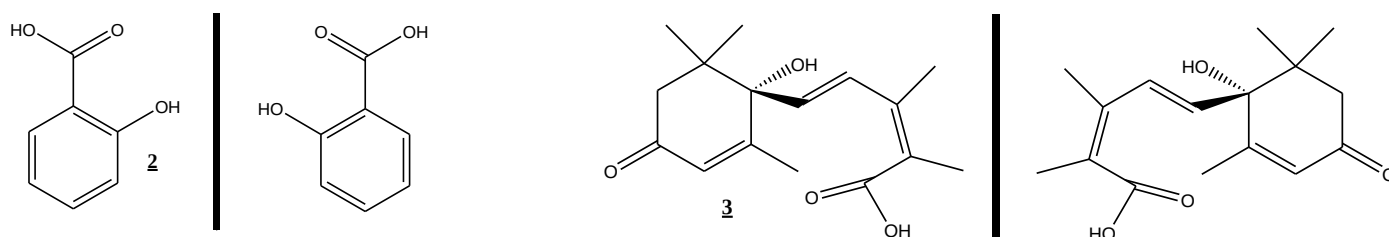


Devoir surveillé n°1

Correction

Problème n°1 : se défendre des attaques par une signalisation hormonale
(d'après concours Agro 2025)

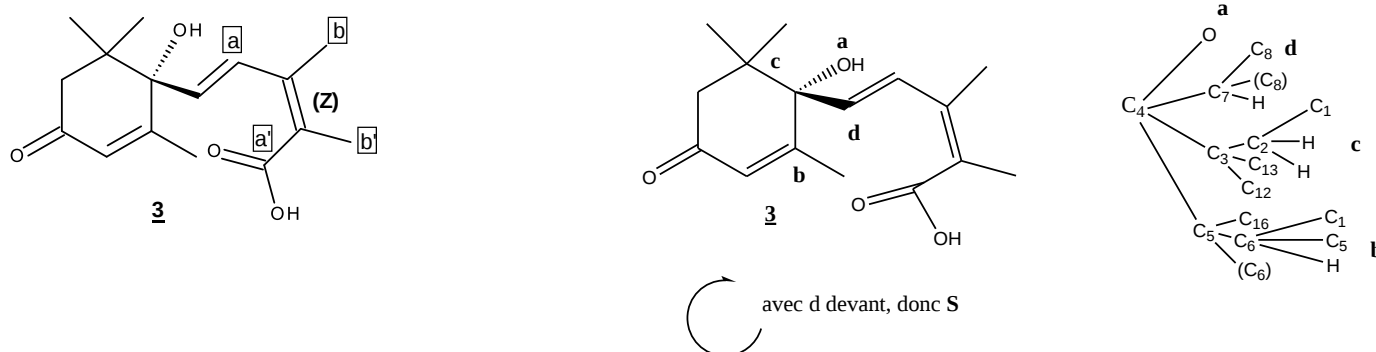
1. **Groupe 1 :** cétone **Groupe 2 :** alcène
Groupe 3 : acide carboxylique **Groupe 4 :** alcool
2. 2 : superposable à son image dans un miroir $\Rightarrow$ achirale
3 : non superposable à son image à travers un miroir plan $\Rightarrow$ chirale



3. Eléments stéréogènes : C^{4*} ; ${}^7C=C^8$; ${}^9C=C^{10}$ (${}^5C=C^6$ est bloqué dans sa configuration)

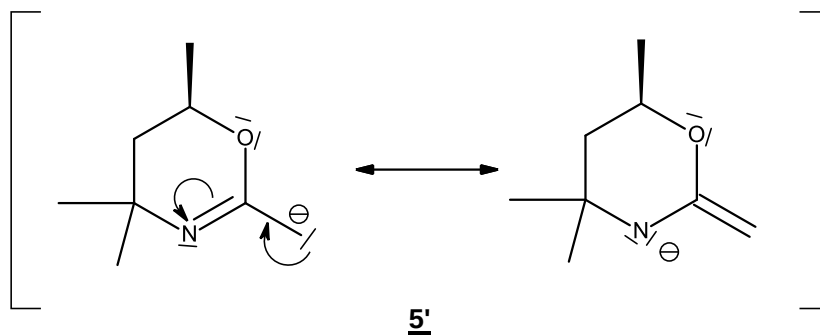
Descripteur stéréochimique de la double liaison ${}^9C=C^{10}$: Z

Descripteur stéréochimique de C^{4*} : S

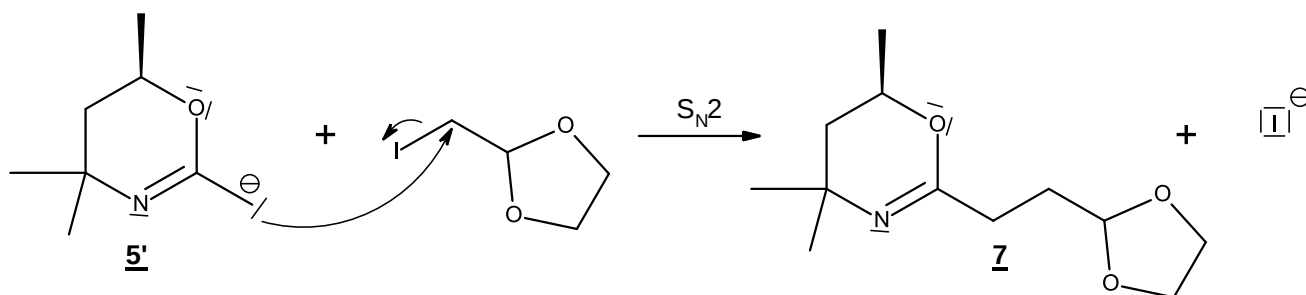


Nombre de stéréoisomères de configuration différents de l'acide abscissique 3 : $2^3 - 1 = 7$

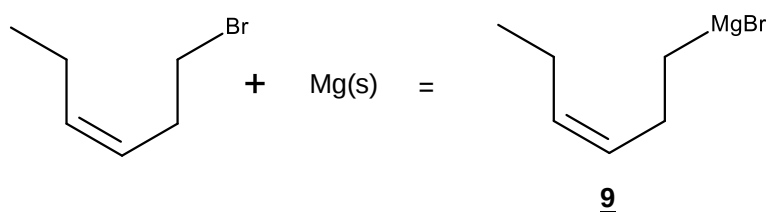
4. Les protons portés par l'atome de carbone noté **a** du composé 5 sont particulièrement acides car la base conjuguée (5') est stabilisée par effet mésomère. Le butyllithium (BuLi) agit en tant que base forte et permet le passage de 5 à 5'.



5. C-alkylation selon un mécanisme limite de type S_N2 : le dérivé halogéné 6 est primaire et l'anion 5' est un bon nucléophile.



6. Equation de la réaction de formation de l'organomagnésien 9 :



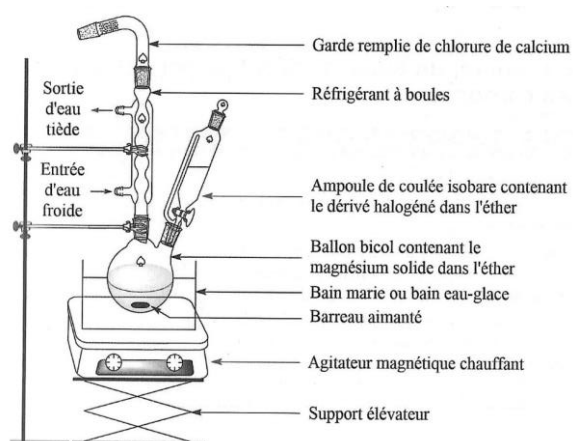
Précautions expérimentales :

- Eviter toute trace d'eau qui détruirait l'organomagnésien très basique : solvant anhydre, garde à chlorure de calcium (ou courant de gaz de diazote ou d'argon), verrerie et magnésium secs
- Addition goutte-à-goutte du dérivé halogéné à l'aide d'une ampoule de coulée isobare pour éviter le couplage de Würtz
- Prévoir un bain eau-glace afin de pouvoir refroidir le mélange réactionnel en cas d'emballement, la réaction étant fortement exothermique

Solvant :

- Anhydre et non électrophile pour ne pas réagir avec l'organomagnésien
- Base de Lewis pour stabiliser l'organomagnésien (et ainsi combler les lacunes électroniques du magnésium)

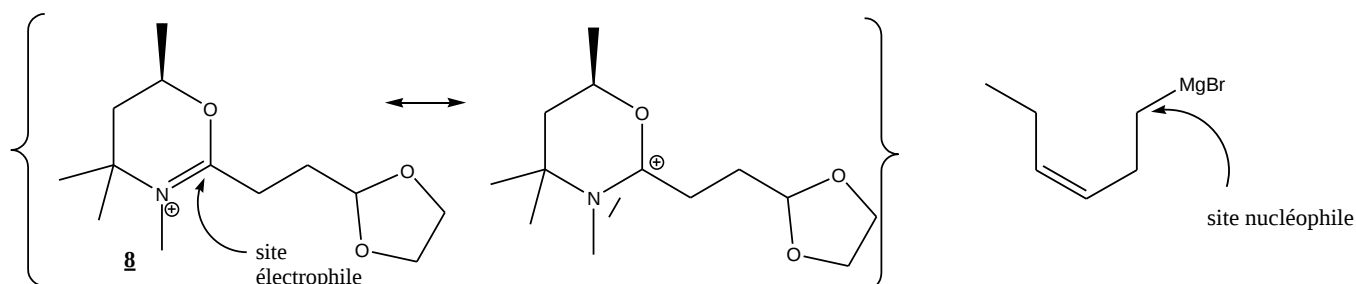
7.



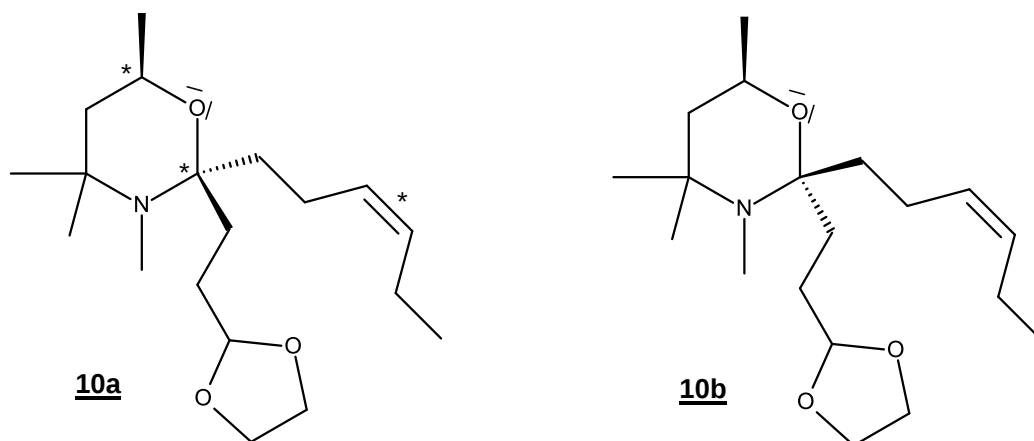
Dunod, Physique-Chimie BCPST1, p.771

8. Le magnésium est moins électronégatif que le carbone justifiant le caractère nucléophile de la liaison C-Mg dans l'organomagnésien **9**.

Le carbone est moins électronégatif que l'azote et l'oxygène justifiant le caractère électrophile du carbone identifié en tant que tel dans le composé **8**.



9. Isomères de **10** obtenus :

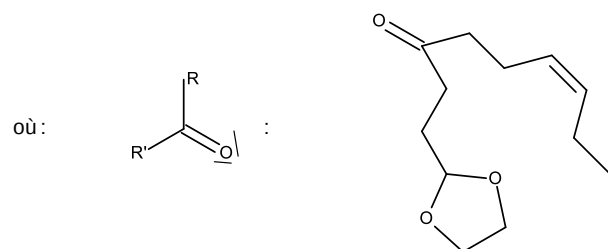
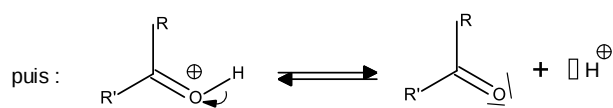
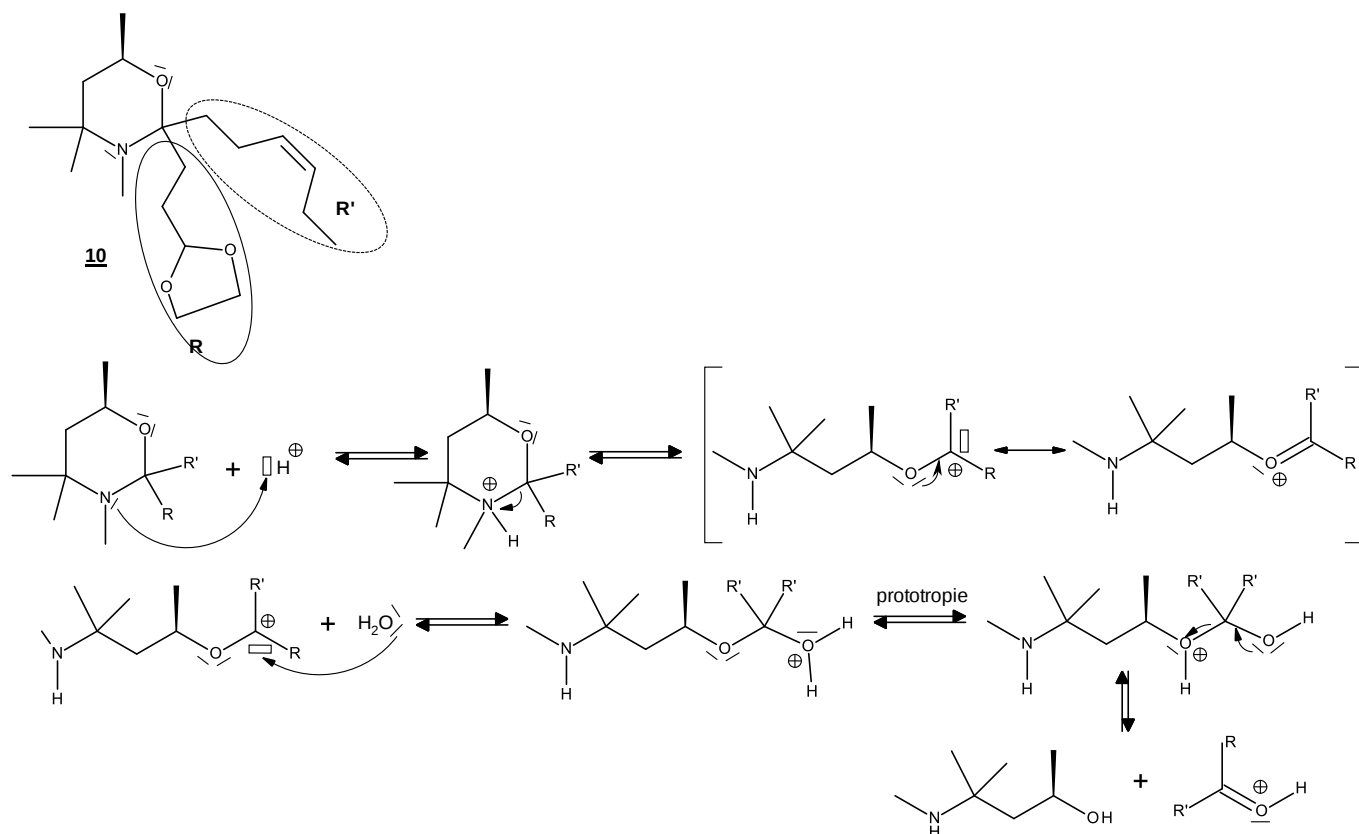


10 possède 3 éléments stéréogènes : une double liaison carbone-carbone et deux carbones (*). Seul un de ces trois éléments stéréogènes est modifié entre **10a** et **10b**. **10a** et **10b** sont donc diastéréoisomères.

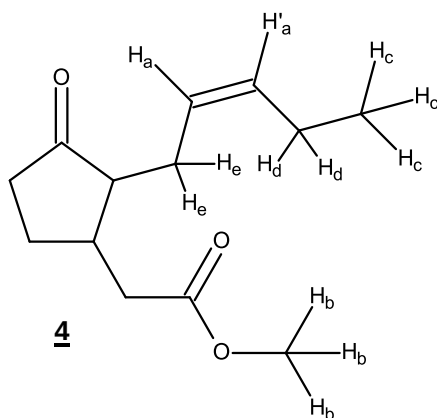
Deux diastéréoisomères possèdent des propriétés physiques (et chimiques) différentes. Ils sont donc séparables par des techniques usuelles de laboratoire (ex : chromatographie)

Q10. **10a** et **10b** conduisent à la même molécule **11** lors de l'étape 4. Il n'est donc pas nécessaire de séparer les deux diastéréoisomères **10a** et **10b**.

11. Mécanisme de l'hydrolyse du N-O acétal :



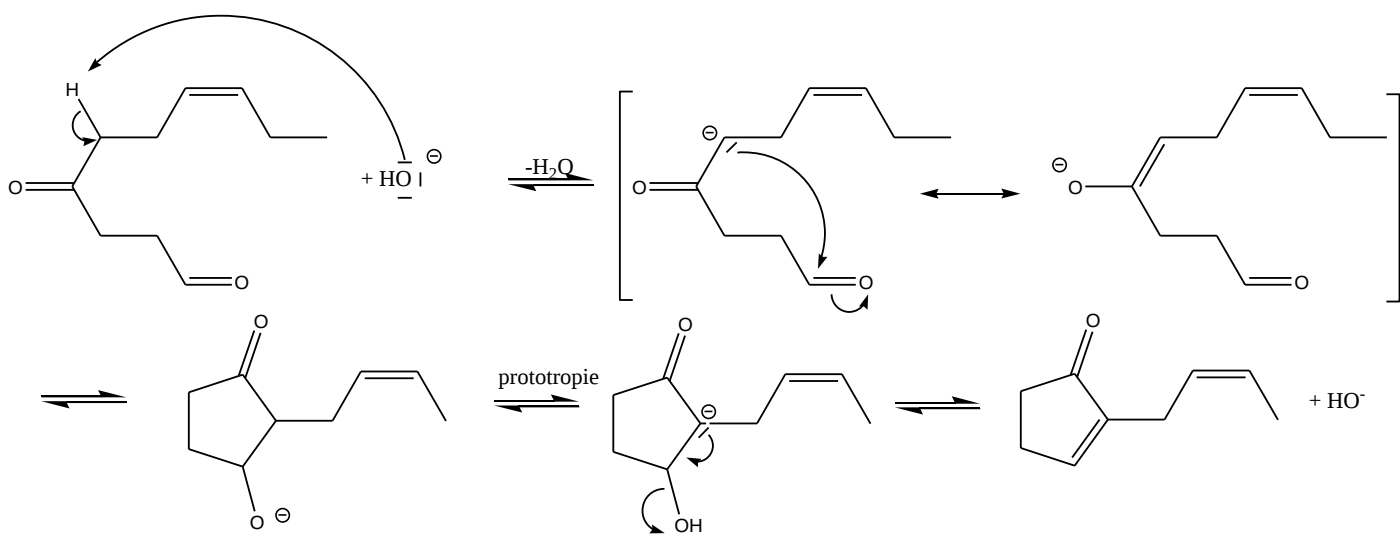
12.



Déplacement chimique	Données de spectroscopie RMN 1H	Intégration	Multiplicité	Interprétation
$\delta_a = 5,38 \text{ ppm}$	$-\text{CH}=\text{C}-$ $\delta = 4,5 - 7,0 \text{ ppm}$	2H H_a et H'_a non équivalents	m	H_a couplé à H'_a et aux 2 protons H_e H'_a couplé à H_a et aux 2 protons H_d 12 pics dans ce massif
$\delta_b = 3,70 \text{ ppm}$	$-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}-$ $\delta = 3,5 - 4,5 \text{ ppm}$	3H	s	3 protons H_b équivalents non couplés
$\delta_c = 0,96 \text{ ppm}$	$-\text{CH}-\text{C}$ $\delta = 0,9 - 1,3 \text{ ppm}$	3H	t	3 protons H_c équivalents couplés aux deux protons H_d

13. D'après les données de spectroscopie infrarouge, le composé **12** possède une liaison C=C conjuguée ou non (bande à 1650 cm^{-1}) ainsi qu'une liaison C=O conjuguée (bande à 1690 cm^{-1}). **12** est obtenu à partir de **11** après une aldolisation suivie d'une crotonisation.

14.



problème: quelques étapes intervenant dans la synthèse de la (+)-tubéradomine

$$1) m_6 \text{ initial} = \frac{m_6 \text{ initiale}}{\pi(6)}$$

$$\text{AN: } m_6 \text{ initial} = \frac{6,7}{134} = 0,05 \text{ mol}$$

$$m_7 \text{ final} = \frac{m_7 \text{ finale}}{\pi(7)}$$

$$\text{AN: } m_7 \text{ final} = \frac{8,6}{190} = 0,045 \text{ mol}$$

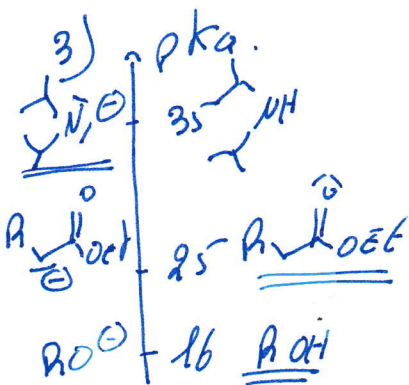
$$c = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théorique}}}$$

avec $m_{\text{théorique}} = m_6 \text{ initial}$ car éthanol en excès

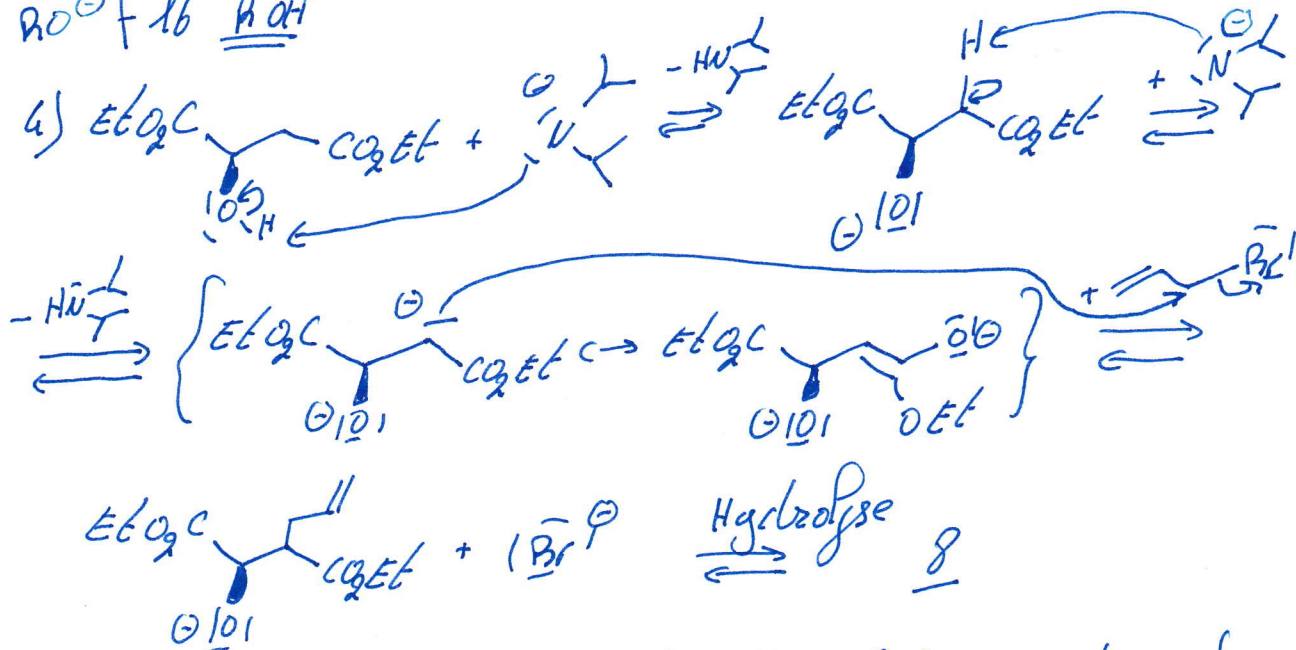
$$\text{AN: } c = 90\%$$

2) Alcool / alcoolate : $pK_a = 16 \text{ à } 20$

Acide carboxylique / carboxylate : $pK_a = 5$

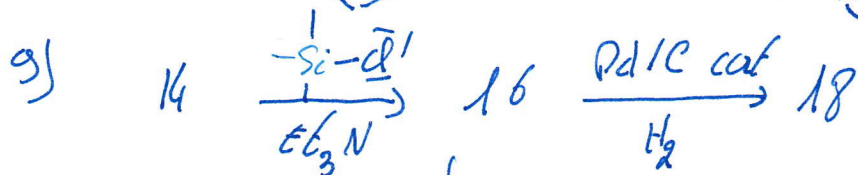
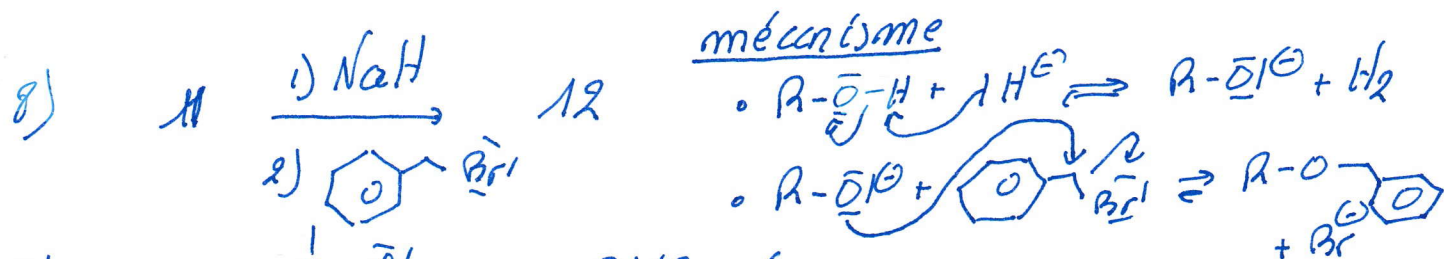
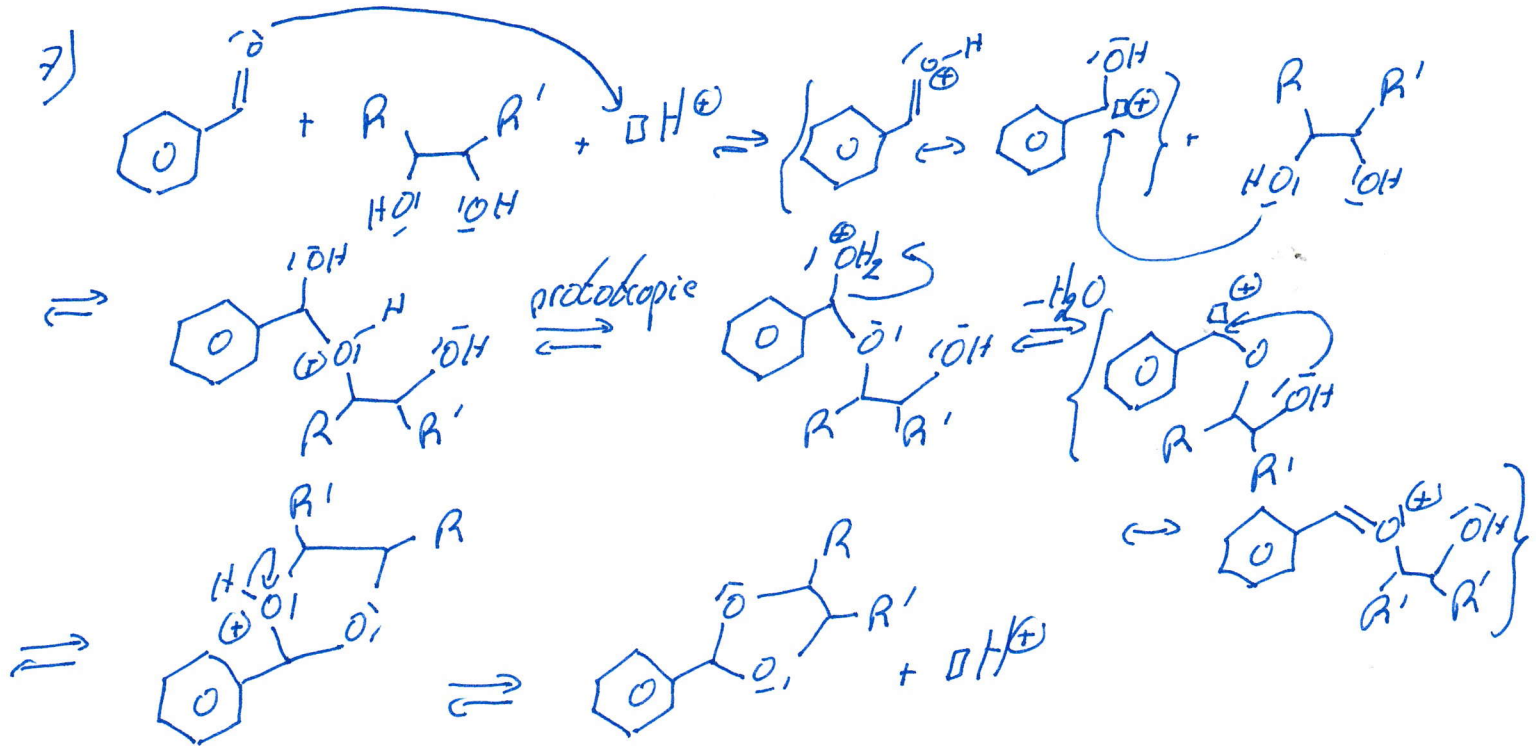


$\Rightarrow$ le 1^{er} équivalent de LDA déprotonne l'alcool, le 2nd équivalent permet la formation du carbanion stabilisé



5) 6 $\rightarrow$ 7 : permet de protéger les 2 fonctions acide carboxylique avant l'utilisation de LDA.

6) Fonction acétal



10) 18 $\rightarrow$ 4 : oxydation ménagée.