

94.02B

SESSION 2009

---

**Filière BCPST**

**CHIMIE**

Épreuve commune aux ENS de Paris, Lyon et Cachan

---

Durée : 4 heures

---

*Cette épreuve est constituée de deux parties indépendantes. La première partie concerne l'étude d'une pile à combustible, et la deuxième est consacrée à la synthèse organique d'une molécule d'intérêt biologique, l'érythronolide B.*

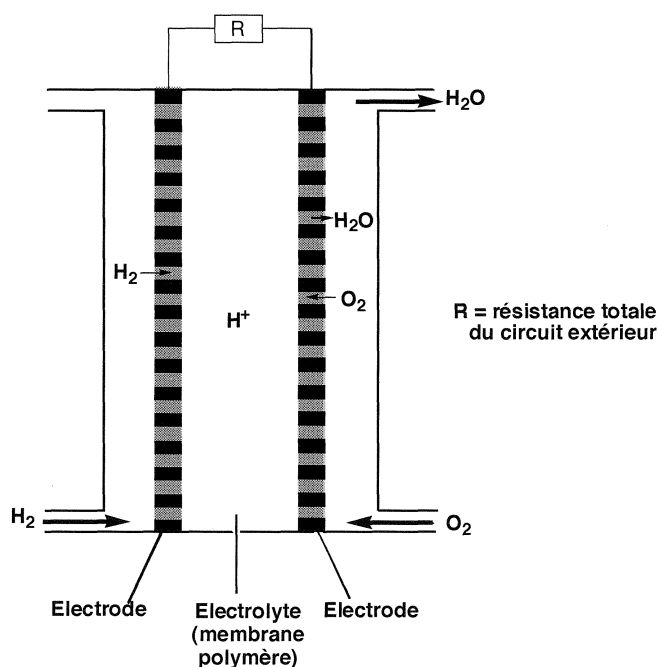
*Il est rappelé que l'usage de la calculatrice est interdit.*

## I. Etude d'une pile à combustible

Les problèmes liés à l'utilisation des combustibles fossiles (épuisement à terme des réserves, libération de dioxyde de carbone,...) obligent nos sociétés à repenser leur futur énergétique. L'utilisation de sources d'énergie renouvelables pose la question du stockage et du transport de l'énergie, et l'hydrogène se présente comme l'un des vecteurs énergétiques envisageables.

La restitution de l'énergie stockée dans la molécule d'hydrogène peut se faire par combustion (moteur à explosion, propulseur de fusée) ou par conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique grâce à une pile à combustible. Nous nous proposons d'étudier quelques aspects du fonctionnement d'une telle pile à hydrogène.

La pile à hydrogène représentée ci-dessous est constituée de deux électrodes de platine poreuses, séparées par une membrane électrolyte polymère permettant le passage des protons.



Données :

La pile étudiée fonctionne à 298 K avec du dihydrogène et du dioxygène *gazeux*, et produit de l'eau sous forme *liquide*.

Valeur du Faraday (F) :  $1 F = 96500 C$

Enthalpies molaires standard de formation à 298 K:

$$\Delta_f H^\circ (H_{2\text{gaz}}) = 0 ; \Delta_f H^\circ (O_{2\text{gaz}}) = 0 ; \Delta_f H^\circ (H_2O_{\text{liq}}) = -286 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

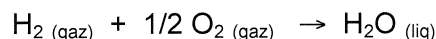
Entropies molaires standard à 298 K:

$$S^\circ (H_{2\text{gaz}}) = 0,131 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}; S^\circ (O_{2\text{gaz}}) = 0,205 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}; S^\circ (H_2O_{\text{liq}}) = 0,070 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

## I.A. Chimie et thermodynamique de la pile à combustible

### I.A.1. Potentiel Calorifique

I.A.1.1. Le bilan réactionnel global de la pile à hydrogène est équivalent à la réaction de combustion du dihydrogène en présence de dioxygène.



Définir de manière générale les termes anode et cathode.

En considérant que la pile décrite ci-dessus fonctionne en mode générateur, écrire les demi-équations redox décrivant les phénomènes observés dans les compartiments anodique et cathodique.

I.A.1.2. Reproduire succinctement le schéma de la pile et indiquer le nom des électrodes, le sens du courant, le sens de déplacement des protons responsables du passage du courant au sein de l'électrolyte, et celui de déplacement des électrons. Indiquer également le pôle positif et le pôle négatif de la pile.

I.A.1.3. Donner la formule permettant de calculer l'enthalpie standard ( $\Delta_r H^\circ$ ) de la réaction de combustion du dihydrogène telle qu'indiquée plus haut, en fonction des enthalpies molaires standard de formation des différents composés. Calculer la valeur de  $\Delta_r H^\circ$  à 298 K.

I.A.1.4. Pour la combustion du dihydrogène, à quelle grandeur de transfert d'énergie avec le milieu extérieur peut-on associer  $\Delta_r H^\circ$  dans le cas d'une évolution isobare, en l'absence de travail utile?

### I.A.2. Force électromotrice théorique de la pile à combustible

I.A.2.1. Pour une électrode, quelle est la relation entre le potentiel standard d'électrode et l'enthalpie libre standard de la réaction associée à la demi-équation redox correspondante ? En déduire la relation entre la force électromotrice (f.é.m.) standard de la pile à hydrogène  $e^\circ$  et l'enthalpie libre standard de la réaction de combustion du dihydrogène.

I.A.2.2. Donner la formule permettant de relier l'enthalpie libre standard de réaction aux enthalpie et entropie standard de réaction. Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K. En déduire l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K.

I.A.2.3. Calculer la valeur de la force électromotrice standard de la pile à hydrogène à 298 K. On appelle cette f.é.m. le potentiel théorique de la pile à combustible.

I.A.2.4. Dans le cas d'une pile fonctionnant en mode générateur et dans les conditions standard, le travail utile récupéré par le milieu extérieur sous forme de travail électrique ( $W_{el}$ , fonctionnement isotherme et isobare) est lié à l'enthalpie libre de la réaction de combustion du dihydrogène par la relation suivante:  $W_{el} \leq -\Delta_r G^\circ$ .

Justifier cette relation. Dans quelle condition y a-t-il égalité entre les deux termes ?

I.A.2.5. On appelle efficacité théorique de la pile à combustible le rapport  $\Delta_r G^\circ / \Delta_r H^\circ$ . Justifier cette expression. Calculer cette efficacité théorique à 25°C.

## I.B. Electrochimie de la pile à hydrogène

Dans les conditions réelles d'utilisation, le potentiel (f.é.m.) réel de la pile à hydrogène est inférieur au potentiel théorique, et nous nous proposons d'étudier certains des effets à l'origine de ces "pertes de potentiel".

On définit la densité de courant électrique ( $j$ ) comme l'intensité de courant électrique ( $i$ ) traversant une unité de surface. Pour une surface d'électrode donnée ( $S$ ),  $j = i/S$ . Par convention, on définit comme positif le sens du courant entrant dans une électrode à partir du circuit électrique (dans le sens de la réaction d'oxydation).

Pour simplifier l'étude, on considèrera dans cette partie que les espèces impliquées sont en solution aqueuse. On admettra que les formules obtenues restent valables dans le cas de réactifs sous forme gazeuse. On considère que les concentrations  $C_{ox}$  et  $C_{red}$  sont maintenues constantes, on travaille avec des électrodes de même surface.

### I.B.1. Pertes ohmiques

Le flux des ions à travers l'électrolyte et le flux des électrons à travers le conducteur rencontrent des résistances conduisant à ce que l'on appelle des pertes ohmiques, et qui prennent la forme suivante :

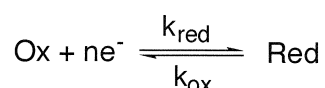
$$\Delta E_{ohm} = jR_i$$

$R_i$  est proportionnel à la somme des résistances internes de la pile (résistances ioniques, électroniques et de contact).

Tracer l'allure de la courbe représentant la perte ohmique  $\Delta E_{ohm}$  en fonction de la densité de courant  $j$  (on prendra  $R_i = 0,15 \text{ Ohm.cm}^2$ )

### I.B.2. Perte de potentiel d'activation

Considérons l'une des électrodes de la pile, et représentons la demi-équation redox correspondante :



I.B.2.1. Donner l'expression de la vitesse ( $v$ ) de formation de l'espèce réduite (Red), en fonction des concentrations  $C_{ox}$  et  $C_{red}$  (on ne tiendra pas compte des électrons dans l'expression de la vitesse de réaction).

I.B.2.2. A la surface d'une électrode, la densité de courant est directement proportionnelle à la vitesse de libération des électrons par la réaction électrochimique (première loi de Faraday).

Soit  $V$  le volume de solution dans le compartiment de l'électrode considérée. Quelle relation lie l'évolution temporelle de la charge négative,  $dq^-/dt$ , issue de la réaction et la vitesse  $v$  ?

I.B.2.3. Soit  $S$  la surface active de l'électrode, quelle est la relation entre la densité de courant  $j$  entrant dans l'électrode et l'évolution de la charge négative au sein de la solution ?

En déduire la relation suivante :

$$j = -nFv \cdot \frac{V}{S}$$

I.B.2.4. On appellera par la suite  $j_{ox}$  et  $j_{red}$  les contributions respectives de la réaction dans le sens de l'oxydation et de la réduction à la densité de courant  $j$  :

$$(j = j_{ox} - j_{red}).$$

Donner l'expression de  $j_{ox}$  et  $j_{red}$  en fonction des concentrations  $C_{ox}$  et  $C_{red}$ .

I.B.2.5. On admettra que les constantes de vitesse  $k_{ox}$  et  $k_{red}$  d'une réaction électrochimique peuvent se mettre sous la forme suivante, les facteurs  $\alpha_{ox}$  et  $\alpha_{red}$  étant appelés coefficients de transfert.

$$k_{ox} = k_{ox}^0 \exp\left(\frac{\alpha_{ox}FE}{RT}\right)$$

$$k_{red} = k_{red}^0 \exp\left(\frac{-\alpha_{red}FE}{RT}\right)$$

En déduire l'expression de la densité de courant  $j$  au travers de cette électrode, en fonction du potentiel d'électrode  $E$ .

I.B.2.6. A l'équilibre (c'est-à-dire lorsque la pile ne débite pas), la densité de courant entrant dans l'électrode est nulle. On appelle alors densité de courant d'échange la valeur  $j_0 = j_{red}^{eq} = j_{ox}^{eq}$ . Donner les expressions de  $j_{red}^{eq}$  et  $j_{ox}^{eq}$  en fonction du potentiel d'électrode à l'équilibre ( $E_{eq}$ ) et des concentrations  $C_{red}$  et  $C_{ox}$ .

I.B.2.7. En déduire que l'expression de  $j$  peut se mettre sous la forme :

$$j = j_0 \left\{ \exp\left[\frac{\alpha_{ox}F(E - E_{eq})}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-\alpha_{red}F(E - E_{eq})}{RT}\right] \right\}$$

Cette formule s'appliquant aux deux électrodes, on notera,  $j^a$  la densité de courant entrant à l'anode et  $j^c$  la densité de courant entrant à cathode. On peut donc écrire les deux relations suivantes.

$$j^a = j_0^a \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_{ox}^a F (E^a - E_{eq}^a)}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha_{red}^a F (E^a - E_{eq}^a)}{RT} \right] \right\}$$

$$j^c = j_0^c \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_{ox}^c F (E^c - E_{eq}^c)}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{-\alpha_{red}^c F (E^c - E_{eq}^c)}{RT} \right] \right\}$$

I.B.2.8. On peut simplifier ces expressions en considérant qu'à l'anode, le courant de réduction est négligeable par rapport au courant d'oxydation, et qu'à la cathode c'est le courant d'oxydation qui est négligeable. Justifier ces approximations et donner les formules simplifiées de  $j^a$  et  $j^c$ .

I.B.2.9. En déduire la formule de la densité de courant  $j$  générée par la pile.

I.B.2.10. Pour la pile à hydrogène, on considère que la densité de courant anodique est négligeable. Que devient l'expression de la densité de courant  $j$  ?

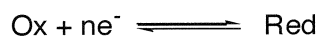
I.B.2.11. En déduire que l'expression de la perte de potentiel d'activation ( $\Delta E_{act} = E_{eq} - E$ ) en fonction de la densité de courant  $j$  et de la densité de courant d'échange cathodique que l'on notera  $j_0$ , peut prendre la forme ci-dessous. On négligera la perte de potentiel d'activation anodique.

$$\Delta E_{act} = \frac{RT}{\alpha_{red}^c F} \ln \left( \frac{j}{j_0} \right)$$

I.B.2.12. Donner l'allure de la courbe  $\Delta E_{act} = f(j)$  pour  $j_0 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $j > j_0$ .

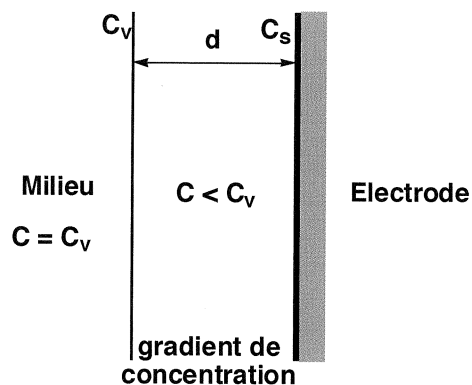
I.B.3. Perte de potentiel de concentration

Considérons à nouveau la demi-équation redox suivante :



Lorsqu'un réactif est consommé rapidement par une réaction électrochimique, sa concentration peut devenir plus faible à proximité de l'électrode que dans le reste du milieu, et s'établit sur une distance  $d$  autour de l'électrode un gradient de concentration (voir figure ci-dessous).

Supposons que l'étape cinétiquement déterminante soit le transfert de l'espèce oxydante à la cathode de la pile (diffusion). Soit  $C_v$  sa concentration dans le milieu et  $C_s$  sa concentration à proximité de l'électrode.



I.B.3.1. En admettant que la loi de Nernst permette de définir le potentiel en tout point de la solution, montrer que la différence de potentiel entre le milieu et l'électrode  $\Delta E_{\text{conc}}$  répond à la formule ci-dessous. On considère que seule la concentration du réactif est contrôlée par la diffusion, le produit de la réaction diffusant plus rapidement (sa concentration ( $C_{\text{red}}$ ) est donc considérée comme homogène au sein de la solution):

$$\Delta E_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_v}{C_s}\right)$$

I.B.3.2. La première loi de Fick permet de relier le flux  $\Phi$  des molécules à travers une surface  $S$  autour de l'électrode, au gradient de concentration :

$$\Phi = \frac{D(C_v - C_s)}{d} S$$

Avec  $\Phi$  = flux molaire de réactif (nombre de moles de réactif traversant la surface  $S$  par unité de temps, positif dans le sens des molécules atteignant l'électrode)

$D$  = coefficient de diffusion des espèces réactives

$S$  = surface active de l'électrode

$d$  = distance de diffusion

En régime stationnaire, les molécules réagissent à la vitesse où elles atteignent l'électrode. La quantité totale de l'espèce transformée par la réaction électrochimique par unité de temps est donc égale au flux de diffusion  $\Phi$  :

En déduire la formule suivante :

$$j^c = - \frac{nF \cdot D(C_v - C_s)}{d}$$

I.B.3.3. Lorsque la vitesse de la réaction électrochimique dépasse la vitesse de diffusion de l'espèce réactive, la concentration de cette espèce à l'électrode devient nulle. On appelle alors densité de courant cathodique limite ( $j_L^c$ ) la valeur de la densité de courant obtenue. Donner l'expression de  $j_L^c$  en fonction de  $C_v$ .

I.B.3.4. Pour la pile à hydrogène, on considère que la contribution anodique à la densité de courant est négligeable. En posant  $j_L = -j_L^c$ , déduire des résultats précédents que l'expression de  $\Delta E_{\text{conc}}$  en fonction de  $j$  et  $j_L$ , peut être mise sous la forme :

$$\Delta E_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right)$$

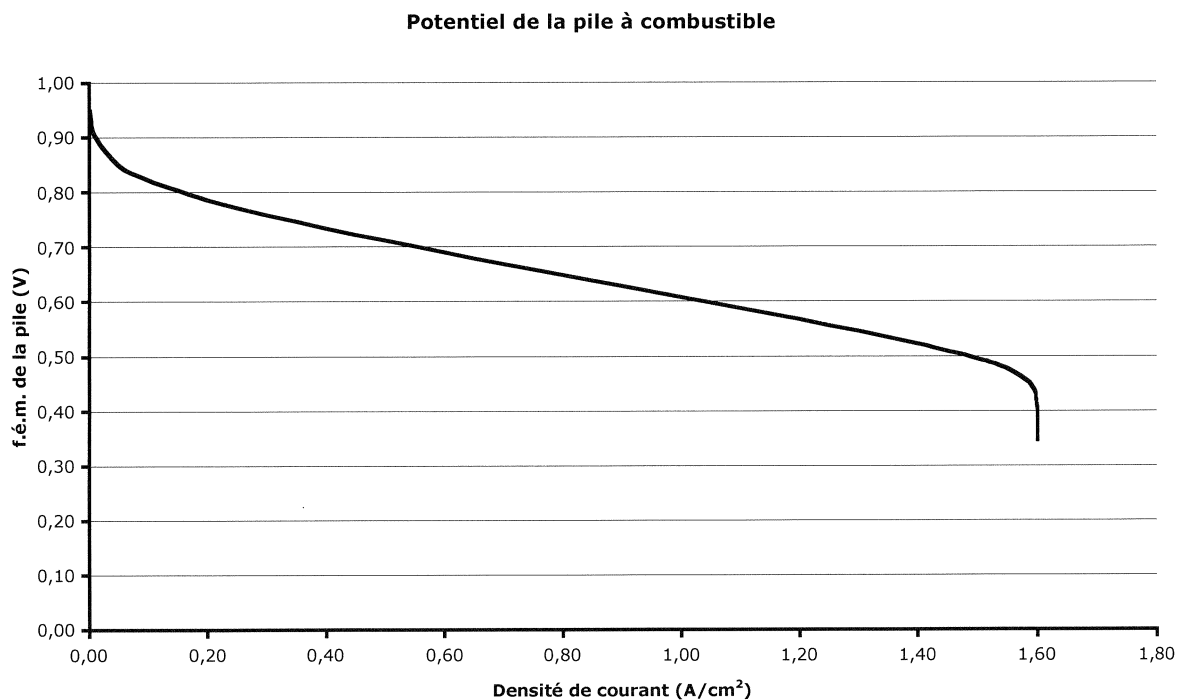
I.B.3.5. Tracer l'allure de la courbe  $\Delta E_{\text{conc}} = f(j)$  pour  $j < j_L$ , avec  $j_L = 1,6 \text{ A.cm}^{-2}$ .

#### I.B.4. Pertes de potentiel

Considérant les différentes pertes exprimées plus haut, justifier l'expression de la f.é.m. de la pile en fonction de la densité de courant donnée ci-dessous dans les conditions standard à 298 K (on admet que les expressions établies pour des espèces en solution restent valables ici).

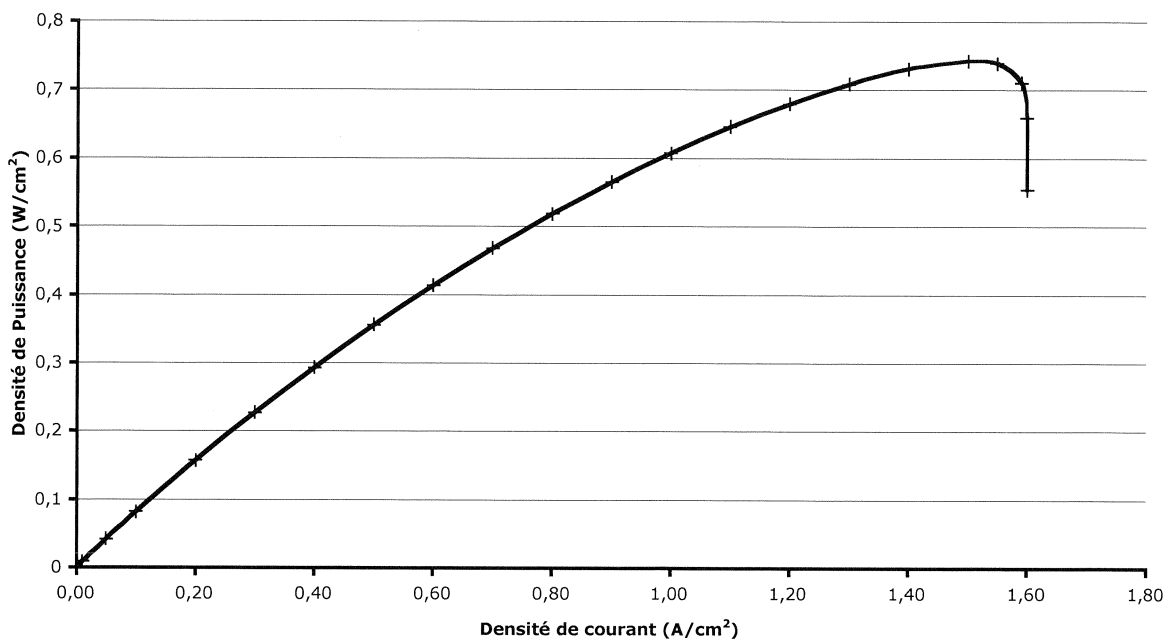
$$e = e^\circ - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right) - jR_i$$

Expliquer l'allure des courbes *potentiel-densité de courant* et *densité de puissance-densité de courant* illustrées ci-dessous (la densité de puissance étant la puissance par unité de surface). Reproduire les courbes schématiquement et placer la densité de courant d'échange  $j_0$  ainsi que la densité de courant limite  $j_L$ .



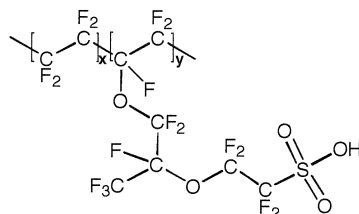


### Densité de puissance fournie par la pile à combustible



#### I.B.5. Membrane électrolyte polymère

L'électrolyte de la pile à hydrogène peut être constitué d'une membrane polymérique de type Nafion<sup>®</sup>, dont la structure est illustrée ci-dessous, humidifiée par H<sub>2</sub>O.



I.B.5.1. Donner la structure de l'acide méthanesulfonique et justifier le fait qu'il soit un acide fort dans l'eau.

I.B.5.2. Classer les molécules ci-dessous par force d'acidité croissante. Justifier.



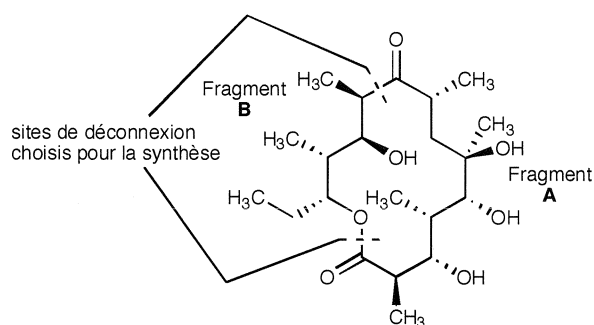
I.B.5.3. Quelles sont les espèces devant être transportées par l'électrolyte ? Expliquer comment une telle membrane peut permettre ce transport.

## II. Synthèse de l'érythronolide B

Les érythromycines forment une importante famille d'antibiotiques naturels, biosynthétisés par *Streptomyces erythreus* à partir d'un précurseur commun, l'érythronolide-B. Nous nous proposons d'étudier une synthèse totale de cette molécule. L'approche retenue repose sur la synthèse de deux fragments intermédiaires, notés **A** et **B** sur le schéma ci-dessous.

On donne les électronégativités suivantes (échelle de Pauling) :

H (2,1) ; C (2,5) ; Li (1,0) ; Zr (1,4).



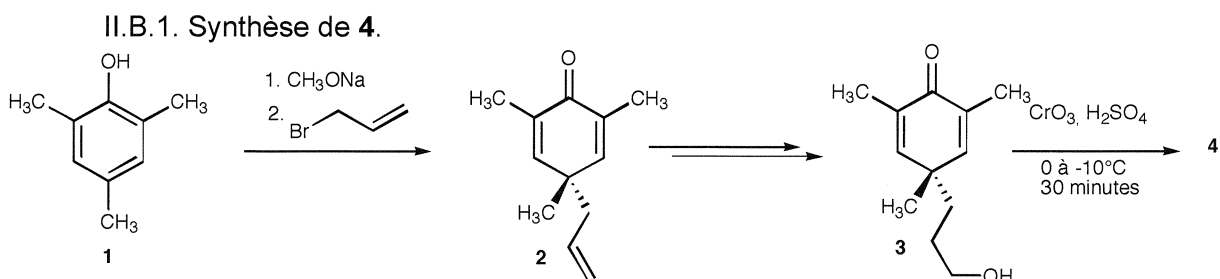
Erythronolide B

II.A.1. Identifier la nature des principaux groupes fonctionnels présents dans l'érythronolide B.

II.A.2. Combien la molécule possède-t-elle de centres stéréogènes (atomes de carbone asymétriques) ?

### II.B. Synthèse du fragment A.

Le fragment **A** est synthétisé à partir du mésitol **1** selon plusieurs étapes détaillées ci-dessous.



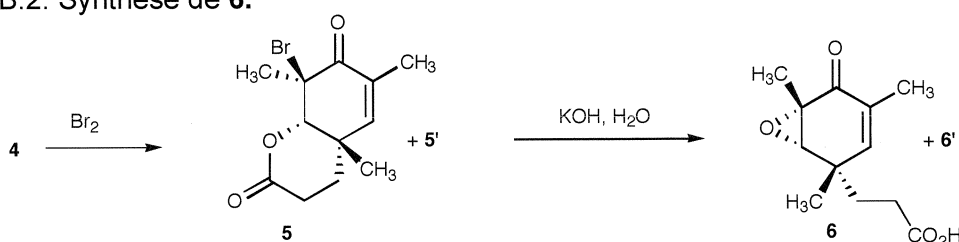
II.B.1.1. Donner le nom du mésitol **1** d'après la nomenclature officielle. Ce composé **1** est mis en présence de méthanolate de sodium, pour conduire à la formation d'un sel intermédiaire. Donner l'équation bilan de la réaction acido-basique responsable de la formation de ce sel, et justifier en comparant les ordres de grandeur des pKa des couples impliqués.

II.B.1.2. L'intermédiaire ainsi formé, mis en présence de 3-bromoprop-1-ène, conduit au composé **2**. Proposer un mécanisme pour cette transformation. Quels autres produits peuvent être formés au cours de cette réaction ?

II.B.1.3. Combien de centres stéréogènes (atomes de carbone asymétriques) le composé **2** possède-t-il ? Est-il chiral ?

II.B.1.4. Le composé **2** est ensuite transformé en alcool **3** par une séquence réactionnelle qui ne sera pas discutée ici. L'action sur **3** du trioxyde de chrome dans l'acide sulfurique concentré, à basse température, conduit rapidement au dérivé **4**. Quelle est sa structure ?

### II.B.2. Synthèse de **6**.



II.B.2.1. Quel est le produit de la réaction du dibrome avec un alcène ? Détailler schématiquement le mécanisme, en précisant la stéréochimie de la réaction. Peut-on qualifier cette réaction de stéréospécifique ? Justifier votre réponse.

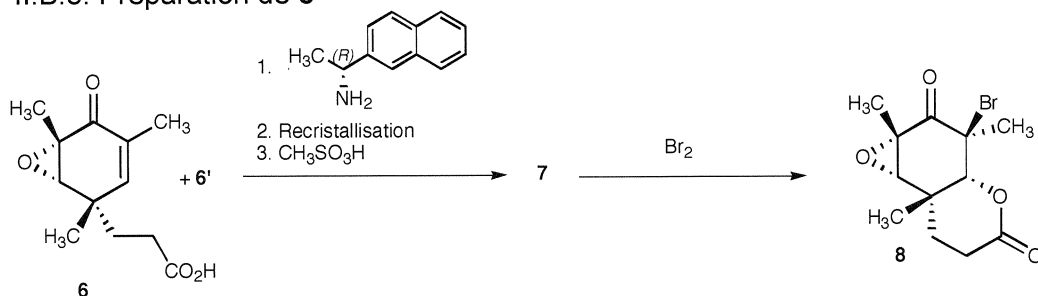
II.B.2.2. En vous inspirant de la réponse précédente, proposer un mécanisme pour la formation du composé **5**.

II.B.2.3. **5** est accompagné d'un autre produit de même masse moléculaire, **5'**, énantiomère de **5**. Donner sa structure.

II.B.2.4. Décrire le mécanisme de la réaction de saponification d'un ester par de la potasse aqueuse.

II.B.2.5. Proposer un mécanisme pour la formation de l'intermédiaire **6**, et donner la structure du produit **6'** qui l'accompagne.

### II.B.3. Préparation de **8**

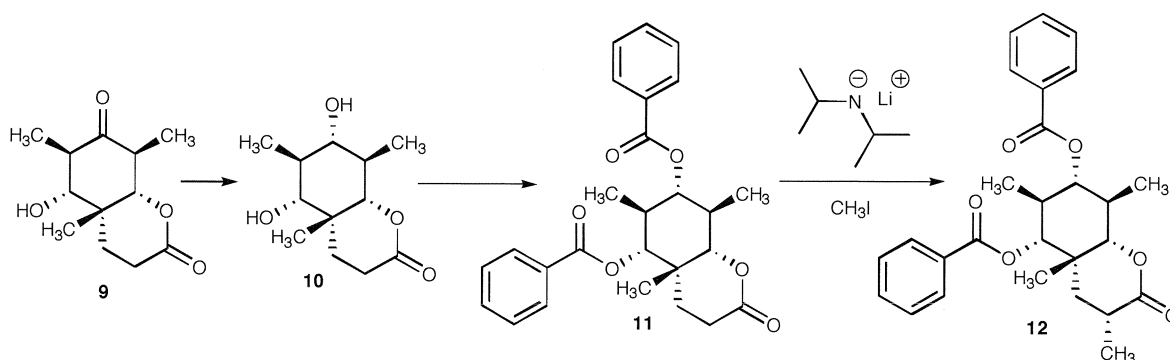


Le mélange de **6** et **6'** subit une suite d'opérations conduisant à la molécule **7** qui soumise à l'action du dibrome donne le produit **8**, selon une réaction similaire à la

transformation de **4** en **5**. Proposer la structure de **7** et expliquer le rôle des 3 opérations impliquées dans le passage de **6 + 6'** à **7**.

#### II.B.4. Synthèse de **12**.

Le composé **9** est obtenu à partir de **8** selon une suite de réactions qui ne sera pas détaillée.



II.B.4.1 Quel type de réaction doit être mis en jeu pour transformer **9** en **10**, puis **10** en **11** ? Préciser des réactifs possibles pour chacune de ces deux réactions.

II.B.4.2. Représenter les deux conformations chaises que peut adopter le cycle cyclohexanique de la molécule **10**, et indiquer la conformation la plus stable.

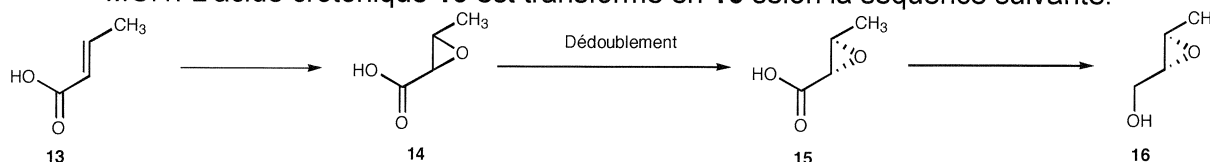
II.B.4.3. Comparer les pKa respectifs d'un couple alcool/alcoolate RO-H/RO<sup>-</sup> et d'un couple amine secondaire/amidure R<sub>2</sub>N-H/ R<sub>2</sub>N<sup>-</sup>. Que peut-on en déduire sur la basicité d'un anion amidure (R<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) comparée à celle d'un alcoolate ?

II.B.4.4. Proposer un mécanisme pour la réaction **11** → **12** en justifiant le site de réaction sur la molécule **11**. Proposer une explication de la stéréosélectivité observée.

II.B.4.5. Expliquer l'importance pour cette étape, de la transformation préalable de **10** en **11**.

#### II.C. Préparation du fragment **B**.

II.C.1. L'acide crotonique **13** est transformé en **16** selon la séquence suivante.



II.C.1.1. Donner le nom de l'acide crotonique **13** en nomenclature officielle.

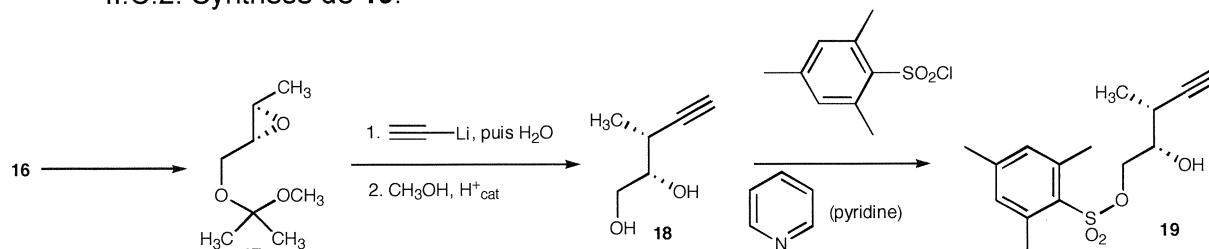
II.C.1.2. Quel est le nom du groupe fonctionnel qui a été créé lors de la transformation **13** → **14** ? Proposer un réactif pour effectuer cette transformation.

II.C.1.3. Un dédoublement permet d'isoler **15** sous forme énantiomériquement pure. Quel est le nombre de centres stéréogènes (atomes de carbone asymétriques)

dans la molécule **15** ? Donner le descripteur stéréochimique de ce ou de ces centres, en justifiant.

II.C.1.4. Identifier la transformation impliquée dans la réaction **15** → **16** et proposer une ou plusieurs étapes pour effectuer cette transformation.

II.C.2. Synthèse de **19**.



II.C.2.1. L'intermédiaire **16** est transformé en **17**. Quel est le nom du groupe fonctionnel ainsi créé ?

II.C.2.2. Comparer les électronégativités relatives du carbone et du lithium. Représenter schématiquement la polarisation de la liaison carbone – lithium dans l'éthynyl lithium  $\text{C}\equiv\text{C-Li}$ . Quelles espèces étudiées en cours possèdent selon vous une réactivité comparable au niveau du carbone ?

II.C.2.3. Proposer un mécanisme pour la réaction de **17** avec l'éthynyl lithium. Donner la structure de l'intermédiaire obtenu après hydrolyse.

II.C.2.4. Rappeler le mécanisme d'hydrolyse acide d'un acétal.

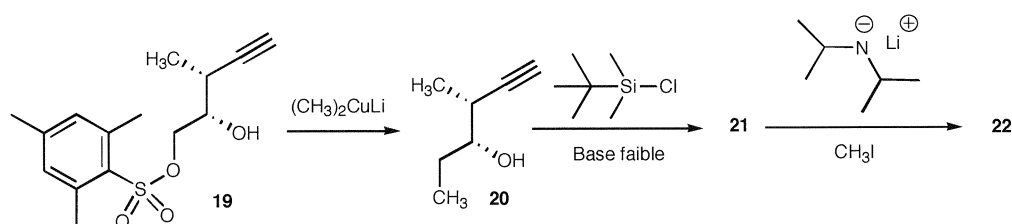
II.C.2.5. En vous inspirant de ce mécanisme, proposer un mécanisme pour la formation de **18** à partir de l'intermédiaire précédent (étape 2 de la transformation de **17** en **18**).

II.C.2.6. Quel est, dans la stratégie proposée, le rôle de la transformation de **16** en **17** ? Quel(s) produit(s) pourrait donner la réaction directe de **16** avec l'éthynyl lithium ?

II.C.2.7. Expliquer la sélectivité de la formation de **19**.

II.C.2.8. Proposer un mécanisme pour la formation de **19**. Quel est le rôle de la pyridine ?

II.C.3. Synthèse de **23**.



II.C.3.1. Le composé **19** réagit avec le diméthylcuprate de lithium pour conduire à **20**. Proposer un mécanisme, sachant que les arylsulfonates sont de bons groupes partants (on pourra considérer que  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$  a une réactivité du même type que celle de  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ . Il est cependant beaucoup plus nucléophile et beaucoup moins basique que ce dernier).

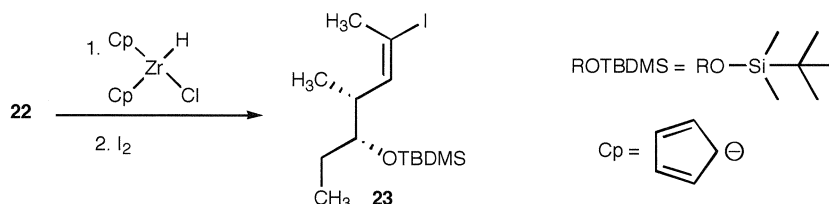
Commenter, vis à vis du réactif utilisé, la présence d'un groupe hydroxyle dans **19**. Quelles réactions secondaires risquait-on en utilisant  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  ?

II.C.3.2. Proposer une structure pour le produit **21** ( $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{OSi}$ ), issu de la réaction de **20** avec le chloro-*tert*-butyl-diméthyl-silane en présence d'une base faible (pyridine).

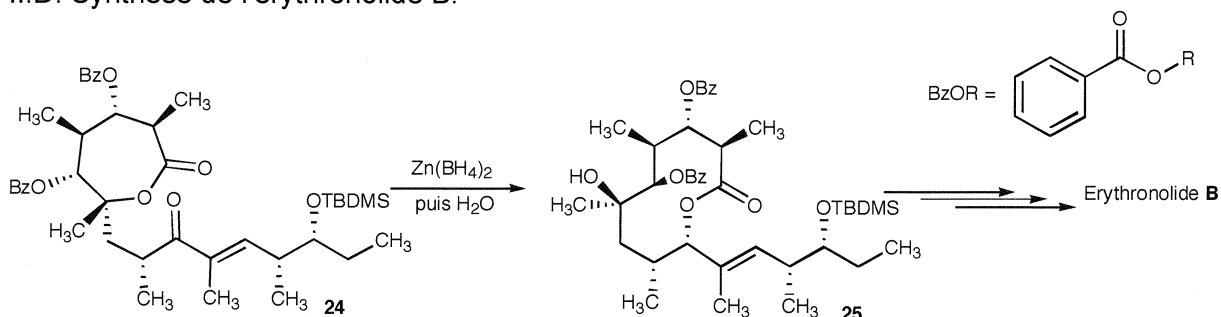
II.C.3.3. Identifier le proton de la molécule **21** qui peut être enlevé par une base forte. La réaction de **21** avec le diisopropylamide de lithium en présence d'iodométhane, conduit à **22** dont vous proposerez la structure.

II.C.3.4. Un organomagnésien mixte  $\text{RMgX}$  réagit avec le diiode pour conduire à un iodoalkane RI. Proposer un mécanisme.

II.C.3.5. L'hydrozirconation de **22**, effectuée par un hydruure de zirconium ( $\text{Cp}_2\text{ZrHCl}$ , que l'on pourra schématiser M-H), conduit à un intermédiaire qui réagit avec le diiode pour former **23**. A l'aide des électronégativités données, représenter la polarisation des liaisons Zr-H et Zr-C et proposer en vous aidant de la question précédente, un mécanisme pour ces deux étapes. Justifier la régiosélectivité observée.



## II.D. Synthèse de l'érythronolide B.

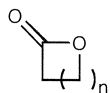


D'autres transformations des composés **12** et **23**, suivies de leur couplage, conduisent au produit **24**.

II.D.1. La réduction de **24** par le tétrahydruroborate de zinc conduit à un intermédiaire qui se transforme pour donner **25** par hydrolyse, qui sera finalement converti en érythronolide B. Dessiner cet intermédiaire et expliquez la formation de **25**.

II.D.2. Quelle est la force motrice qui permet la transformation de **24** en **25** ?

II.D.3. On s'intéresse à la facilité de formation des lactones simples (esters cycliques) représentées ci-dessous :



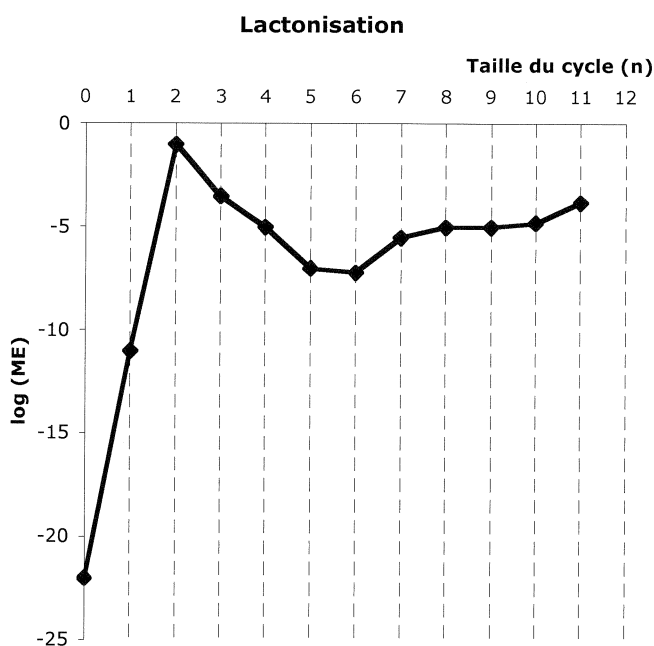
On appelle Molarité Effective (ME) le rapport suivant :

$$ME = \frac{K_{intra}}{K_{inter}}$$

dans lequel  $K_{intra}$  est la constante de l'équilibre de lactonisation (cyclisation), et  $K_{inter}$  la constante d'un équilibre d'esterification intermoléculaire dans les mêmes conditions.

Décrire et commenter l'allure de la courbe ci-dessous, qui représente  $\log (ME)$  en fonction de  $n$ .

On distinguera les contributions enthalpiques et entropiques aux phénomènes observés.



\*\*\* fin de l'épreuve \*\*\*