

Rapport de l'épreuve orale de Chimie Ulm

Concours PC 2017

Aurélien Moncomble (Université de Lille) et Guillaume Stirnemann (Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris)

L'épreuve orale de chimie a été passée par 104 candidats admissibles (sur 105 initialement prévus). Les notes se répartissent de 4 à 19, avec une moyenne de 11,6 et un écart-type de 3,4.

Durant cette session, les oraux ont duré une heure. Deux exercices (un de chimie organique et un de chimie générale) ont été présentés à chaque candidat qui pouvait traiter un thème ou l'autre en premier. L'organisation de l'oral était rappelée au début de la séance. Les sujets ont été donnés au tableau, sans préparation, chaque exercice durant la moitié de l'oral. Cette organisation ne sera pas nécessairement reconduite en 2018.

La session 2017 a mis en évidence un nivellement des prestations des candidats : si les présentations très faibles et laissant transparaître de très grosses lacunes semblent devenir rares, c'est malheureusement également le cas pour les excellents passages. Le coefficient de cette épreuve est de 26 pour les optionnaires de chimie (20 pour ceux de physique) sur un total de 117 (soit 22 % pour les chimistes et 17 % pour les physiciens) ; les candidats sont donc encouragés à travailler cette épreuve qui leur permettra de se démarquer.

Les rapports des années précédentes semblent avoir été significativement moins étudiés que lors d'autres sessions. Cette lecture est pourtant recommandée pour une bonne compréhension des objectifs de l'épreuve. Le présent rapport se veut aussi explicite que possible sur les attentes du jury, ainsi que sur les principales forces et faiblesses rencontrées lors du concours 2017.

Ces différents points (largement repris des rapports précédents) sont développés dans ce rapport et sont suivis de quelques exemples d'exercices posés cette année afin de permettre aux futurs candidats qui ne pourraient pas bénéficier de l'expérience de leurs prédécesseurs de préparer au mieux cet oral.

1. Objectifs de l'oral de Chimie

Cette épreuve sert principalement à tester la capacité de réflexion des candidats sur divers problèmes ayant pour base le programme de classe préparatoire de la filière PCSI/PC. Les énoncés peuvent être très laconiques ou plus détaillés, et présentent parfois des documents à exploiter. La forme de l'exercice ne doit pas déstabiliser les candidats : chaque situation possède ses difficultés et ses avantages propres. Le plus important est d'exposer une démarche et une argumentation construites : même si une réponse définitive n'est pas apportée aux questions de l'énoncé, la rigueur et la clarté sont des aspects essentiels.

Afin de présenter son argumentation, le candidat doit éviter deux écueils principaux. En premier lieu, un comportement attentiste, que ce soit sous la forme d'une attente de validation avant de développer une idée ou sous celle d'un mutisme dans l'attente d'une indication de l'examineur, ne permet pas à celui-ci de pleinement tester les connaissances du candidat. En second lieu, un trop grand foisonnement d'idées, sans en développer aucune de manière détaillée, est également préjudiciable : cela ne permet pas d'aboutir à une formalisation du problème, et de montrer la solidité et la rigueur de son raisonnement. Il est donc essentiel de proposer des idées, mais ensuite d'en sélectionner une et de la développer dans les détails, y compris quantitativement si cela est approprié.

Les candidats doivent également se rappeler que la notation est la responsabilité des examinateurs et qu'il est presque impossible de s'auto-évaluer à la sortie de cet oral : du fait de la liberté laissée lors de l'exposé, deux oraux ayant un même énoncé pour support peuvent se passer de manières très différentes sans que l'une ou l'autre soit meilleure. Même dans le cas où la conclusion d'un exposé est que le modèle étudié ou le mécanisme proposé est inadapté ou faux, l'évaluation pourra être très favorable si le candidat a bien expliqué son raisonnement et pourquoi la situation étudiée n'était pas applicable. Rester vague dans les propositions est en revanche l'une des attitudes les plus pénalisantes : préciser des intuitions pour formuler des idées bien définies est l'une des attentes de l'oral.

En revanche, la plus grande attention devrait être portée aux remarques du jury, qui ne seront pas nécessairement répétées. Dans le cas où le jury semble silencieux, cela veut simplement dire qu'il n'a pas encore assez d'éléments pour voir quelles directions vont être choisies, il ne faut donc pas attendre, et continuer de développer son raisonnement. En cas de mauvaise compréhension d'un énoncé ou d'une remarque de l'examineur, une demande de

précision supplémentaire n'est jamais pénalisée : si la question posée fait partie de l'exercice, l'examineur le mentionnera sans autre conséquence. De même, mieux vaut demander une précision que de répondre un peu au hasard en espérant que la réponse attendue se trouve au milieu de ce qui aura été dit : des réponses précises et bien centrées sur l'exercice sont attendues. De la même manière, le jury peut parfois interrompre une explication ou le détail d'une argumentation ou d'un mécanisme : cela signifie simplement que le candidat a donné la réponse attendue et qu'il est en train de s'éloigner de la partie importante, le jury souhaite simplement alors éviter de perdre du temps sur des détails qu'il juge moins déterminants et passer à la suite.

L'oral de chimie fait par essence intervenir, en plus des connaissances et des qualités scientifiques, des qualités de communication. Si un certain stress lors de l'oral est naturel, et n'est bien évidemment pas pénalisé, les candidats doivent s'exercer à parler et présenter leurs arguments, de préférence en regardant l'examineur.

Toute argumentation en cours d'élaboration doit figurer au tableau (que se soit sous la forme d'éléments d'un modèle, d'un développement analytique, d'une proposition de mécanisme...) afin de permettre une discussion précise sur la proposition. L'utilisation du tableau doit être améliorée. Les candidats ne doivent pas hésiter à y écrire des éléments de réflexion, même provisoires, des mécanismes, ou à faire des calculs sur une partie du tableau, comme sur un brouillon. En particulier, réfléchir sans rien écrire au tableau est rarement productif. En revanche, il est conseillé de réécrire le mécanisme ou le calcul définitif de manière claire afin d'éviter des erreurs, et de ne pas effacer trop rapidement le tableau (en particulier, une demande de précision des examinateurs n'est pas a priori une manière de dire que ce qui est écrit est faux, et ne doit donc pas conduire le candidat à effacer immédiatement). L'utilisation de craies ou de feutres de couleurs est très fortement recommandée, que ce soit pour les mécanismes réactionnels en particulier ou pour n'importe quelle autre situation en général.

Le programme de l'oral de chimie est celui des classes préparatoires de la filière PC. Aucune notion hors-programme n'est donc nécessaire pour résoudre les problèmes posés. Cependant, certains candidats continuent, notamment en chimie organique, à mettre en avant des connaissances hors-programme. Une telle attitude présente des risques, car elle conduit

souvent les examinateurs à interroger plus en profondeur sur ces sujets. Même dans le cas où les connaissances hors-programme s'avèrent bien maîtrisées, la solution proposée par lesdits candidats n'est pas davantage valorisée qu'une résolution propre et argumentée de l'exercice dans le respect du programme qui doit être parfaitement assimilé. Les exercices posés à l'oral de ce concours sont choisis pour être originaux et, dans la mesure du possible, pour ne pas avoir été rencontrés par les candidats, mais ils ne nécessitent en aucun cas d'inventer des réponses trop originales : avant de proposer des éléments de réponse trop compliqués, il est souvent intéressant de se demander si la réponse attendue n'est pas plus simple.

L'épreuve porte sur le programme de chimie des deux années de classes préparatoires. En particulier, les notions de première année (cinétique chimique, oxydo-réduction, etc.) sont exigibles et ne doivent pas être négligées. D'autre part, les compétences sont un aspect important du programme, mais l'aspect des connaissances est tout aussi important et ne doit pas être négligé (voir parties suivantes pour quelques exemples). Les connaissances acquises lors de l'approche expérimentale de la chimie sont également requises pour cet oral. Certains problèmes font intervenir des notions de physique (tension de surface, aspects énergétiques, etc.) ou de mathématiques (par exemple résolution d'équations simples ou intégration) assez élémentaires, qui ne sont pas considérées comme des difficultés par le jury.

Le jury est conscient du choix qui a été fait dans les programmes de ne pas considérer de connaissances apportées par les activités documentaires comme acquises, mais continue à être surpris (sans pénaliser pour autant les candidats) par le fait que la plupart de ces activités semblent n'avoir laissé aucune trace (c'est par exemple le cas des couplages peptidiques pour lesquels les notions d'activation d'acide ou le nom de certaines molécules classiques dans ce contexte (DCC) sont souvent inconnus, des méthodes de résolution d'un racémique, ou de la notion de pression osmotique qui a parfois semblé être découverte pendant l'oral). Cette année en particulier, l'activité documentaire sur la protection des alcools par des dérivés silylés, certes au programme de première année, semble n'avoir laissé que très peu de traces (voir partie 3 de ce rapport).

Même si cela n'est pas formellement exigible et n'a pas été pénalisé, la non-connaissance d'abréviations ou de nomenclature classique est surprenante (entre autres : mCPBA, tBu, Cy, nitro, angström, zwitterion, lactone, Bn, acétonitrile, cyanure, iPr, Pr, Torr). De même, la non-connaissance de certains réactifs probablement rencontrés de nombreuses fois en cours et en

TD en synthèse organique, tels que les hydrures complexes ou certains groupements protecteurs des alcools, est surprenante. Certaines abréviations sont éventuellement utilisables à l'écrit mais ne sont pas recommandées à l'oral (« faire une AdN », « considérer une ECD »). Dans tous les cas, si une abréviation est utilisée, elle doit être développée au moins la première fois et, surtout, ne pas cacher une méconnaissance : alors que cela était déjà mentionné dans le rapport des deux années passées, un certain nombre de candidats n'a toujours pas su donner la structure de l'APTS alors qu'ils proposaient son utilisation.

2. Chimie générale et chimie physique

Certains énoncés proposés étaient courts et nécessitaient une grande part d'interprétation du problème. La discussion doit alors faire apparaître un équilibre entre des aspects qualitatifs et une approche plus quantitative. La première phase ne doit pas être négligée, mais la seconde ne doit pas être repoussée aux quelques dernières minutes.

Quand les énoncés sont accompagnés d'un exemple, les spécificités de celui-ci ne doivent pas empêcher le candidat de le replacer dans un contexte plus général.

Cette année encore, l'aspect le plus critique dans les exercices de chimie physique et de chimie des solutions demeure la mise en forme mathématique, un grand nombre de candidats rencontrant des difficultés lors de calculs simples : dérivées, équations algébriques du premier ou second degré, ou équations différentielles linéaires du premier ordre. Les candidats devront porter une attention toute particulière à cet aspect lors des prochaines sessions, le formalisme mathématique étant un aspect indispensable pour aboutir à une compréhension précise et rigoureuse des phénomènes étudiés ; de plus, résoudre les équations n'est pas une fin en soi, il est attendu un commentaire de la solution obtenue, ce qui nécessite que les étapes de calcul soient traitées rapidement afin de passer à la partie plus chimique du problème.

De manière étonnante, certains candidats semblent penser que les outils étudiés en cours de mathématiques ne sont pas pertinents en oral de chimie, hésitant ainsi à se lancer dans la résolution de certaines équations. Cette appréhension des calculs conduit certains candidats à tenter de les contourner. Ceci les empêche de répondre quantitativement aux problèmes, et souvent qualitativement par conséquent. En effet, l'approche qualitative et la modélisation des phénomènes gagnent souvent à être menées de front : les différents termes d'une relation

mathématique permettent d'éclairer la situation chimique, en particulier par l'étude de leur comportement aux limites ; en retour, la compréhension des phénomènes mis en jeu permet de savoir quelles relations utiliser et quelles approximations faire.

Le commentaire de la solution obtenue est attendu, typiquement sous la forme d'une étude du comportement aux limites, tout en prenant garde aux variables inter-dépendantes. À titre d'exemple, rappelons à ce sujet qu'en chimie des solutions, une variation de pH implique une variation des concentrations en acide et base faibles, qui ne peuvent donc pas (du moins sans justification sur certains domaines) être considérées comme constantes.

Une fois les calculs entamés, la plus grande rigueur est attendue : la confusion entre vitesse et constante de vitesse en particulier est souvent très dommageable, des expressions non homogènes sont régulièrement rencontrées, les variables intervenant dans différentes expressions sont souvent omises. Les applications numériques, lorsqu'elles sont pertinentes, doivent être menées avec soin et les ordres de grandeur vérifiés.

L'écriture de formules de Lewis (NO , N_3^- , AlCl_3 , BH_3) est parfois laborieuse. Rappelons qu'une classification périodique des éléments est disponible pour consultation si nécessaire. Les lacunes électroniques n'ont pas toujours été représentées spontanément. À l'opposé, plusieurs candidats ont insisté pour mettre des doublets non-liants autour d'éléments de transition sans vraiment savoir ce qu'ils voulaient dire par là. De même, l'écriture d'équations de réaction ajustées, présentant les états physico-chimiques de chaque espèce, n'est pas toujours bien menée.

En cinétique, l'approximation de l'état quasi-stationnaire est souvent proposée automatiquement sans réel argument. Même lorsque la remarque est faite explicitement, les candidats ont du mal à s'en détacher. Cette approximation est d'une grande utilité, mais il est nécessaire de bien maîtriser également celle de l'étape cinétiquement déterminante, très complémentaire et pourtant très largement ignorée par les candidats. Le passage d'un contrôle cinétique à un contrôle thermodynamique est souvent considéré exclusivement sous l'effet de la température, en négligeant qu'il s'agit d'une conséquence d'un aspect temporel.

En chimie orbitale, si la méthode des fragments est dans l'ensemble correctement utilisée et les symétries bien déterminées et exploitées, un grand nombre de candidats semble appliquer des « recettes » sans réelle compréhension des objets manipulés. Rappelons, sur le vocabulaire, que si des orbitales peuvent éventuellement interagir, elles ne réagissent pas. La

relation entre le caractère liant d'une orbitale et les énergies relatives a parfois semblé assez obscure.

En chimie de coordination, les notions de ligands L et X n'étant pas au programme, elles ne sont pas nécessaires pour les sujets présentés. Comme mentionné dans la première partie de ce rapport, si un candidat utilise ces notions, il risquera d'être interrogé plus en profondeur sur le sujet.

La thermodynamique est souvent une partie du programme mal maîtrisée et cette année n'a pas fait exception. En plus des problèmes récurrents sur la définition des systèmes, qui nécessite une rigueur parfaite pour les notations choisies, des problèmes de vocabulaire ont été rencontrés cette année, en particulier la différence entre un système adiabatique et un système isotherme, ou entre chaleur et température. La relation entre enthalpie libre, enthalpie et entropie est, de façon surprenante, mal connue.

La chimie des solutions implique en général des calculs élémentaires, souvent correctement menés. La méthode de la réaction prépondérante étant hors-programme, son utilisation n'est pas recommandée. Rappelons que la loi de conservation de la matière donne souvent des équations utiles dans ces problèmes. Une confusion a émergé cette année entre la notion d'acide fort et celle d'acide plus fort qu'un autre. Le lien entre ces notions et le taux de dissociation d'un acide était généralement confus.

Enfin, même si les oraux de physique et de chimie sont bien séparés, l'utilisation de concepts principalement rencontrés en physique (entre autres tension superficielle et permittivité) ne doit pas déstabiliser les candidats.

3. Chimie organique

La chimie organique ne doit pas se limiter à un catalogue de réactions apprises par cœur (même si leur connaissance est incontournable). En revanche, une connaissance et une compréhension approfondie des mécanismes est nécessaire, afin de pouvoir les transposer à des situations proches. Les énoncés sont souvent assez riches de conditions expérimentales, à examiner soigneusement. Tout composé non introduit dans le programme est détaillé dans l'énoncé, mais il est toujours possible de demander en cas de doute. Les conditions présentées sont des conditions réelles, généralement plus complexes que celles rencontrées

antérieurement par le candidat. Dans certains cas, il n'est pas toujours possible de préciser le rôle exact de chaque réactif (par exemple dans le cas de mélanges de bases ou de solvants) ; l'objectif est alors de déterminer les grandes tendances qui ont pu amener au choix d'un réactif. Enfin, sur ce sujet, rappelons que ce choix comporte parfois une part d'arbitraire (par exemple entre le sulfate de magnésium ou le carbonate de sodium en tant que dessiccant) : si le jury conseille de ne pas commenter un réactif, il est souvent inutile de perdre du temps dessus.

L'analyse de la réactivité des composés polyfonctionnels doit être menée avec soin : de nombreux candidats détectent (en général correctement) une réactivité puis se focalisent dessus, négligeant par la suite les autres fragments. Cela est particulièrement dommageable lors des analyses rétrosynthétiques où la chimio/régio-sélectivité des transformations est mal contrôlée. Dans ce contexte, les abréviations doivent être utilisées avec parcimonie : l'étude de la réactivité d'une molécule doit être menée sur sa structure entière et non pas, par principe, sur un unique groupement fonctionnel.

Les réactions de base sont convenablement connues et les mécanismes sont correctement écrits par la majorité des candidats. Néanmoins, les caractéristiques des éliminations sont nettement moins bien connues que celles des substitutions nucléophiles. Les transferts de protons dans les mécanismes sont souvent pris en considération de manière correcte (parfois de manière un peu trop rigide – certains candidats continuent à insister sur des prototropies intramoléculaires en milieu aqueux).

Les principaux principes de réactivité semblent assimilés et ont permis des raisonnements intéressants sur des transformations a priori inconnues des étudiants. Les définitions de nucléophilie, d'électrophilie ou d'acidité et de basicité au sens de Brønsted étaient dans l'ensemble connues, mais le lien entre ces différentes notions (en particulier entre acide de Lewis et électrophile) n'était pas toujours très clair. Les notions de protection et déprotection, ainsi que d'activation, étaient maîtrisées, mais leur application pratique était confuse : un certain nombre d'erreurs ont été observées sur la différence entre groupements silylés (protecteurs) et groupements soufrés (dérivés d'acides sulfoniques activants) sur des alcools, conduisant à des analyses incorrectes de la réactivité.

La connaissance des ordres de grandeur de pK_A des couples acido-basiques impliquant les principaux groupes fonctionnels est importante, mais ne doit pas se limiter à la connaissance d'un tableau de valeur. Il est également important de savoir l'exploiter dans une situation donnée : trop de candidats font coexister acides carboxyliques et alcoolates ou retirent des

protons en α de cétones alors qu'un acide carboxylique est présent sur la même molécule, même si, lorsque la question leur est directement posée, ils connaissent les valeurs des pK_A des couples mis en jeu. Rappelons de plus qu'un pK_A est associé à un couple acido-basique et non à une espèce. Si des raccourcis de langage sont bien entendu acceptables, il ne faut pas que cela soit au détriment de la compréhension chimique, typiquement dans le cas des espèces amphotères telles que des alcools ou des amines.

La chimie organique ne doit pas se limiter à l'apprentissage de conditions « standard ». À ce titre, une attention importante est portée à la connaissance des conditions expérimentales et à leur justification : noter « H^+ » pour une catalyse acide n'est pas suffisant et le choix d'un acide particulier (ou le fait que le choix est indifférent) doit être expliqué. De même, le rôle des solvants continue à être souvent mis de côté, voire totalement négligé ; des questions directes aux candidats ont souvent révélé d'importantes lacunes à ce sujet.

La stéréochimie est globalement mal prise en compte. C'est particulièrement flagrant dans le cas de la réaction de Diels-Alder, pour laquelle le mécanisme est connu mais peu approfondi (les liaisons qui « tournent » ou autres moyens mnémotechniques devraient être replacés à leur juste place, l'approche endo ou exo est souvent confondue avec une approche par-dessus ou par-dessous). Le vocabulaire de la stéréochimie gagnerait à être précisé : les différences entre ce qui s'applique à une molécule ou à un mélange ne sont pas toujours très claires, ce qui entraîne des erreurs sur la description (par exemple les différences entre chiral, énantiopur, optiquement actif et racémique).

La réaction de Diels-Alder a par ailleurs posé de nombreux soucis : le fait qu'un diène soit en conformation s-trans dans un énoncé est arbitraire et n'est pas considéré comme une difficulté ; les candidats devraient penser à tester différentes conformations lors de l'étude de la réactivité. D'autre part, les réactions d'hétéro-Diels-Alder sont certes envisageables, mais il ne s'agit pas des transformations à considérer en premier dans le cas général. Enfin, pour éviter des erreurs, la pratique de la numérotation des atomes de carbones dans les réactifs et dans les produits est à encourager (au delà du cadre de ces transformations par ailleurs).

La transposition de transformations connues à des exemples proches (chimie du soufre ou de l'azote à partir de celle de l'oxygène par exemple) devrait être plus spontanée. En particulier, l'utilisation de la classification périodique (présente dans les salles d'oral) devrait être plus systématique afin de déterminer des équivalences de réactivité, et d'éviter l'invention de mécanismes peu probables. Il est particulièrement important pour les candidats

de rester simples lors de la proposition de mécanismes sur des transformations inconnues, sinon la proposition a toutes les chances d'être erronée. Lors de ces études, lorsqu'un sel est impliqué, il convient de se poser la question des rôles respectifs de l'anion et du cation : parfois, l'analyse conduira au fait que l'un d'entre eux est indifférent, mais il est risqué de le postuler dès le début.

Les cycles catalytiques impliquant des métaux de transition ne sont pas toujours très bien analysés. Rappelons qu'un cation issu d'un métal de transition impliqué dans une transformation en chimie organique n'intervient pas de manière générale dans un tel cycle.

Annexe : quelques exercices donnés en 2017

Rappelons que ces exercices ne sont pas destinés à être traités seuls par un candidat mais dans le cadre d'une discussion avec un examinateur.

Chimie générale

Exercice 1

Deux compartiments de 100 mL sont séparés par une membrane dialysante (diamètre des pores de 2 nm). Dans le compartiment de gauche, on dissout 1,2 g d'un sel d'une macromolécule $(PH_3)Cl_3$, et 36 mg de glucose. Dans le compartiment de droite, on ajoute 55,8 mg de NaCl. On supposera les sels complètement dissociés.

1. Calculer la différence de pression osmotique à l'équilibre.
2. On ajoute progressivement une solution de NaOH à 1 mol L^{-1} dans le compartiment de gauche. Tracer l'évolution du pH et de la différence de pression osmotique en fonction du volume de NaOH ajouté.

Remarque :

Dans le cas où les candidats n'étaient pas à l'aise avec la notion de pression osmotique, la relation permettant de répondre à la question 1 leur était donné sans donner lieu à pénalité sur la note de l'épreuve.

Données :

$M_{Cl} = 35 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{Na} = 23 \text{ g mol}^{-1}$; $M_{\text{glucose}} = 180 \text{ g mol}^{-1}$; $M_P = 6000 \text{ g mol}^{-1}$

Propriétés acido-basiques de P : $pK_{a1} = 4,5$; $pK_{a2} = 6,0$; $pK_{a3} = 6,9$

Taille caractéristique de P : 40 \AA ; taille caractéristique du glucose : 8 \AA .

Exercice 2

On considère un équilibre en phase gazeuse du type $2A = B$. On place initialement 1 mol de A dans une enceinte fermée à température et pression constante ($T = 300 \text{ K}$, $P = 1 \text{ bar}$). On supposera les gaz parfaits.

1. Exprimer l'enthalpie libre du système en fonction de l'avancement de la réaction.
2. En déduire la composition du système à l'équilibre.
3. Proposer au moins une autre méthode plus rapide qui aurait permis de déterminer cette composition.
4. Calculer la variation d'entropie entre l'état initial et l'état final d'équilibre. Commenter les différentes contributions.
5. On augmente la température de 20 K. Déterminer la nouvelle composition du système.

Données :

Enthalpies libres standards dans ces conditions : $\mu_A^\circ = -5 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\mu_B^\circ = -10 \text{ kcal mol}^{-1}$

Entropies molaires standard : $s_A^\circ = 10 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $s_B^\circ = 15 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Exercice 3

Les questions étaient données au fur et à mesure, en fonction des réponses du candidat.

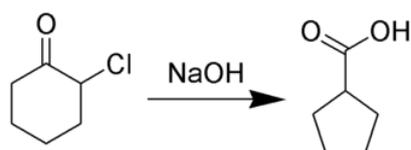
1. Déterminer le pH d'une solution d'acide éthanoïque à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pK}_a = 4,8$).
2. Même question pour l'acide chloréux ($\text{pK}_a = 1,9$).
3. Le cas de l'acide chloréux a nécessité de choisir une racine parmi les deux solutions d'une équation du second degré sur la base d'un argument chimique. Est-on sûrs, dans le cas général, de ne trouver toujours qu'une (et une seule) réponse chimiquement valide à l'équation décrivant un système chimique ?

Chimie organique

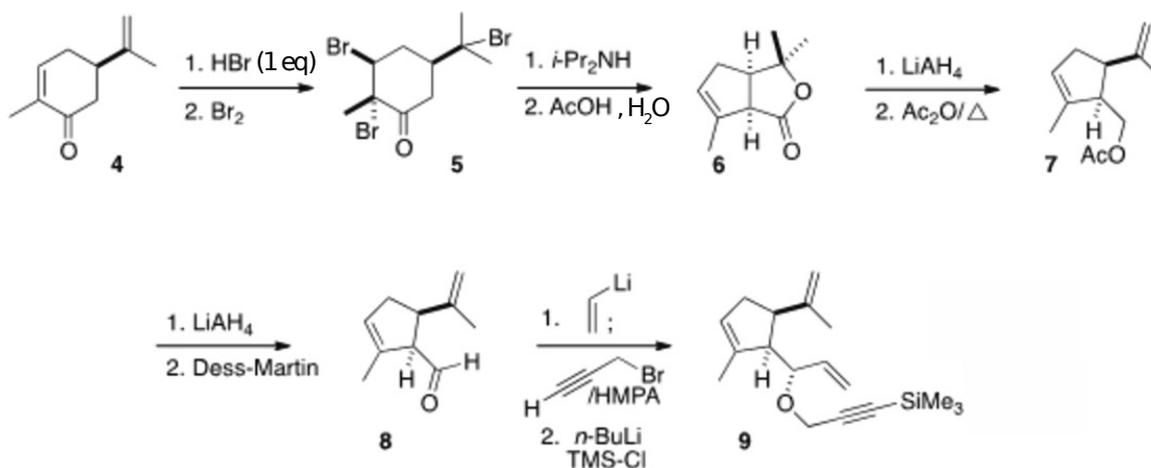
Exercice 1

On s'intéresse à quelques étapes de la synthèse de l'eupalinilide.

1. Proposer un mécanisme pour la réaction suivante :



2. Expliquer la suite de réactions suivantes, et écrire les mécanismes correspondants.

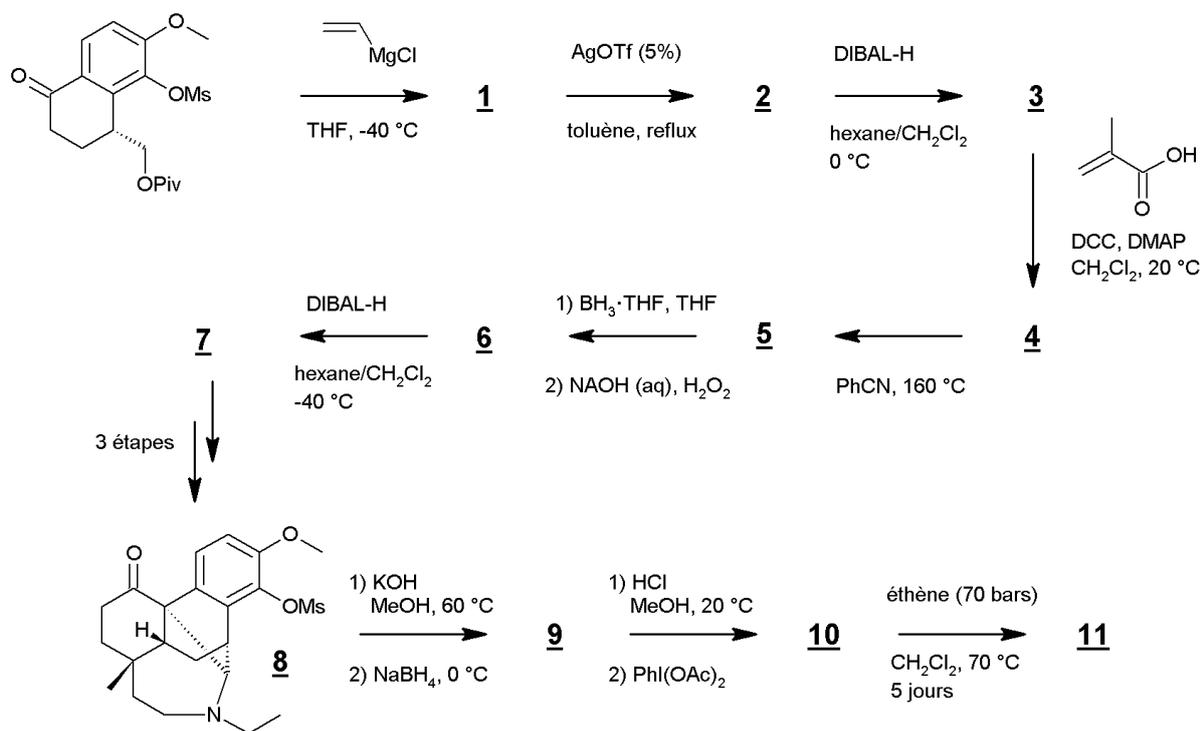


Remarque :

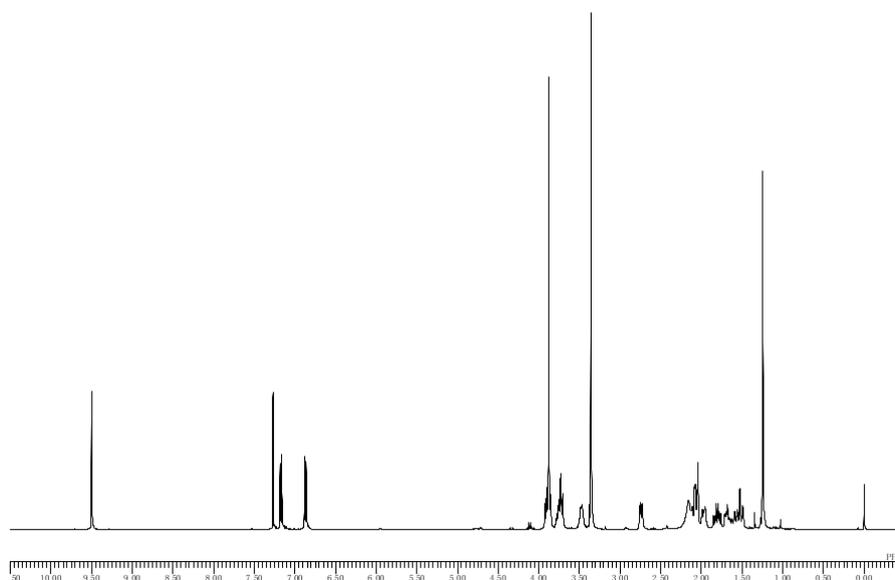
Il était précisé que l'addition d'un dihalogène sur un alcène donne lieu à une halogénéation de chacun des carbones insaturés (et aucun élément de mécanisme n'était demandé), que la réaction de Dess-Martin est une oxydation ménagée des alcools, et que les organo-lithiens réagissent comme les organo-magnésiens.

Exercice 2

Commenter les étapes de la synthèse suivante en donnant les mécanismes impliqués (sauf pour les étapes **7** → **8**).



Spectre RMN ^1H du produit **7** :



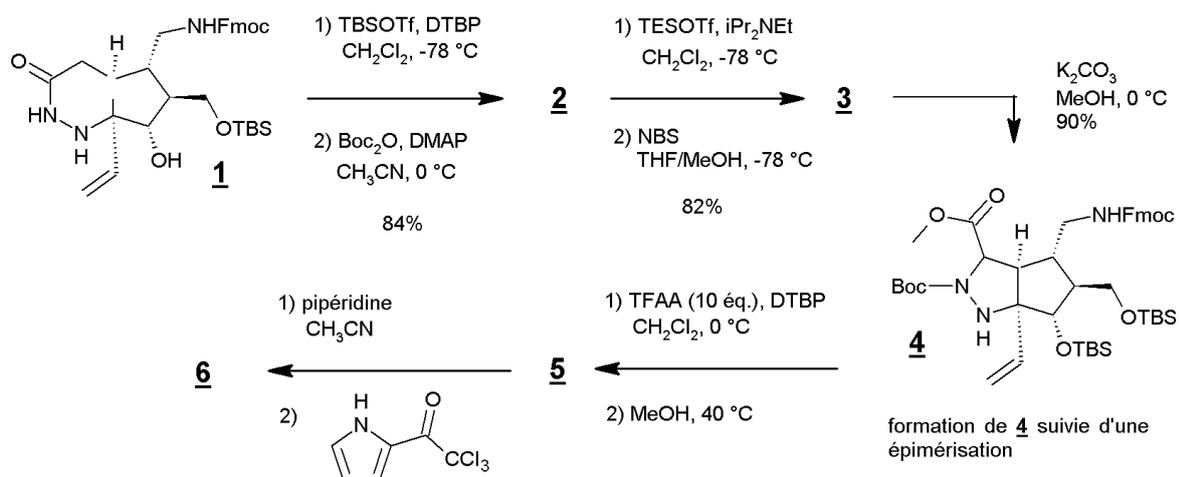
Tiré de *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6598-6601

Remarque :

Les structures de Ms, Piv, Tf, du DCC et de la DMAP étaient données en annexe. Une table de déplacement chimiques de RMN ^1H était à la disposition des candidats.

Exercice 3

Commenter les étapes de la synthèse suivante en donnant les mécanismes impliqués.



Remarque :

Les structures de Fmoc, TBS, TES, OTf, Boc, DMAP, DTBP, TFAA, NBS et de la pipéridine étaient données en annexe.