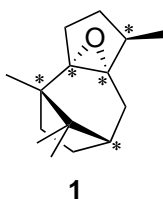


Corrigé concours Blanc 2021

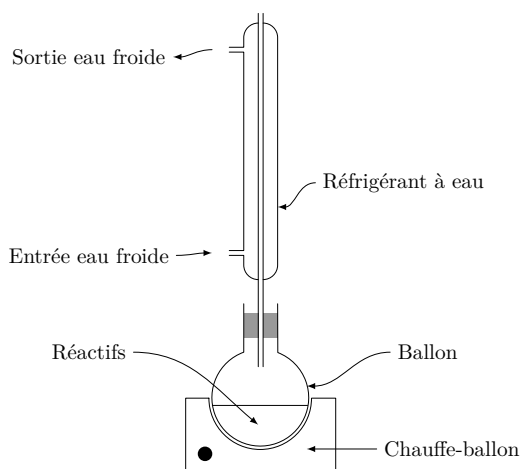
Problème n° 1 : Formation et ouverture d'époxydes pour l'élaboration de structures originales.

1. Le composé **1** compte 5 centres stéréogènes marqués d'une étoile :

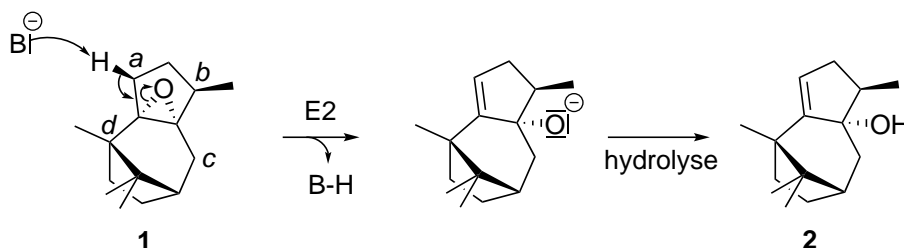


A priori, le composé possède au maximum 2^5 stéréoisomères. En prenant en compte les contraintes géométriques induites par la présence des deux cycles, le composé **1** ne possède que $2^3 = 8$ stéréoisomères.

2. D'après les règles CIP, $O > C - O > C(CH_3)CH_2 > CH_2$. L'atome de carbone marqué d'une étoile * est donc S.
3. Schéma du montage à reflux :



4. (a) Le *tert*-butyllithium, *t*-BuLi, est utilisé comme base forte, nous pouvons donc proposer un mécanisme de type E2 :



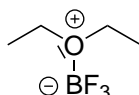
Le mécanisme de type E2 nécessite que les atomes d'hydrogène et d'oxygène soient en *anti* l'un par rapport à l'autre ce qui exclut d'office l'hydrogène présent sur l'atome de carbone noté *b*. Pour l'atome d'hydrogène présent sur *c*, une étude conformationnelle poussée montre que aucun des deux H ne peut être en *anti* de l'atome d'oxygène.

Note : une réponse du candidat concernant l'encombrement stérique (argument cinétique) sera tout de même acceptée.

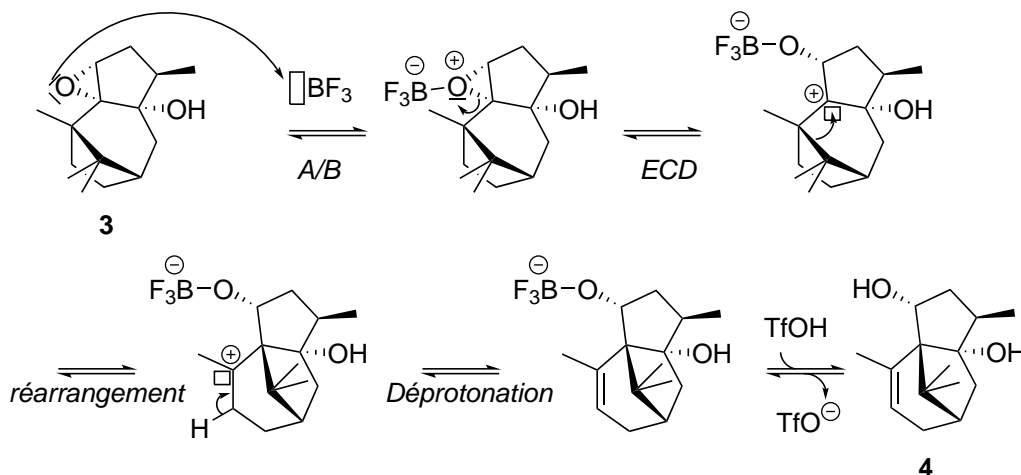
- (b) Le *tert*-butyllithium est une base forte et encombrée, ce qui assure qu'elle n'a pas de caractère nucléophile. L'utilisation d'une base moins encombrée telle que le *n*-BuLi, risquerait d'engendrer des réactions de type S_N sur les atomes de carbone de la fonction époxyde.
5. On aurait pu utiliser l'acide *metachloroperbenzoïque* (*m*-CPBA).
6. (a) Les époxydes sont des espèces électrophiles car les atomes de carbone sont liés à un atome d'oxygène polarisé δ^- . On peut activer l'électrophilie de la fonction époxyde en milieu acide par protonation de l'atome d'oxygène permettant de rendre l'ouverture du cycle plus simple, le groupement $-OH$ étant un meilleur nucléofuge que $-O^-$.
- (b) La formule de Lewis du trifluorure de bore BF_3 est la suivante :



Ce composé est hypovalent et possède une lacune, il s'agit donc d'un acide de Lewis. À l'inverse, l'éther diéthylique possède des doublets non-liants, il s'agit donc d'une base de Lewis qui peut stabiliser le trifluorure de bore en formant le complexe :



- (c) On peut proposer, pour le passage de **3** à **4** le mécanisme suivant qui passe par le réarrangement d'un carbocation (comme l'énoncé le suggérait) :

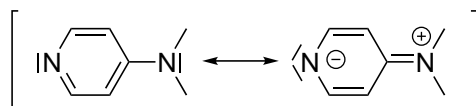


- (d) Avec un acide fort à haute température, le risque serait la déshydratation de l'alcool.
7. Dans leur publication, les auteurs ont caractérisé le composé **4** avec la donnée suivante :

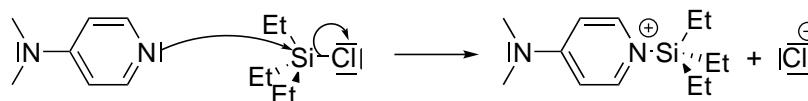
$$[\alpha]_{\text{Hg}}^{25} = +67 \text{ (CHCl}_3\text{)}$$

Il s'agit du pouvoir rotatoire spécifique. L'unité se retrouve à l'aide de la loi de BIOT : $^\circ \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$. Les symboles « 25 » et « Hg » permettent de connaître respectivement la température à laquelle le pouvoir rotatoire spécifique a été mesuré (ici 25 °C) et à quelle longueur d'onde (ici celle d'une lampe à vapeur de mercure) .

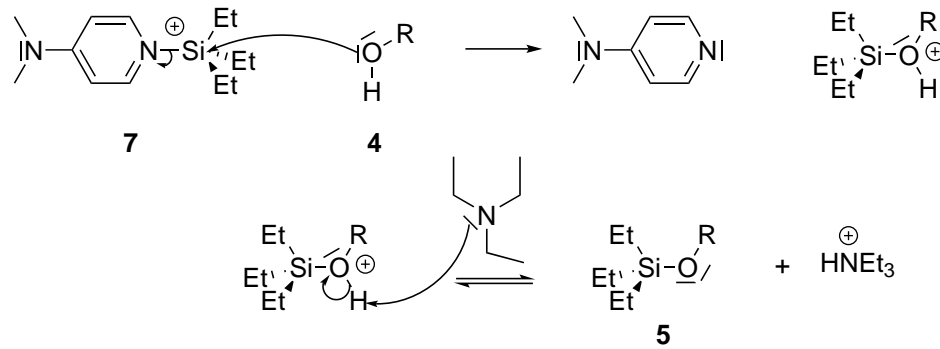
8. (a) La DMAP est nucléophile grâce au caractère mésomère donneur du groupe amino- :



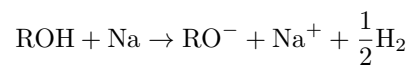
- (b) On peut proposer le mécanisme suivant pour la formation de l'intermédiaire **7** via un mécanisme de type S_N2 :



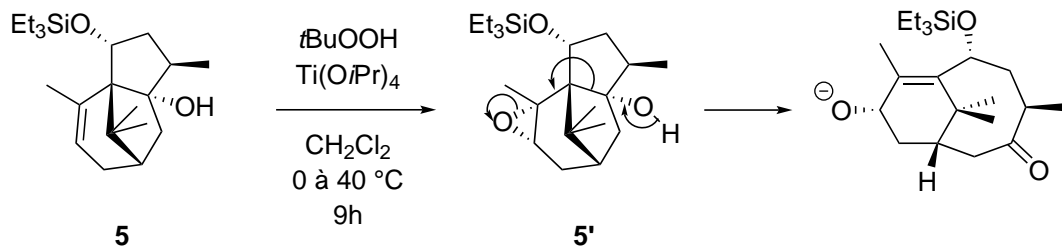
- (c) Le mécanisme est similaire à celui précédemment proposée avec une étape supplémentaire de déprotonation à la fin.



- (d) La triéthylamine est une base encombrée, elle permet la déprotonation *in fine* de l'éther silylé formé.
- (e) Une seule fonction alcool sur les deux a réagi (l'alcool le moins encombré), la réaction est donc régiosélective.
- (f) Pour activer la nucléophilie d'une fonction alcool, on peut la déprotoner pour former un alcoolate plus nucléophile car chargé. Pour cela, on peut soit utiliser une base dont le pKa est supérieur à 20, soit utiliser du sodium métallique pour faire une réaction rédox du type :



9. L'étape de **5** à **6** consiste en un réarrangement du squelette carboné selon le mécanisme suivant :



Une dernière étape de protonation permet d'obtenir **6**. Il est important de préciser que l'ouverture de l'époxyde est assisté par la présence de sels de titane qui jouent sensiblement le même rôle que le trifluorure de bore dans les étapes précédentes.