Les calculatrices sont autorisées

N.B. : *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 qu'il a été amené à prendre.*

Les parties A et B sont indépendantes et dans chacune d'elles, un certain nombre de questions peuvent être traitées séparément.

Toute démonstration illisible ou incompréhensible sera considérée comme fausse. Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, la précision et la concision de la rédaction.

Le « document-réponse » distribué avec le sujet doit être joint à la copie.

Partie A

L'oxygène et l'azote sont deux éléments contigus de la classification périodique, indissociables de toute expression de forme de vie sur Terre. Ainsi, la composition de l'atmosphère terrestre est unique de par sa forte teneur en dioxygène. De plus, la Terre est la seule planète présentant de l'eau liquide en abondance. L'azote, quant à lui, est le composé majoritaire de notre atmosphère. Bien qu'il soit difficilement assimilable par les organismes sous sa forme gazeuse du fait de sa grande stabilité, il n'en reste pas moins un élément essentiel pour la croissance des végétaux ou la constitution de toute molécule biologique : il est, par exemple, indispensable à toute protéine.
Le problème qui suit se propose d'étudier conjointement certaines propriétés de ces deux éléments essentiels, sous leurs formes simples, moléculaires et associées à l'hydrogène.

I- L'azote et l'oxygène

I-1 L'azote et l'oxygène ont respectivement pour numéro atomique Z(N) = 7 et Z(O) = 8. Quelles sont leurs orbitales atomiques (OA) de valence avec leurs remplissages ?
Donner la représentation conventionnelle de ces OA dans un référentiel cartésien de type (x, y, z) en précisant leurs signes.

I-2 On rappelle dans le tableau ci-dessous les règles de Slater utiles au calcul des facteurs d'écran $\sigma_{j\to i}$ pour un électron i occupant une orbitale atomique de nombre quantique principal n, dont la charge du noyau est écranté par un électron j situé dans une orbitale atomique de nombre quantique principal n'.

	1s	ns, np	nd, nf
n' < n – 1	-	1,00	1,00
n' = n – 1	-	0,85	1,00
n' = n	0,30	0,35	0,35
n' > n	0	0	0

Calculer les charges effectives $Z_{n,\ell}$* ressenties par les différents électrons de valence de nombres quantiques n et ℓ pour l'azote et l'oxygène.

I-3 Par analogie avec les ions hydrogénoïdes, Slater a proposé d'associer à une orbitale atomique de nombre quantique n et ℓ une énergie $\varepsilon_{n,\ell}$, appelée énergie orbitalaire, définie pour les 3 premières périodes de la classification périodique par la relation :

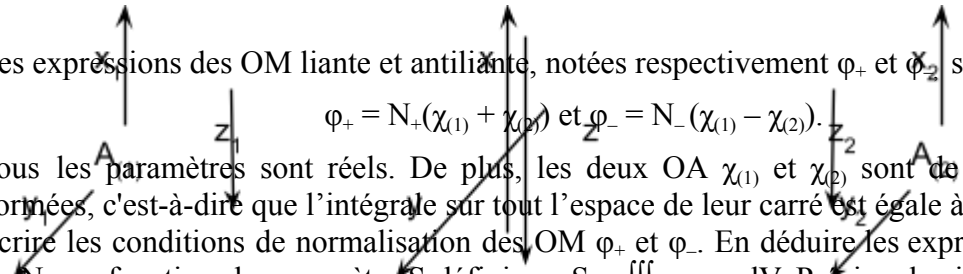
$$\varepsilon_{n,\ell} = -13{,}6\ (Z_{n,\ell}^*/n)^2 \qquad \text{(eV)}$$

Calculer cette énergie pour les électrons de valence de l'azote et de l'oxygène.
Donner une des limites du modèle de Slater.

I-4 Donner les formules de Lewis correspondant aux molécules de diazote et de dioxygène.
Quel est le nombre et la nature de chacune des liaisons formées ?

I-5 On se propose de décrire la formation des molécules de diazote et de dioxygène à partir de la construction de leur diagramme énergétique d'orbitales moléculaires (OM) ne prenant en compte que les orbitales atomiques (OA) de valence.
Rappeler les conditions générales que doivent satisfaire les OA pour pouvoir interagir et conduire à la construction d'OM par combinaison linéaire.
Quel est le nombre d'OM ainsi construites dans le cas du diazote et du dioxygène ?

I-6 On se place dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire $A_{(1)}$–$A_{(2)}$ (1 et 2 sont des indices servant à différencier les deux atomes constitutifs de la molécule diatomique A_2) pour laquelle on se limitera à des interactions entre deux OA identiques $\chi_{(1)}$ et $\chi_{(2)}$ pour la construction de chaque OM. Les référentiels propres à chaque atome choisis pour repérer leurs OA sont indiqués dans la figure ci-dessous.



Les expressions des OM liante et antiliante, notées respectivement φ_+ et φ_- sont :

$$\varphi_+ = N_+(\chi_{(1)} + \chi_{(2)}) \text{ et } \varphi_- = N_-(\chi_{(1)} - \chi_{(2)}).$$

Tous les paramètres sont réels. De plus, les deux OA $\chi_{(1)}$ et $\chi_{(2)}$ sont de même signe et normées, c'est-à-dire que l'intégrale sur tout l'espace de leur carré est égale à 1.
Ecrire les conditions de normalisation des OM φ_+ et φ_-. En déduire les expressions de N_+ et de N_- en fonction du paramètre S défini par $S = \iiint \chi_{(1)}.\chi_{(2)}.dV$. Préciser la signification et le signe de S.

I-7 Dans le cadre de la théorie de Hückel, les énergies E des OM φ_+ et φ_- sont racines du déterminant séculaire :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

I-7a Donner la signification et le signe des paramètres α et β dans la théorie de Hückel.

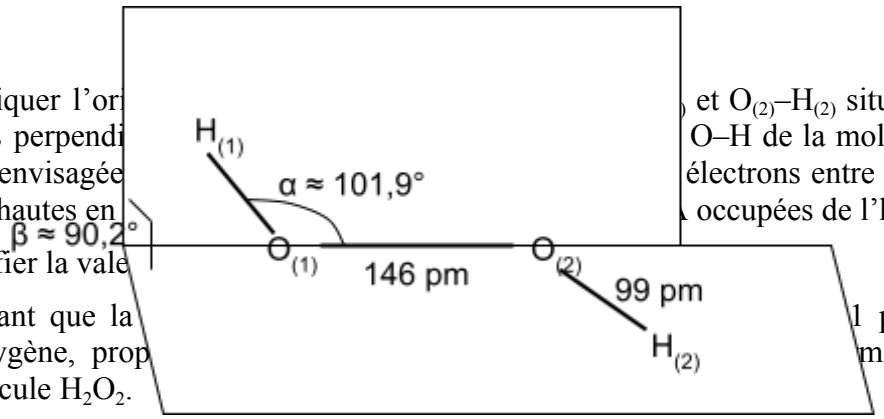
I-7b Calculer les énergies E_+ et E_- des OM respectives φ_+ et φ_- en fonction de α, β et S.

I-7c Calculer et comparer les valeurs absolues des énergies de stabilisation ΔE_+ et de déstabilisation ΔE_- apportées par la formation de ces OM par rapport à l'énergie α des orbitales atomiques $\chi_{(1)}$ et $\chi_{(2)}$.

I-8 A l'aide de schémas respectant les choix de référentiels faits précédemment, représenter les OM formées par la combinaison linéaire une à une des OA de valence de l'oxygène et de l'azote. Indiquer leurs signes ainsi que leurs types : σ (liant), σ* (antiliant), π (liant) ou π* (antiliant).

I-9 Construire le diagramme énergétique des OM dans le cas du dioxygène et indiquer la configuration électronique fondamentale de cette molécule.
Quelle propriété magnétique est à prévoir pour le dioxygène ? Quel est le spin total de cette molécule ?

I-10 Le diagramme énergétique d'OM établi précédemment permet d'expliquer la géométrie de la molécule d'eau oxygénée H_2O_2 (ou peroxyde d'hydrogène). La géométrie de la molécule H_2O_2 en phase solide est illustrée ci-dessous :



I-10a Expliquer l'or et $O_{(2)}$–$H_{(2)}$ situées dans 2 plans perpendi O–H de la molécule H_2O_2 sera envisagée électrons entre les OM les plus hautes en occupées de l'hydrogène.

I-10b Justifier la vale

I-10c Sachant que la 1 pm dans le dioxygène, prop mation de la molécule H_2O_2.

I-11 La différence d'énergie entre les OA 2p et 2s est de 0,61 eV pour le dioxygène et de 0,39 eV pour le diazote.

I-11a Quelles sont les nouvelles interactions entre OA à considérer pour l'établissement du diagramme d'OM du diazote ?

I-11b Illustrer par un schéma comment elles font évoluer le diagramme énergétique des OM. Identifier sur ce schéma les doublets du diazote acquérant un caractère non liant.

I-11c Quelle propriété magnétique est à prévoir pour le diazote ? Quel est le spin total de cette molécule ?

II- Distillation de l'air

Compte tenu des interactions mises en jeu entre les molécules de diazote et de dioxygène, leurs mélanges en toute proportion sont bien décrits en terme de mélanges idéaux, aussi bien à l'état gazeux (hypothèse des gaz parfaits) que liquide. Dans ce cadre, on envisage de construire le diagramme binaire O_2–N_2 qui trouve notamment une application pour la séparation de N_2 et O_2 par distillation de l'air liquide. La pression standard sera notée P^0 et sera prise égale à 1 bar.

II-1 Quelle est la polarité des molécules de diazote et de dioxygène ? En déduire quel type d'interaction est possible entre ces molécules.

II-2 Pour un mélange idéal, le potentiel chimique d'une espèce i dans une phase Φ donnée s'écrit : $\mu_{i,\Phi}(T, P, X_{i,\Phi}) = \mu_{i,\Phi}^*(T, P) + RT.\ln X_{i,\Phi}$, où $X_{i,\Phi}$ représente la fraction molaire du composé i dans la phase considérée.
Pour alléger les notations, on prendra i = 1 pour le diazote et i = 2 pour le dioxygène.
On rappelle que $\left(\frac{\partial \mu_{i,\Phi}^*}{\partial P}\right)_T = V_{i,\Phi}^*(T,P)$

II-2a Donner la signification des termes $\mu_{i,\Phi}^*(T, P)$ et $V_{i,\Phi}^*(T, P)$.

II-2b Pour un gaz parfait, exprimer $V_{i,g}^*(T, P)$ en fonction de T et P, puis en déduire l'expression de $\mu_{i,g}(T, P, X_{i,g})$ en fonction de T, P, $X_{i,g}$ et des grandeurs standard.

II-2c Pour une phase liquide, considérée comme incompressible, exprimer $\mu_{i,\ell}(T, P, X_i)$ en fonction de $V_{i,\ell}^*$, T, P, $X_{i,\ell}$ et des grandeurs standard. Donner la raison pour laquelle on pourra négliger dans la suite la contribution du terme dépendant de $V_{i,\ell}^*$.

II-3 On se place à T et P constantes.

II-3a Exprimer la variation de l'enthalpie libre dans les phases gaz et liquide dG_g et dG_ℓ en fonction des potentiels chimiques du diazote et du dioxygène dont les variations des quantités de matière seront notées $dn_{1,g}$, $dn_{2,g}$, $dn_{1,\ell}$ et $dn_{2,\ell}$.

II-3b Dans le cas d'un système fermé à l'équilibre sous 2 phases, quelles relations existe-t-il entre ces variations de quantités de matière ?

II-3c En déduire les expressions qui relient les potentiels chimiques entre les deux phases pour O_2 et N_2.

II-4 Montrer que les pressions partielles P_1 et P_2 en diazote et en dioxygène du mélange binaire vérifient des relations du type : $P_1 = P^s_1(T).X_{1,\ell}$ et $P_2 = P^s_2(T).X_{2,\ell}$. Quel nom porte la loi obtenue ?
Comment s'expriment $P^s_1(T)$ et $P^s_2(T)$ en fonction des grandeurs standard et de la température T ? A quelles grandeurs correspondent $P^s_1(T)$ et $P^s_2(T)$?

II-5 On se propose de construire le diagramme d'équilibre liquide-gaz isotherme du binaire O_2–N_2 en fonction des fractions molaires $X_{1,g}$ et $X_{1,\ell}$ de N_2 en phase gaz et liquide à température T fixée.

II-5a Donner l'équation de la courbe d'ébullition exprimant la pression totale P en fonction de P^s_1, P^s_2 et $X_{1,\ell}$.

II-5b Déterminer l'équation de la courbe de rosée exprimant P en fonction de P^s_1, P^s_2 et $X_{1,g}$.

II-6 Tracer les courbes d'ébullition et de rosée sur le document-réponse fourni pour T = 90 K où P^s_1 = 3,5 bar et P^s_2 = 1 bar. Pour le tracé de la courbe de rosée, faire un tableau de valeurs de P à T = 90 K pour $X_{1,g}$ = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1.
Indiquer dans chacune des parties du diagramme obtenu la nature des phases en équilibre.

II-7 En prenant comme composition molaire de l'air (80% N_2 + 20% O_2), à quelle pression faut-il comprimer un tel mélange gazeux à T = 90 K, en système fermé, pour commencer à le liquéfier ?
Déterminer graphiquement la composition de la première goutte de liquide.

A quelle pression l'air est-il totalement liquide et quelle est la composition de la dernière bulle de gaz ?

II-8 La distillation de l'air liquide nécessite aussi de connaître le diagramme binaire isobare du binaire O_2–N_2. Celui-ci peut se construire à partir de la connaissance de l'évolution de $P^s_1(T)$ et de $P^s_2(T)$ sur un intervalle de température convenable.

On rappelle la formule de Clapeyron pour un corps i : $\Delta_v H_i = T(V_{i,g}^* - V_{i,\ell}^*)\frac{dP^s_i}{dT}$

où $\Delta_v H_i$ représente l'enthalpie (ou chaleur latente) molaire de vaporisation du corps i, qu'on supposera indépendante de la température sur le domaine étudié.

II-8a Dans l'hypothèse de gaz parfaits et en négligeant le terme $V_{i,\ell}^*$ devant $V_{i,g}^*$, déterminer l'expression de $d\ln P^s_i/dT$ en fonction de $\Delta_v H_i$, de T et de la constante des gaz parfaits $R = 8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$.

II-8b Dans les conditions standard de pression, la température d'ébullition du diazote pur est de 77 K. En déduire l'enthalpie molaire de vaporisation du diazote.

III- La synthèse de l'ammoniac

La synthèse industrielle de l'ammoniac (sous forme gazeuse) se fait à partir d'un mélange de $N_{2(g)}$ et $H_{2(g)}$. $N_{2(g)}$ peut être obtenu par distillation de l'air et $H_{2(g)}$ par conversion du méthane par exemple. Cette partie aborde certains aspects permettant de dégager les paramètres optimums de cette synthèse.
On considère donc la réaction suivante :

$$N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} = 2\ NH_{3(g)}$$

$$\text{avec } \Delta_r G^0(T) = -87000 + 25{,}8\ T.\ln T + 31{,}6\ T\ (J.mol^{-1})$$

III-1 Calculer l'entropie molaire standard de réaction $\Delta_r S^0(T)$, l'enthalpie molaire standard de réaction $\Delta_r H^0(T)$ et la capacité thermique standard de réaction sous pression constante $\Delta_r C_p{}^0$.

III-2 Montrer que la température d'inversion T_i de la réaction de synthèse de l'ammoniac est comprise entre 458 K et 459 K ($R = 8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$).
Quel est le domaine de température qui permettrait d'obtenir un bon rendement thermodynamique ?

III-3 Les réactifs étant relativement coûteux, on cherche à déterminer quelle est la composition du mélange de gaz initial qui offre le meilleur rendement.

III-3a Donner l'expression de la pression totale P à l'équilibre et celle de la constante d'équilibre $K^0(T)$ en fonction des pressions partielles.

III-3b A pression totale et température fixées, déterminer les proportions en $N_{2(g)}$ et $H_{2(g)}$ qui conduisent à une pression partielle en ammoniac extrémale. Justifier pourquoi cet extremum correspond à un maximum.

III-4 On considère une mole totale de gaz d'un mélange de réactifs en proportions stœchiométriques.
Etablir une relation entre l'avancement ξ de la réaction à l'équilibre, la constante d'équilibre $K^0(T)$ et la pression totale P.

III-5 Pour des raisons de cinétique de réaction, la synthèse industrielle de l'ammoniac s'effectue vers 250 bar et 720 K en présence de catalyseur.
Justifier la valeur élevée de la pression choisie pour la synthèse de l'ammoniac.
Calculer l'avancement de cette réaction dans de telles conditions.

III-6 Le catalyseur utilisé pour la synthèse de l'ammoniac est du Fe_α qui peut être préparé par réduction de la magnétite Fe_3O_4. On envisage dans la suite de décrire la structure de la magnétite, qui est du type spinelle, à partir de celle de la wustite FeO. La structure idéale de FeO est de type NaCl.

III-6a Dessiner la structure de FeO.

III-6b Quels sont les types d'empilement correspondant à l'arrangement des cations et des anions dans FeO ? Quel est le nombre de cations et d'anions par maille ?

III-6c Quelles sont les géométries des sites interstitiels définis par l'empilement des anions et leurs nombres par maille ? Parmi ces sites, quels sont ceux qui sont occupés par les cations, et avec quel taux d'occupation ?

III-7 La description de la magnétite Fe_3O_4 à partir de FeO nécessite de considérer une formulation non stœchiométrique de la wustite de type $Fe_{1-x}O$.
Quelle est la valeur de x qui respecte les proportions de la formule chimique de la magnétite ?
Quel est le nombre d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} par maille de type $Fe_{1-x}O$ qui correspondrait à la magnétite ?

III-8 Par rapport à la structure de la wustite de type NaCl, il se produit alors une réorganisation de l'occupation des cations dans la maille (le sous réseau anionique reste inchangé). Deux modèles de réorganisation structurale sont possibles :
- un ion Fe^{2+} par maille vient occuper un site interstitiel tétraédrique. Il s'agit du type structural connu sous le nom de spinelle normal (ou direct) ;
- un ion Fe^{3+} par maille vient occuper un site interstitiel tétraédrique. Il s'agit du type structural connu sous le nom de spinelle inverse.

Calculer, pour les deux modèles (spinelle normal et spinelle inverse), les taux d'occupation des sites tétraédriques et octaédriques définis par l'empilement des ions oxygène. Indiquer pour les deux modèles, les proportions d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} qui occupent chaque type de géométrie de site.

III-9 Dans le cadre d'une description ionique des structures considérées, on prendra pour rayon ionique de l'ion oxygène 1,40 Å (1 Å = 10^{-10} m). Les valeurs des autres rayons ioniques des cations sont données dans le tableau ci-dessous :

coordinence	rayon ionique de Fe^{2+}	rayon ionique de Fe^{3+}
4	0,63 Å	0,49 Å
6	0,78 Å	0,645 Å

III-9a En appliquant le principe de contact mixte entre cation et anions plus proches voisins, calculer pour le cas du spinelle normal les deux valeurs du paramètre de maille attendues d'une part à partir de l'occupation du site tétraédrique, et d'autre part à partir de l'occupation du site octaédrique.

III-9b Faire de même dans le cas du spinelle inverse. Dans le cas où un type de site est occupé par plusieurs cations de tailles différentes, on modélisera ces cations par un

seul cation « fictif » dont la taille sera calculée par pondération de leurs proportions dans ce type de site.

III-9c Le type structural adopté par la magnétite est celui qui introduit le moins de distorsion par rapport à la maille initiale de la wustite dont elle est déduite.
En déduire le type de spinelle qui correspond à celui de la magnétite.

IV- H_2O et NH_3 : leurs solutions liquides

L'ammoniac est le plus soluble de tous les gaz dans l'eau liquide : la solution aqueuse obtenue s'appelle l'ammoniaque et elle permet un stockage de l'ammoniac. Cette solubilité, qui augmente quand la pression augmente et quand la température diminue, est de 54 $mol.L^{-1}$ à 0°C et 1 bar. Ce fait remarquable s'explique par la très grande analogie qui existe entre la molécule d'eau et celle d'ammoniac, dont on rappelle certaines des caractéristiques dans le tableau ci-dessous.

Molécules	NH_3	H_2O
Géométrie	AX_3E H–N–H ≈ 107° N–H ≈ 102 pm	AX_2E_2 H–O–H ≈ 104,5° O–H ≈ 96 pm
Moment dipolaire	1,47 D	1,85 D
Permittivité relative	22	80
Température de fusion (1 bar)	– 78°C	0°C
Température d'ébullition (1 bar)	– 33°C	100°C

IV-1 Quel serait l'angle de liaison idéal pour NH_3 et H_2O ? Expliquer les écarts observés et leur évolution entre les deux molécules.

IV-2 En supposant que le moment dipolaire de ces molécules est uniquement imputable à la polarisation des liaisons, calculer le moment dipolaire individuel de la liaison O–H, noté μ_{O-H}.
Un calcul analogue conduit au résultat μ_{N-H} = 1,31 D pour la liaison N–H. Justifier l'évolution observée entre μ_{O-H} et μ_{N-H}.

IV-3 Quelles seraient les valeurs attendues de μ_{N-H} et μ_{O-H} dans le cas d'une liaison totalement ionique ? On rappelle pour cela que 1 D = $3{,}33.10^{-30}$ C.m et que la valeur absolue de la charge de l'électron est e = $1{,}6.10^{-19}$ C.
En déduire une estimation de l'ionicité des liaisons N–H et O–H.

IV-4 Quelle propriété est associée à la valeur élevée des permittivités relatives de NH_3 et H_2O ? Conclure sur la solubilité des composés ioniques dans ces deux solvants.

IV-5 L'autoprotolyse de l'eau est décrite par l'équilibre :

$$2\ H_2O = H_3O^+ + HO^- \text{ avec } K_e(25°C) = 10^{-14} \text{ et } \Delta_rH^0 = -57{,}3\ kJ.mol^{-1}$$

Calculer le pH de l'eau pure à 80°C en considérant l'enthalpie standard de réaction indépendante de la température (R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$). Le milieu est-il plus basique ou plus acide qu'à 25°C ?

IV-6 On se place dans toute la suite à 25°C, et on désire préparer 1 litre d'une solution aqueuse tampon à partir de c moles de NH_3 et c' moles de NH_4Cl. Nous supposerons que c et c' sont du même ordre de grandeur et on donne $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,3$.

IV-6a Donner deux propriétés caractérisant une solution tampon.

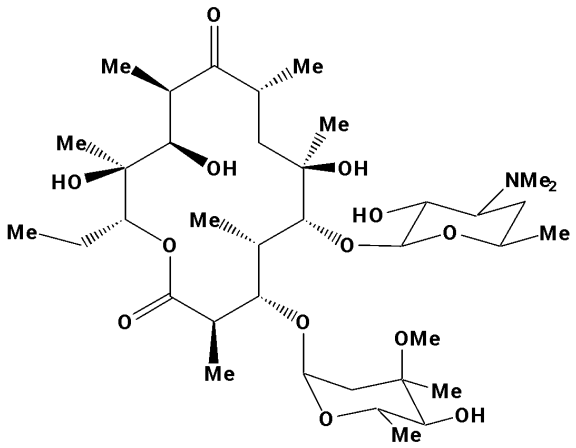
IV-6b Etablir l'expression du pH, noté pH_0, d'une telle solution en fonction de pK_A, c et c', en justifiant les approximations réalisées.

IV-6c Quelles quantités relatives de NH_3 et de NH_4Cl doit-on dissoudre dans un litre final de solution aqueuse pour obtenir une solution tampon de $pH_0 = 9,0$?

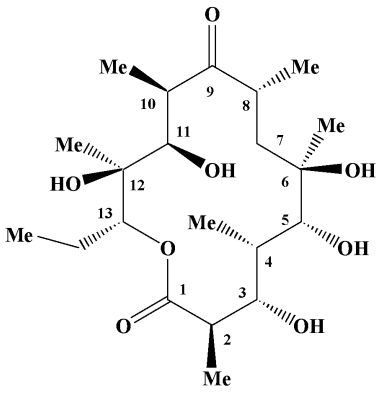
IV-6d Quelle condition doit être respectée pour que cette solution reste insensible à une dilution de facteur 10^3 ?

Partie B

Le champignon *Streptomyces erythreus* est la source d'antibiotiques de type macrolide qui sont connus sous le nom d'érythromycines. Les érythromicines occupent une place très importante en médecine grâce à leurs propriétés antibactériennes.
Nous allons nous intéresser à la synthèse de l'érythronolide B (**1**) qui est le précurseur dans la biosynthèse de toutes les érythromycines.
L'érythronolide B (**1**) est une molécule complexe, constituée d'une lactone cyclique à 14 chaînons (une lactone est un ester cyclique) et présentant 10 atomes de carbones asymétriques.

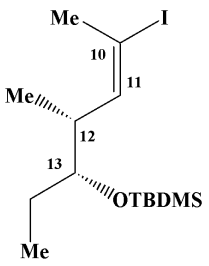


érythromycine A

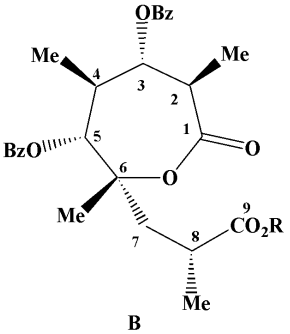


érythronolide B (1)

La stratégie de synthèse développée par Corey dans les années 80 met en jeu les 2 fragments **A** et **B** représentés dans le Schéma 1.



A



B

TBDMS = *tert*-butyldiméthylsilyl
Bz = benzyl

Schéma 1

I- Synthèse du fragment A

I-1 L'intermédiaire clé **A**, optiquement actif, est synthétisé à partir de l'acide crotonique **2** en plusieurs étapes. (Schéma 2)

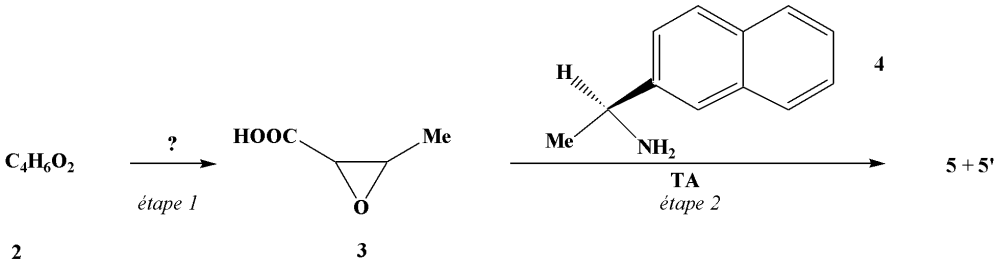


Schéma 2

I-1a Quel est le nombre d'insaturation du composé **2** ? Sachant que l'acide crotonique **2** est de stéréochimie *E*, donner son nom en nomenclature systématique et sa structure. Quelle particularité présente un tel système ?

I-1b Lors de l'étape 1, l'acide crotonique **2** est transformé en composé **3**. Quel est le nom de cette réaction ? Citer un réactif classique utilisé pour effectuer cette étape.

I-2 L'époxy acide formé **3** est-il optiquement actif ? Justifier votre réponse.

L'époxy acide **3** mis en réaction à température ambiante avec la (*S*)-(-)-α-naphtyléthylamine **4** conduit à un mélange de deux produits solides **5** et **5'** (étape 2).

I-3 A quelle classe fonctionnelle appartient le composé **4** ? Quelles propriétés possède ce composé ?

1.1 I-4 **En représentant** 4 **sous forme simplifiée, écrire l'équation-bilan de la réaction. Quel type de réaction est mis en jeu ?**

I-5 Donner les structures de **5** et **5'**. Quelle relation stéréochimique lie ces 2 composés ? Est-il possible de les séparer ? Justifier. Si oui, proposer une méthode de séparation.

Les composés **5** et **5'** sont traités séparément par l'acide méthanesulfonique, CH_3SO_3H, et l'extraction fournit chacun des époxy acides optiquement purs **6** et **6'**. La suite des réactions est effectuée sur le composé **6** ayant la bonne stéréochimie.
L'action du chloroformate d'éthyle $ClCO_2Et$ sur l'isomère **6** conduit à un anhydride mixte qui est réduit par le tétrahydruroborate de sodium en alcool primaire. Cet alcool **7** est protégé par action du 2-méthoxypropène en présence d'une trace d'acide (étape 5).

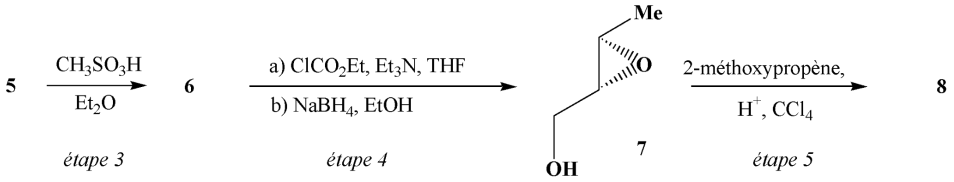


Schéma 3

I-6 Ecrire l'équation-bilan de la réaction mise en jeu dans l'étape 3. Quel rôle joue l'acide méthanesulfonique ?

I-7 Représenter les composés **6** et **6'** obtenus. Quelle relation stéréochimique existe-t-il entre ces 2 époxy acides ? Expliquer l'intérêt des étapes 2 et 3.

I-8 L'époxy acide **6** présente le spectre RMN ^{1}H suivant :

δ (en ppm)	multiplicité	intégration
1,21	doublet	3H
3,03	multiplet	1H
3,40	doublet	1H
11,0	singulet	1H

Attribuer les signaux aux atomes d'hydrogène correspondants en justifiant la multiplicité.

I-9 Proposer un mécanisme de formation en milieu basique de l'anhydride mixte formé dans la réaction a) de l'étape 4. Donner sa structure.

I-10 Donner la formule semi-développée du 2-méthoxypropène. Représenter le carbocation le plus stable obtenu par l'action du catalyseur acide sur le 2-méthoxypropène. Justifier.

I-11 Proposer un mécanisme pour la réaction de protection de l'alcool **7** avec le 2-méthoxypropène (étape 5). Donner la formule semi-développée de **8**. Nommer la nouvelle fonction créée dans **8**.

L'action du bromure d'éthénylmagnésien sur le composé **8** fournit après hydrolyse le composé **9** (étape 6) puis le groupe protecteur est enlevé pour conduire au diol **10** (étape 7). Celui-ci est transformé en plusieurs étapes en précurseur **A**.

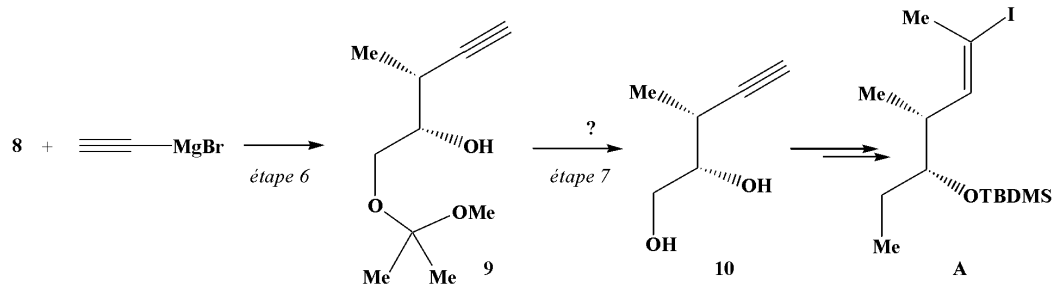


Schéma 4

I-12 Ecrire le schéma mécanistique de l'action de l'organomagnésien sur le composé **8**. Justifier la stéréochimie ainsi que la régiochimie observées.

I-13 Proposer un réactif pour effectuer l'étape 7. Décrire les conditions expérimentales nécessaires pour réaliser cette réaction.

II- Synthèse du fragment B

La synthèse du fragment **B** commence par une séquence réactionnelle présentée dans le Schéma 5. La *C*-alkylation régiosélective du 2,4,6-triméthylphénol conduit à la diènone **12** qui subit une réaction sélective suivie d'une oxydation forte par le réactif de Jones. Le composé **14** obtenu est traité par le dibrome en présence de bromure de potassium pour donner un mélange de bromolactones **15** et **15'**. La saponification avec la potasse fournit après acidification les époxy céto acides **18** et **18'**. La suite des réactions est effectuée sur le composé **18** ayant la bonne stéréochimie.

Traité par une solution aqueuse de dibrome et de bromure de potassium, **18** subit une seconde bromolactonisation pour conduire à **19**.

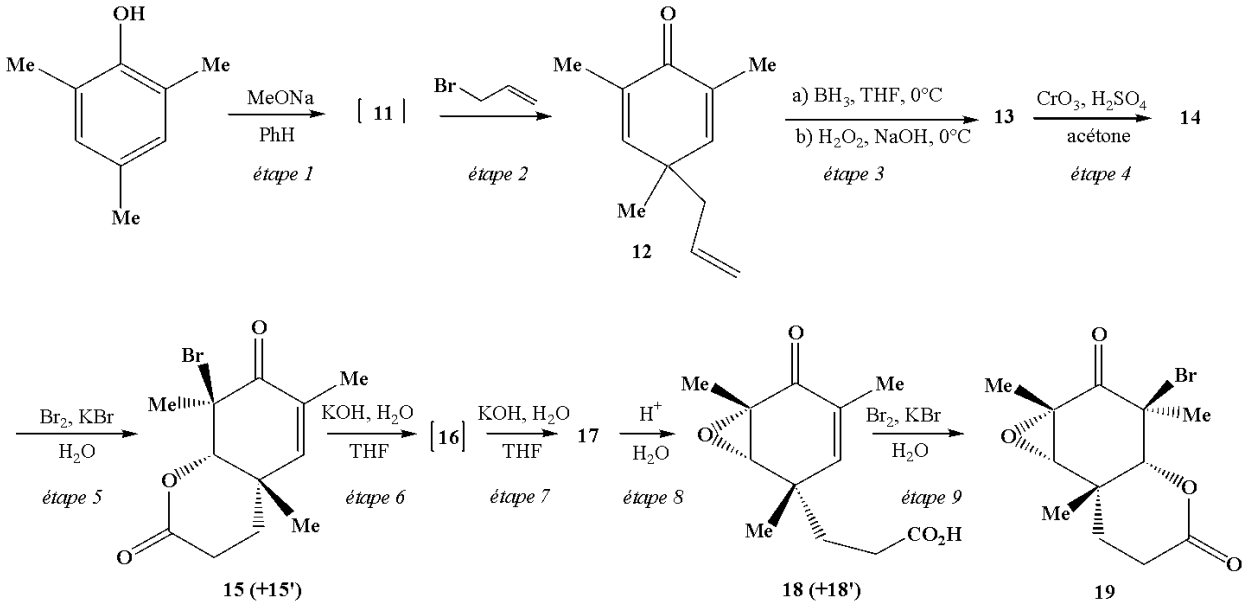


Schéma 5

II-1 Représenter la structure du composé **11** et écrire ses formes mésomères. A partir de celles-ci, justifier la formation de **12**. Le composé **12** est-il optiquement actif ? Quels autres composés pourraient être obtenus ?

II-2a Donner la structure de Lewis du borane (Z(B) = 5). Quel est le nom de la réaction a) de l'étape 3 ? Représenter le schéma mécanistique de cette réaction.

II-2b Ecrire l'équation-bilan de la réaction b) de l'étape 3. Représenter la structure du composé **13**.

II-3 Le traitement du composé **13** par le réactif de Jones (étape 4) fournit le composé **14**. Donner la formule semi-développée de **14**. Quelle particularité présentent les structures de **12**, **13** et **14** ?

II-4 Le traitement du composé **14** par la solution de dibrome et de bromure de potassium dans l'eau forme un intermédiaire. Représenter la structure de cet intermédiaire. A partir de celui-ci, proposer un mécanisme permettant d'expliquer la formation de la bromolactone **15** et la stéréochimie observée. La bromolactone **15** est-elle optiquement active ?

II-5 La saponification de la bromolactone **15** conduit à un intermédiaire **16** qui évolue vers le composé **17**. Proposer un mécanisme et donner les structures de **16** et **17**.

II-6 Combien la molécule **18** possède-t-elle de centres asymétriques ? Donner la configuration absolue des atomes de carbone correspondants en justifiant.

II-7 Par analogie avec l'étude de la synthèse du fragment **A**, proposer une méthode permettant d'obtenir l'époxyde **18** énantiomériquement pur. Préciser les réactifs pouvant être utilisés.

La bromolactone **19** subit plusieurs traitements pour former le composé **20**. Celui-ci est réduit en alcool (étape 10), les fonctions alcool sont protégées par le groupe benzyle (Bz) (étape 11), et le diol protégé **21** traité par l'amidure lithié de la diisopropylamine (LDA) puis l'iodure de méthyle conduit au composé **22**. (Schéma 6)

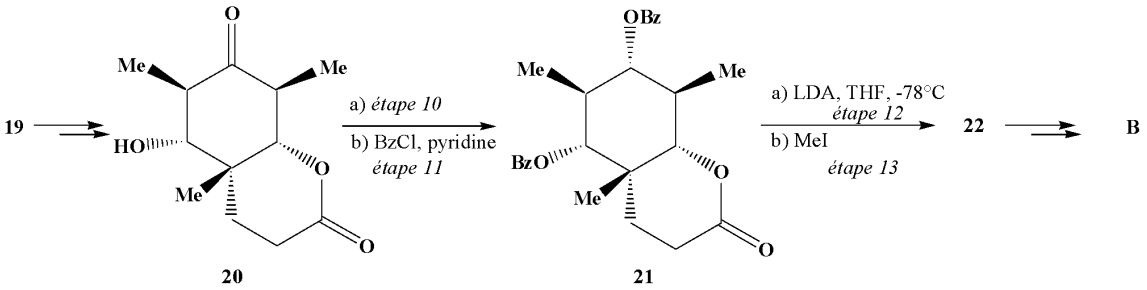


Schéma 6

II-8 Quelles sont les fonctions susceptibles d'être réduites dans le composé **20** ? Citer les réducteurs spécifiques de chacune de ces fonctions.

II-9 Quel type de réaction entre en jeu dans l'étape 11 du schéma 6 ?

II-10 Ecrire l'anion qui se forme par action du LDA (étape 12) sur le composé **21** en justifiant sa stabilité. La réaction avec MeI (étape 13) se fait avec une bonne diastéréoselectivité. Donner la structure majoritaire du composé **22**.

Le fragment **B** est obtenu à partir du composé **22** en 2 étapes puis couplé au fragment **A** pour former l'érythronolide B **(1)**.

Fin de l'énoncé