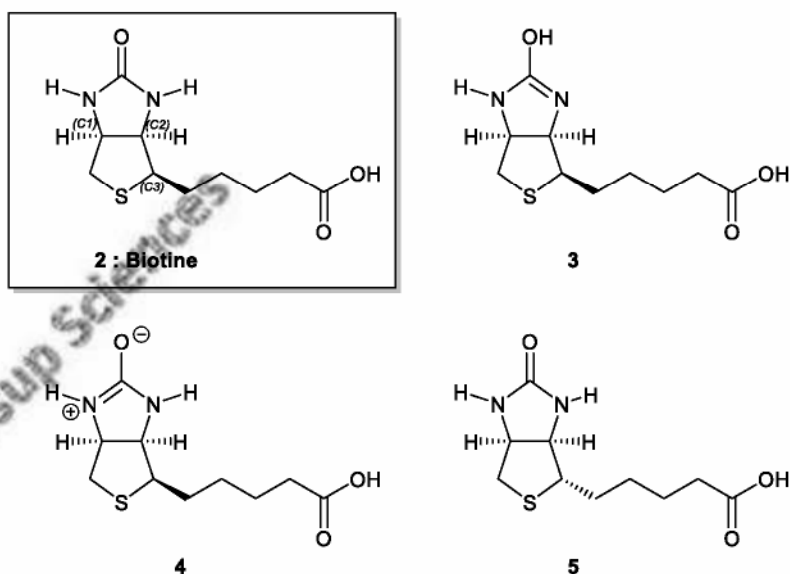


Question 11.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) :

- A) Le composé **1** possède deux atomes de carbone asymétriques.
- B) Le composé **1** possède un plan de symétrie.
- C) L'activité du composé **1** est non nulle.
- D) Le composé **1** est racémique.
- E) Les deux atomes de carbone asymétriques du composé **1** sont de configuration absolue *R*.

La structure de la biotine **2** ainsi que celles d'autres composés apparentés **3**, **4** et **5** sont représentées ci-dessous :



Question 13.

Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) :

- A) La biotine est une molécule chirale.
- B) Les configurations absolues des atomes de carbone numérotés (C1), (C2) et (C3) sont respectivement : *S*, *R* et *R*.
- C) Les configurations absolues des atomes de carbone numérotés (C1), (C2) et (C3) sont respectivement : *R*, *S* et *R*.
- D) Les configurations absolues des atomes de carbone numérotés (C1), (C2) et (C3) sont respectivement : *R*, *R* et *S*.
- E) Les configurations absolues des atomes de carbone numérotés (C1), (C2) et (C3) sont respectivement : *S*, *S* et *R*.

Question 14.

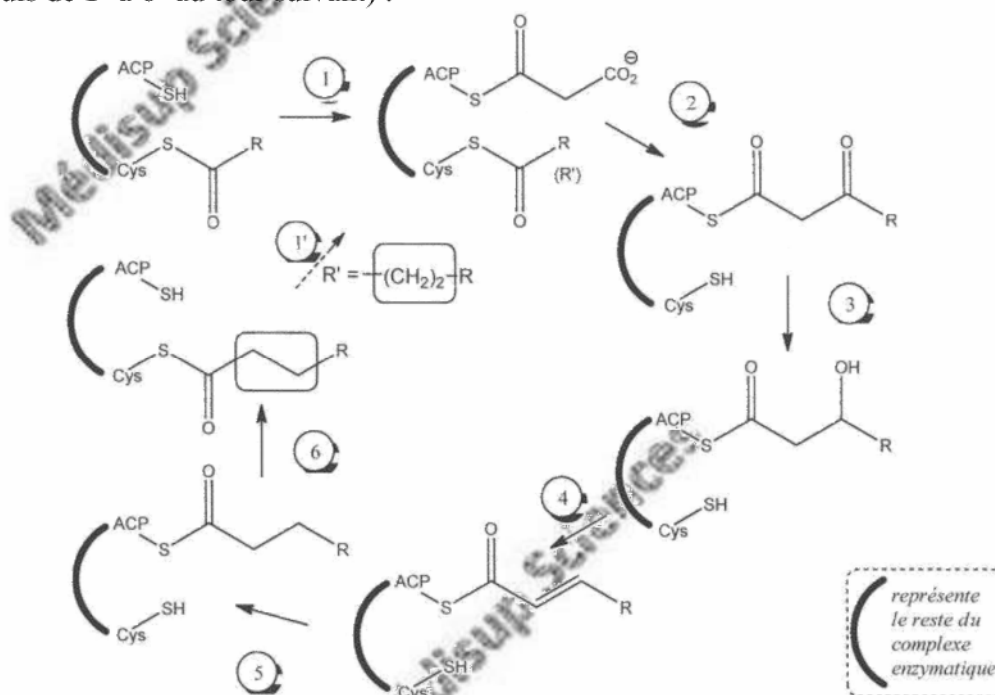
Cocher la(les) proposition(s) correcte(s) :

- A) La molécule **3** est une forme tautomère de la biotine **2**.
- B) La molécule **4** est une forme tautomère de la biotine **2**.
- C) La molécule **5** est un diastéréoisomère de la biotine **2**.
- D) Les deux atomes d'azote de la biotine **2** sont hybridés sp^2 et le doublet non-liant de chacun de ces atomes est dans une orbitale p.
- E) Les deux atomes d'azote de la biotine **2** sont hybridés sp^3 et le doublet non-liant de chacun de ces atomes est dans une orbitale sp^3 .

II E/ Croissance de la chaîne et biosynthèse de l'acide palmitique

La biosynthèse des acides gras est catalysée par un complexe enzymatique, l'*acide gras synthase*. Au sein de ce complexe enzymatique, deux fonctions thiols jouent un rôle clé. L'une est un résidu cystéine, noté Cys-SH qui porte la chaîne en croissance (-COR) et l'autre est un bras pantothényle, noté ACP-SH, qui fixe les unités malonate [$-\text{COCH}_2\text{CO}_2^-$] servant à la croissance de la chaîne hydrocarbonée.

Chaque cycle d'élongation comporte six étapes qui font l'objet de cette étude (numérotées de 1 à 6, puis de 1' à 6' au tour suivant) :



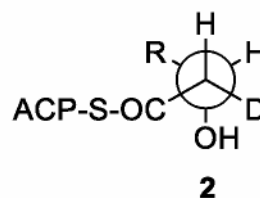
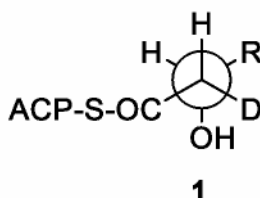
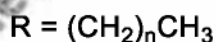
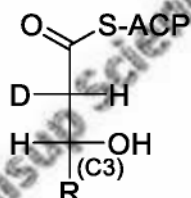
A chaque étape, certains résidus d'acides aminés présents au site actif ont un rôle important.

Question 28.

Sachant que, pour cette quatrième étape :

- seuls les composés de configuration *R* en (C3) sont substrats de l'enzyme,
- le produit de la réaction catalysée par l'enzyme présente toujours une double liaison de configuration *E*,
- la réaction est stéréosélective et procède suivant un mécanisme de type anti-élimination ,

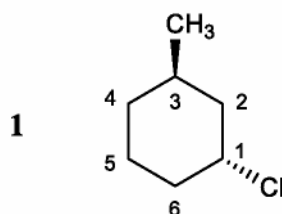
cocher la(les) proposition(s) correcte(s) :



- A) Le composé représenté en projection de Fischer et le composé **1** représenté en projection de Newman sont identiques.
- B) Le composé représenté en projection de Fischer est substrat de l'enzyme et va être transformé enzymatiquement en un composé éthylénique deutéré.
- C) Le composé **1** est substrat de l'enzyme, mais pas le composé **2**.
- D) Le composé **2** est l'énantiomère du composé représenté en projection de Fischer.
- E) Aucune de ces quatre propositions n'est correcte.

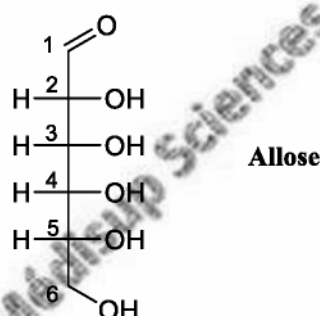
TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS																		18
																		19
																		20
																		21
																		22
																		23
																		24
																		25
																		26
																		27
																		28
																		29
																		30
																		31
																		32
																		33
																		34
																		35
																		36
																		37
																		38
																		39
																		40
																		41
																		42
																		43
																		44
																		45
																		46
																		47
																		48
																		49
																		50
																		51
																		52
																		53
																		54
																		55
																		56
																		57
																		58
																		59
																		60
																		61
																		62
																		63
																		64
																		65
																		66
																		67
																		68
																		69
																		70
																		71
																		72
																		73
																		74
																		75
																		76
																		77
																		78
																		79
																		80
																		81
																		82
																		83
																		84
																		85
																		86
																		87
																		88
																		89
																		90
																		91
																		92
																		93
																		94
																		95
																		96
																		97
																		98
																		99
																		100
																		101
																		102
																		103
																		104
																		105
																		106
																		107
																		108
																		109
																		110
																		111
																		112
																		113
																		114
																		115
																		116
																		117
																		118
																		119
																		120
																		121
																		122
																		123
																		124
																		125
																		126
																		127
																		128
																		129
																		130
																		131
																		132
																		133
																		134
																		135
																		136
																		137
																		138
																		139
																		140
																		141
																		142
																		143
																		144
																		145
																		146
																		147
																		148
																		149
																		150
																		151
																		152
																		153
																		154
																		155
																		156
																		157
																		158
																		159
																		160
																		161
																		162
																		163
																		164
																		165
																		166
																		167
																		168
																		169
																		170
																		171
																		172
																		173
																		174
																		175
																		176
																		177
																		178
																		179
																		180
																		181
																		182
																		183
																		184
																		185
																		186
																		187
																		188
																		189
																		190
																		191
																		192
																		193
																		194
																		195
																		196
																		197
																		198
																		199
																		200
																		201
																		202
																		203
																		204
																		205
																		206
																		207
																		208
																		209
																		210
																		211
																		212
																		213
																		214
																		215
																		216
																		217
																		218
																		219
																		220
																		221
																		222
																		223
																		224
																		225
																		226
																		227
																		228
																		229
																		230
																		231
																		232
																		233
																		234
																		235
																		236
																		237
																		238
																		239
																		240
																		241
																		242
																		243
																		244
																		245
																		246
																		247
																		248
																		249
																		250
																		251
																		252
																		253
																		254
																		255
																		256
																		257
																		258
																		259
																		260
																		261
																		262
																		263
																		264
																		265
																		266
																		267
																		268
																		269
																		270
																		271
																		272
																		273
																		274
																		275
																		276
																		277
																		278
																		279
																		280
																		281
																		282
																		283
																		284
																		285
																		286
																		287
																		288
																		289
																		290
																		291
																		292
																		293
																		294
																		295
																		296
																		297
																		298
																		299
																		300
																		301
																		302
																		303
																		304
																		305
																		306
																		307
																		308
																		309
																		310
																		311
																		312
																		313
																		314
																		315
																		316
																		317
																		318
																		319
																		320
																		321
																		322
																		323
																		324
																		325
																		326
																		327
																		328
																		329
																		330
																		331
																		332
																		333
																		334
																		335
																		336
																		337
																		338
																		339
																		340
																		341
																		342
																		343
																		344
																		345
																		346
																		347
																		348
																		349
																		350
																		351
																		352
																		353
																		354
																		355
																		356
																		357
																		358
																		359
																		360
																		361
																		362
																		363
																		364
																		365
																		366
																		367
																		368
																		369
																		370
																		371
																		372
																		373
																		374
																		375
																		376
																		377
																		378
																		379
																		380
																		381
																		382
																		383
																		384
																		385
																		386
																		387
																		388
																		389
																		390
																		391
																		392
																		393
																		394
																		395
																		396
																		397
																		398
																		399
																		400
																		401
																		402
																		403
																		404
																		405
																		406
																		407
																		408
																		409
																		410
																		411
																		412
																		413
																		414
																		415
																		416
																		417
																		418
																		419
																		420
																		421
																		422
																		423
																		424
																		425
																		426
																		427
																		428
																		429
																		430
																		431
																		432
																		433
																		434
																		435
																		436
																		437
																		438
																		439
																		440
																		441
																		442
																		443
																		444
																		445
																		446
																		447
																		448
																		449
																		450
																		451
																		452
																		453
																		454
																		455
																		456
																		457
																		458
																		459
																		460
																		461
																		462
																		463
																		464
																		465
																		466
																		467
																		468
																		469
																		470
																		471
																		472
																		473
																		474
																		475
																		476
																		477
																		478
																		479
																		480
																		481
																		482
																		483
																		484
																		485
																		486
																		487
																		488
																		489
																		490
																		491
																		492
																		493
																		494
																		495
																		496
																		497
																		498
																		499
																		500
																		501
																		502
																		503
																		504
																		505
																		506
																		507
																		508
																		509
																		510
																		511
																		512
																		513
																		514
																		515
																		516
																		517
																		518
																		519
																		520
																		521
																		522
																		523
																		524
																		525
																		526
																		527
																		528
																		529
																		530
																		531
																		532
																		533
																		534
																		535
																		536
																		537
																		538
																		539
																		540
																		541
																		542
																		543
																		544
																		545
																		546
																		547
																		548
																		549
																		550
																		551
																		552
																		553
																		554
																		555
																		556
																		557
																		558
																		559
																		560
																		561
																		562
																		563
																		564
																		565
																		566
																		567
																		568
																		569
																		570
																		571
																		572
																		573
																		574
																		575
																		576
																		577
																		578
																		579
																		580
																		581
																		582
																		583
																		584
																		585
																		586
																		587
																		588
																		589
																		590
																		591
																		592
																		593
																		594
																		595
																		596
																		597
																		598
																		599
																		600
																		601
																		602
																		603
																		604
																		605
																		606
																		607
																		608
																		609
																		610
																		611
																		612
																		613
																		614
																		615
																		616
																		617
																		618
																		619
																		620
																		621
																		622
																		623
																		624
																		625
																		626
																		627
																		628
																		629
																		630
																		631
																		632
																		633
																		634
																		635
																		636
																		637
																		638
																		639

Question n°4 Soit la molécule **1** représentée ci-dessous :
Indiquer la bonne réponse.



- ~~A. Les deux substituants sont en positions équatoriales et en *trans*.~~
- ~~B. Il existe au maximum deux autres isomères optiques pour la molécule **1**.~~
- ~~C. L'isomère de la molécule **1** représenté ci-dessus est de configuration 1R, 3S.~~
- ~~D. L'isomère de la molécule **1** représenté ci-dessus est de configuration 1S, 3S.~~
- ~~E. Les deux substituants de la molécule **1** sont en positions axiale et équatoriale.~~

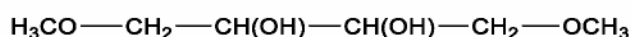
Question n°5 L'Allose, représenté ci-dessous, possède quatre carbones asymétriques lorsqu'il est sous sa forme linéaire.



Indiquer la ou les bonne(s) réponse(s).

- ~~A. La représentation de l'Allose est la configuration D.~~
- ~~B. Les atomes numérotés 2, 3, 4 et 5 sont respectivement de configurations R, S, R et S.~~
- ~~C. Les atomes numérotés 2, 3, 4 et 5 sont respectivement de configurations S, S, S et S.~~
- ~~D. Les atomes numérotés 2, 3, 4 et 5 sont respectivement de configurations S, S, R et R.~~
- ~~E. Les atomes numérotés 2, 3, 4 et 5 sont respectivement de configurations R, R, R et R.~~

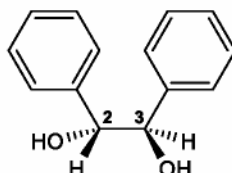
Question n°7 Soit le composé 1,4-diméthoxybutane 2,3-diol de formule semi-développée :



La mesure du pouvoir rotatoire de l'isomère 1,4-diméthoxy-2R,3R-diol donne une valeur de (+2).

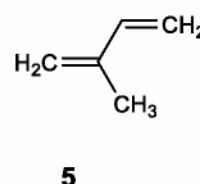
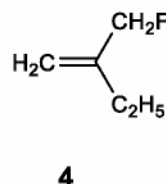
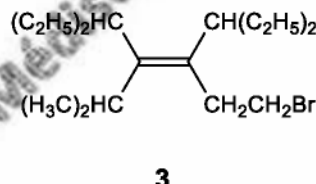
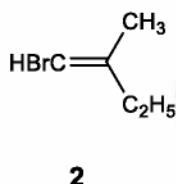
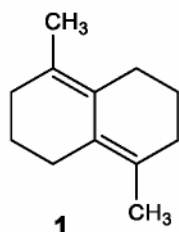
Indiquer la ou les bonne(s) réponse(s).

- A. Le 1,2-diphénylthane-2R,3R-diol, représenté ci-dessous, a obligatoirement un pouvoir rotatoire de (+2).



- B. Le 1,4-diméthoxybutane-2,3-diol a quatre stéréoisomères différents.
C. L'isomère 1,4-diméthoxy-2R,3R-diol a un pouvoir rotatoire nul.
D. Un des trois autres isomères du 1,4-diméthoxy-2R,3R-diol est le composé de configuration 2S,3S.
E. L'isomère 1,4-diméthoxy-2R,3S-diol a un pouvoir rotatoire nul.

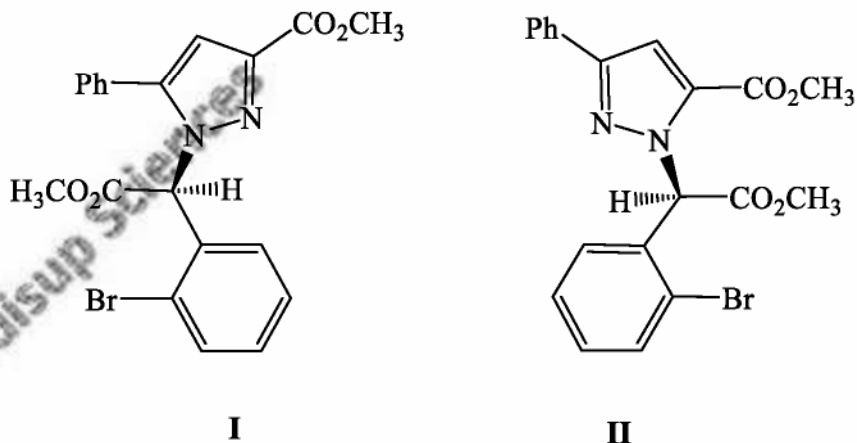
Question n°8 Parmi les molécules ci-dessous, quelle(s) est (sont) celle(s) qui présente(nt) une isomérisation géométrique Z/E ?



Indiquer la ou les bonne(s) réponse(s).

- A. La molécule **1** présente une isomérisation géométrique.
B. La molécule **2** présente une isomérisation géométrique.
C. La molécule **3** présente une isomérisation géométrique.
D. La molécule **4** présente une isomérisation géométrique.
E. La molécule **5** présente une isomérisation géométrique.

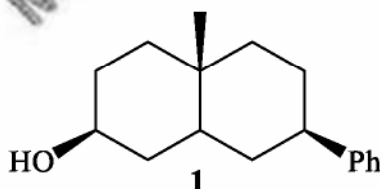
Question n°3 Soient les deux molécules **I** et **II** représentées ci-dessous.



Indiquer la ou les bonne(s) réponse(s) concernant ce couple de molécules

- A. **I** et **II** forment un couple de diastéréoisomères.
- B. **I** et **II** sont des isomères de fonctions.
- C. **I** et **II** sont des isomères de position.
- D. **I** et **II** sont des énantiomères.
- E. Les carbones asymétriques de **I** et **II** sont, respectivement, de configurations S et R.

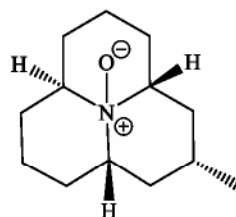
Question n°4 On considère la molécule suivante (dénommée **1**) :



Indiquer la ou les bonne(s) réponse(s)

- A. Dans la conformation la plus stable de **1** les substituants HO- et Ph- sont en positions équatoriales et le groupement méthyle en position axiale.
- B. La molécule **1** est chirale.
- C. Tous les atomes sauf les hydrogènes de la molécule **1** sont hybridés sp^3 .
- D. La molécule **1** comporte 3 carbones asymétriques.
- E. La configuration du carbone asymétrique portant la fonction alcool est S.

Question n°7 Indiquer la proposition correcte portant sur la molécule de Coccinelline représentée ci-dessous.



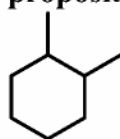
Coccinelline

- A. Dans la molécule de Coccinelline l'atome d'azote est hybridé sp^2 .
- B. Elle ne possède pas de centre ou d'atome chiral.
- C. Elle possède exactement 3 carbones asymétriques.
- D. Elle possède exactement 2 carbones asymétriques.
- E. Elle possède exactement 1 carbone asymétrique.

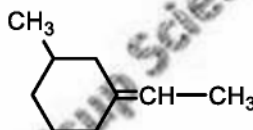
2016

Question n° 4

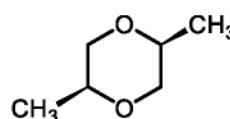
Indiquer la(ou les) proposition(s) correcte(s) concernant les molécules suivantes :



I



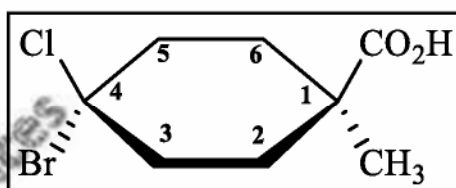
II



III

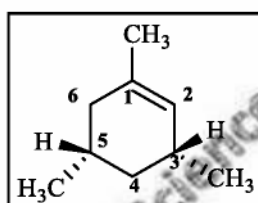
- A. La molécule **I** possède deux carbones asymétriques et trois stéréoisomères.
- B. Le nombre total de stéréoisomères de **II** est de 4.
- C. Le composé **III** possède deux carbones asymétriques de configuration S.
- D. La molécule **I** possède un couple d'énantiomères et un couple de diastéréoisomères.
- E. Le nombre total d'isomères de **II** est de 2.

QCM 3 : Indiquer la proposition exacte concernant le composé ci-dessous.



- A) Le composé ci-dessus est optiquement actif.
- B) La configuration des carbones asymétriques est R, R.
- C) La molécule ne possède pas de plan de symétrie.
- D) La configuration des carbones asymétriques est S, S.
- E) Les substituants prioritaires des carbones 1 et 4 sont en Trans.

QCM 4 : Indiquer la proposition exacte concernant le composé ci-dessous.



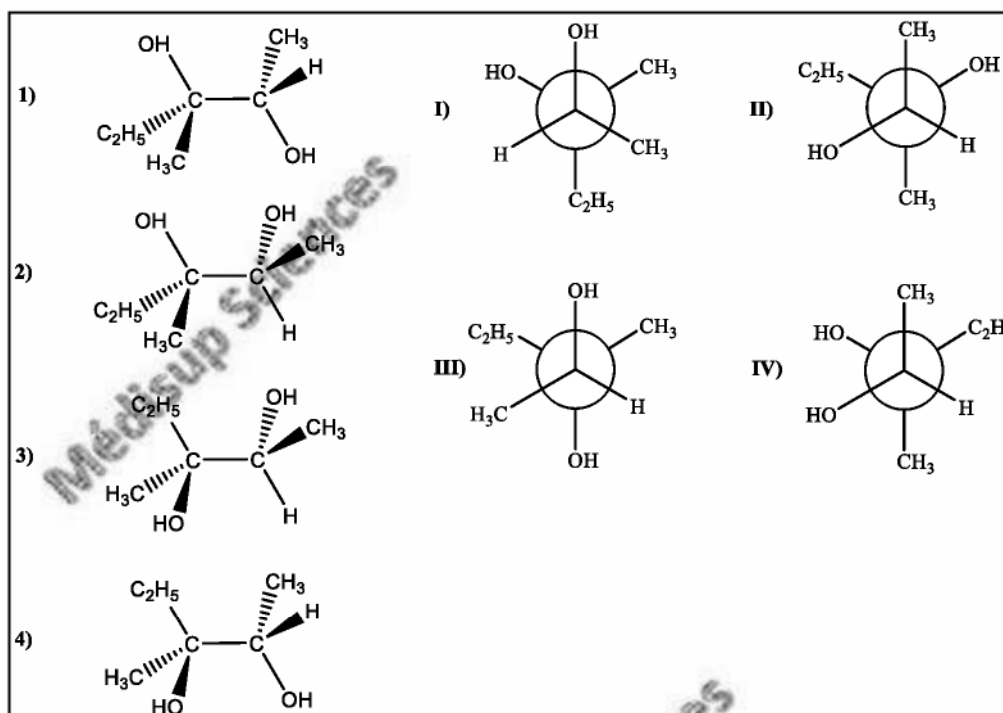
- A) Le composé ci-dessus est une forme méso.
- B) Les carbones asymétriques sont de configuration R.
- C) Les carbones asymétriques sont de configuration S.
- D) La configuration des carbones asymétriques est 3R, 5S.
- E) La configuration des carbones asymétriques est 3S, 5R.

QCM 6 : Indiquer la réponse correcte concernant l'acide tartrique de formule semi développée $\text{HO}_2\text{C}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}_2\text{H}$.

L'acide tartrique possède :

- A) 2 carbones asymétriques et 4 stéréoisomères optiquement actifs.
- B) 2 carbones asymétriques et 2 stéréoisomères optiquement actifs.
- C) 2 carbones asymétriques et 3 stéréoisomères optiquement actifs.
- D) 2 carbones asymétriques et au moins 3 stéréoisomères optiquement actifs.
- E) 2 carbones asymétriques et 1 stéréoisomère optiquement actif.

QCM 12 : Soient les séries 1 à 4 de composés représentés en perspectives et I à IV de composés représentés en Newman. Il s'agit de dérivés du 2,3-dihydroxy-3-méthylpentane.

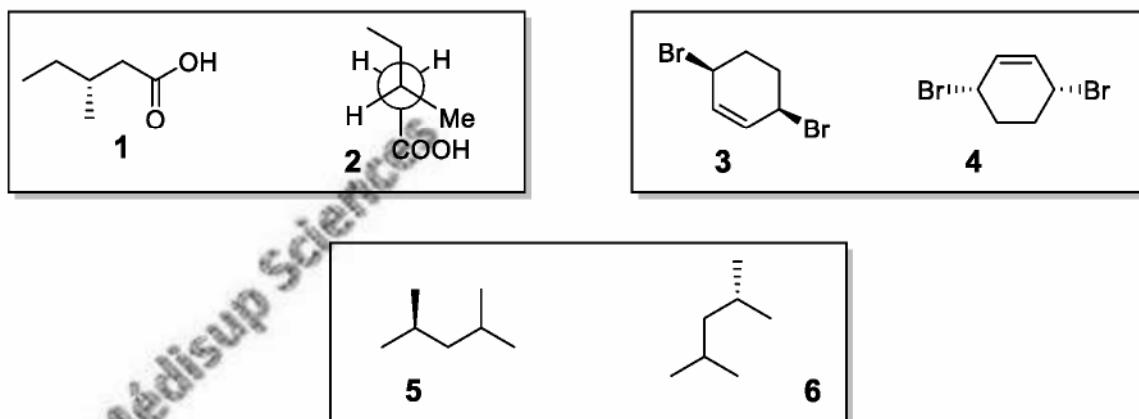


Parmi les propositions suivantes concernant ces produits indiquer la réponse correcte :

- A) Le produit 1 et le produit II représentent un couple de diastéréoisomères.
- B) Le produit 1 et le produit I représentent un couple d'énantiomères.
- C) Le produit 2 n'est pas l'image optique du I.
- D) Le produit 3 est l'image optique du III.
- E) Le produit 4 est l'image optique du IV.

2014

QCM 5 : On considère les composés suivants :



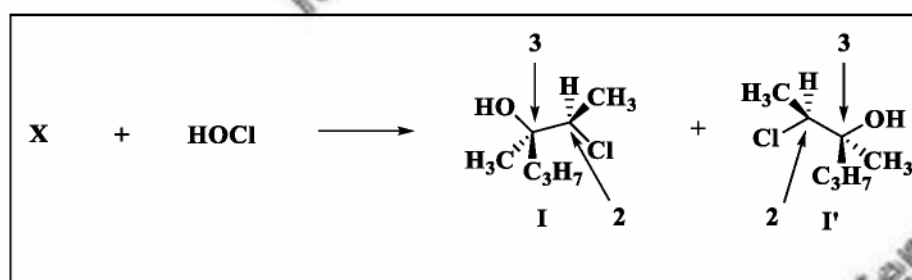
Indiquez la proposition exacte :

- A) Les deux bromes dans les composés 3 et 4 sont en *Trans*.
- B) Les composés 3 et 4 sont des énantiomères.
- C) Les composés 1 et 2 sont des énantiomères.
- D) Les composés 5 et 6 sont des diastéréoisomères.
- E) Les composés 5 et 6 sont optiquement actifs.

2013

15.

Parmi les propositions suivantes *Indiquez la (ou les) réponse (s) exacte (s) :*

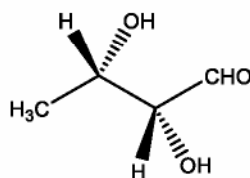


Les configurations sont :

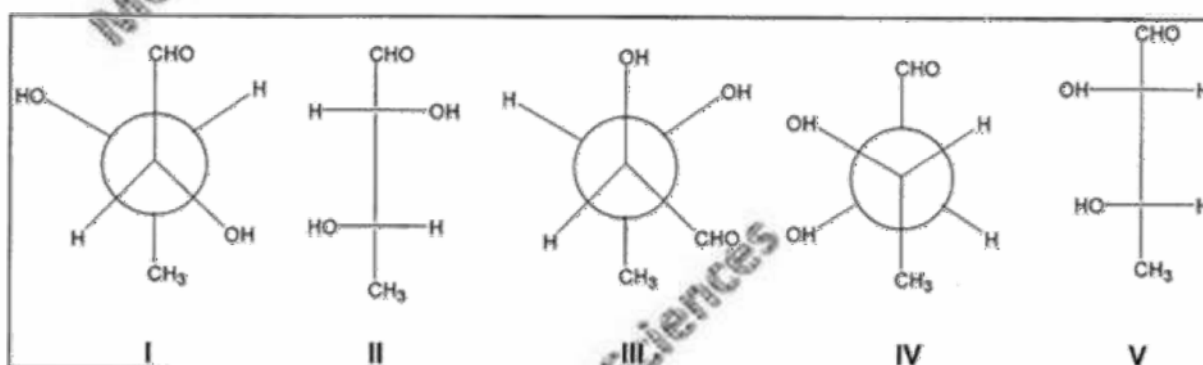
- A-Produit I : 2S, 3R,
Produit I' : 2R, 3S,
- B-Produit I : 2S, 3S,
Produit I' : 2R, 3R,
- C-Produit I : 2R, 3R,
Produit I' : 2S, 3S,
- D-Produit I : 2R, 3S,
Produit I' : 2S, 3R,
- E-Produit I : 2R, 3R,
Produit I' : 2S, 3R,

Q1

Soit la molécule suivante :



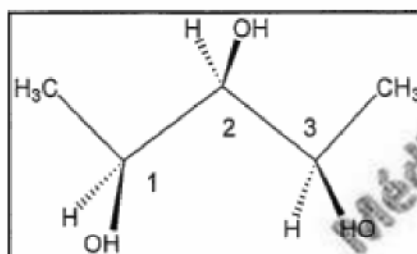
Parmi les représentations suivantes, indiquer laquelle ou lesquelles correspond (ent) à cette molécule **en cochant la (ou les) bonne(s) proposition(s)** :



- A) La molécule correspond à la représentation I
- B) La molécule correspond à la représentation II
- C) La molécule correspond à la représentation III
- D) La molécule correspond à la représentation IV
- E) La molécule correspond à la représentation V

Q3

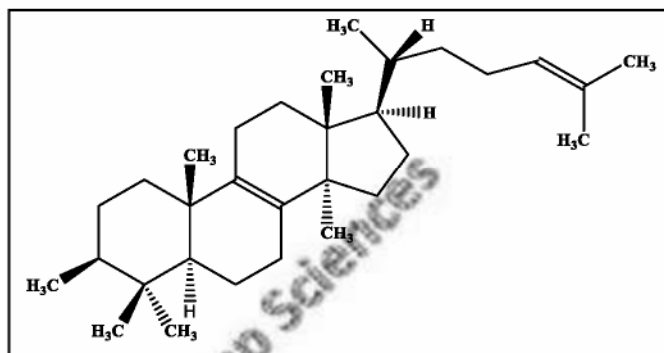
Soit la molécule suivante, **cochez la (ou les) proposition (s) correcte (s)** :



- A) Le carbone 1 est de configuration R.
- B) La molécule possède 4 stéréoisomères.
- C) La molécule possède 8 stéréoisomères.
- D) Le carbone 3 est de configuration R.
- E) La molécule est une forme méso.

Q14

Indiquez *la proposition correcte* qui concerne le composé ci-dessous :

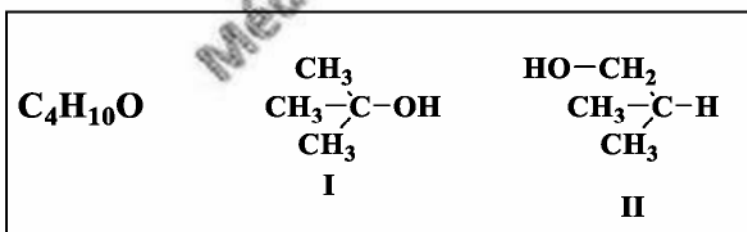


- A) Ce composé possède 5 carbones asymétriques.
- B) Ce composé possède 6 carbones asymétriques.
- C) Ce composé possède 7 carbones asymétriques.
- D) Ce composé possède 8 carbones asymétriques.
- E) Ce composé possède 9 carbones asymétriques.

2011

Q8.

I et II sont deux composés isomères. Parmi les propositions suivantes cochez la proposition correcte.



- A) I et II sont des isomères de fonction
- B) I et II sont des isomères de squelette
- C) I et II sont des isomères de position
- D) I et II sont des isomères géométriques
- E) I et II sont des stéréoisomères