



ÉPREUVE SPÉCIFIQUE - FILIÈRE PC

PHYSIQUE ET CHIMIE

Durée : 4 heures

N.B. : le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. 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.

RAPPEL DES CONSIGNES

- Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, bleu clair ou turquoise, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.
 - Ne pas utiliser de correcteur.
 - Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.
-

Les calculatrices sont autorisées.

Le sujet est composé de deux parties indépendantes, une de physique et une de chimie.

- Tout résultat donné dans l'énoncé peut être admis et utilisé par la suite, même s'il n'a pas été démontré par le ou la candidat(e).
- Les explications des phénomènes étudiés interviennent dans l'évaluation au même titre que les développements analytiques et les applications numériques.
- Les résultats numériques exprimés sans unité ou avec une unité fausse ne sont pas comptabilisés.

PROBLÈME 2

Synthèse de la monensine

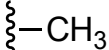
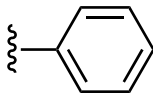
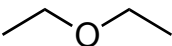
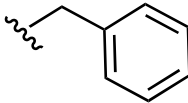
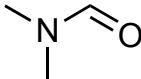
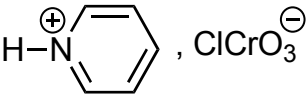
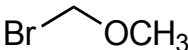
Abréviation	Nom	Formule
n-BuLi	<i>n</i> -butyllithium	
THF	Tétrahydrofurane	
Me	Méthyle	
Ph	Phényle	
Et ₂ O	Diéthyléther	
Bn	Benzyle	
KH	Hydruure de potassium	K-H
DMF	Diméthylformamide	
PCC	Chlorochromate de pyridinium	 , ClCrO ₃ [⊖]
Pd/C	Palladium sur charbon	
MOMBr	Éther de bromométhyle méthylique	

Tableau 1 – Liste des abréviations utilisées

La monensine est un antibiotique à motif polyéther isolé à partir de la bactérie *Streptomyces cinnamonensis*, mis sur le marché au début des années 1970 et toujours utilisé de nos jours. Il est couramment employé comme additif dans l'alimentation des ruminants afin de combattre les infections digestives. La structure de la molécule a été élucidée en 1967 et sa première synthèse totale a été réalisée en 1979 par l'équipe de Yoshito KISHI.¹

L'analyse rétrosynthétique de la monensine montre que les différents fragments sont notamment issus des molécules (12), (18) et (19) présentées ci-dessous. On s'intéresse ici plus particulièrement à la synthèse du fragment (3) à partir de la molécule (12).

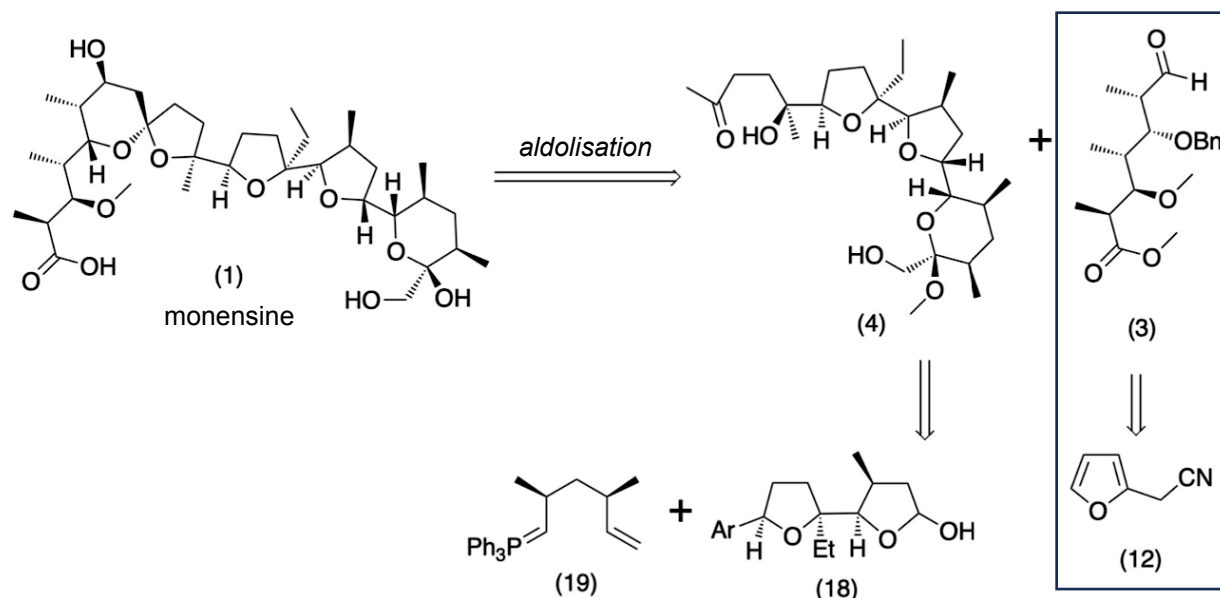


Figure 1 – Analyse rétrosynthétique de la monensine

La monensine est une molécule de masse molaire $M = 670,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ dont l'analyse élémentaire (ou microanalyse) fournit les pourcentages en masse respectifs suivants pour le carbone, l'oxygène et l'hydrogène : $\%(\text{C}) = 64,47$, $\%(\text{O}) = 26,26$ et $\%(\text{H}) = 9,27$.

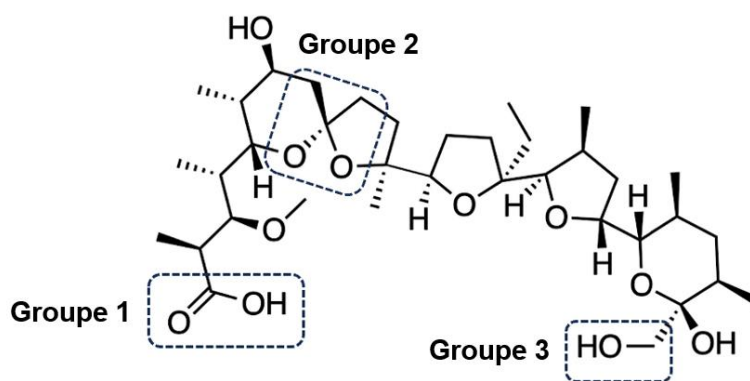


Figure 2 – Mise en évidence de certains groupes caractéristiques de la monensine

Q37. Établir la formule brute de la monensine à partir de l'analyse élémentaire fournie.

Q38. Nommer les trois groupes caractéristiques encadrés sur la structure de la monensine (Figure 2).

1. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 262–263

Q39. Expliquer si la monensine est une molécule chirale. Déterminer le nombre de stéréoisomères de configuration que cette molécule possède.

Document 3 – Quelques oxydants usuels en chimie organique		
	Action sur un alcool primaire	Action sur un alcool secondaire
Réactif de Sarett : CrO ₃ dans la pyridine	aldéhyde	cétone
Réactif de Jones : CrO ₃ dans H ₂ SO ₄ (aq)	acide carboxylique	cétone

Le fragment **(3)** est obtenu à partir du 2-furylacétonitrile **(12)**. Le début de la synthèse de ce fragment est présenté selon le schéma suivant :

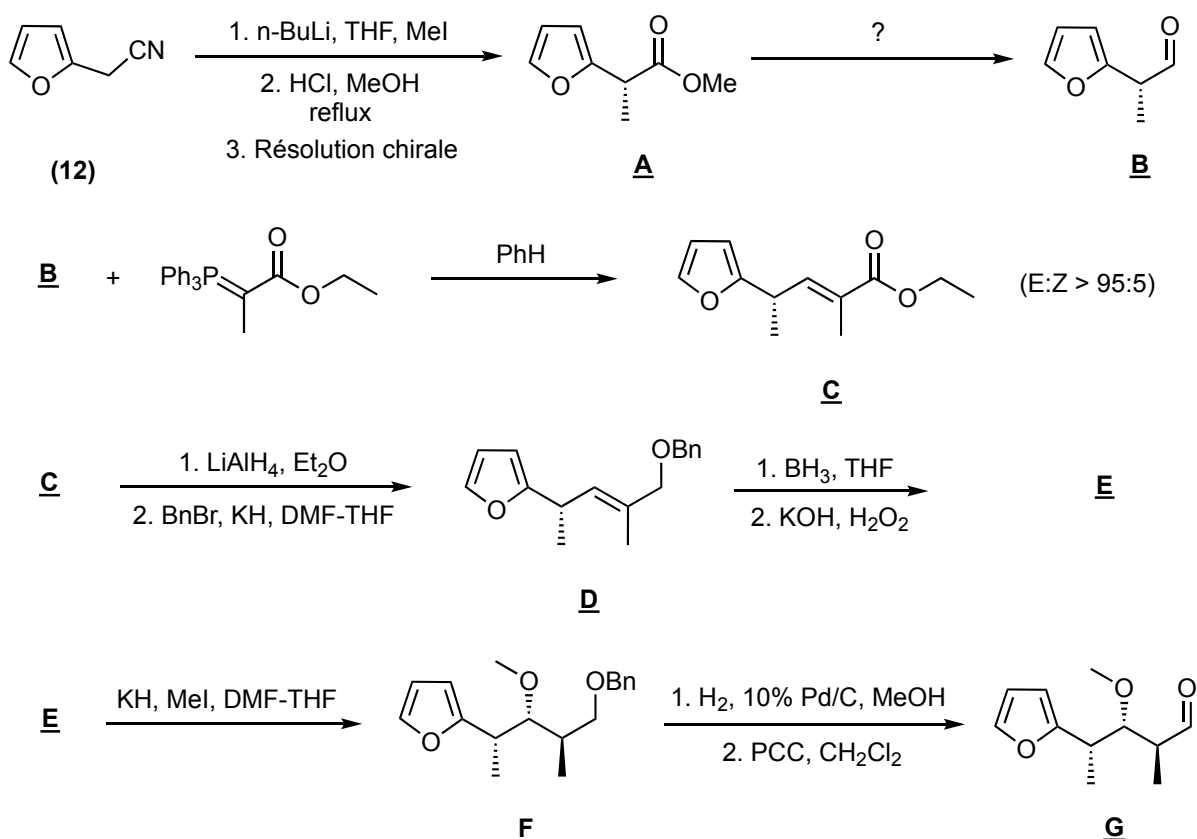


Figure 3 – Début de la synthèse du fragment **(3)**

Q40. Donner la structure de l'anion obtenu par action du butyllithium sur le composé **(12)**. Représenter deux formes mésomères prouvant la stabilité particulière de cet anion.

Q41. Représenter un dispositif de chauffage à reflux, comme celui mis en place lors de la transformation **(12)** → **A**. Rappeler un des intérêts d'un tel dispositif.

- Q42.** Donner l'objectif de l'étape de « résolution chirale » mise en place lors de la transformation **(12)** → **A**.
- Q43.** Proposer des conditions opératoires permettant d'obtenir le produit **B** à partir du composé **A**.
- Q44.** Expliquer si l'utilisation du tétrahydroborate de sodium NaBH_4 aurait également été possible pour convertir la fonction ester en fonction alcool lors de la première étape de la transformation **C** → **D**.
- Q45.** Indiquer la structure du produit **E** obtenu à l'issue de la réaction **D** → **E**. Justifier la régiosélectivité observée par analogie avec l'hydroboration des liaisons $\text{C}=\text{C}$ terminales.
- Q46.** Donner le mécanisme réactionnel associé à la transformation **E** → **F**. Justifier le choix du type de mécanisme retenu.

La synthèse du fragment **(3)** se poursuit à partir de **G** selon le schéma de synthèse suivant :

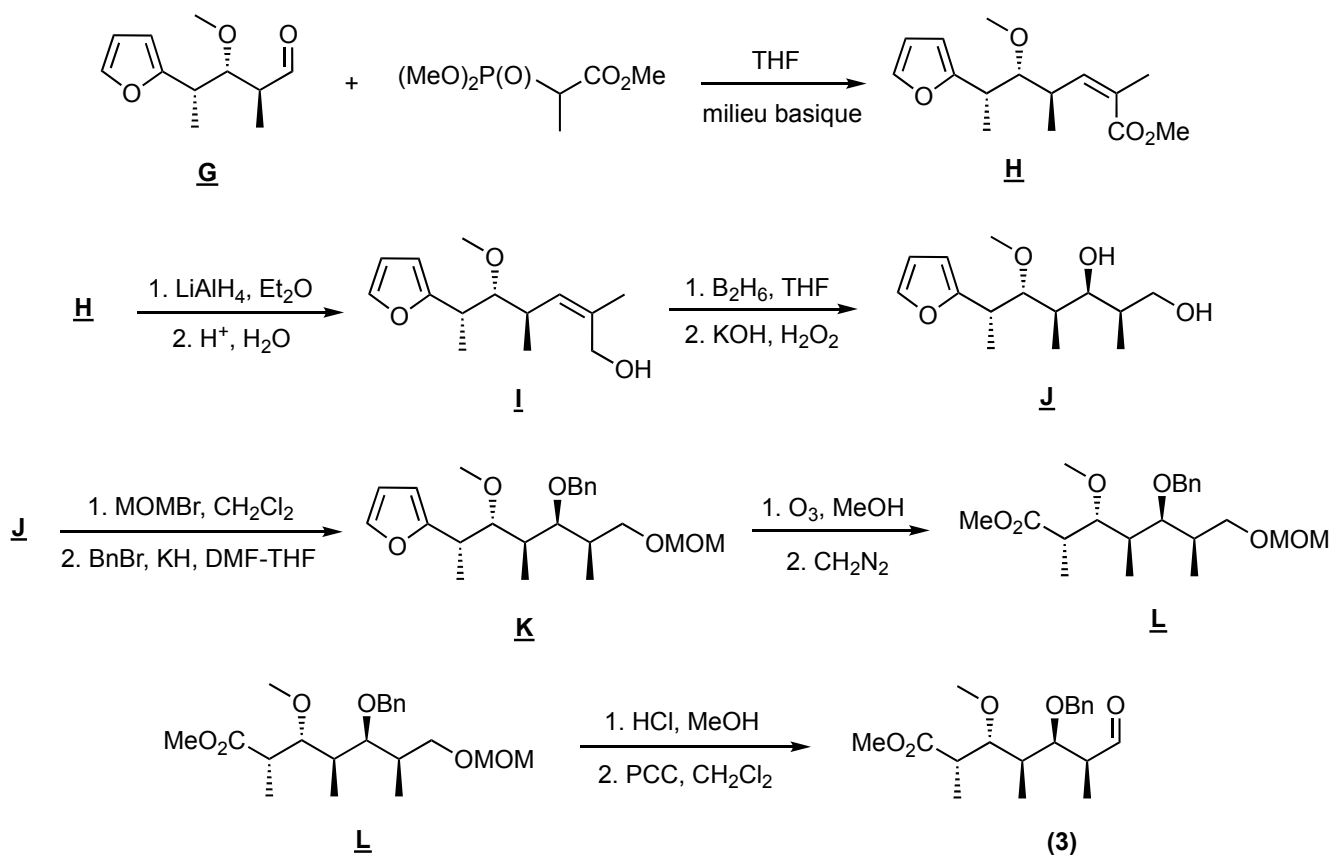


Figure 4 – Suite de la synthèse du fragment **(3)**

- Q47.** Expliquer si le composé **H** subit une réduction ou une oxydation lors de la transformation **H** → **I**. Justifier.
- Q48.** Proposer un schéma mécanistique pour la transformation **H** → **I** sachant que le tétrahydroaluminate de lithium LiAlH_4 peut être assimilé à une source d'ions hydruure.
- Q49.** Expliquer la régiosélectivité observée lors de la protection successive des fonctions alcools au cours de la transformation **J** → **K**.

FIN