



SUJET ZERO N°2 - FILIERE PC - SESSION 2015

CHIMIE

Durée : 4 heures

*N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives prises. Toute réponse devra être clairement **justifiée**.*

Les calculatrices sont autorisées

Les parties A et B sont indépendantes et dans chacune d'elles, certaines questions peuvent être traitées séparément.

Toute démonstration illisible ou incompréhensible sera considérée comme fausse.

Partie A : l'électron en chimie, de l'atome au métal

Cette partie comporte quatre sous-parties largement indépendantes. Dans chaque sous-partie, certaines questions peuvent être traitées indépendamment des précédentes. La sous-partie **A1** s'intéresse à la classification périodique et aux configurations électroniques des atomes et molécules. La sous-partie **A2** traite de l'observation, en temps réel, de l'électron et de sa réactivité. La sous-partie **A3** s'intéresse aux phénomènes de transfert des électrons et, en particulier, aux piles à combustible. Enfin, l'étude d'un métal et d'un alliage est le sujet de la dernière sous-partie **A4**.

Partie B : synthèse de la citréoviridine

Pour l'écriture des mécanismes, à chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer sur les parties réactives.

Les données spectrales sont mentionnées en fin de sujet.

Partie A. L'électron en chimie, de l'atome au métal

Données :

Nombre d'Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Numéros atomiques :

Elément	H	F
Z	1	9

Niveaux énergétiques de différentes orbitales atomiques (OA) de l'hydrogène et du fluor :

$$E_{1s}(\text{H}) = -13,6 \text{ eV} \quad E_{2s}(\text{F}) = -37,9 \text{ eV} \quad E_{2p}(\text{F}) = -19,4 \text{ eV}.$$

Coefficient d'absorption molaire de l'électron dans l'ammoniac à 800 nm, à 25° C :

$$\varepsilon = 4\,700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Masse molaire atomique de l'hydrogène : $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante de Faraday : $F = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante d'état des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Enthalpie molaire standard de formation de $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ à 298 K : $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Entropies molaires standard à 298 K :

composé	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	205	131	70

A1. De l'atome à la molécule

On s'intéresse à la répartition des électrons dans la molécule de fluorure d'hydrogène HF.

Dans tout ce qui suit, OA et OM correspondent respectivement à orbitale atomique et orbitale moléculaire.

A1.1 Écrire la configuration électronique des atomes d'hydrogène et de fluor dans leur état fondamental.

Dans l'optique de tracer puis d'exploiter le diagramme des OM de la molécule de fluorure d'hydrogène HF (représenté dans le Document 1), on combine les OA des atomes H et F en se limitant aux OA des électrons de valence. L'axe z est alors choisi comme axe de la molécule.

A1.2 Justifier la position relative des niveaux d'énergie des OA des atomes d'hydrogène et de fluor dans le diagramme d'énergie du Document 1.

A1.3 Rappeler les règles de construction des OM d'une molécule diatomique.

A1.4 Justifier le fait que l'interaction entre l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène et l'orbitale 2s de l'atome de fluor puisse être négligée. Quelles sont alors les interactions entre OA des atomes d'hydrogène et de fluor à prendre en compte ? Justifier.

Document 1

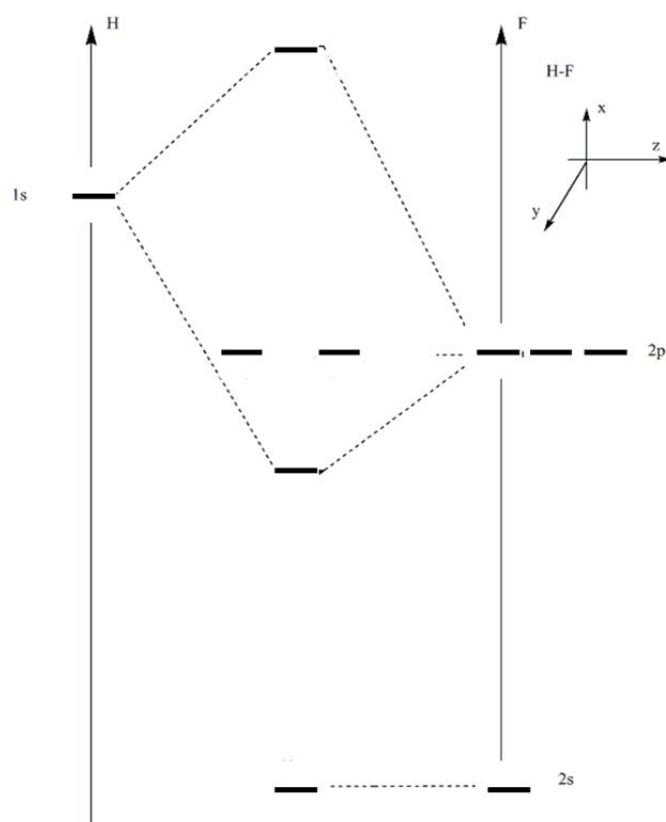


Diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule HF

A1.5 Identifier la symétrie σ ou π de chacune des OM représentées sur le diagramme d'énergie du Document 1. Préciser le caractère liant, non-liant ou anti-liant de chaque OM.

A1.6 Proposer une représentation conventionnelle pour chacune des OM de HF.

A1.7 Placer les électrons dans le diagramme d'OM de la molécule HF.

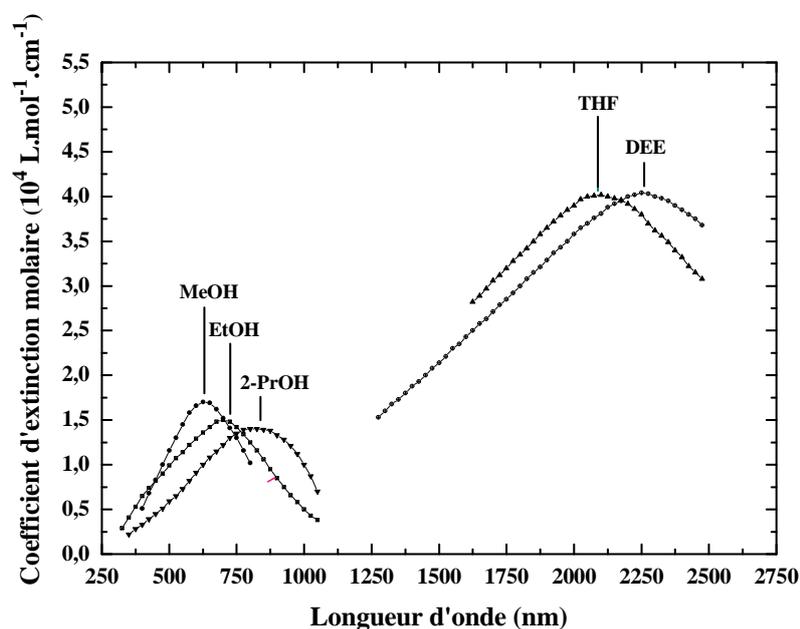
A1.8 L'indice de liaison est égal à la moitié de la différence entre le nombre d'électrons peuplant les OM liantes et le nombre d'électrons peuplant les OM anti-liantes. Quel est l'indice de liaison de HF ? Est-il compatible avec ce qui est attendu en utilisant le modèle de Lewis ?

A2. L'électron solvaté dans l'ammoniac

L'électron solvaté, e_s^- , est une espèce chimique de très courte durée de vie qui a été mise en évidence en 1962 par radiolyse pulsée grâce à des mesures de spectrophotométrie résolue en temps réalisées dans l'eau. Depuis, cette espèce radicalaire, qui peut être assimilée à une charge élémentaire négative entourée par des molécules de solvants, a été observée et étudiée dans de

nombreux milieux. En particulier, le spectre d'absorption de l'électron solvaté (Document 2) a été enregistré dans des solvants de permittivités relatives, ϵ_r , différentes (Document 3).

Document 2



Spectres d'absorption optique de l'électron solvaté, e^-_s , dans différents solvants

Référence : An overview of solvated electrons: recent advances, M. Mostafavi et al., Recent trends in Radiation Chemistry, Ed. J.F. Wishart and B.S.M. Rao, World Scientific Publishing, 2010

Document 3

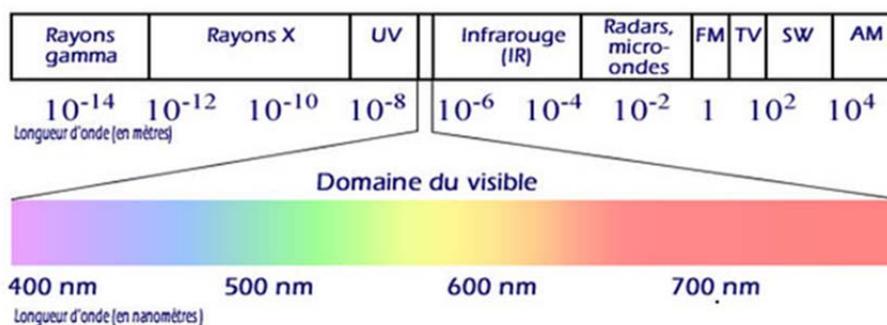
Permittivités relatives de solvants d'intérêt

Solvant	Abréviation	Permittivité relative (ϵ_r)
Toluène	MeC ₆ H ₆	2,4
Diéthyl éther	DEE	4,3
Tétrahydrofurane	THF	7,6
Propan-2-ol	2 PrOH	19,9
Ethanol	EtOH	24,5
Méthanol	MeOH	32,7
Eau	H ₂ O	78,5

A2.1 Quel serait, d'après ces données, le domaine de longueurs d'onde dans lequel serait située la longueur d'onde d'absorption maximale de l'électron hydraté ? Justifier.

A2.2 En vous aidant du Document 4 ci-après, dans quel domaine spectral serait située l'absorption de l'électron solvaté dans le toluène ? Justifier.

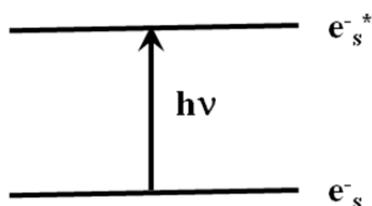
Document 4



Spectre électromagnétique et domaines spectraux

Le spectre d'absorption de l'électron solvaté résulte d'une transition électronique (Document 5) entre l'état fondamental et un état excité, e_s^* , dont l'énergie est proche de la bande de conduction du solvant.

Document 5



Transition électronique entre niveaux d'énergie fondamentale et excité lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ par l'électron solvaté

A2.3 En considérant que l'énergie de l'état excité, e_s^* , est indépendante de la nature du solvant, proposer une interprétation brève, mais précise, de l'évolution du spectre d'absorption de l'électron solvaté avec la permittivité relative du solvant.

Lorsqu'on ajoute du sodium dans de l'ammoniac liquide, on obtient une solution dont la couleur devient bleu foncé. La mesure de la conductivité de cette solution montre qu'il existe des espèces ioniques en solution. Il s'agit notamment d'électrons solvatés dans l'ammoniac.

A2.4 Écrire l'équation de la réaction de formation, à partir du sodium, de l'électron solvaté, e_s^- , dans l'ammoniac.

A2.5 Expérimentalement, on forme l'électron solvaté dans l'ammoniac liquide à une date $t = 0$, puis on étudie sa cinétique de disparition, en mesurant, en fonction du temps, l'évolution de

l'absorbance de la solution placée dans une cellule de 1 cm d'épaisseur à une longueur d'onde de 800 nm.

Les évolutions de l'absorbance A , mesurée à 800 nm, ainsi que de l'opposé de la dérivée de l'absorbance par rapport au temps, sont données dans le tableau ci-dessous. On considère que cette absorbance est uniquement due à la présence de l'électron solvaté dans la solution.

Temps (μs)	Absorbance A	$-dA/dt$ (10^5 s^{-1})
0	0,298	
0,2	0,189	3,104
0,4	0,141	1,845
0,6	0,113	1,256
0,8	0,093	0,906
1,0	0,078	0,679
1,2	0,065	0,507
1,4	0,056	0,402
1,6	0,049	0,328
1,8	0,043	0,269
2,0	0,038	0,225
2,5	0,028	0,146
3,0	0,022	0,106
3,5	0,017	0,076

Déterminer la valeur de la concentration molaire en électron solvaté à l'instant $t = 0$.

A2.6 En étudiant les données relatives à l'intervalle de temps $[0 \mu\text{s} ; 1 \mu\text{s}]$ et en utilisant la méthode intégrale, montrer que la réaction de disparition de l'électron suit une loi de vitesse d'ordre 2 durant la première microseconde. En déduire la valeur de sa constante de vitesse.

A2.7 On s'intéresse désormais à la totalité des mesures d'absorbances réalisées.

A2.7.1 Montrer que l'hypothèse d'un ordre 2 n'est plus satisfaite pour l'ensemble des données relatives à l'intervalle de temps $[0 \mu\text{s} ; 3,5 \mu\text{s}]$.

A2.7.2 Montrer alors que la totalité de la courbe peut être interprétée par une compétition entre un mécanisme d'ordre 1 et un mécanisme d'ordre 2. Pour cela, on pourra exprimer $-dA/dt$ en fonction de A et de A^2 .

A2.7.3 En utilisant la fonction $(-1/A \times dA/dt)$, déterminer les deux constantes de vitesse associées aux mécanismes d'ordre 1 et d'ordre 2, sans utiliser la valeur de la constante de vitesse trouvée à la question **A2.6**.

A3. Réactions de transfert d'électrons : l'exemple des piles à combustible

On considère ici une cellule galvanique de force électromotrice (tension à vide) e . La température est notée T .

On envisage une transformation élémentaire, supposée réversible, lors du fonctionnement de la pile.

A3.1 Exprimer le travail électrique élémentaire δW_e , transféré par la pile au milieu extérieur, en fonction de la force électromotrice e , du nombre $n d\xi$ de moles d'électrons transférés pour

l'avancement élémentaire $d\xi$ (en moles) associé à la réaction modélisant le fonctionnement de la pile.

A3.2 En utilisant le premier et le second principes de la thermodynamique, exprimer la variation élémentaire dG de l'enthalpie libre en fonction, entre autre, du travail électrique élémentaire δW_e transféré par la pile au milieu extérieur. Montrer alors que $\Delta_r G = -nFe$, où $\Delta_r G$ est l'enthalpie libre de la réaction.

On s'intéresse dans ce qui suit aux piles à combustible. La pile à combustible est une cellule galvanique alimentée en continu en réducteur et en oxydant. Un exemple de pile à combustible est la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air. Comme dans une pile électrochimique ou dans une batterie, la pile à combustible est constituée de deux électrodes et d'un électrolyte (membrane polymère).

A3.3 Quel(s) est (sont) l'(les) avantage(s) d'une pile à combustible par rapport à une batterie ?

A3.4 On considère les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air : $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$. Écrire les demi-équations redox pour chaque couple. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation du système quand la pile débite.

A3.5 Le rendement énergétique η d'une pile est défini comme le rapport entre l'énergie électrique fournie et l'énergie thermique transférée par le système pendant la réaction. Pour un fonctionnement réversible, supposé isotherme et isobare, exprimer ce rendement en fonction des grandeurs thermodynamiques $\Delta_r G$ et $\Delta_r H$ caractéristiques de la réaction de fonctionnement de la pile. On pourra utiliser les réponses à la question **A3.2**.

Dans tout ce qui suit, le dihydrogène et le dioxygène alimentant la pile à combustible sont supposés purs, leur pression étant égale à $P^\circ = 1$ bar.

A3.6 Déterminer la valeur du rendement de la pile en fonctionnement à 298 K. Commenter sa valeur.

A3.7 Déterminer la valeur de la force électromotrice de la pile à 298 K.

A3.8 La tension fournie par la pile est de 0,7 V à 298 K. Comment expliquer la différence entre cette valeur et la valeur calculée ?

A3.9 Dans ces conditions, pour une intensité de 200 A, les piles sont groupées en série de 32, afin d'obtenir une puissance suffisante pour faire fonctionner un moteur électrique. Quelle masse de dihydrogène sera consommée par ces 32 piles après 100 h de fonctionnement ?

A4. Les métaux

A4.1 Comment se comportent les électrons dans un métal ? Citer des propriétés macroscopiques caractéristiques des métaux.

Dans ce qui suit, on étudiera le métal argent, ainsi qu'un alliage or-argent. L'argent a un rayon atomique $R = 144$ pm. Il cristallise selon une maille cubique à faces centrées (cfc). La masse molaire de l'argent est de 108 g.mol^{-1} .

A4.2 Calculer la masse volumique de l'argent.

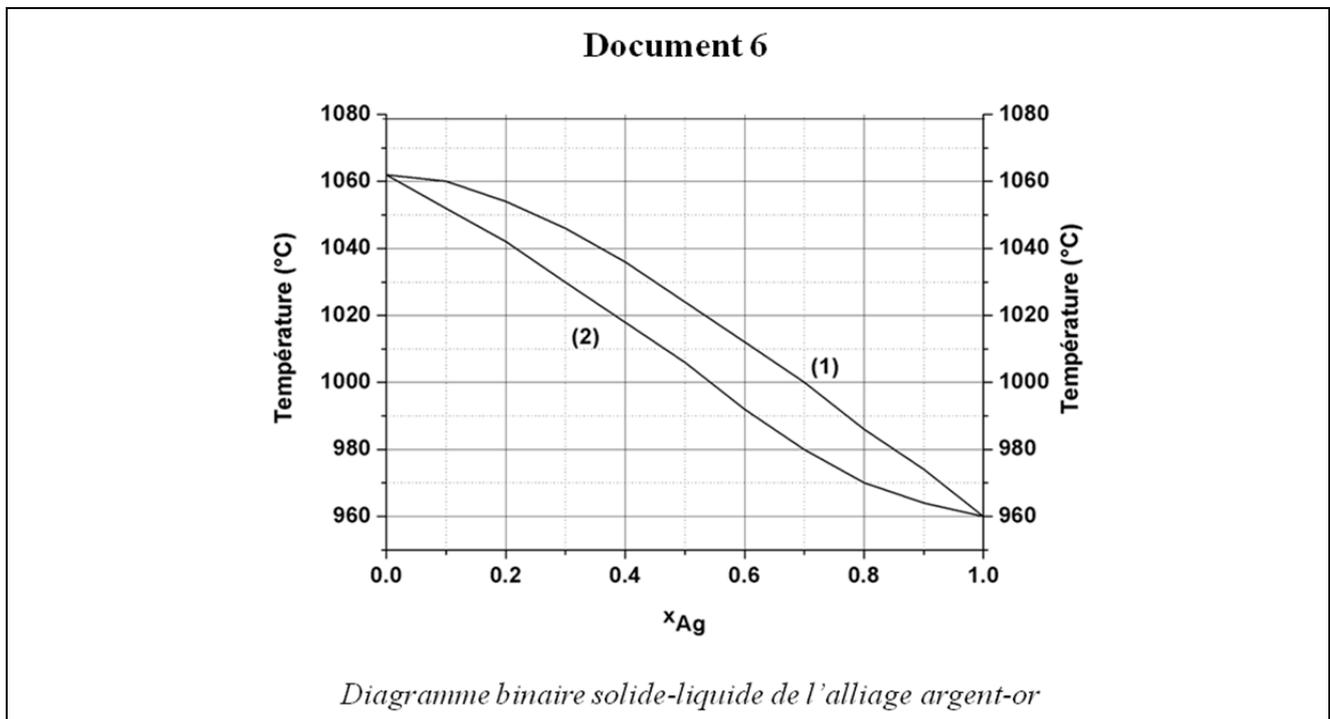
A4.3 L'argent et l'or cristallisent en formant un alliage. Cet alliage peut être un alliage d'insertion ou de substitution. Le rayon atomique de l'or a pour valeur $R' = 147 \text{ pm}$ et sa masse molaire vaut $M = 197 \text{ g.mol}^{-1}$.

A4.3.1 Définir ces deux types d'alliage.

A4.3.2 Représenter les deux types de sites interstitiels après les avoir définis.

A4.3.3 L'alliage or-argent est-il un alliage d'insertion ou de substitution ? Justifier.

A4.4 Le diagramme binaire solide-liquide de l'alliage argent-or sous une pression de 1 bar est représenté dans le Document 6. La fraction molaire en argent y est représentée en abscisse.



A4.4.1 Quels sont les noms des courbes (1) et (2) de ce diagramme ? A quoi correspondent-elles ?

A4.4.2 L'argent et l'or sont-ils miscibles à l'état solide ? Justifier.

A4.4.3 Tracer la courbe d'analyse thermique pour le refroidissement isobare d'un mélange initialement liquide, de fraction molaire en argent égale à 0,5. Commenter.

A4.4.4 Un mélange initialement solide de fraction molaire $x_{\text{Ag}} = 0,6$ contenant 10 moles d'argent et d'or est porté à la température de $1\ 000 \text{ °C}$ sous 1 bar. Quelle quantité d'argent, exprimée en mol, se trouve sous forme liquide ? Quelle quantité d'or, exprimée en mol, reste-t-il dans le solide ?

PARTIE B : synthèse de la *citréoviridine*

Pour l'écriture des mécanismes, à chaque fois qu'il le juge nécessaire, le candidat pourra utiliser des notations simplifiées des molécules lui permettant de se concentrer sur les groupes caractéristiques concernés. Des tableaux de données sont fournis en fin de sujet.

Plus de 200 espèces de moisissures produisent des agents d'intoxication alimentaire. Il s'agit de mycotoxines dont les manifestations sont nombreuses, certaines étant mutagènes et cancérogènes, d'autres endommageant des organes particuliers (foie, reins, système nerveux...). Elles sont souvent produites sur des céréales moisies comme les *aflatoxines* sur toutes les céréales oléagineuses, les *ochratoxines* sur le maïs, le seigle et l'orge, ou encore la *citréoviridine* sur le riz et l'orge (figure 1).

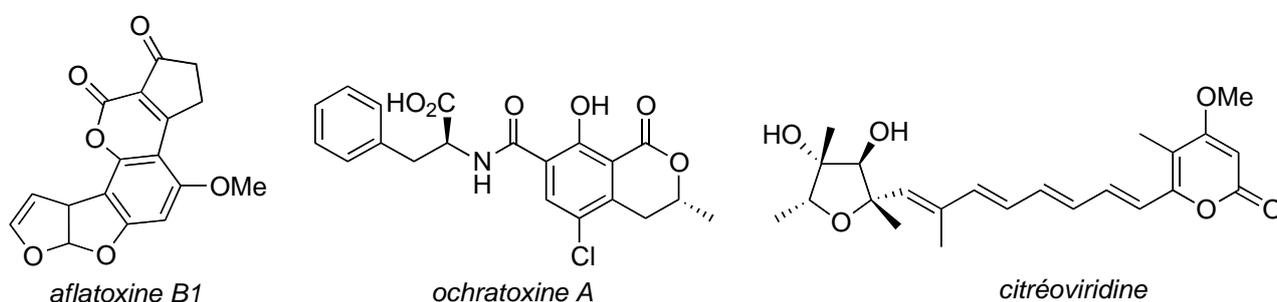


Figure 1

Le rôle des moisissures dans les toxi-infections n'a attiré l'attention des chercheurs que depuis une trentaine d'années, à la suite de l'intoxication massive de milliers de volailles en Angleterre. Dans ce problème, nous nous proposons d'étudier la synthèse asymétrique de la *citréoviridine* décrite par le groupe de Williams (*The Journal of Organic Chemistry* **1987**, 52, 5067–5079) en 18 étapes à partir de la 3-(benzyloxy)butanone **1** via les intermédiaires **7** et **12** (schéma 1) :

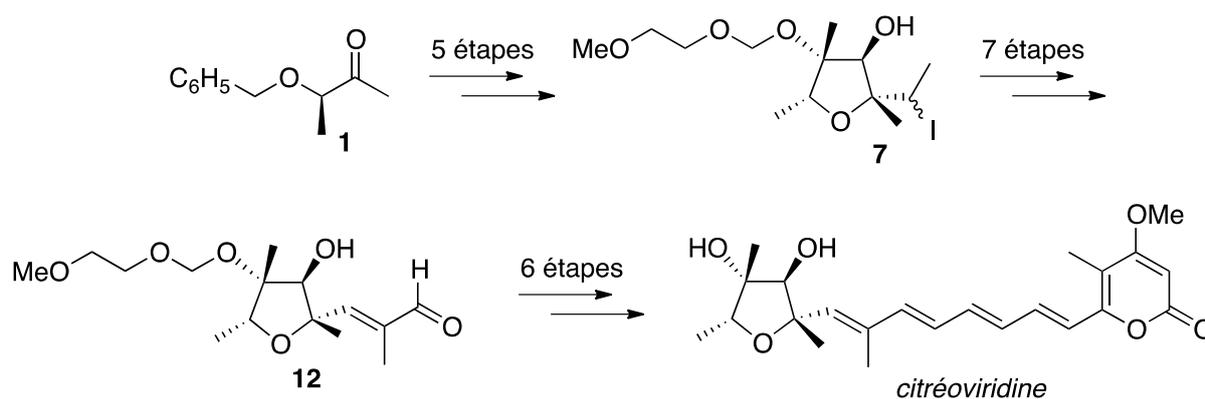


Schéma 1

B1. Synthèse de l'intermédiaire 7

Dans la première étape de la synthèse de l'intermédiaire 7, le composé 3 est obtenu à partir de la 3-(benzyloxy)butanone 1 par réaction avec un organométallique 2 (schéma 2) :

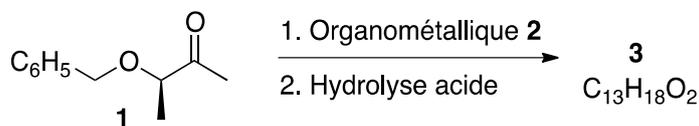


Schéma 2

Le protocole expérimental qui a été suivi par les auteurs pour effectuer la transformation de la 3-(benzyloxy)butanone 1 en produit 3 est décrit ci-dessous (**document 1**) :

Dans un ballon de 1 L équipé d'une ampoule d'addition isobare et d'un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium, une solution de bromoéthène (41 mL, 0,582 mol) dans 100 mL de tétrahydrofurane anhydre est additionnée goutte-à-goutte, sur une période de 2 h, à une suspension de tournures de magnésium (14,14 g, 0,582 mol) séchées à la flamme sous argon. À la fin de l'addition, le milieu réactionnel est dilué avec 300 mL de tétrahydrofurane anhydre pour donner une solution marron-noir de l'organométallique 2.

Le milieu réactionnel est refroidi 0 °C puis la 3-(benzyloxy)butanone 1 (34,42 g, 0,194 mol) en solution dans 50 mL de tétrahydrofurane anhydre y est additionnée. À la fin de l'addition, l'agitation est maintenue 1 h à 0 °C, jusqu'à disparition du réactif 1 (chromatographie sur couche mince). La solution est ensuite hydrolysée avec 20 mL d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium et diluée avec 1 L d'eau. La phase aqueuse est extraite avec 3 × 200 mL d'éther diéthylique. Les phases organiques réunies sont séchées sur sulfate de magnésium anhydre, filtrées puis évaporées sous vide pour donner une huile orange. Une purification par distillation sous vide donne le produit attendu 3 (31,17 g) sous la forme d'une huile incolore.

Document 1

B1.1 Donner la structure de l'organométallique 2 et proposer une formule topologique pour le composé 3 de formule brute C₁₃H₁₈O₂.

B1.2 Dans le protocole (**document 1**), relever les expressions relatives aux précautions expérimentales suivies par les auteurs pour la préparation de l'organométallique 2. Justifier ces précautions, notamment en écrivant les équations des réactions secondaires correspondantes à éviter.

B1.3 Proposer un mécanisme pour la réaction de la 3-(benzyloxy)butanone 1 avec l'organométallique 2.

B1.4 Quel est le but de la chromatographie sur couche mince (CCM) évoquée dans ce protocole ? Décrire succinctement la mise en œuvre expérimentale de cette technique. Représenter la plaque de chromatographie sur couche mince obtenue à la fin de la réaction (on supposera la réaction totale et ne conduisant qu'au seul produit 3). Justifier la réponse.

B1.5 Justifier le choix de l'acide utilisé pour l'hydrolyse.

B1.6 Représenter les deux isomères du composé **3** qui peuvent se former à partir de la 3-(benzyloxy)butanone **1**. Quelle relation d'isomérisme lie ces isomères ? Sont-ils formés en proportions identiques ? Justifier les réponses.

En pratique, les auteurs n'utilisent que l'isomère du composé **3** de configuration (*R,R*) pour accéder à l'intermédiaire **7** (schéma 3) :

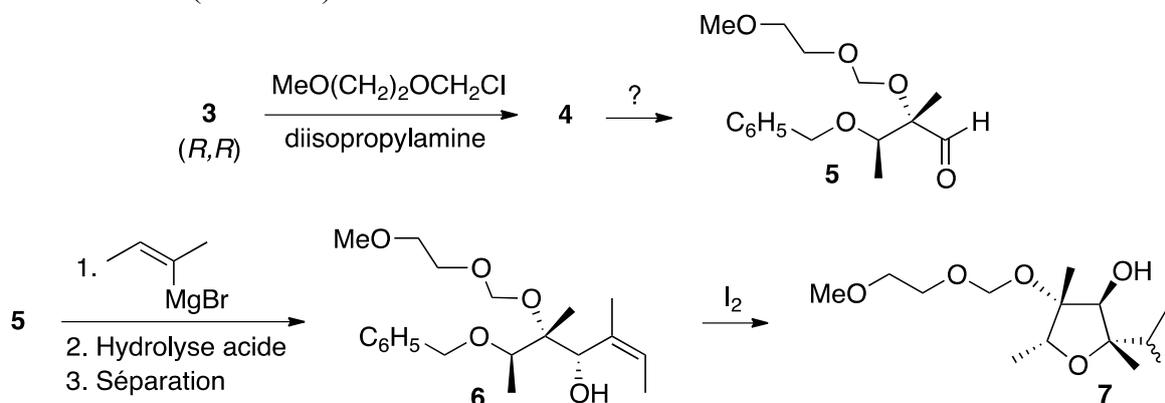


Schéma 3

B1.7 Dessiner l'isomère du composé **3** de configuration (*R,R*) en convention spatiale de Cram en justifiant la représentation.

B1.8 Représenter le composé **4**.

B1.9 Proposer une séquence réactionnelle pour obtenir l'aldéhyde **5** à partir du composé **4**.

B2. Synthèse de l'intermédiaire 12

Document 2

Lors d'une synthèse organique multi-étapes, plusieurs groupes protecteurs peuvent être présents simultanément sur une même molécule. La synthèse choisie va donc nécessiter à un moment donné la déprotection successive des différents groupes protecteurs de la molécule. Pour cela, il importe de pouvoir éliminer sélectivement un groupe protecteur sans modifier les autres groupes présents sur la molécule. Les différents groupes protecteurs de la chimie organique sont classés dans des « ensembles orthogonaux ». Il s'agit d'ensembles idéaux regroupant des groupes protecteurs qui sont sensibles aux mêmes conditions de déprotection. Deux groupes protecteurs sont ainsi dits « orthogonaux » lorsqu'ils peuvent être éliminés dans des conditions expérimentales différentes. D'après le chimiste anglais Philip Kocienski, on distingue 13 « ensembles orthogonaux » de groupes protecteurs en chimie organique, classés en fonction de leurs conditions de déprotection.

Les groupes méthoxyéthoxyméthyle ($\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$) et carboxybenzyle ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-$) sont des groupes protecteurs des alcools couramment utilisés en synthèse organique du fait de leur grande stabilité dans de nombreuses conditions expérimentales. Le groupe méthoxyéthoxyméthyle est ainsi très stable en présence de bases, d'agents réducteurs ou oxydants. La déprotection d'un alcool protégé sous forme de méthoxyéthoxyméthyléther est en revanche très facile en présence d'acides de Lewis (ZnCl_2 , TiCl_4 ...). Le groupe carboxybenzyle est quant à lui très stable en milieu basique. Les alcools protégés sous forme de carbonates de benzyle sont ainsi beaucoup plus stables que les esters correspondants en présence d'une base. Leur déprotection est cependant facilement effectuée par hydrogénolyse, c'est à dire sous atmosphère de dihydrogène en présence d'un catalyseur métallique (Pd/C , PtO_2 , Ni ...).

L'intermédiaire **12** est ensuite obtenu à partir du composé cyclique **7** en plusieurs étapes décrites ci-dessous (schéma 4) :

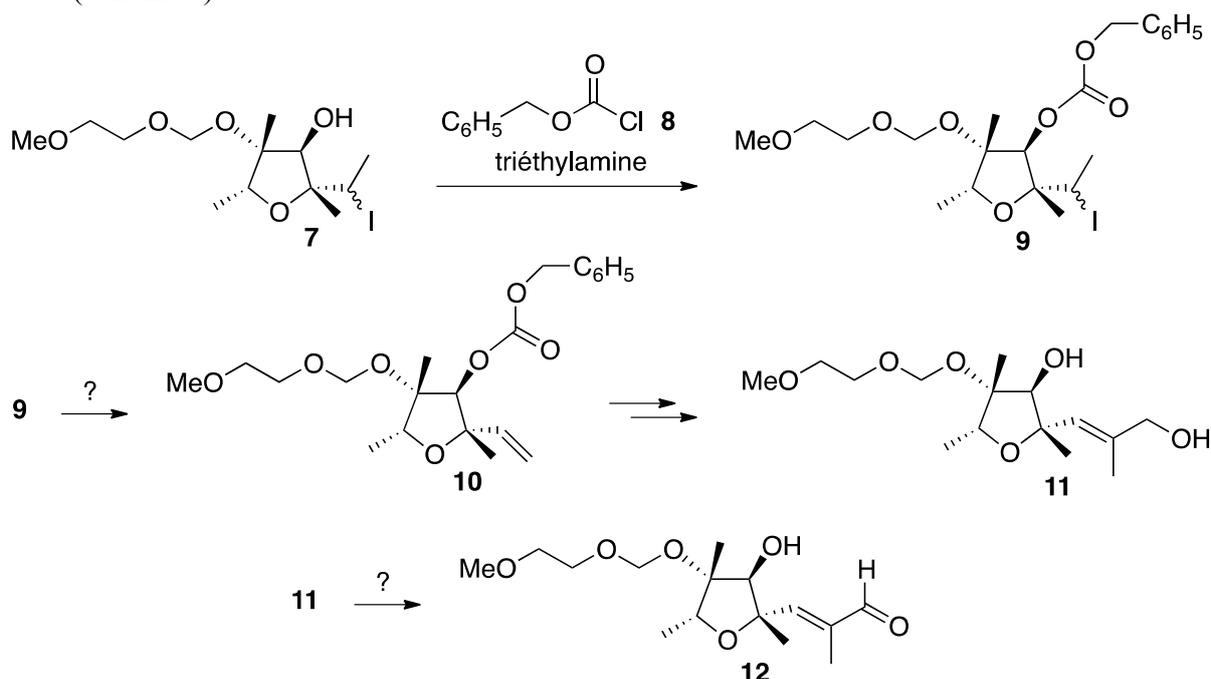


Schéma 4

B2.1 Proposer un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation du carbonate **9** par réaction du composé **7** avec le chlorure de benzyloxyméthanoyle **8** en présence de triéthylamine (Et_3N).

B2.2 Proposer un réactif pour effectuer la transformation du dérivé iodé **9** en composé **10**.

B2.3 À quel processus correspond la formation de l'intermédiaire **12** à partir du composé **11** ? Représenter le produit secondaire de formule brute $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6$ également obtenu lors de cette réaction.

B2.4 L'analyse de la pureté de l'intermédiaire **12** est effectuée par spectroscopie RMN ^1H en comparant les spectres du composé **11** et de l'intermédiaire **12** obtenus à 360 MHz dans le chloroforme deutéré (CDCl_3). Ces spectres présentent, entre autres, des signaux caractéristiques dont les déplacements chimiques δ (exprimés en ppm = partie par million), les multiplicités et le nombre d'hydrogènes correspondant sont donnés ci-dessous :

Composé **11** : 5,74 ppm (singulet, 1 H)

Intermédiaire **12** : 9,15 ppm (singulet, 1 H) et 6,69 ppm (singulet, 1 H)

À l'aide du Tableau 1, proposer une attribution de chacun des signaux à des protons caractéristiques du composé **11** et de l'intermédiaire **12** en RMN ^1H .

B2.5 L'analyse de la pureté de l'intermédiaire **12** par spectroscopie IR est effectuée en comparant les spectres d'absorption du composé **11** et de l'intermédiaire **12**. Ces spectres présentent, entre autres, des bandes d'absorption caractéristiques dont les nombres d'onde (exprimés en cm^{-1}) et les allures sont donnés ci-dessous :

Composé **11** : 3450 cm^{-1} (intense et large)
 Intermédiaire **12** : 3435 cm^{-1} (intense et large) et 1680 cm^{-1} (intense)

À l'aide du Tableau 2, proposer une attribution de chacune des bandes d'absorption à un (des) groupe(s) caractéristique(s) présent(s) dans le composé **11** et dans l'intermédiaire **12**.

B2.6 À l'aide du **document 2**, préciser quelles sont les étapes consistant en des protections de fonction depuis le début de la synthèse. Justifier leur nécessité. Proposer des éléments de justification aux choix des groupes protecteurs utilisés.

B3. Accès à la *citréoviridine*

Dans la suite de la synthèse, le composé **15** est préparé à partir de l'intermédiaire **12** *via* le produit **13** (schéma 5) :

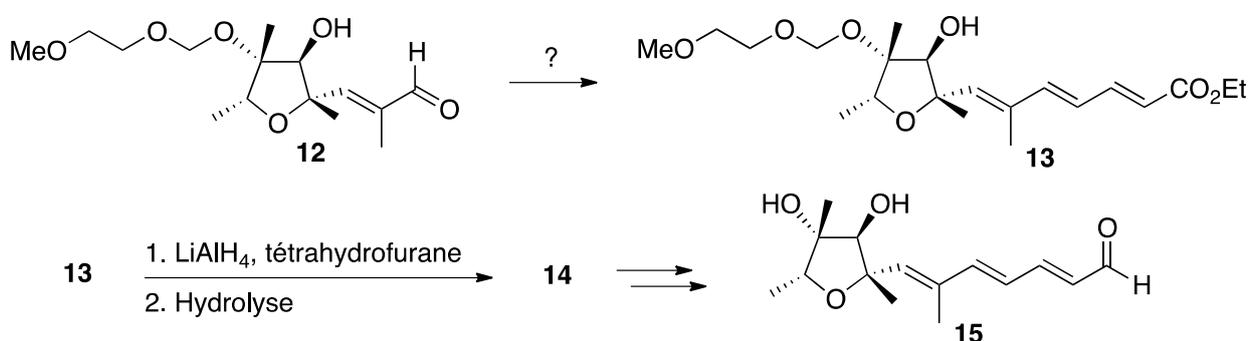


Schéma 5

B3.1 Proposer un réactif pour transformer l'intermédiaire **12** en composé **13**.

B3.2. Donner une représentation de Cram du composé **14**.

B3.3. Analyser les différentes modifications subies par le composé **14** pour donner l'aldéhyde **15**.

L'accès à la *citréoviridine* nécessite ensuite la préparation de l'espèce organométallique [**17**] par action du diisopropylamidure de lithium ($(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{NLi}$) sur la pyranone **16** (schéma 6) :

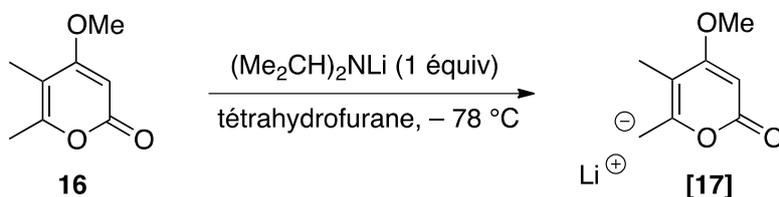
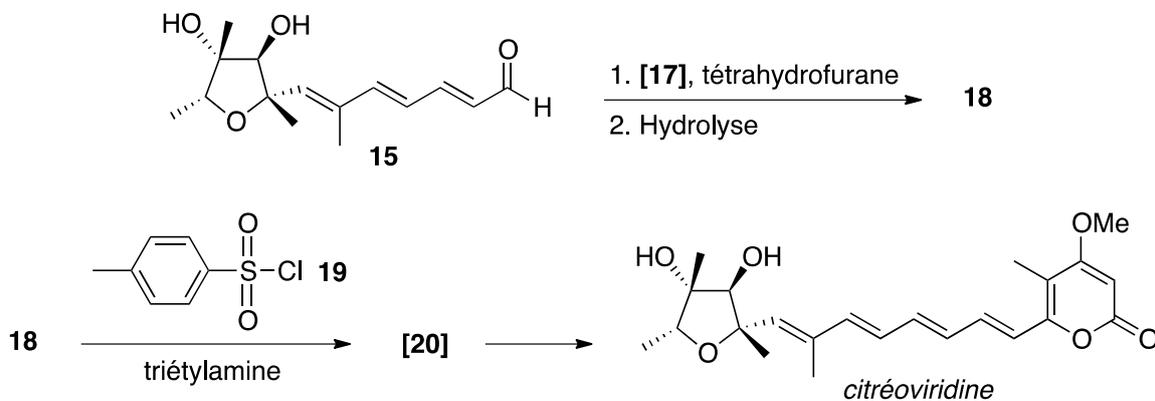


Schéma 6

B3.4 Proposer une base pour préparer le diisopropylamidure de lithium ($(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{NLi}$) à partir de la diisopropylamine ($(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{NH}$). Justifier la réponse. On pourra pour cela s'aider des données fournies dans le Tableau 3.

B3.5 Justifier la régiosélectivité de la déprotonation de la pyranone **16**. Pour cela, on pourra comparer la stabilité de la partie anionique de l'organométallique **[17]** avec celle de l'espèce issue de la déprotonation de l'autre groupement méthyle de la pyranone **16**.

La *citréoviridine* est ensuite obtenue en trois étapes à partir du composé **15** via un intermédiaire instable **[20]** comme décrit ci-dessous (schéma 7) :



B3.6 Proposer une structure pour le composé **18**.

B3.7 Normalement, le composé obtenu par réaction entre un alcool et le chlorure de tosyloxy **19** est stable. Justifier pourquoi, lors de cette synthèse, l'intermédiaire **[20]** obtenu par réaction du composé **18** avec le chlorure de tosyloxy **19** n'est pas stable et conduit directement à la formation de la *citréoviridine*.

Données :

Tableau 1
RMN ¹H : gamme de déplacements chimiques

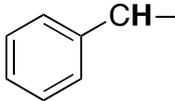
Protons	δ (ppm)
-CH-CH=CH-	1,7 – 2,4
	2,3 – 2,8
R-CO ₂ -CH-	3,5 – 4,5
-CH-N-	3,5 – 4,5
-CH-O-	3,5 – 4,5
RCH=CHR'	5,0 – 6,8
	9,1 – 10,3

Tableau 2
Infrarouge : nombre d'onde de vibration de quelques groupes fonctionnels

Groupe fonctionnel	ν (cm⁻¹)	Intensité
O-H alcool	3 200 – 3 600	Forte et large
O-H acide	2 500 – 3 300	Forte et large
C=O ester saturé	1 735 – 1 750	Forte
C=O ester conjugué	1 715 – 1 730	Forte
C=O aldéhyde saturé	1 700 – 1 710	Forte
C=O aldéhyde conjugué	1 680 – 1 690	Forte
C=O cétone	1 705 – 1 725	Forte
C=O cétone conjuguée	1 685 – 1 705	Forte
C=C alcène	1 640 – 1 690	Faible
C=C alcène conjugué	1 600 – 1 650	Faible

Tableau 3
pK_a de quelques couples acide-base

Couple acide-base	pK_a
NH ₄ ⁺ / NH ₃	9,3
H ₂ O / HO ⁻	15,7
Me ₃ COH / Me ₃ CO ⁻	17
NH ₃ / NH ₂ ⁻	35
(Me ₂ CH) ₂ NH / (Me ₂ CH) ₂ N ⁻	35,7
Me(CH ₂) ₂ Me / Me(CH ₂) ₂ CH ₂ ⁻	50

FIN DE L'ÉNONCÉ