

Cette épreuve est constituée de trois parties totalement indépendantes les unes des autres. Dans chacune de ces parties le candidat trouvera par ailleurs des sous parties indépendantes, les principaux thèmes abordés dans chaque partie sont indiqués entre parenthèse.

Partie A : autour de l'eau oxygénée (diagramme potentiel-pH, dosage potentiométrique, cinétique)

Partie B : quelques opérations de laboratoire et leurs approches théoriques (extraction liquide-liquide, pHmétrie, chimie organique, distillation, hydrodistillation)

Partie C : stéréochimie et synthèse asymétrique (chimie organique)

Notations et données numériques

L'état des constituants physico-chimiques est noté :

(s) solide

(liq) liquide

(g) gazeux.

Lorsque rien n'est spécifié, les ions sont supposés en solution aqueuse et les gaz sont supposés parfaits.

Constante des gaz parfaits $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Faraday $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

On prendra pour simplifier : $T(\text{K}) = t(\text{°C}) + 273$

Numéros atomiques (Z) et masses molaires atomiques (M) de différents éléments

éléments	H	C	N	O	Cl
Z	1	6	7	8	17
M (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	35,5

Zones de virage de quelques indicateurs acidobasiques

indicateurs	hélianthine	Bleu de bromothymol	phénolphtaléine
domaines de virage	3,1 – 4,4	6,0 – 7,6	8,2 – 9,8

Constantes d'acidité de quelques acides à 25°C

acides	Acide propanoïque	Acide benzoïque	Peroxyde d'hydrogène
pKa	4,9	4,2	11,6

Potentiels standards de quelques couples oxydoréducteurs à 25°C par rapport à l'électrode standard à hydrogène

couples	MnO ₄ ⁻ / Mn ²⁺	H ₂ O ₂ / H ₂ O	O ₂ / H ₂ O ₂	Fe ³⁺ / Fe ²⁺
E° (V)	1,51	1,77	0,69	0,77

Données concernant des produits organiques (les températures de changement d'état sont données sous 1 bar et la densité par rapport à l'eau est donnée à 298 K)

	Densité par rapport à l'eau	T _{ébullition} (°C)	T _{fusion} (°C)	Soluble dans	Insoluble dans
4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one	0,94	165	- 44	eau, alcool, éther	
Alcool benzylique (phénylméthanol)	1,04	205	- 15	toluène	eau
Benzène	0,88	80	5		eau
Toluène méthylbenzène	0,87	111	- 95		eau
Ethylbenzène	0,86	136	- 95	alcool, éther	
Ethanoate de 3-méthylbutyl	0,87	143	78		
Ether (éthoxyéthane)	0,71	35		alcool	eau
Propanone (acétone)	0,79	56	- 95	eau, alcool, éther	
Benzaldéhyde (phénylméthanal)	1,04	179	- 26	alcool, éther, toluène	eau

Partie A : autour de l'eau oxygénée.

A-I La molécule de peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée).

A-I-1 Donner les configurations électroniques des atomes d'hydrogène et d'oxygène dans leur état fondamental

A-I-2 Donner l'écriture de Lewis du peroxyde d'hydrogène.

A-I-3 Donner deux exemples précis de molécules possédant cet enchaînement O-O, les deux oxygènes n'étant liés que par une liaison σ . Dans chacun des deux cas, proposer une utilisation.

A-II Solution de peroxyde d'hydrogène et oxydoréduction.

A-II-1 Ecrire les demi-équations associées aux deux couples d'oxydoréduction faisant intervenir H_2O_2 en précisant le rôle de H_2O_2 dans chacun des deux cas.

Sachant d'autre part que H_2O_2 est la forme acide d'un couple acido basique de $pK_a = 11,6$, écrire l'équation de la réaction de dissociation de cette forme acide en solution aqueuse.

A-II-2 Tracer à 25 °C le diagramme potentiel-pH de l'eau oxygénée pour une concentration totale en solution de l'eau oxygénée de 0,10 mol.L⁻¹ et en prenant la pression de dioxygène égale à 0,20 bar (les équations des différentes droites sont demandées ainsi qu'un tracé de l'allure du diagramme).

L'observation de ce tracé vous permet-elle de conclure quant à la stabilité ou l'instabilité thermodynamique des solutions d'eau oxygénée (la réponse devra être justifiée).

A-II-3 On trouve en parapharmacie des solutions d'eau oxygénée portant l'indication eau oxygénée à 10 volumes.

A-II-3-1 Interpréter cette indication.

A-II-3-2 Calculer l'ordre de grandeur de la concentration de la solution en eau oxygénée.

A-II-3-3 Comment peut-on expliquer l'existence de telle solution commerciale étant donnée la conclusion du A- II-2 ?

A-II-4 Les solutions d'eau oxygénée peuvent être dosées par manganimétrie, le dosage étant suivi par potentiométrie.

A-II-4-1 Ecrire l'équation de dosage. Vérifier que la réaction est quantitative.

A-II-4-2 Quelle est la couleur de la solution avant l'équivalence ; après l'équivalence ?

A-II-4-3 On a mis dans le bécher 10,0 mL de solution d'eau oxygénée auxquels on a ajouté 85 mL d'eau et 5 mL d'acide sulfurique concentré (on veut un pH = 0). L'équivalence est obtenue pour un volume versé de 17,0 mL de solution de permanganate de potassium à 0,020 mol.L⁻¹.

Calculer la concentration de la solution d'eau oxygénée. Cette solution a été obtenue en diluant 10 fois la solution du A-II-3 , que peut-on dire de la solution mère ?

A-II-4-4 Quelles sont les électrodes nécessaires pour suivre ce dosage ? Préciser le rôle de chacune d'entre elles.

Décrire une électrode classiquement utilisée en TP comme électrode de référence. Ecrire la demi-équation ox/red correspondant au couple utilisé dans cette électrode et montrer que le potentiel de cette électrode est constant.

A-II-4-5 Donner (en négligeant la dilution) l'expression numérique du potentiel en fonction du volume V versé (V exprimé en litre) avant l'équivalence, après l'équivalence, à l'équivalence.

A-II-4-6 Donner l'allure du graphe $E = f(V)$.

A-III Solution de peroxyde d'hydrogène et cinétique.

A-III-1 La dismutation du peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) peut être catalysée par les cations Fe³⁺.

Ecrire l'équation de la réaction de dismutation.

Proposer une explication au rôle des ions Fe(III)

Expliquer pourquoi des ions Fe(II) peuvent aussi servir de catalyseur pour cette réaction.

A-III-2 La réaction étant supposée d'ordre 1, établir la loi donnant la concentration en eau oxygénée en fonction du temps.

A-III-3 Dans cette manipulation, on va atteindre la vitesse de réaction par mesure de la pression dans un erlenmeyer fermé dans lequel on a introduit initialement les réactifs en présence d'air. La température est maintenue constante par un bain thermostaté.

Pour chaque manipulation on introduit dans l'erenmeyer 30,0 mL d'eau oxygénée à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$, 20,0 mL d'eau et 3,0 mL de solution de cation Fe(III) à $0,037 \text{ mol.L}^{-1}$. On ferme rapidement l'erenmeyer tout en déclenchant l'acquisition de la mesure de la pression. Le volume disponible pour la phase gazeuse a par ailleurs été mesuré : il est égal à 69,0 mL.

L'expérience dont les résultats suivent a été réalisée à $20,3 \text{ }^\circ\text{C}$. ΔP mesure la variation de pression $P(t) - P(t = 0)$.

Vérifier que ces résultats sont bien compatibles avec une cinétique d'ordre 1.

t (minutes)	2,5	4,0	5,0	8,0	10,0	12,0	15,0
ΔP (pascals)	3900	7300	9600	16100	20000	23800	29200

A-III-4 La même réaction a été réalisée à trois autres températures. On a obtenu les valeurs suivantes pour les constantes de vitesse :

T ($^\circ\text{C}$)	11,5	23,8	28,0
k (min^{-1})	0,0069	0,0244	0,0368

A-III-4-1 Quelle est la loi qui donne la variation de la constante de vitesse en fonction de la température ? Quels sont ses critères d'utilisation ?

A-III-4-2 Calculer l'énergie d'activation de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.

Partie B : quelques opérations de laboratoire et leurs approches théoriques.

Lors de toute synthèse organique, le chimiste est amené à réaliser lors de la phase d'extraction et de purification du produit final un certain nombre d'opérations. Dans cette partie, on va s'intéresser à quelques unes d'entre elles.

B-I Extractions.

L'opération d'extraction consiste à transférer de la façon la plus sélective possible une espèce d'une phase à une autre. Différents cas peuvent être envisagés.

Exemple d'extraction liquide – liquide.

B-I-1 Envisageons une solution aqueuse d'acide propanoïque. A quels critères doit répondre le solvant d'extraction utilisé afin d'extraire le plus totalement possible l'acide propanoïque ?

B-I-2 On a réalisé dans une fiole jaugée de 150 mL une solution d'acide propanoïque contenant environ 11,1 g d'acide. On va dans un premier temps doser 5,0 mL de cette solution auxquels on a ajouté 100 mL d'eau à l'aide de soude à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

B-I-2-1 Ecrire l'équation de la réaction de dosage. Vérifier qu'elle est quantitative. Calculer l'ordre de grandeur du volume équivalent attendu.

B-I-2-2 Tracer l'allure de la courbe de dosage pH-métrique attendue en précisant la valeur de pH attendue pour $V=0 \text{ mL}$; $V_e/2$; V_e ; $2V_e$, V représentant le volume de soude versée et V_e le volume équivalent. Les hypothèses devront être clairement explicitées.

B-I-2-3 Quel indicateur coloré serait adapté pour repérer l'équivalence ? Le choix doit être justifié.

B-I-2-4 L'expérience fournit une équivalence à 25,0 mL, calculer la masse m_0 d'acide propanoïque contenue dans 35,0 mL de la solution contenue dans la fiole jaugée.

B-I-3 Dans une ampoule à décanter, on introduit un volume $V_0 = 35,0 \text{ mL}$ de la solution contenue dans la fiole jaugée (B-I-2), puis on y ajoute un volume $V_s = 75,0 \text{ mL}$ d'éther et on agite énergiquement l'ampoule pendant 5 minutes en pensant à dégazer de temps en temps.

B-I-3-1 Pourquoi doit-on dégazer ?

B-I-3-2 Définir la constante de partage (ou coefficient de partage) K de l'acide propanoïque entre les deux phases (on admettra que l'on peut ici confondre concentrations et activités).

De quoi dépend cette constante ?

B-I-3-3 Après décantation on dose 10,0 mL de phase aqueuse par la soude à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. En utilisant l'indicateur judicieusement choisi on trouve un volume équivalent de 7,6 mL. Calculer la masse m_1 d'acide restant en phase aqueuse ainsi que la masse d'acide présente dans la phase organique après l'extraction.

En déduire la valeur du coefficient de partage de l'acide propanoïque entre les deux phases.

B-I-4 Dans une ampoule à décanter, on introduit 35,0 mL de la solution contenue dans la fiole jaugée (B-I-2) puis on y ajoute un volume de 25,0 mL d'éther et on agite énergiquement l'ampoule pendant 5 minutes en pensant à dégazer de temps en temps. On recueille la phase aqueuse que l'on remet dans l'ampoule préalablement nettoyée et on ajoute 25,0 mL d'éther, on agite énergiquement l'ampoule pendant 5 minutes en pensant à dégazer de temps en temps. On recueille à nouveau la phase aqueuse que l'on remet dans l'ampoule préalablement nettoyée et on ajoute 25,0 mL d'éther, on agite énergiquement l'ampoule pendant 5 minutes en pensant à dégazer de temps en temps. On a ainsi utilisé le même volume total d'éther (75,0 ml) que dans le B-I-3/ mais en trois fois.

On dose 10,0 mL de la phase aqueuse par de la soude $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et on trouve un volume équivalent de 2,3 mL. Calculer la masse m_3 d'acide restant en phase aqueuse ainsi que la masse d'acide présente dans les 75,0 mL d'éther.

Commenter.

B-I-5

B-I-5-1 Exprimer la masse m d'acide contenu dans un volume V_0 d'eau en fonction de m_0 , V_0 , V_s , K après une extraction unique avec un volume V_s d'éther.

B-I-5-2 Exprimer la masse m_n d'acide contenu dans un volume V_0 d'eau en fonction de m_0 , V_0 , V_s , K après n extractions avec un volume V_s / n d'éther. Comparer m_n et m .

B-I-5-3 Calculer m_3 avec les valeurs précédentes de m_0 , V_0 , V_s , K . Comparer à la valeur trouvée à la fin de la question B-I-4.

Exemple d'extraction liquide liquide combinée à des variations de pH de la phase aqueuse.

B-I-6

B-I-6-1 Que se passe-t-il si on chauffe légèrement en milieu basique (par exemple en présence de baryte $\text{Ba}(\text{OH})_2$) de la propanone ? Ecrire l'équation de la réaction puis donner le mécanisme de cette réaction.

B-I-6-2 La réaction évoquée au B-I-6-1 étant un équilibre de constante faible, proposer un montage classiquement utilisé pour déplacer cet équilibre. Commenter ce montage et expliquer comment il permet d'améliorer le rendement.

B-I-7 En phase aqueuse et en présence d'un hydroxyde alcalin très concentré, le benzaldéhyde (ou phénylméthanal) ne donne pas le même type de réaction ; proposer une explication. Il se dismute, écrire l'équation chimique traduisant cette réaction.

B-I-8 Après avoir effectué la réaction du B-I-7, on ajoute éventuellement de l'eau afin de faire disparaître toute phase solide puis on transvase dans une ampoule à décanter, on lave alors la solution aqueuse à deux reprises avec du toluène. Commenter ces dernières étapes en pensant à préciser quelles sont les espèces présentes dans la phase aqueuse.

B-I-9 On ajoute à la solution aqueuse une solution d'acide chlorhydrique concentrée jusqu'à obtenir une valeur de pH égale à 1, on filtre, on lave avec de l'eau froide et on essore. Expliquer ce qui s'est passé lors de l'ajout de l'acide chlorhydrique et justifier la non solubilité dans l'eau du produit finalement obtenu.

B-II Opérations mettant en jeu un passage liquide – vapeur.

Distillation dans le cas d'un mélange binaire idéal.

Le toluène et le benzène sont deux composés miscibles en phase liquide et ayant un comportement idéal ; en phase gazeuse le mélange peut d'autre part être considéré comme un gaz parfait.

B-II-1 Qu'appelle-t-on mélange idéal ?

B-II-2 Calculer la variance du système contenant un mélange de ces deux produits présents à la fois en phase vapeur et en phase liquide. Pourquoi doit-on préciser que l'on mène une étude isobare de l'équilibre liquide - vapeur ?

B-II-3 Tracer en utilisant les données fournies l'allure du diagramme binaire liquide - vapeur isobare pour ce mélange. Qu'est ce que la courbe de rosée, la courbe d'ébullition ? Les localiser sur le graphe précédent.

B-II-4 Expliquer, toujours sur cet exemple, le principe d'une distillation fractionnée (la réponse devra être soigneusement justifiée) ; on indiquera la température en haut de la colonne à distiller. Pourquoi ce type de mélange est-il particulièrement facile à séparer ?

Distillation dans le cas d'un mélange binaire non idéal.

Le mélange d'éthanoate de 3-méthylbutyle et d'eau est un mélange non idéal qui donne un diagramme binaire isobare avec azéotrope. Le mélange azéotropique a une fraction massique en ester de 63,7 % et sa température d'ébullition est de 93,8 °C sous une pression de 1 bar.

B-II-5

B-II-5-1 Tracer en utilisant les données fournies l'allure du diagramme binaire liquide- vapeur isobare pour ce mélange.

B-II-5-2 Calculer la variance à l'azéotrope.

B-II-5-3 Que peut-on dire de la température lors de l'ébullition d'un mélange azéotropique ? Comment peut-on différencier simplement un mélange azéotropique d'un corps pur ?

B-II-6 Qu'obtient-on par distillation d'un mélange contenant au départ une fraction massique en ester de plus de 65 % (la réponse devra être justifiée à l'aide du diagramme binaire) ? Même question pour une fraction massique inférieure à 60 %. Ces types de mélange peuvent-ils donc être séparés par distillation fractionnée ?

B-II-7 Quelle est l'étape nécessaire durant les synthèses organiques pour éviter d'avoir à séparer un tel mélange ?

Hydrodistillation , entraînement à la vapeur.

On s'intéresse ici aux cas de mélanges binaires avec une solubilité nulle à l'état liquide, l'un des deux composants étant l'eau. L'éthylbenzène et l'eau ne sont pas miscibles en phase liquide et donnent un diagramme binaire avec hétéroazéotrope.

Le mélange hétéroazéotropique a une fraction massique en éthylbenzène de 67 % et sa température d'ébullition est de 92 °C sous une pression de 1 bar.

B-II-8 Tracer en utilisant les données fournies l'allure du diagramme binaire liquide - vapeur isobare pour ce mélange. Indiquer dans chaque domaine quelles sont les phases en présence.

B-II-9

B-II-9-1 Décrire l'évolution isobare d'un système fermé, contenant au départ une fraction massique de 50% d'éthylbenzène, auquel on apporte de façon régulière de la chaleur. Préciser l'apparition de nouvelles phases, la façon dont varie la température (entre 80°C et 110°C), le tout en justifiant vos réponses.

B-II-9-2 Décrire l'évolution isobare d'un système fermé, contenant au départ une fraction massique de 80% d'éthylbenzène, auquel on apporte de façon régulière de la chaleur. Préciser l'apparition de nouvelles phases, la façon dont varie la température (entre 80°C et 130°C), le tout en justifiant vos réponses.

B-II-10

B-II-10-1 Dessiner le schéma du montage d'une hydrodistillation, nommer les différents matériels utilisés dans le montage.

B-II-10-2 Pour extraire tout l'éthylbenzène doit-on partir d'une fraction massique en eau supérieure ou inférieure à 33 % (justifier cette réponse en s'appuyant sur la question B-II-9) ?

B-II-11 Quelle est la différence entre une hydrodistillation et un entraînement à la vapeur ? Dans quels cas doit-on privilégier cette dernière méthode ?

B-II-12 Citer et décrire en le situant dans les programmes du secondaire un exemple précis de situation d'enseignement qui utilise une hydrodistillation.

Partie C : stéréochimie et synthèse asymétrique.

Cette partie du sujet traite du concept de chiralité et de son application en synthèse organique à propos de l'induction asymétrique (la synthèse asymétrique largement développée par des chercheurs français et étrangers a donné lieu à l'attribution du prix Nobel en 2001).

Les candidats noteront qu'aucune connaissance préalable sur la synthèse asymétrique n'est nécessaire ici et que des connaissances simples de stéréochimie permettent de traiter complètement les questions.

C-I Chiralité et énantiométrie :

C-I-1 Le mot chiral vient du grec cheir (qui signifie main). A partir de vos connaissances sur la chiralité essayer de justifier l'étymologie du mot chiral. Donner un exemple d'objet chiral.

C-I-2

C-I-2-1 Qu'appelle-t-on substance optiquement active ?

C-I-2-2 Décrire, en s'aidant d'un schéma commenté, une expérience d'optique permettant de mettre en évidence l'activité optique d'une substance naturelle optiquement active.

Chaque partie du dispositif sera clairement indiquée et son rôle sera précisé dans les explications. Donner un exemple de substance organique courante utilisable pour cette expérience.

Quelle(s) grandeur(s) mesure-t-on alors ? De quoi dépend(ent)-elle(s) ?

Molécules à un atome de carbone asymétrique.

C-I-3

C-I-3-1 Définir ce qu'est une molécule chirale, ce qu'est une molécule achirale.

C-I-3-2 Dessiner en représentation plane un exemple de molécule contenant un atome de carbone asymétrique puis représenter ses deux énantiomères en utilisant la notation de Cram.

C-I-3-3 Expliquer ce qu'est un mélange racémique.

C-I-3-4 Les molécules du tableau ci-après peuvent-elles être chirales ? Si oui, dessiner pour chacune les couples d'énantiomères possibles.

2-méthylbutan-2-ol	butan-2-ol
Bromochlorométhane	3-méthylnitrobenzène

C-I-4 Indiquer explicitement ce que sont les règles dites de Cahn, Ingold, Prelog permettant de décrire la configuration R ou S d'un atome de carbone asymétrique. On s'aidera de la représentation de Cram.

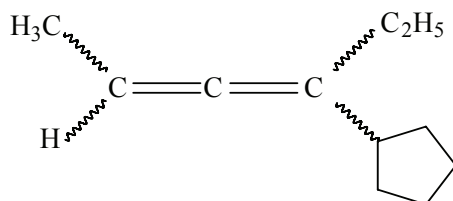
C-I-5 Parmi les propriétés physiques suivantes, lesquelles sont identiques ou différentes pour deux énantiomères (recopier le tableau et préciser dans chaque case soit *identique*, soit *différent*).

Température de fusion	Température d'ébullition	Masse molaire	Solubilité	Pouvoir rotatoire spécifique	Spectre infrarouge

Les allènes.

C-I-6 Certaines molécules, telles que les allènes substitués, peuvent présenter une activité optique. À partir de l'exemple fourni ci-dessous, et en s'appuyant sur des connaissances relatives à la géométrie des doubles liaisons, expliquer à l'aide d'un schéma pourquoi un allène peut avoir une activité optique (les liaisons représentées par des zigzags correspondent à des stéréochimies non précisées ici).

Dessiner en perspective un couple d'énantiomères possibles.

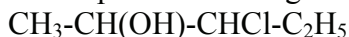


Molécules à plusieurs atomes de carbone asymétriques.

C-I-7

C-I-7-1 Certaines molécules peuvent comporter plusieurs atomes de carbone asymétriques. S'il y a n atomes de carbone asymétriques, combien peut-on envisager, a priori, au maximum de stéréoisomères puis de couples d'énantiomères ?

C-I-7-2 Pour la molécule suivante combien peut-on envisager de couples d'énantiomères ?



C-I-7-3 Comment qualifie-t-on la relation qui lie deux stéréoisomères non énantiomères de cette molécule ? Résumer sous forme d'un tableau montrant les différentes relations (énantiométrie, autre..) qui relient ces isomères (les isoméries de position, de fonction et de chaîne sont hors sujet ici).

C-I-8 L'acide tartrique (ou diacide-2,3-dihydroxybutanedioïque) est un diacide.

C-I-8-1 Représenter, en utilisant la représentation de Cram, les deux isomères suivants de l'acide tartrique :

(+)-(2R,3R)-2,3-dihydroxybutanedioïque et (-)-(2S,3S)-2,3-dihydroxybutanedioïque.

On justifiera explicitement la configuration R ou S des atomes de carbone asymétriques.

C-I-8-2 Quelle est la signification de (+) et (-) ?

C-I-8-3 Que peut-on dire de l'acide (2R,3S) tartrique ? Justifier.

Quelle(s) propriété(s) physique(s) le distingue(nt) a priori des deux isomères précédents ?

C-I-9 Parmi les propriétés physiques suivantes, lesquelles sont à priori identiques ou différentes pour deux diastéréoisomères (recopier le tableau et préciser dans chaque case soit *identique*, soit *différent*).

Température de fusion	Température d'ébullition	Masse molaire	Pouvoir rotatoire spécifique	Spectre infrarouge

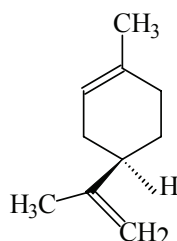
C-II - De Louis Pasteur au prix Nobel de 2001.

C-II-1 Donner une date approximative (à 20 ans près) des travaux de Louis Pasteur relatifs aux acides tartriques.

C-II-2 Les énantiomères d'une molécule donnée peuvent avoir des propriétés biologiques très différentes.

C-II-2-1 Ainsi les deux énantiomères du limonène ont une odeur différente : l'un a l'odeur d'orange, l'autre celle de citron. Que peut-on en déduire quant à la structure des récepteurs olfactifs ?

C-II-2-2 L'énantiomère ci-dessous a une odeur d'orange. Est-ce le R ou le S limonène ? Justifier à partir de la représentation de Cram en lui appliquant les règles de Cahn, Ingold, Prelog.



C-II-3 On suppose que la synthèse d'une molécule organique qui possède n atomes de carbone asymétriques est faite sans précaution particulière (réactifs non chiraux). En admettant que tous les atomes de carbone asymétriques possibles soient obtenus de façon équiprobable, combien peut-on d'envisager d'obtenir au maximum de stéréoisomères différents ? Si l'on admet que seul un des énantiomères est actif, montrer que le rendement devient vite très faible quand n croît.

On va traiter ici d'une petite partie des travaux de l'équipe de Sharpless qui l'ont conduit avec d'autres à se voir attribuer le prix Nobel de chimie en 2001.

C-II-4 Le (+) disparlure est une hormone attractive émise par la femelle de *Porthetria dispar*. L'énantiomère naturel utilisable efficacement dans la lutte contre cet insecte parasite a une grande importance.

Cette molécule est le (+)-(7R,8S)-cis-7,8-époxy-2-méthyl-octadécane.

C-II-4-1 L'examen de la formule développée plane que l'on écrira montre qu'il y a 4 stéréoisomères possibles. Justifier brièvement l'affirmation précédente.

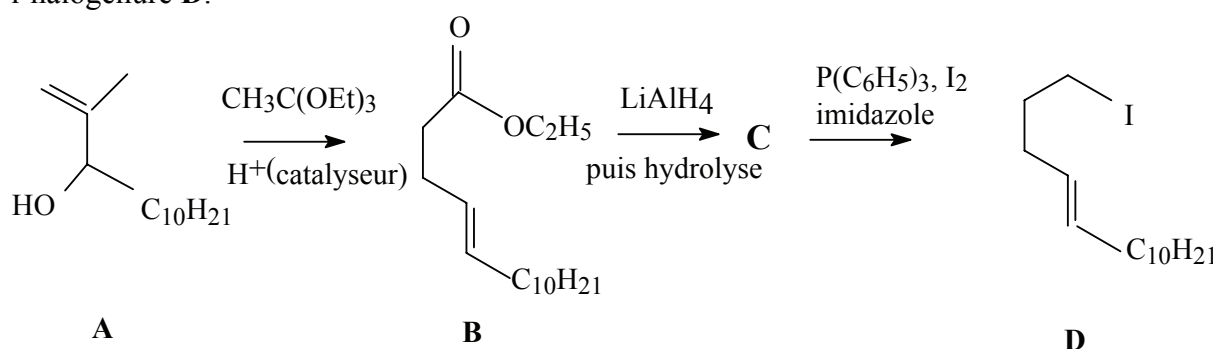
C-II-4-2 Donner une représentation de Cram du (+) disparlure.

Il est nécessaire de vérifier quel est le pouvoir attractif de chacun des stéréoisomères pris isolément, or l'obtention de chacun des 4 isomères optiques pose bien évidemment le problème de la sélectivité des réactions qui conduisent à l'énantiomère voulu. La méthode de Sharpless permet d'obtenir les quatre isomères purs par quatre voies de synthèse différentes.

C-II-5 On n'envisage dans cette partie que l'obtention de l'un des isomères.

C-II-5-1 Les dernières étapes de la synthèse font appel au (E)-2-méthyl-octadéc-7-ène **E**. On va s'intéresser d'abord à la synthèse de celui-ci.

L'action de l'orthoacétate de triéthyle $\text{CH}_3\text{C}(\text{OEt})_3$ sur le produit **A** en présence de quantité catalytique d'acide conduit à l'ester **B** (on précise que Et symbolise C_2H_5). Celui-ci traité par l'aluminohydruure de lithium conduit après hydrolyse à un produit **C** qui traité à son tour par un mélange réactionnel constitué de triphénylphosphine, de diiode et d'imidazole conduit à l'halogénure **D**.



C-II-5-1-1 Ecrire l'équation de réaction de l'action de l'aluminohydruure de lithium sur l'ester **B**.

C-II-5-1-2 Ecrire l'équation de réaction de l'hydrolyse du produit intermédiaire obtenu qui conduit à **C**.

C-II-5-1-3 Donner avec soin le mécanisme traduisant l'action du borohydruure de sodium sur une cétone.

C-II-5-1-4 En s'inspirant du mécanisme de réduction d'une cétone par le borohydruure de sodium NaBH_4 , proposer un mécanisme réactionnel pour l'action de l'aluminohydruure de lithium sur **B** (ce mécanisme devra être donné de façon soignée).

C-II-5-2 L'action sur **D** d'un organomagnésien en présence d'une très faible quantité de Li_2CuCl_4 conduit à **E** qui est le (E)-2-méthyl-octadéc-7-ène.

C-II-5-2-1 Donner la formule de l'organomagnésien utilisé ici.

C-II-5-2-2 Ecrire l'équation de cette réaction. Justifier-la à partir des polarités des liaisons de l'organomagnésien et de l'halogénure.

C-II-5-2-3 Décrire un mode de préparation de cet organomagnésien : montage de verrerie que l'on schématisera, solvants, réactifs utilisés, précautions particulières.

C-II-5-2-4 Quel halogénure paraît le plus adapté ? (Justifier la réponse).

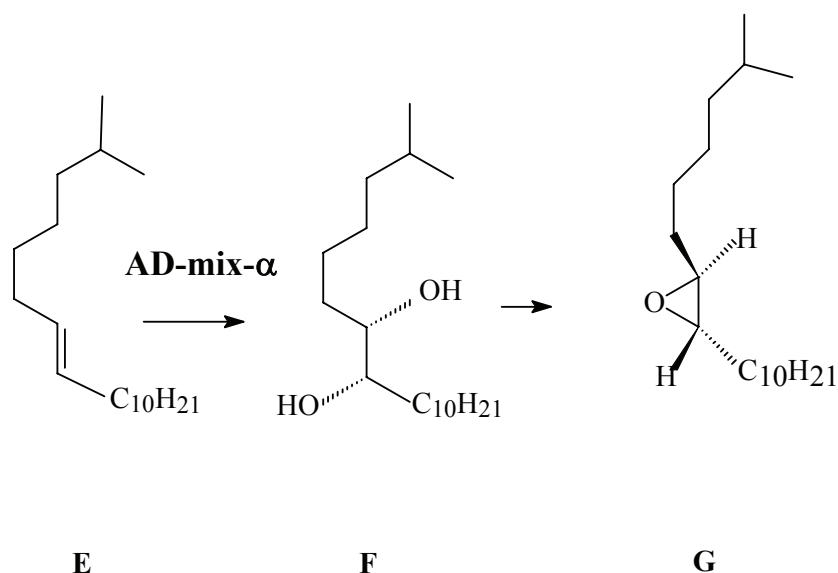
C-II-5-3 Le produit **E** traité par un réactif achiral (l'hydroperoxyde de tertibutyle $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$) en présence d'un catalyseur chiral (cet ensemble de réactifs est résumé par AD-mix- α) conduit au diol **F** optiquement actif pur qui en deux étapes conduit à l'époxyde **G**. Le catalyseur chiral est un complexe d'un ester éthylique de l'acide tartrique et du tétraisopropoxytane ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$).

C-II-5-3-1 Citer un autre réactif conduisant à un α -diol en précisant la stéréochimie de son action sur l'alcène **E**.

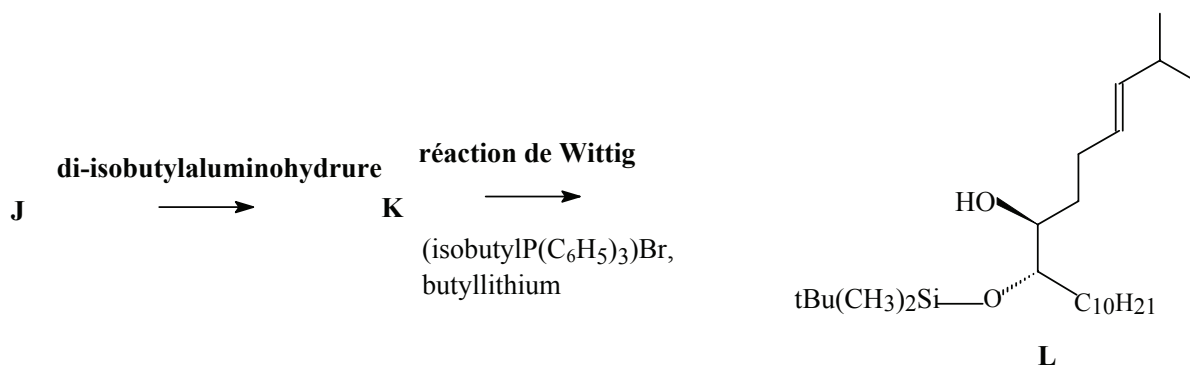
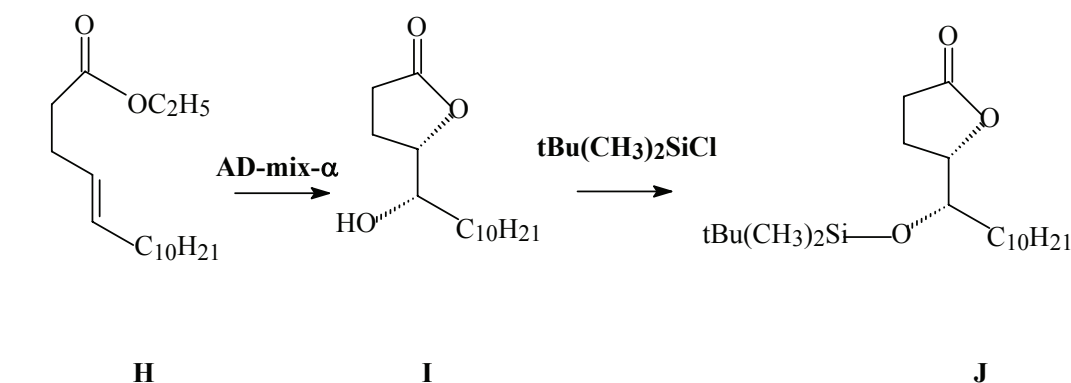
C-II-5-3-2 Citer un réactif d'époxydation ; écrire l'équation de réaction sur un alcène.

C-II-5-3-3 Expliquer l'intérêt qu'il y a à utiliser un catalyseur chiral avec des réactifs achiraux pour obtenir un seul isomère.

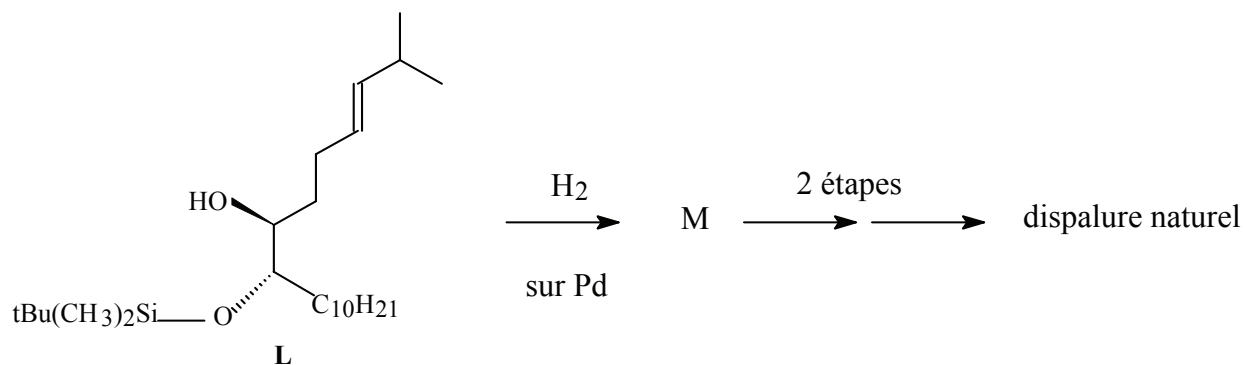
C-II-5-3-4 Quelle relation de stéréoisomérisie y a-t-il entre **G** et le dispaure naturel ?



C-II-6 On aborde ici la voie de synthèse qui conduit à la molécule identique au produit naturel :



Remarque : $(CH_3)_2CHCH_2-$ est l'isobutyle



C-II-6-1 La stéréochimie de réaction d'hydroxylation qui donne la lactone **I** est-elle conforme à ce que l'on attend eu égard à ce qui a été vu dans la synthèse précédente ?

Comment a pu se former la lactone **I** (une lactone est un ester intramoléculaire) ?

C-II-6-2 A partir de la structure de **L** et compte tenu des réactifs utilisés dans la réaction de Wittig, proposer une structure pour **K** (justifier la réponse).

C-II-6-3 A quel grand type de réaction peut-on rattacher le passage **J** → **K** ?

C-II-6-4 A quel grand type de réaction peut-on rattacher le passage **L** → **M** ? Ecrire la formule développée de **M**.