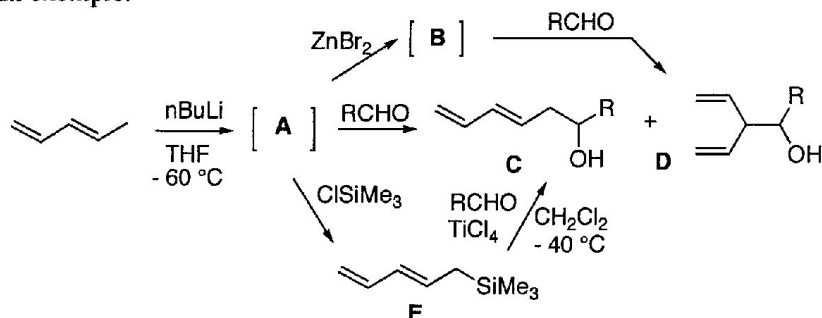


MASTER DE CHIMIE

Epreuve de Chimie Organique Tronc Commun (Pr P. Pale) - janvier 2008- durée 1h

A)- Le 1,3-pentadiene et ses dérivés est à l'origine d'une chimie riche et variée. Les séquences ci-dessous en sont un exemple.



Le 1,3-pentadiene traité par du butyl lithium donne un organométallique **A**.

Qu 1.1: De quel type de réaction s'agit-il ?

Qu 1.2: Ecrire l'équation-bilan.

Qu 1.3: Donner une fourchette pour le pK_a du 1,3-pentadiene.

Qu 1.4: Quelle autre méthode auriez-vous utiliser pour obtenir l'organométallique **A**.

Cet intermédiaire **A** évolue différemment selon les réactifs mis en sa présence. Cet intermédiaire **A** réagit avec des aldéhydes (et des cétones) et conduit après hydrolyse à un mélange d'alcools (**C** et **D**).

Qu 2.1: En déduire la(les) structure(s) de **A**.

Qu 2.2: Proposer un(des) mécanisme(s) pour expliquer la formation de **C** et **D**.

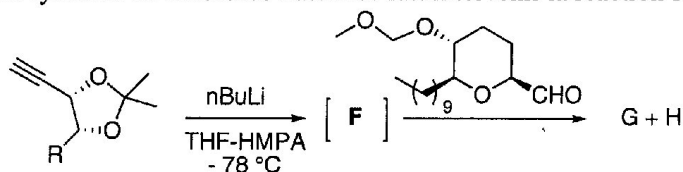
Après ajout de sels de zinc, **A** est converti en un nouvel intermédiaire **B** qui lui ne réagit avec les aldéhydes que pour donner **D** (pas de **C**).

Qu 2.3: Justifier et en déduire la structure de **B**. **Qu 2.4:** Expliquer sa formation.

L'intermédiaire **A** réagit avec le chlorotriméthylsilane pour donner **E** uniquement. Sous l'action de chlorure de titane, ce composé réagit aussi avec les aldéhydes pour ne donner que le produit **C**.

Qu 3.1: Détailler le mécanisme. **Qu 3.2:** Justifier les conditions utilisées.

B) Une synthèse de substance naturelle fait intervenir la réaction suivante :



Qu 4.1: Donner la structure de **F**.

Qu 4.2: Ecrire l'équation-bilan de la formation de **F** ; détailler et justifier le mécanisme.

Qu 4.3: quel est le rôle du HMPA [$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$] ?

Un des 2 composés (**G**, **H**) est formé très majoritairement. **Qu 4.4:** Donner sa structure et expliquer sa formation.

L'alcynediol initial est obtenu par dihydroxylation et protection de l'enyne correspondant, lui-même accessible à partir d'une réaction catalysée au palladium. **Qu 4.5:** de quelle réaction s'agit-il ? détailler son mécanisme.