ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES.
ECOLES NATIONALES SUPERIEURES DE L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE,
DES TECHNIQUES AVANCEES, DES TELECOMMUNICATIONS,
DES MINES DE PARIS, DES MINES DE SAINT-ETIENNE, DES MINES DE NANCY,
DES TELECOMMUNICATIONS DE BRETAGNE.
ECOLE POLYTECHNIQUE (Filière TSI).

CONCOURS D'ADMISSION 2002

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : PC

Durée de l'épreuve : 4 heures

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit

Sujet mis à la disposition des concours : Cycle International, ENSTIM, TPE-EIVP.

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :
CHIMIE 2002-Filière PC

Cet énoncé comporte 12 pages de texte.
Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

DÉBUT DE L'ÉNONCÉ

Partie A : Introduction au Génie de la Réaction Chimique

Un procédé de fabrication est en général conçu autour d'une ou plusieurs réactions chimiques. La connaissance de base, thermodynamique et cinétique, de ces réactions est certes essentielle, mais c'est le **génie de la réaction chimique** qui va permettre de concevoir les réacteurs industriels, de calculer leurs dimensions et d'optimiser leurs conditions de fonctionnement.

Ce problème aborde certains aspects du génie de la réaction chimique dans un contexte relativement simple : on se propose de découvrir le principe de fonctionnement de trois types de réacteurs, leur mode de calcul, ainsi que leurs critères de choix.

On considérera dans tout ce problème que le milieu réactif est **liquide**, **de volume constant**, et comporte en général n composés A_i, supposés constituer entre eux une solution **idéale**.

Ce milieu est le siège de m réactions chimiques repérées par l'indice k ($1 \leq k \leq m$). La $k^{ième}$ réaction correspond au bilan : $\sum_{i=1}^{n} \nu_{i,k} A_i = 0$. Les coefficients stœchiométriques $\nu_{i,k}$ sont **algébriques** : leur signe obéit à la convention usuelle sur les produits et réactifs d'une transformation chimique.

La vitesse **spécifique** d'une réaction chimique k, notée w_k, est exprimée en quantité de matière par unité de temps

et de volume.

A-I. PREMIERE APPROCHE DES MODELES DE REACTEURS

On considère tout d'abord un "réacteur élémentaire", c'est-à-dire une enceinte de volume constant V, utilisée pour réaliser une ou plusieurs réactions chimiques dans des conditions désirées.
A l'instant t, on suppose que ce réacteur contient n_i (t) moles de chaque constituant A_i (i = 1,..n) dont les concentrations respectives $C_i(t)$ sont supposées **uniformes dans tout le volume**. Ce réacteur est alimenté par un débit molaire $J_{iE}(t)$ en chaque constituant i ; par ailleurs chaque constituant i est soutiré avec un débit molaire $J_{iS}(t)$. On suppose également que ce réacteur fonctionne dans des conditions **isothermes**.

1- Montrer que la variation au cours du temps de la concentration molaire de chaque constituant dans le réacteur peut s'écrire sous la forme :

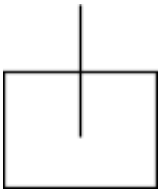
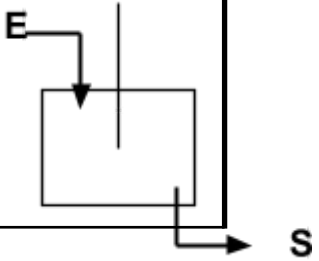
$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{k=1}^{m} \nu_{i,k}\, w_k + \frac{1}{V}\left(J_{iE} - J_{iS}\right)$$

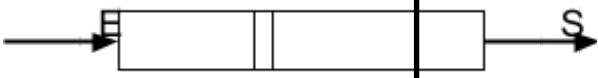
2- On envisage tout d'abord le cas particulier : $J_{iE} = 0$ et $J_{iS} = 0$ pour tout i et à tout instant. Le système physico-chimique étudié est–il ouvert ou fermé ? Est-il isolé ? Vers quel type d'état asymptotique tend-il lorsque $t \rightarrow \infty$?

3- On se place maintenant dans le cas général où les débits molaires J_{iE} et J_{iS} ne sont pas tous nuls. Dans le cas où les débits molaires J_{iE} et J_{iS} sont constants dans le temps, le système tend asymptotiquement vers un état stationnaire. Définir ce terme avec précision.

A-II.- PRESENTATION DES TROIS TYPES DE REACTEURS IDEAUX

Les réacteurs dits idéaux constituent des modèles de référence pour la description des réacteurs réels. Dans ce problème, on distinguera les trois grandes classes suivantes :

- le réacteur fermé parfaitement agité (RFPA)	
- le réacteur continu parfaitement agité (RCPA)	

- le réacteur tubulaire ou réacteur piston (RP)	

On désignera par V le volume total de chacun des réacteurs.

Dans le cas du réacteur fermé parfaitement agité (RFPA), $\mathbf{J_{iE} = 0 = J_{iS}} \quad \forall \mathbf{i} \in \{\mathbf{1,..,n}\}$. Le mélange réactionnel est introduit dans le réacteur à l'instant t = 0 et soutiré à l'instant t_f. Tout au long de l'opération, les concentrations respectives $C_i(t)$ évoluent de la valeur initiale C_i^0 à la valeur finale C_i^f.

Les réacteurs ouverts (RCPA) et (RP) sont traversés par un écoulement de **débit volumique total F** supposé uniforme et constant. On note τ le rapport V/F et on le nomme **temps de séjour**. On suppose que la composition de l'alimentation E de ces réacteurs est maintenue constante (les concentrations C_i^E des composés i dans l'alimentation sont constantes) et qu'ils fonctionnent dans des conditions stationnaires (les concentrations internes C_i et les concentrations de soutirage C_i^S des composés i respectivement dans le réacteur et dans le soutirage sont constantes).

Dans le cas des réacteurs parfaitement agités (RFPA et RCPA), le milieu est supposé avoir une composition uniforme en tout point et identique à celle du flux sortant du réacteur dans le cas du RCPA.

Dans le cas du réacteur piston RP, au contraire, les espèces chimiques se déplacent tout au long du réacteur en se transformant progressivement.

Dans cette partie A.II, on examine le cas particulier où une seule réaction (m = 1), de vitesse spécifique w_1, peut se produire dans le milieu.

4- Pour le réacteur de type RFPA, établir la relation : $\mathbf{t_f = \int_{C_i^0}^{C_i^f} \frac{dC_i}{\nu_{i,1} w_1}}$, valable pour tout i.

5- Pour le réacteur de type RCPA, établir la relation : $\boldsymbol{\tau = \frac{C_i^S - C_i^E}{\nu_{i,1} w_1}}$, valable pour tout i.

6- Le réacteur piston RP est considéré comme une suite de "réacteurs élémentaires" (au sens donné à ces termes en **A.I**) disposés en série et de volume dV.

Justifier la relation différentielle valable en tout point à l'état stationnaire :

$$\frac{dC_i}{d\theta} = \nu_{i,1} w_1 \qquad \textbf{(1)} \qquad \textbf{avec} \quad d\theta = \frac{dV}{F}$$

Remarque : on peut aussi considérer θ comme le temps mis par un élément de fluide entre l'entrée E du réacteur et la position considérée.

Intégrer ensuite la relation différentielle (1) sur l'ensemble du réacteur piston pour trouver :

$$\tau = \int_{C_i^E}^{C_i^S} \frac{dC_i}{\nu_{i,1} w_1} \qquad (2)$$

A-III.- COMPARAISON DES TROIS TYPES DE REACTEURS IDEAUX- CHOIX D'UN REACTEUR DANS UN CAS SIMPLE

On se propose de comparer les performances des trois types de réacteurs présentés dans la partie A.II sur le cas précis d'une réaction.

7- Soit un réacteur de 100 L de type RCPA. Ce réacteur est le siège d'une seule réaction : $A_1 \rightarrow A_2$, d'ordre 0 par rapport à A_2 et d'ordre α inconnu par rapport à A_1. La concentration de A_1 dans l'alimentation est $C_1^E = 0{,}1$ mol.L^{-1}. On donne ci-après les résultats d'une étude expérimentale relative à ce réacteur dans laquelle on a déterminé la concentration C_1^S en A_1 dans le soutirage pour différentes valeurs du débit volumique total F.

F (en L.min^{-1})	C_1^S / C_1^E
10	1/15
20	1/8,1
30	1/5,6
50	1/3,8
100	1/2,4

Donner l'expression de la loi de vitesse dans l'hypothèse d'un ordre α égal à 1. Calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 pour les cinq valeurs de F reportées dans le tableau. Conclure.
Donner la valeur numérique moyenne de cette constante de vitesse en précisant l'unité.

8- Sachant que l'on veut traiter un débit de 50 L. min $^{-1}$ du mélange réactionnel précédent (concentration initiale en A_1 : 0,1 mol.L^{-1}), déterminer quel taux de transformation de A_1 en A_2 permettent d'atteindre :

a- un RCPA de 100 L ;

b- deux RCPA de 50 L chacun disposés en série .

9- Avec un réacteur piston de 100 L, toujours pour un débit de 50 L. min^{-1}, le taux de transformation obtenu est de 95%. En reprenant l'expression du temps de séjour retrouver cette valeur. Commenter.

On prendra $\exp(-2,8) \approx 0,06$.

A-IV.- ETUDE D'UN SYSTEME REACTIONNEL PLUS COMPLEXE.

On envisage dans cette partie le problème très fréquent de réactions consécutives, à partir d'un exemple, la fabrication de la **méthylolurée.**

C'est un intermédiaire important dans la fabrication des matières plastiques appelées uroplastes. La méthylolurée : $NH_2CONHCH_2OH$ (composé A_3) se forme dans une solution aqueuse à 35 °C et pH = 5 par la réaction entre l'urée NH_2CONH_2 (composé A_1) et le formol (nom commun du méthanal en solution aqueuse, composé A_2,).

Cette réaction (réaction 1) se déroule selon un ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. Sa constante de vitesse est notée k_1 :

$$\underset{A_1}{NH_2CONH_2} + \underset{A_2}{H_2CO} \xrightarrow{k_1} \underset{A_3}{NH_2CONHCH_2OH} \qquad [1]$$

Une autre réaction (réaction 2) a lieu ensuite, également d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs :

$$\underset{A_3}{NH_2CONHCH_2OH} + \underset{A_1}{NH_2CONH_2} \xrightarrow{k_2} \underset{A_4}{NH_2CONHCH_2NHCONH_2} + \underset{A_5}{H_2O} \qquad [2]$$

Les constantes de vitesse ont les valeurs suivantes :

$k_1 = 3,36.\ 10^{-4}\ mol^{-1}.L.s^{-1}$ $\qquad$ $k_2 = 4,02.\ 10^{-5}\ mol^{-1}.L.s^{-1}$

En opérant en présence d'un excès d'urée (5 $mol.L^{-1}$), on provoque une dégénérescence d'ordre par rapport à l'urée. La concentration en formol de l'alimentation est de 0,5 $mol.L^{-1}$. Il n'y a pas de méthylolurée dans l'alimentation.

10- On envisage de réaliser la production de A_3 dans un réacteur piston RP. Après l'avoir généralisée au cas de deux réactions chimiques, écrire la relation **(1)** (établie à la question **6**) pour les composés A_2 puis A_3.

11- Exprimer en fonction du paramètre θ la variation de la concentration en méthanal.

12- Déterminer ensuite la variation de la concentration en méthylolurée le long du réacteur. Montrer qu'elle passe par un maximum pour une valeur donnée de la variable θ.

Calculer ce temps de séjour optimal. On prendra $\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \approx 2{,}1$.

Pour cette durée optimale de séjour, le taux de transformation calculé grâce à l'expression précédemment obtenue est proche de 90%

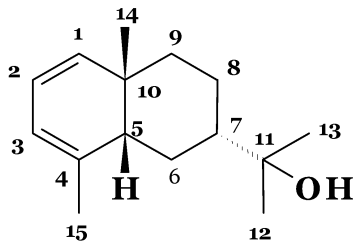
13-. A quelle longueur optimale du réacteur, supposé cylindrique, de diamètre interne D et alimenté par le débit volumique F, correspond ce temps de séjour optimal ?

Partie B : Synthèse de l'occidentalol

Le (+)-occidentalol est un sesquiterpène naturel présent dans la sève de certains conifères (thuya occidentalis par exemple). La détermination de sa structure et la construction du squelette de cette molécule ont été l'objet de nombreuses recherches.

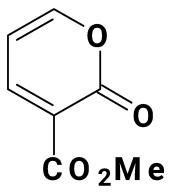
I. Structure du (+)-occidentalol.

La formule du (+)-occidentalol est la suivante :

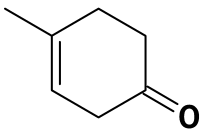


1- Indiquer, parmi les atomes de carbone 5, 6, 7, 8, 9 et 10, ceux qui sont asymétriques. Justifier la réponse. Donner leur configuration.

La synthèse proposée par E.J. Corey en 1972 utilise une α-pyrone **A** et une cétone **B**
(Tetrahedron Lett., **1972,** 4651.)



A



B

II. Synthèse de la cétone B.

2- À partir du toluène, proposer en une ou plusieurs étapes, une synthèse de la 4-méthylaniline **C**.
Préciser lorsque cela est possible les mécanismes des réactions rencontrées et justifier les régiosélectivités observées au cours de la synthèse.

3- Comment transformer le groupe amino de la molécule **C** en groupe hydroxyle pour obtenir le composé **D** ?
Donner les équation-bilan des réactions mises en jeu. Nommer le composé **D**.

4- Le composé **D** est traité par de l'hydroxyde de sodium et donne un anion qui réagit avec l'iodométhane pour donner le composé **E**.
Donner la formule de **E**. Expliquer le rôle de l'hydroxyde de sodium. Donner le mécanisme de la réaction faisant intervenir l'iodométhane.

5- Le spectre RMN du proton ^1H du composé **E** est donné sur la figure 1.
Interpréter l'allure du spectre, et montrer qu'il correspond bien à **E.** (Voir données de RMN en fin de sujet)

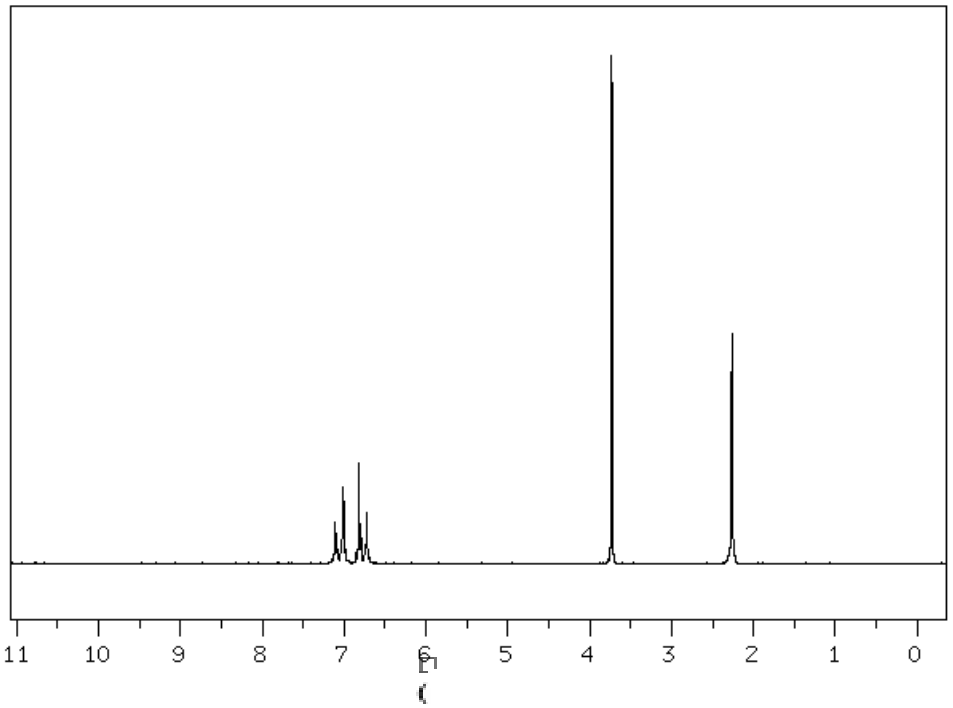
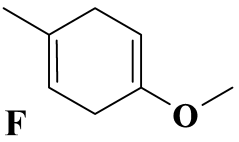


Figure 1. La fréquence de l'appareil est de 89,56 MHz.

6- E est placé dans de l'ammoniac liquide. On ajoute du lithium et de l'éthanol. Le composé **F** est obtenu selon la réaction d'équation-bilan :

E + 2 Li + 2 EtOH = F + 2 EtOLi

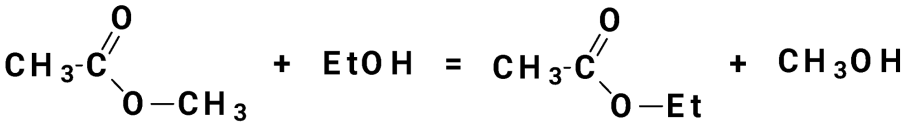


Pourquoi n'a-t-on pas fait une hydrogénation catalytique du composé **E** pour obtenir directement le composé **F** ?
L'éthanol agit comme acide dans l'ammoniac liquide, quel est le rôle du lithium ?

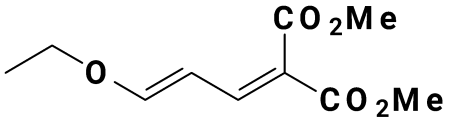
7- L'hydrolyse de **F** par de l'acide sulfurique à 10 % dans un mélange eau-méthanol conduit à l'obtention du composé **B**.
Proposer un mécanisme permettant d'expliquer la formation de **B**.
Quel est l'énol le plus stable formé à partir de **B** ?

III. Synthèse de l'A-pyrone A.

8- Proposer un mécanisme pour la réaction suivante, en milieu acide :



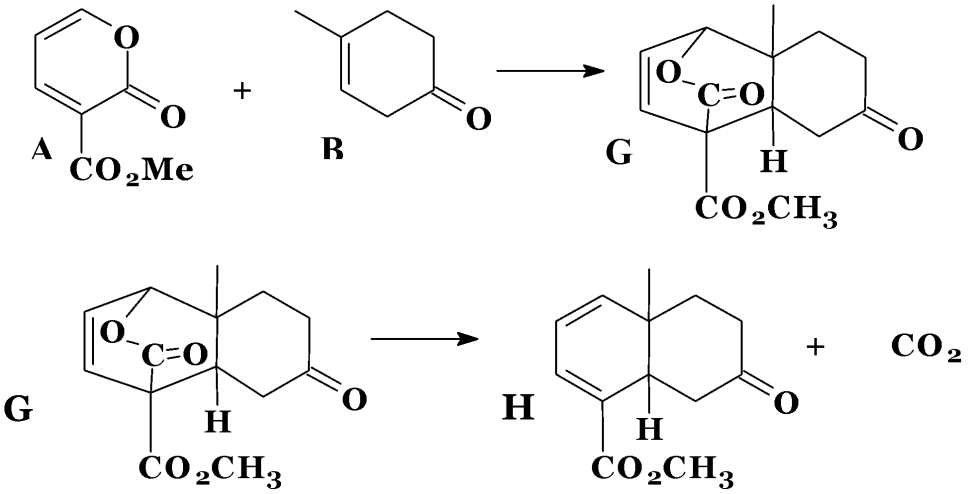
9- Un court chauffage du 3-éthoxyallylidènemalonate de diméthyle en milieu acide (acide formique) produit l'α-pyrone-3-carboxylate de méthyle **A.** En s'inspirant de la question précédente, interpréter cette réaction, et proposer un mécanisme.



3-éthoxyallylidènemalonate de diméthyle

IV. Formation du squelette.

L'α-pyrone **A** réagit avec la cétone **B** à 150°C pendant 24 heures sous courant d'azote pour donner finalement le cétoester **H**. L'intermédiaire réactionnel **G**, non isolé provient de la réaction directe entre **A** et **B**.



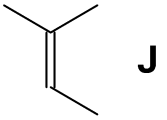
Orbitales moléculaires du système π de la cétone B.

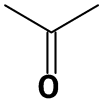
Les orbitales moléculaires sont calculées par la méthode de Hückel simple. Le groupe méthyle est assimilé à un groupe mésomère donneur et apporte ainsi 2 électrons π.

Les paramètres de Huckel utilisés dans ce problème sont les suivants :

Atome ou groupement		Intégrale coulombienne	Intégrale de résonance
Oxygène	un électron :	$\alpha_O = \alpha + \beta$	$\beta_{CO} = \beta$
	deux électrons :	$\alpha_O = \alpha + 2\,\beta$	$\beta_{CO} = 0{,}8\,\beta$
Méthyle		$\alpha_{Me} = \alpha + 2\,\beta$	$\beta_{CMe} = 0{,}7\,\beta$

La cétone **B** contient deux systèmes π non conjugués. La cétone **B** peut être modélisée par la somme de deux fragments qui donnent les niveaux d'énergie des systèmes π.
Les fragments utilisés pour la modélisation sont l'acétone (propanone) **I** et le 2-méthylbut-2-ène **J**.


J



I

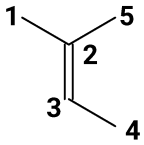
Le tableau suivant donne l'énergie et les coefficients des orbitales moléculaires de la propanone.
Par exemple, la valeur 0,29 correspondant à l'Orbitale Moléculaire n° 1a (**OM N° 1a**) et l'atome 4 est le coefficient de l'orbitale atomique de l'atome 4 dans la combinaison linéaire donnant l'orbitale moléculaire 1a.

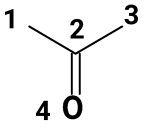
	Energie	**atome 1**	**atome 2**	**atome 3**	**atome 4**
OM N° 1a	α + 2,52 β	0,60	0,45	0,60	0,29
OM N° 2a	α + 2,00 β	− 0,71	0,00	0,71	0,00
OM N° 3a	α + 1,35 β	− 0,32	0,30	− 0,32	0,84
OM N° 4a	α − 0,87 β	− 0,21	0,84	− 0,21	− 0,45

Le tableau suivant donne l'énergie et les coefficients des orbitales moléculaires du 2-méthylbut-2-ène.

	Energie	**atome 1**	**atome 2**	**atome 3**	**atome 4**	**atome 5**
OM N° 1	α + 2,5 β	0,56	0,42	0,26	0,36	0,56
OM N° 2	α + 2,19 β	− 0,30	− 0,08	0,24	0,87	− 0,30
OM N° 3	α + 2,00 β	− 0,71	0,00	0,00	0,00	0,71
OM N° 4	α + 0,52 β	− 0,27	0,57	0,67	− 0,31	− 0,27
OM N° 5	α − 1,23 β	− 0,16	0,71	− 0,66	0,14	− 0,16

La numérotation des atomes dans ces deux fragments est la suivante :

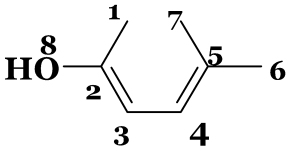




10- Classer l'ensemble des orbitales moléculaires π précédentes par ordre d'énergie croissante. Parmi l'ensemble de ces orbitales, quelle est la plus haute occupée (HO), quelle est la plus basse vacante (BV) ? Justifier.

Orbitales moléculaires du système π de l'énol issu de la cétone B.

Cet énol est modélisé par le 5-méthylhexa-2,4-dién-2-ol, avec la numérotation suivante :



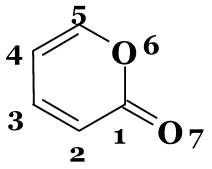
Le tableau suivant donne l'énergie et les coefficients des orbitales moléculaires de l'énol **K**.

	Energie	atome 1	atome 2	atome 3	atome 4	atome 5	atome 6	atome 7	atome 8
OM N° 1	α + 2,56 β	0,50	0,41	0,22	0,17	0,20	0,25	0,25	0,58
OM N° 2	α + 2,47 β	− 0,27	− 0,18	− 0,01	0,15	0,38	0,56	0,56	− 0,31
OM N° 3	α + 2,00 β	− 0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	− 0,70	0,70	0,10
OM N° 4	α + 2,00 β	− 0,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	− 0,11	0,65
OM N° 5	α + 1,34 β	− 0,21	0,19	0,59	0,60	0,21	− 0,23	− 0,23	− 0,24
OM N° 6	α + 0,22 β	0,19	− 0,49	− 0,42	0,40	0,51	− 0,20	− 0,20	0,22
OM N° 7	α − 0,89 β	0,14	− 0,60	0,30	0,33	− 0,59	0,14	0,14	0,17
OM N° 8	α − 1,71 β	− 0,08	0,41	− 0,58	0,57	− 0,39	0,07	0,07	− 0,09

11- Quelle est l'orbitale la plus haute occupée, quelle est l'orbitale la plus basse vacante ? Justifier.

Orbitales moléculaires du système π de l'α-pyrone A.

L'α-pyrone-3-carboxylate de méthyle **A** est modélisée par l'α-pyrone **L** sans le groupe carbométhoxy (**CO_2CH_3**) avec la numérotation suivante :



L

Le tableau suivant donne l'énergie et les coefficients des orbitales moléculaires de l'α-pyrone **L** :

	Energie	atome 1	atome 2	atome 3	atome 4	atome 5	atome 6	atome 7
OM N° 1	α + 2,69 β	0,39	0,19	0,13	0,16	0,29	0,79	0,23
OM N° 2	α + 1,65 β	0,39	0,41	0,28	0,06	− 0,19	− 0,46	0,60
OM N° 3	α + 1,48 β	− 0,19	0,25	0,55	0,57	0,30	− 0,17	− 0,39
OM N° 4	α + 0,66 β	− 0,18	− 0,52	− 0,17	0,41	0,44	− 0,15	0,53
OM N° 5	α − 0,5 β	0,38	0,31	− 0,54	− 0,04	0,56	− 0,30	− 0,26
OM N° 6	α − 1,14 β	0,56	− 0,35	− 0,16	0,53	− 0,44	− 0,03	− 0,26
OM N° 7	α − 1,85 β	0,41	− 0,50	0,51	− 0,44	0,30	− 0,15	− 0,15

12- Établir le déterminant séculaire de la molécule. La numérotation des atomes doit être rigoureusement respectée.

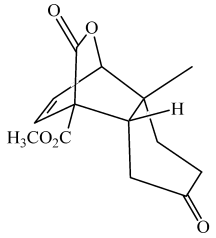
13- Quelle est l'orbitale la plus haute occupée, quelle est l'orbitale la plus basse vacante ? Justifier.

Réaction.

14- L'α-pyrone **L** peut réagir avec la cétone **B** ou l'énol **K** selon une réaction que l'on nommera. Préciser dans chaque cas quel est l'électrophile et quel est le nucléophile. En admettant que la liaison carbone-carbone qui se forme de façon privilégiée fait intervenir les atomes qui ont les plus gros coefficients dans chacune des orbitales interagissantes, déterminer quels sont les produits majoritaires obtenus dans chaque cas (seule la régiosélectivité de la réaction sera prise en compte pour cette question).

15- Quel est de la cétone **B** ou de l'énol **K** le composé le plus réactif vis à vis de l'α-pyrone **A** ? Conclure.

16- À quel(s) stéréoisomère(s) doit-on s'attendre lors de la formation de **G** ? Expliquer.
Dans la suite du problème les raisonnements sont faits sur le seul stéréoisomère :



17- Proposer un mécanisme pour le passage de **G** à **H**.

V. Transformation du groupe carbométhoxy en groupe méthyle.

Un mélange équimolaire d'éthane-1,2-diol et de **H** en solution dans le benzène est chauffé en présence d'acide paratoluène sulfonique. Un composé **M** est obtenu.

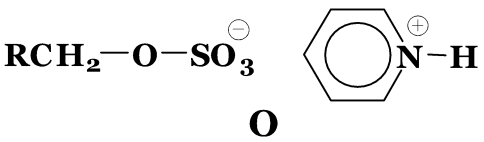
18- Donner la formule de **M** et le mécanisme de sa formation. Quel est le rôle de l'acide paratoluène sulfonique ?

M est traité par le tétrahydruroaluminate de lithium (**$LiAlH_4$**) dans l'éther et donne un composé **N** après hydrolyse.
19- Peut-on utiliser le tétrahydruroaluminate de lithium dans un solvant protique tel que l'eau ou l'alcool ? Pourquoi ?

20- Rappeler le schéma mécanistique simple d'action d'un organomagnésien mixte sur un ester.

21- Par analogie, proposer un mécanisme pour la formation de **N** et donner sa formule développée.

L'alcool **N** noté **RCH_2OH** est mis en réaction avec un mélange équimoléculaire de trioxyde de soufre et de pyridine en solution dans le tétrahydrofurane (THF) à 0°C pendant 5 heures. Il se forme un sulfonate de pyridinium **O**.



Le groupe sulfonate de pyridinium est un très bon nucléofuge.

O est traité par le tétrahydruroaluminate de lithium dans le THF et donne **P** de formule **$C_{14}H_{20}O_2$**.

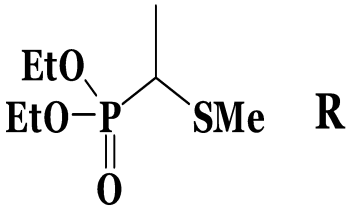
22- Interpréter cette dernière réaction. De quel type de réaction s'agit-il ? Donner la formule de **P**.

P chauffé en présence d'une solution d'acide chlorhydrique molaire donne **Q**.

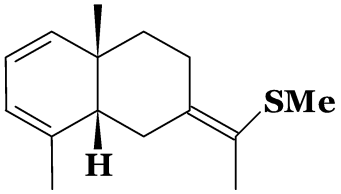
23- Donner la formule de **Q**. Quel est l'intérêt du groupe protecteur utilisé ici ?

VI. Transformation du groupe carbonyle.

Q est traité par le composé **R** en présence d'une base organique dans le diméthyléther à 62 °C. Le composé **S** est obtenu.



R

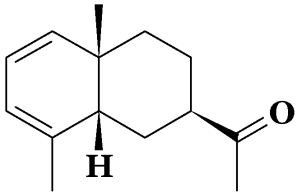


S

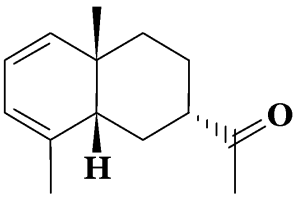
24- Montrer que le composé **R** possède un atome d'hydrogène labile. Que donne l'action de la base organique sur ce composé ?

25- Expliquer la formation de **S** en remarquant la similitude avec une réaction que l'on précisera.

Le groupe méthylthio **SMe** est transformé en groupe hydroxy **OH**. La tautomérisation qui s'ensuit donne finalement un couple de diastéréoisomères **T1** et **T2**. Les proportions obtenues sont dans le rapport [**T1**]/[**T2**] = 1/2,9. **T1** est éliminé par chromatographie sur gel de silice.



T1



T2

26- De quelle tautomérie s'agit-il dans la transformation précédente ? (La stéréosélectivité n'est pas à expliquer).

27-Expliquer en quatre lignes au maximum le principe de la chromatographie.

28- Le composé **T2** est transformé en (+)-occidentalol par l'action du méthyllithium **MeLi** dans l'éther à ✗ 70°C suivie d'une hydrolyse. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

Données de R.M.N. :

Type de proton		δ / ppm
Alkyle	RCH_3	0,8 - 1,0

Alkyle	R-C**H**$_2$-R	1,2 - 1,4
Benzylique	C_6H_5-C**H**$_3$	2,2 - 2,5
Éther	R-O-C**H**$_2$-R	3,3 - 3,9
Aromatique	C_6H_5-**H**	6,0 - 9,5
Phénolique	C_6H_5-O-**H**	4,7 - 7,7

Déplacements chimiques des protons.
L'atome d'hydrogène concerné est indiqué avec une taille plus grosse et en caractère gras.

FIN DE L'ÉNONCÉ

FIN DE L'ÉPREUVE.