

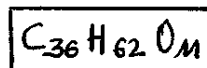
Q37. On note $C_xH_yO_z$ la formule brute de la monensine. Les pourcentages massiques des différents éléments peuvent alors s'exprimer selon:

$$\%C = \frac{12x}{M} ; \%O = \frac{16z}{M} ; \%H = \frac{y}{M} \quad (\text{On considère un échantillon d'une mole})$$

$$\text{avec } M = 12x + y + 16z \quad (\text{g mol}^{-1})$$

$$\text{On en déduit } \frac{12x}{y} = \frac{\%C}{\%H} = \frac{64,47}{9,27} ; \frac{16z}{y} = \frac{\%O}{\%H} = \frac{26,26}{9,27}$$

$$\left. \begin{array}{l} 12x \approx 7y ; 16z \approx 2,8y \\ M = (7+1+2,8)y \end{array} \right\} y \approx 62, x \approx 36, z \approx 1$$



Q38. Groupe 1: groupe carboxyle, associé à la famille des acides carboxyliques

Groupe 2: acétal

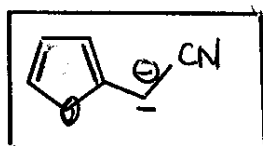
Groupe 3: groupe hydroxy, associé à la famille des alcools

Q39. La présence de nombreux carbone asymétriques et l'absence de plan ou de centre de symétrie rend la molécule non superposable à son image dans un miroir: par définition elle est chirale.

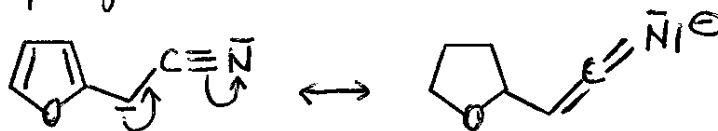
On dénombre 10 atomes de carbone asymétriques (carbone lié à 4 substituants différents) dont les descripteurs stéréochimiques sont indépendants les uns des autres: il existe 2 stéréoisomères de configuration. Par conséquent:

la monensine a $2 - 1 =$ stéréoisomères de configuration.

Q40. Le butyllithium a des propriétés basiques qui sont à l'origine de la réaction acide-base conduisant à l'anion:



L'effet -M du groupe cyano contribue à stabiliser ce carbanion:



Q41. cf. TP. Ce type de montage permet d'augmenter la température du milieu réactionnel sans perdre de matière par évaporation. La température atteinte est généralement la température d'ébullition du solvant.

Q42. L'étape de résolution permet de séparer les 2 énantiomères de A

Q43. La transformation de l'estér en aldéhyde peut être réalisée en 2 étapes

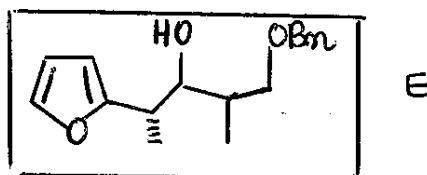
- Réduction de l'estér en alcool primaire : $\text{LiAlH}_4, \text{THF}$
- oxydation ménagée contrôlée de cet alcool : Réactif de Swern (Cr(VI) en milieu non aqueux)

Une autre méthode trouvée dans la littérature consiste en une seule étape de réduction par le DIBAL-H à basse température.

(En pratique, des résultats variables : on obtient l'aldéhyde et aussi l'alcool dans certains cas)

Q44. NaBH_4 n'est pas un hydruure réducteur assez fort pour réduire l'estér. Il ne peut pas être utilisé à la place de LiAlH_4 .

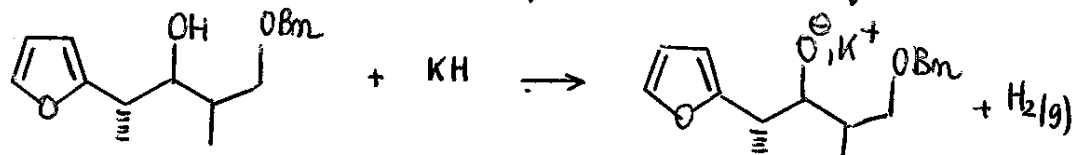
Q45. La séquence hydroboration - hydrolyse oxydante permet de fixer un groupe hydroxyle sur la double liaison $\text{C}=\text{C}$. Compte tenu de la régiosélectivité de l'étape d'hydroboration, le groupe HO est fixé sur le carbone le moins substitué.



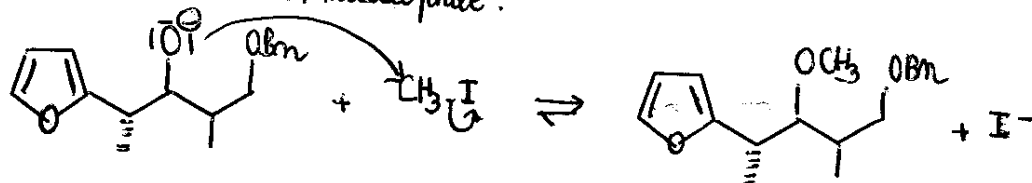
La régiosélectivité s'interprète par un contrôle stérique - || A ce niveau, difficile d'interpréter la stéréochimie ...

Q46. L'éther F est préparé selon la méthode de Williamson :

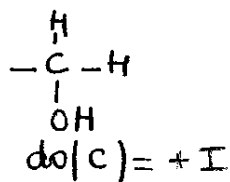
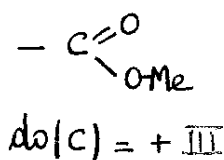
① Activation nucléophile de l'alcool par action de la base forte KH



② Substitution nucléophile avec un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$: CH_3I est un dérivé mullaire et on a créé un bon nucléophile :

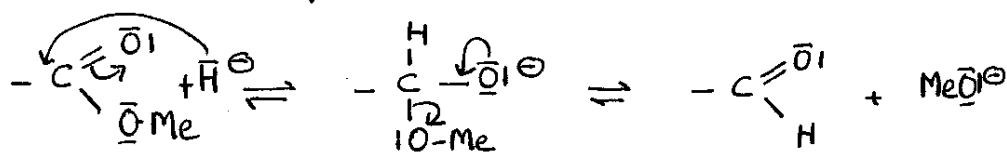


47. La transformation de H en I s'accompagne d'une diminution du nombre d'oxygène et d'une diminution du degré d'oxydation du carbone de la fonction ester

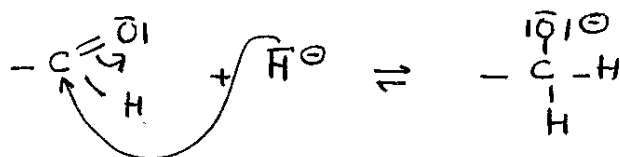


Il s'agit donc d'une réduction

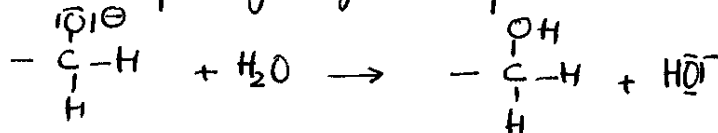
- Q48. Il s'agit d'abord d'une réaction du type : "Nu + ester" : le mécanisme à retenir est alors AN/E:



L'aldéhyde intermédiaire conduit à une réaction d'addition



Dernière étape: hydrolyse acide qui consiste en une réaction acide-base



- Q49. Lors des réactions de protection, les fonctions alcools interviennent en tant que nudéophiles.

Lors de la 1^{re} protection (avec MOM-Br), c'est l'alcool le plus nudéophile, c'est à dire l'alcool primaire qui agit.