

TABLE DES MATIÈRES

Avant-Propos.....	v
--------------------------	----------

Session de 2001 : composition de chimie (2001 A)

Les épothilones

ÉNONCÉ.....	1
CORRIGÉ.....	11

	Énoncé	Corrigé
<u>PREMIÈRE PARTIE</u>	2	11
Synthèse de l'épothilone D		
I) Préparation du fragment A	3	11
II) Couplage des fragments A et B	4	19
III) Couplage entre le composé C et le composé 10	5	21
<u>DEUXIÈME PARTIE</u>	6	27
Synthèse de l'épothilone E		
IV) Préparation du fragment D	6	27
V) Préparation du fragment E et du composé 19	7	30
VI) Préparation du fragment 24	8	33
VII) Couplages	9	36

Session de 2002 : composition de chimie (2002 A)

Macromolécules possédant un axe de symétrie d'ordre 3

ÉNONCÉ.....	41
CORRIGÉ.....	54

	Énoncé	Corrigé
<u>PREMIÈRE PARTIE</u>	42	54
I. Synthèse et utilisation des molécules A1, A2, A3 et B		
Synthèses de A1, A2, A3 et B	43	54
Applications	45	64
<u>DEUXIÈME PARTIE</u>	48	67
II. Synthèse et utilisation des molécules C1 et C2		
Synthèses de C1 et C2	49	67
Applications	51	75

Session de 2003 : problème de chimie (2003 C)

ÉNONCÉ.....	79
CORRIGÉ.....	95

	Énoncé	Corrigé
<u>PREMIÈRE PARTIE</u>	80	95
Synthèse de l'apoptolidine		
1 Synthèse du fragment A	81	95
2 Synthèse du fragment D à partir du fragment F	82	98
3 Synthèse du fragment E à partir du fragment F	83	101
4 Couplages	84	106
<u>DEUXIÈME PARTIE</u>	87	113
Synthèse de la colombiasine et des hamigéranes		
I. Synthèse de la colombiasine A	87	113
II. Synthèse des hamigéranes	90	122

Session de 2004 : composition de chimie (2004 A)

ÉNONCÉ.....	133
CORRIGÉ.....	152

	Énoncé	Corrigé
<u>PREMIÈRE PARTIE</u>	134	152
Organométalliques : mécanismes et applications en synthèse		
I Etude mécanistique	134	152
II Application	139	163
<u>DEUXIÈME PARTIE</u>	144	173
Synthèse de la (-)-strychnine		
I Synthèse de l'intermédiaire A	144	173
II Première voie : formation du cycle D par addition d'un propargylsilane B sur une énone	146	178
III Deuxième voie : formation du cycle D par cyclisation métallocatalysée de l'iodure de vinyle C sur la double liaison C=C	148	181
IV Fin de la synthèse	150	185

Session de 2005 : problème de chimie (2005 C)

ÉNONCÉ.....	191
CORRIGÉ.....	209

	Énoncé	Corrigé
<u>PREMIÈRE PARTIE</u>	192	209
Les diénophiles <i>N</i>-sulfinyle dans les réactions d'hétéro		
Diels-Alder : mécanismes et applications en synthèse		
I Régiochimie, stéréochimie et aspects mécanistiques	192	209
II Application : réactions péricycliques	195	214
<u>DEUXIÈME PARTIE</u>	199	222
Réaction de Heck asymétrique :		
mécanismes et applications en synthèse		
I Introduction	199	222
II Étude de la régiosélectivité avec des alcènes non symétriques	201	224
III Énantiosélectivité	202	226
IV Études de décalines	203	228
V Application à la synthèse énantiosélective de la (+)-vernolépine	205	231

Session de 2006 : composition de chimie (2006 A)

ÉNONCÉ.....	245
CORRIGÉ.....	269

	Énoncé	Corrigé
<u>PREMIÈRE PARTIE</u>	246	269
Réactions radicalaires en chaîne :		
mécanismes et applications en synthèse		
I Généralités	246	269
II La réaction de Barton-Mac-Combie	247	274
III Addition des radicaux sur des doubles liaisons	249	279
IV Application à la synthèse de la néotriptérifordine	252	284
<u>DEUXIÈME PARTIE</u>	258	300
Les ylures de sulfonium :		
méthodologie et applications en synthèse organique		
I Étude de la réactivité ; aspects mécanistiques	258	300
1) Les ylures de sulfonium	258	300
2) Étude comparative de la réactivité des ylures de sulfonium et des ylures de sulfoxonium	259	301
3) Stéréochimie de la réaction des ylures de sulfonium sur les aldéhydes	259	303

II Étude de la réactivité ; applications à la catalyse asymétrique	261	305
1) Alkylation par un électrophile suivi d'une déprotonation	262	305
2) Utilisation de métal-carbène	262	306
3) Application à la catalyse asymétrique	263	308
III Applications à la synthèse asymétrique	265	312
1) Synthèse du (1 <i>R</i>)-7,7'-diméthyl-1-[(3 <i>S</i>)-2-thiabicyclo[2.2.1]hept-3-yl] bicyclo[2.2.1]heptan-2-one (19)	265	312
2) Synthèse de la (+)-prélactone B	266	313

Session de 2007 : problème de chimie (2007 C)

ÉNONCÉ.....	321
CORRIGÉ.....	340

	Énoncé	Corrigé
<u>PREMIÈRE PARTIE</u>	322	340
Addition nucléophile sur la fonction carbonyle : influence d'un centre chiral en α		
I Réactivité de la fonction carbonyle	322	340
II Attaque nucléophile sur un carbonyle α -chiral	322	343
1) Modèle simple	322	343
2) Exemple de réaction de réduction	324	347
3) Exemple de réaction d'addition d'allylmétaux	325	348
4) Exemple de réaction d'aldolisation	326	350
III Application	326	352
1) Synthèse de I	327	352
2) Synthèse du 3-(triméthylsilyl)-pent-1-ène	328	356
3) Synthèse de la <i>trans</i> -kumausyne	329	357
<u>DEUXIÈME PARTIE</u>	332	365
Synthèse énantiosélective de la manzamine A		
I Synthèse de A	333	365
II Synthèse de C	334	370
III Synthèse de D	336	376
IV Obtention de la manzamine A	337	380

Bibliographie.....	389
---------------------------	------------

Index.....	393
-------------------	------------