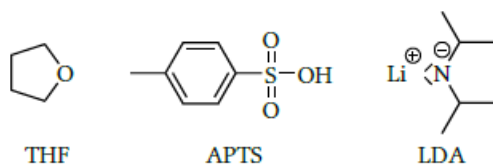


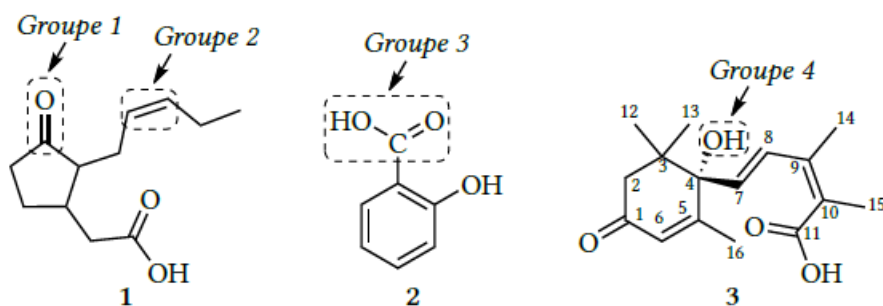
I. Se défendre des attaques par une signalisation hormonale

Formules semi-développées de composés organiques :



A. Des molécules intervenant dans la signalisation hormonale

Certaines plantes mettent en place différentes stratégies de défense hormonale pour assurer leur survie. Ces défenses se caractérisent par la production d'espèces chimiques au sein du site d'infection. La régulation hormonale est contrôlée principalement par trois précurseurs : l'acide jasmonique 1, l'acide salicylique 2 et l'éthène. L'hormone végétale 3, appelée acide abscissique, semble avoir un rôle important dans la régulation de la défense chez les plantes.



Q 1. Nommer les groupes caractéristiques encadrés dans la représentation des trois entités chimiques 1, 2 et 3 (figure 1).

Q 2. Pour chaque entité chimique 2 et 3, déterminer si elle est chirale. Justifier la réponse.

Q 3. Identifier le(s) élément(s) stéréogène(s) de l'acide abscissique 3. Choisir l'un de ces éléments et attribuer, en justifiant, son descripteur stéréochimique. Dénombrer les stéréoisomères de configuration différents de l'acide abscissique 3. Justifier la réponse.

B. Synthèse de l'acide jasmonique 1

L'acide jasmonique 1 et son dérivé 4 (figure 2) sont impliqués dans la stratégie de défense des plantes. Le schéma de la synthèse du jasmonate de méthyle 4 proposé par A.I.Meyers 1 et N.Nazarenko est décrit figures 3 et 4.

Les structures des composés THF, LDA et APTS sont présentées dans les données.

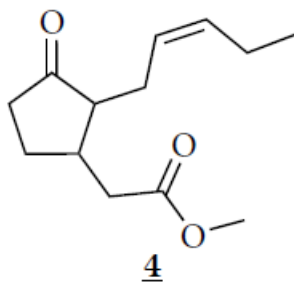


Figure 2 – Structure du jasmonate de méthyle 4

Q 4. Justifier le caractère acide des protons portés par l'atome de carbone noté a du composé 5 (figure 3).
Écrire la formule de l'anion 5' obtenu par l'action du butyllithium (BuLi) sur la molécule 5.

Q 5. En justifiant votre choix, écrire le mécanisme de la réaction entre l'anion 5' et le réactif 6.

Le composé 7 est ensuite transformé en un composé activé 8 qui peut réagir avec l'organomagnésien 9 pour donner le composé 10.

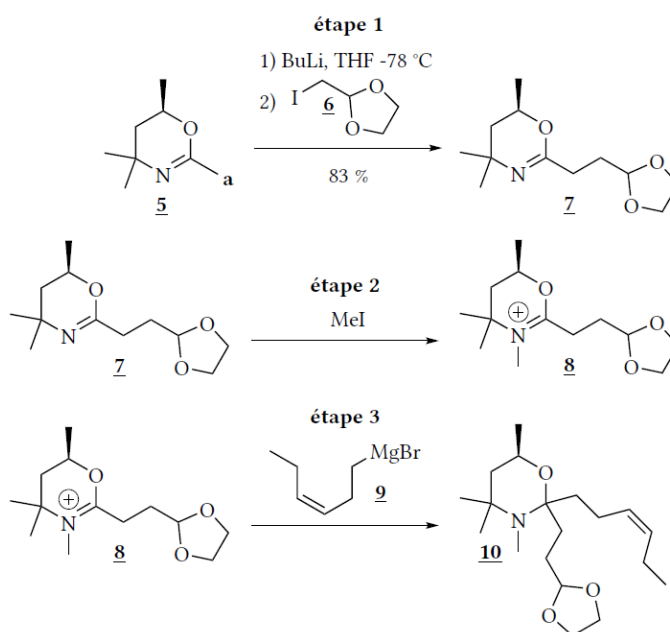


Figure 3 – Schéma de synthèse du composé 10

Q 6. Écrire l'équation de la réaction de formation de l'organomagnésien 9 à partir des réactifs de votre choix. Indiquer les précautions expérimentales à mettre en place et proposer, en justifiant, un solvant possible.

Q 7. Dessiner le schéma légendé du montage de la synthèse de l'organomagnésien 9. Au moins cinq éléments légendés correctement sont attendus.

Q 8. Identifier, en justifiant, les sites nucléophile et électrophile impliqués dans la formation du composé 10. En comparant les électrophilicités respectives des composés 7 et 8, proposer un intérêt à la réalisation de l'étape 2 avant l'ajout de l'organomagnésien.

Le composé 10 est obtenu sous forme de deux stéréoisomères de configuration dont l'un est majoritaire.

Q 9. Dessiner les deux isomères de 10 obtenus. Identifier la relation de stéréoisométrie reliant les isomères de 10. En déduire si une séparation par une technique usuelle de laboratoire des deux composés est envisageable. En réalité, aucune séparation n'est réalisée.

Q 10. Discuter ce choix au regard de la suite de la synthèse (figure 4).

Le composé 10 présente une fonction N-O acétal (fonction similaire à un acétal pour lequel un atome d'oxygène a été substitué par un atome d'azote).

Q 11. En supposant une réactivité similaire entre la fonction N-O acétal et la fonction acétal, proposer un mécanisme de l'hydrolyse du N-O acétal lors de l'étape 4. Le mécanisme de l'hydrolyse de la fonction acétal n'est pas attendu.

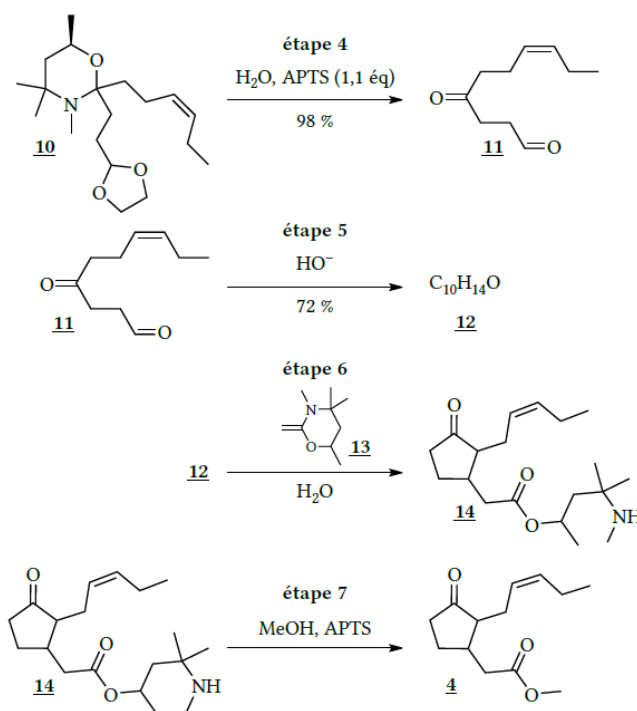


Figure 4 – Schéma de synthèse du composé 4. Abréviation utilisée : éq = équivalent.

Le nombre d'équivalent d'un réactif A est la quantité de matière de A divisée par la quantité de matière d'un réactif B, le réactif B servant de référence.

Le jasmonate de méthyle 4 est obtenu par la suite d'étapes 5, 6 et 7 (figure 4). Il est analysé par spectroscopie RMN du ^1H dans le chloroforme deutérié CDCl_3 .

• Signaux présents sur le spectre RMN du ^1H dans CDCl_3 : δ (ppm) : 5,38 (2H, massif) ; 3,70 (3H, s) ; 1,52 – 2,8 (12H) ; 0,96 (3H, t, $J = 7 \text{ Hz}$)

Q 12. Attribuer les signaux à 5,38 ppm, à 3,70 ppm et à 0,96 ppm du jasmonate de méthyle 4. Pour chaque signal, il est attendu une justification du déplacement chimique, de l'intégration et de la multiplicité.

Le composé 12 (figure 4) présente un cycle à cinq chaînons. Sa formule brute est $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Le spectre infrarouge du composé 12 présente, entre autres, des bandes remarquables vers 1690 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} .

Q 13. Déterminer la structure du composé 12 en attribuant les bandes d'absorption observées en infrarouge. Nommer la réaction associée et écrire l'équation modélisant la transformation.

Lors de l'étape 6, le composé 12 est transformé pour obtenir le composé 14. Le mécanisme de cette transformation implique de nombreuses étapes. Afin d'en simplifier son étude, une molécule modèle 15 est utilisée pour la représentation des premières étapes du mécanisme réactionnel présenté figure 5.

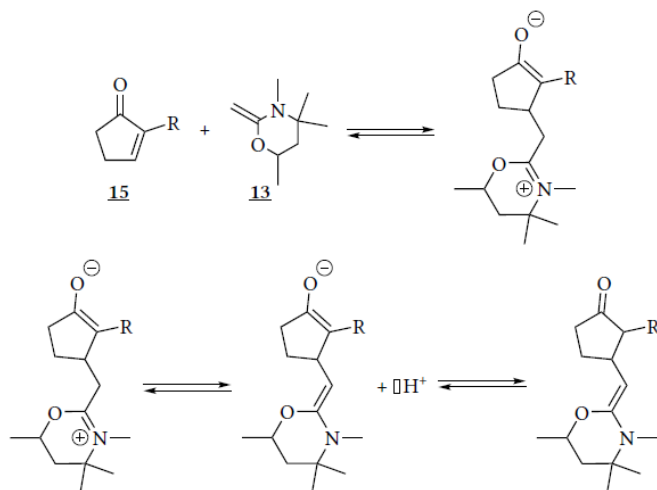


Figure 5 – Étude des premières étapes du mécanisme de la transformation chimique impliquée lors de l'étape 6

Q 14. Compléter le mécanisme réactionnel de la figure 5 en y faisant figurer les flèches courbes et les doublets non liants. Pour la première étape, indiquer les sites nucléophile et électrophile.

L'acide jasmonique 1 (figure 1) est obtenu par transformation du jasmonate de méthyle 4.

Q 15. Proposer les conditions expérimentales permettant la préparation de l'acide jasmonique 1 à partir du jasmonate de méthyle 4.