

I - Se défendre des attaques par une signalisation hormonale

A - Des molécules intervenant par une signalisation hormonale

- Q1. Groupe 1: cétone; groupe carbonyle
 Groupe 2: composé éthylenique
 Groupe 3: groupe carboxyle, acide carboxylique
 Groupe 4: groupe hydroxyle; alcool

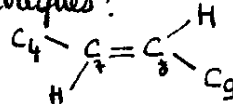
Q2. Molécule 1: la présence de 2 carbone asymétriques avec des substituants différents deux à deux fait que chaque stéréoisomère de la molécule n'est pas superposable à son image dans un miroir: chaque stéréoisomère de la molécule est chiral.

Molécule 2: elle ne présente aucun centre stéréogène et est plane: elle est superposable à son image dans un miroir: elle n'est pas chirale.

Molécule 3: la présence d'un carbone asymétrique fait qu'elle n'est pas superposable à son image dans un miroir: elle est chirale.

Q3. L'acide abscurique présente trois centres stéréogènes: l'atome de carbone asymétrique C_4 et les deux doubles liaisons dissymétriques:

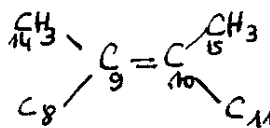
• double liaison $C_7 - C_8$



$C_4 > \text{H}$ et $C_9 > \text{H}$

Configuration E

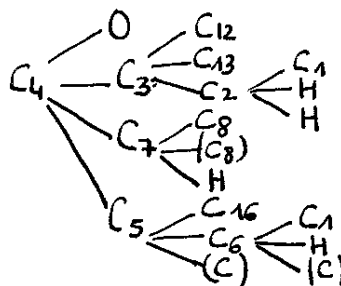
• double liaison $C_9 - C_{10}$



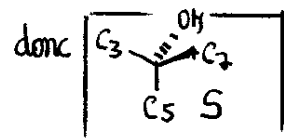
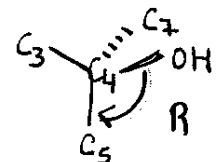
$C_8 > \text{CH}_3$ et $C_{11} > \text{CH}_3$

Configuration Z

• Atome de carbone C_4 :



$\text{O} > C_5 > C_3 > C_7$



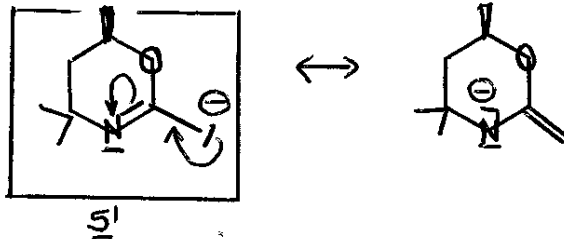
Les configurations des 3 centres stéréogènes sont indépendantes les unes des autres: au total, il existe $2^3 = 8$ stéréoisomères et donc

l'acide abscurique a 7 stéréoisomères

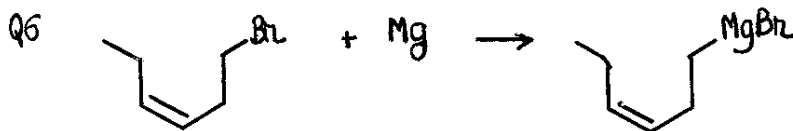
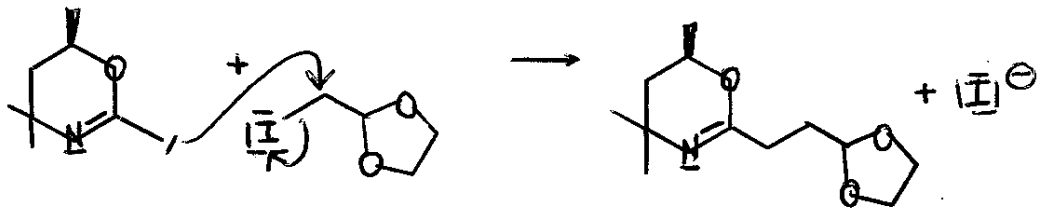
B Synthèse de l'acide jasmonique 1

Q4. Pour la base conjuguée de 5, il existe des formes mésomères qui contribuent à la délocalisation de la charge et donc à sa stabilité.

Anion 5' = base conjuguée de 5



Q5. Le dérivé 6 est un composé iodé primaire et l'anion 5' un bon nucléophile, par conséquent le mécanisme le plus vraisemblable pour la réaction de substitution nucléophile qui se produit est S_N2

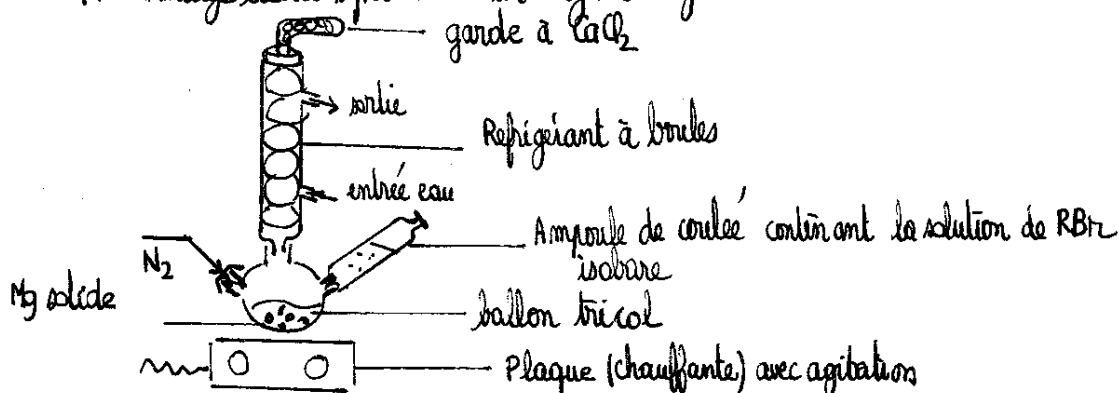


. Précautions expérimentales

- milieu rigoureusement anhydre
- milieu inerte (absence de O_2 et CO_2)
- introduction progressive de la solution de RBr sur le magnésium solide à l'aide d'une ampoule de coulée.

. Solvant : il doit être polaire, aprotique et base de Lewis
Exemples usuels : éther $(C_2H_5)_2O$ et THF (cyclohexane)

Q7 Montage de la synthèse d'un organomagnésien :

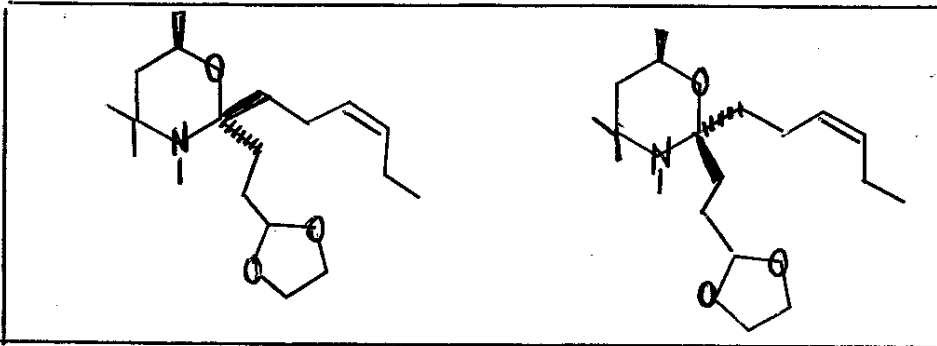


- Q8. Un organomagnésien est un nucléophile carboné
 Pour le composé 8, le site électrophile (c'est le site susceptible de recevoir un doublet d'électrons afin de créer une liaison est le carbone en α de l'azote et de l'oxygène.
Remarque: l'azote n'est pas un site électrophile, il ne peut pas recevoir de doublet d'électron.

Pour le composé 8, l'effet $-I$, $-M$ du groupe $-N=$ sont plus importants que l'effet $-I$ de l'azote dans le composé 7, d'où une électrophilie plus grande pour le composé 8.

L'étape 2 permet d'activer l'électrophilie du carbone

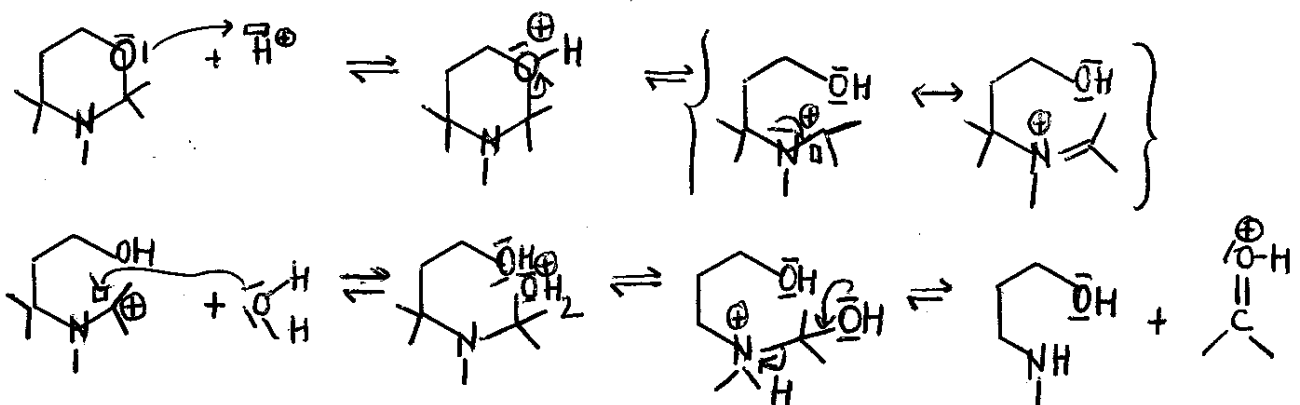
- Q9. Pour l'atome de carbone électrophile du composé 8, on a une structure VSEPR AX_3 , d'où une géométrie plane autour de cet atome.
 Si l'approche de l'organomagnésien peut se faire avec la même probabilité selon les 2 faces de ce plan, on obtiendra un mélange équimolaire des stéréoisomères suivant:

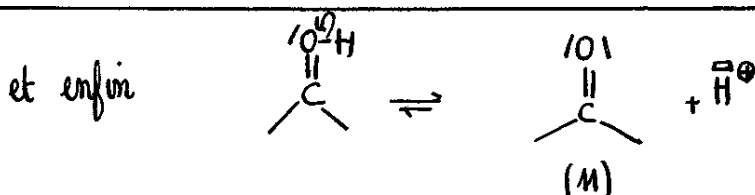


Ces 2 stéréoisomères de configuration ne diffèrent que par la configuration d'un seul centre stéréogène: ils ne peuvent pas être énantiomères et donc ils sont diastéréoisomères

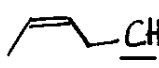
Où les techniques usuelles pourraient être utilisées pour les séparer

- Q10. La suite de la synthèse montre que le carbone asymétrique qui vient d'être créé est perdu; il évolue vers un carbone trigonal; indépendamment de sa stéréochimie initiale
- Q11. En se limitant aux parties utiles, on peut proposer le mécanisme suivant:





Q12 Signal à 996 ppm ; triplet : protons très blindés couplés à 2H : il s'agit des H du groupe méthyle terminal

()

Signal à 370 ppm ; singulet : protons déblindés et non couplés : il s'agit des H du groupe méthyle lié à l'oxygène (groupe ester)

Signal à 5,38 ppm, massif : valeur du déplacement chimique compatible avec des H éthyleniques : ce massif est la superposition des signaux associés à chacun des H éthyleniques qui donnent lieu à plusieurs couplages.

Q13 L'indice d'insaturation du composé 12 est égal à $i = \frac{1}{2}(2 \times 10 + 2 - 14) = 4$, soit une insaturation de plus que le composé M.

On peut alors envisager une réaction intramoléculaire conduisant à un cycle.

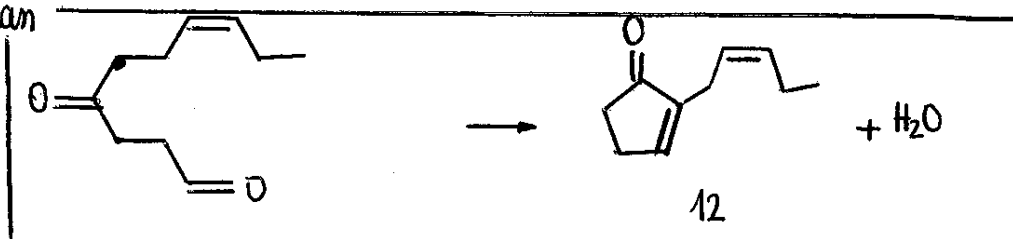
Face à la base HO^- , seules les fonctions aldéhyde et cétone peuvent réagir. Ainsi, on devine facilement que la réaction envisagée est une aldolisation croisée.

De plus la bande à 1690 cm^{-1} est caractéristique d'une liaison $\text{C}=\text{O}$ conjuguée à une liaison $\text{C}=\text{C}$ à laquelle on peut faire correspondre la bande à 1650 cm^{-1} .

En conclusion, il s'est produit :

une condensation aldolique (aldolisation suivie de cyclisation)

Equation bilan



Q14. Voir annexe

Q15. L'obtention de l'acide 1 suppose une hydrolyse de la fonction ester. On privilégie une hydrolyse en milieu basique, c'est à dire une saponification. Il faudra ensuite une neutralisation en milieu acide :

