

On retrouve alors que les sous produits (encadrés en pointillés) correspondent bien à l'hydrogénosulfate d'ammonium.

I.A.6) . Le bilan de matière classique appliqué au **méthanol** dans le réacteur réacteur R₃ conduit à

$$\frac{dn(CH_3OH)}{dt} = F_{entree} - F_{sortie} + \left(\frac{dn(CH_3OH)}{dt} \right)_{réaction}$$

accumulation

Hypothèse : on considère que le réacteur R₃ est un réacteur parfaitement agité en continu et fonctionnant en régime permanent .

Dans ces conditions , le terme d'accumulation est nul et $F_{entree} = F_{sortie} - \left(\frac{dn(CH_3OH)}{dt} \right)_{réaction}$

Par ailleurs $\left(\frac{dn(CH_3OH)}{dt} \right)_{réaction} = - \left(\frac{dn(MMA)}{dt} \right)_{réaction}$

Conclusion $F_{entree} = F_{sortie} + \left(\frac{dn(MMA)}{dt} \right)_{réaction}$

A.N. $F_{sortie} = \frac{0,36D_A}{M} = \frac{0,36 * 2100.10^3}{32} = 23625 molh^{-1}$ et

$\left(\frac{dn(MMA)}{dt} \right)_{réaction} = \frac{0,56D_A}{M} = \frac{0,56 * 2100.10^3}{100} = 11760 molh^{-1}$ d'où $F_{entrée} = 35385 molh^{-1}$ et finalement

Débit massique = 1132 kgh⁻¹

I.B. Unité de purification du méthacrylate de méthyle

I.B .1) Extraction de l'eau et du méthanol dans la colonne C₁

a)Les TP peuvent servir ...

L'extraction liquide liquide consiste à faire passer une substance d'un solvant -dont elle est souvent difficile à séparer- dans un autre solvant -dont elle sera facilement isolable.

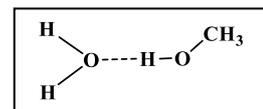
Elle peut être décrite simplement comme un transfert de matière entre deux phases liquides non ou partiellement miscibles.

b) Cf TP9 sur la vanilline.

Autre possibilité : décrire l'extraction dans le cas du traitement du milieu réactionnel en fin de synthèse organique .

c) Le méthanol est entraîné dans la phase aqueuse , le MMA non : le méthanol est soluble dans l'eau , le MMA non .

L'affinité du méthanol pour l'eau s'explique par la possibilité de liaison H intermoléculaire :



Pour le MMA , la chaîne carbonée , peu polaire présente un caractère hydrophobe et le MMA est aprotique d'où l'absence de liaison H avec l'eau .

d) L'allure du diagramme indique que les deux espèces (eau et MMA) sont partiellement miscibles à l'état liquide .

Nature des phases :

Domaine	Nature et composition des phases en présence
4	1 phase vapeur constituée d'eau et de MMA
3	1 phase vapeur constituée d'eau et de MMA 1 phase liquide : solution de MMA dans l'eau
5	1 phase vapeur constituée d'eau et de MMA 1 phase liquide : solution d'eau dans MMA
2	1 phase liquide homogène : solution de MMA dans l'eau
1	2 phases liquides non miscibles : solution d'eau dans MMA et solution de MMA dans l'eau
6	1 phase liquide : solution d'eau dans MMA

e) Le point de coordonnées ($w = 0,20$ et $t = 27^\circ\text{C}$ ou 300 K) se trouve dans le domaine 1 .

On pose L_A : phase liquide où l'eau est majoritaire (solution aqueuse de MMA) , L_O : phase liquide où le MMA est majoritaire)

Par application du théorème des segments inverses à 300K :

$$\frac{m(L_A)}{m(L_O)} = \frac{0,95 - 0,20}{0,20 - 0,02} = 4,17 \quad \text{ou} \quad \frac{m(L_A)}{m} = \frac{0,95 - 0,20}{0,95 - 0,02} = 0,80$$

Par ailleurs la masse de MMA dans la phase aqueuse s'exprime selon $m_{\text{MMA}} = w m(L_A)$ avec w lue sur le diagramme $w = 0,02$ et la masse totale de MMA vérifie $m_{\text{tot}} = 0,20\text{ m}$

$$\text{D'où } m_{\text{MMA}} = 0,02 * 0,80m = 0,02 * 0,80 * \frac{m_{\text{tot}}}{0,20} \quad \text{soit } m_{\text{MMA}} = 0,08 m_{\text{tot}}$$

Autrement dit on a environ **8 % de MMA en phase aqueuse** .

f) Pour la distillation , la vapeur et donc ensuite le distillat a pour composition celle de *l'hétéroazéotrope* ($w_{\text{MMA}} = 0,5$) ; mauvaise technique de séparation .

La force du procédé utilisé est l'extraction qui permet une séparation de l'eau et du MMA qui se retrouvent dans deux phases différentes ; la présence de méthanol contribue à diminuer fortement la solubilité du MMA dans l'eau.

g) On fait un bilan de matière relatif au MMA pour la colonne C_1 ;

On se place toujours dans le cadre d'un régime permanent , dans la colonne C_1 , il n' a pas de processus transformant le MMA donc le terme de variation dans la formule générale est nul , soit

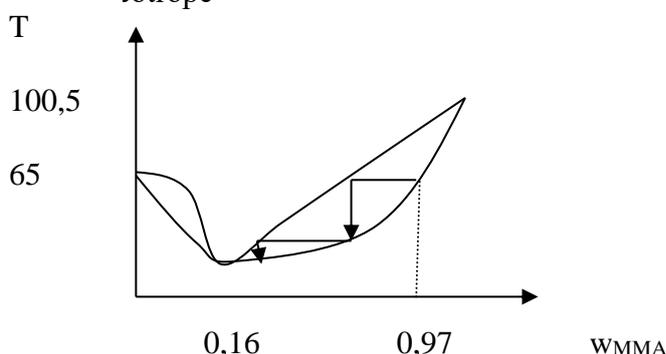
$$F_e (\text{MMA}) = F_s (\text{MMA})$$

$w_{\text{MMA}DA} / M_{\text{MMA}} = w'_{\text{MMA}DR} / M_{\text{MMA}}$; avec $w_{\text{MMA}} = 0,56$ et $w'_{\text{MMA}} > 97\%$, on obtient

$$\boxed{D_R = 1210 \text{ kgh}^{-1}}$$

I.B2) Purification du MMA par distillation fractionnée dans la colonne D_1 .

a) Le distillat étant composé d'un mélange MMA – méthanol : si la colonne à distiller a été optimisée on peut en déduire que le diagramme présente un azéotrope tel que $w_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,84$ ou $w_{\text{MMA}} = 0,16$
 $w_{\text{MMA}}(\text{distillat}) < w_{\text{MMA}}(\text{mélange de départ})$ et le résidu de la distillation étant le MMA ,on en duit la position de l'azéotrope



b) voir les flèches sur le digramme

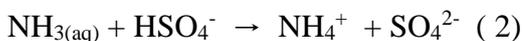
I.C. Unité de traitement des acides résiduaire

I.C.1) Neutralisation de la solution sulfurique d'hydrogénosulfate d'ammonium.

a) Il se produit des réactions acide base entre l'ammoniac et les acides résiduaire .

On suppose que ces réactions se produisent en solution aqueuse , apres dissolution du gaz NH_3 en solution .

D'où 2 réactions possibles



Leur constante d'équilibre vérifie : $K_1^\circ = \frac{K_a(\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-)}{K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)}$ et $K_2^\circ = \frac{K_a(\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-})}{K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3)}$

On en déduit $K_1^\circ > 10^{9,2}$ et $K_2^\circ = 10^{7,3}$

Ces deux réactions sont **quantitatives** .

I.C.2) Evaporation de l'eau et cristallisation du sulfate d'ammonium

a) L'objectif est d'obtenir des cristaux de sulfate d'ammonium , ce qui suppose de diminuer leur solubilité .

Or la solubilité dépend du solvant et de la température .

En évaporant l'eau , on diminue la quantité de solvant et donc la quantité de matière dissoute .

Par ailleurs , conformément à la grandeur fournie : $\Delta_{\text{diss}}\text{H}^\circ = 11,1 \text{ kJmol}^{-1}$, la dissolution des cristaux de sulfate d'ammonium est endothermique : elle sera défavorisée par une diminution de température .

Ainsi en ramenant la température à 10°C , on favorise la formation des cristaux .

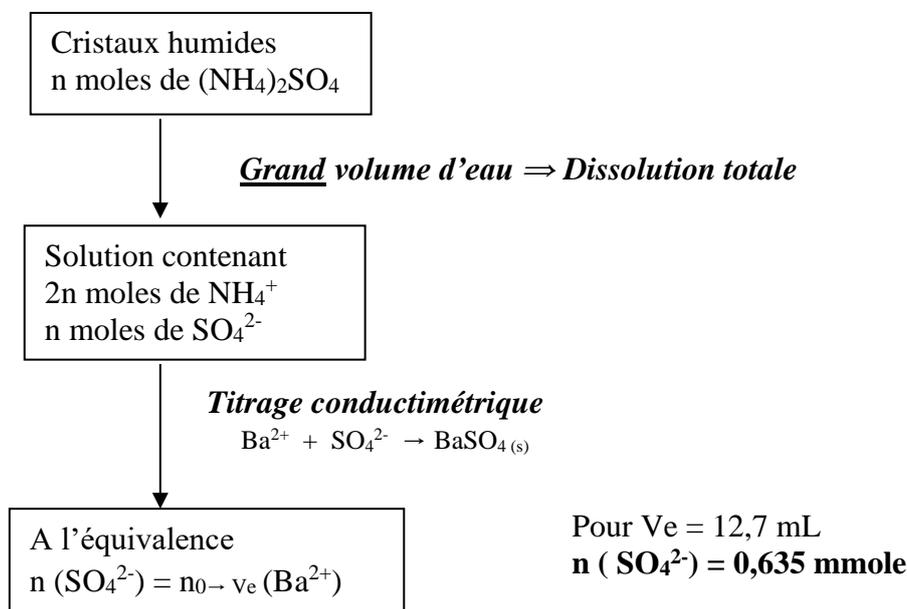
b) En se référant aux données fournies , on détermine la réaction de précipitation qui sert de support au



Cette réaction s'accompagne d'une variation de la quantité d'ions : elle peut être suivie par **conductimétrie**

L'équivalence est alors repérée par un point anguleux sur la courbe conductivité (V)

c) Le dosage permet de déterminer la quantité d'ions sulfate présents dans l'échantillon



On en déduit la masse de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ contenue dans l'échantillon : $m = 0,635 \cdot 10^{-3} \cdot 132 = 0,0838 \text{ g}$
 Et finalement $m_{\text{eau}} = 90,2 - 83,8 = 6,4 \text{ mg}$

Ainsi , le taux d'humidité est $\tau = 6,4 / 83,8$ $\tau = 7,6 \%$

d) Autre méthode : on prend un échantillon de masse connue m_0 et on le met à l'étuve jusqu'à ce que la masse n'évolue plus . Si m_f est cette masse finale : $m_{\text{eau}} = m_0 - m_f$

e) ..Encore un bilan de matière , pour le sulfate d'ammonium dans le cadre de l'approximation citée
 masse de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans la solution = masse de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dans les cristaux , soit

$$w_2 D_2 = w_6 D_6$$

avec $w_6 = \frac{m}{m + m_{\text{eau}}} = \frac{1}{1 + \tau}$: $w_2 D_2 = \frac{1}{1 + \tau} D_6$ A. N. $\tau = 7,5 \%$

Les deux valeurs de τ sont compatibles .

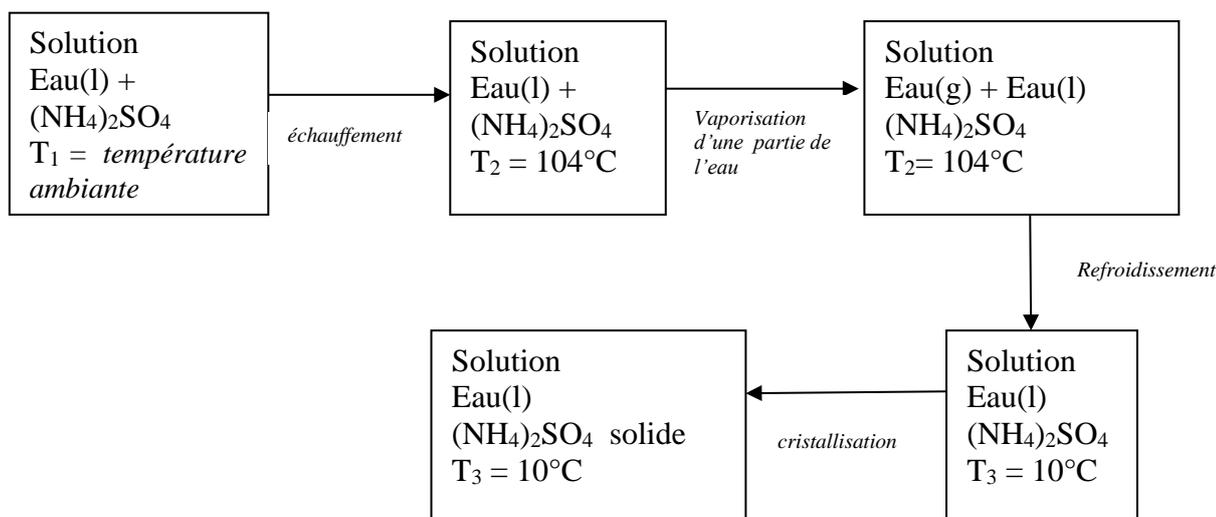
f) La puissance thermique est par définition une énergie thermique par unité de temps , soit $P = Q / T$
 (T = durée) , on prend $T = 1$ heure .

Par ailleurs on travaille à pression constante , donc d'après le 1^{er} principe –en l'absence de travail autre que celui des forces de pression- on a $Q = \Delta H$.

Enfin H étant une fonction d'état , sa variation est indépendante du chemin suivi , soit $\Delta H = \sum_{\text{étapes}} \Delta H_i$ et

$$P = \sum_{\text{étapes}} P_i$$

L'obtention des cristaux à partir de la solution passe par les différentes étapes suivantes :



Et à ces étapes il faudra ajouter l'énergie thermique à fournir pour élever la température du filtrat de 10°C à 104°C avant de la recycler .

On considère pour la suite que température ambiante s'identifie à 25°C : valeur de température pour laquelle est donnée la capacité massique thermique des solutions de sulfate d'ammonium (C_P)

$$\text{Soit } \boxed{P = D_2 C_P (T_2 - T_1) + D_5 L_{\text{vap}} + D_3 C_P (T_3 - T_2) + w_3 D_3 L_{\text{cris}} + D_4 C_P (T_2 - T_3)}$$

Reste à déterminer la valeur de D_5 non renseignée sur le schéma : on fait un bilan de matière sur l'eau au niveau de l'évaporateur :

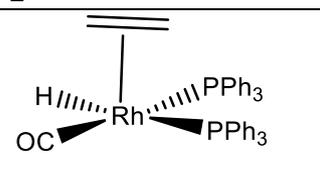
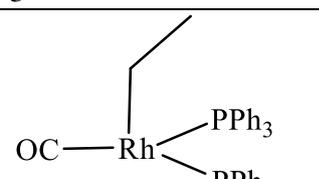
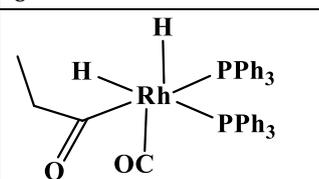
$$(1-w_2)D_2 + (1-w_4)D_4 = D_5 + (1-w_3)D_3 \quad \text{soit} \quad 0,52 D_2 + 0,578 D_4 - 0,49 D_3 = D_5 : \boxed{D_5 = 980,6 \text{ kgh}^{-1}}$$

$$\text{Application numérique : } \boxed{P = 2,37 \cdot 10^6 \text{ kJ h}^{-1} \text{ ou } P = 6,6 \cdot 10^2 \text{ kW}}$$

II- Voie de synthèse du méthacrylate de méthyle par catalyse homogène .

II.A- De l'hydroformylation de l'éthène à sa méthoxycarbonylation

II.A.1. Les formules demandées sont représentées ci-dessous :

espèce	2	3	6
formule			

Etape (a) : coordination de l'éthène

Etape (b) : Insertion 1,2 de l'éthène dans la liaison Rh – H

Etape (c) : coordination de CO ; espèce entrante : CO

Etape (d) : Insertion 1,1 de CO dans la liaison Rh – Et

Etape (e) : Addition oxydante de H_2 ; espèce entrante : H_2

Etape (f) : Elimination réductrice de l'aldéhyde ; espèce sortante : le propanal CH_3-CH_2-COH

II.A.2 . Pour obtenir du propanoate de méthyle de formule $CH_3-CH_2-C(O)-OCH_3$, il faut introduire CH_3O à la place de H . autrement dit , l'étape (e) doit consister en une addition oxydante de CH_3O-H au lieu d'une addition oxydante de $H-H$

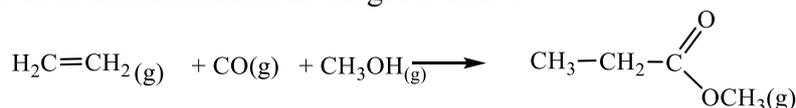
II.A.3 .Le cation éthylphos peut être envisagé à partir de l'intermédiaire (3) du mécanisme hydrure et pas à partir de l'autre mécanisme .

Les résultats expérimentaux sont plutôt en faveur du mécanisme hydrure .

II.A.4) Pour observer le cation kétopentyl , il faut envisager une insertion 1,2 de l'éthylène dans l'intermédiaire 5 , réaction compétitive à l'addition oxydante de H_2 .

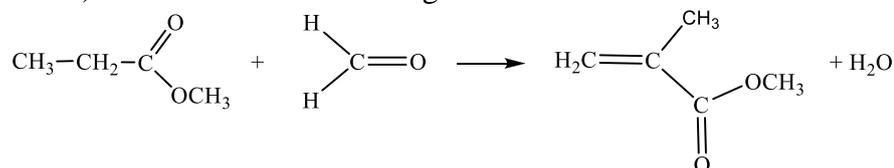
II.B- Synthèse du méthacrylate de méthyle

II.B.1) L'équation bilan de la transformation envisagée s'écrit :



Cette transformation s'accompagne d'une diminution du nombre de moles de gaz : elle est favorisée à haute pression. (raisonnement sur l'affinité chimique attendu ...)

II.B.2) La transformation envisagée est la suivante :



III.B- Modulation de la température de transition vitreuse .

III.B.1 . La fraction massique en azote peut s'exprimer selon

$$w_N = \frac{m_N}{m} = \frac{n_N M_N}{m} \quad \text{avec } n_N = n(\text{MAM}) \quad \text{et } m = n_{\text{MAM}} M_{\text{MAM}} + n_{\text{MMA}} M_{\text{MMA}}$$

$$w_N = \frac{n_{\text{MAM}} M_N}{n_{\text{MAM}} M_{\text{MAM}} + n_{\text{MMA}} M_{\text{MMA}}} = \frac{x_{\text{MAM}} M_N}{x_{\text{MAM}} M_{\text{MAM}} + x_{\text{MMA}} M_{\text{MMA}}}$$

$$w_N = \frac{x_{\text{MAM}} M_N}{x_{\text{MAM}} M_{\text{MAM}} + (1 - x_{\text{MAM}}) M_{\text{MMA}}}$$

La connaissance de w_N permettra donc de déterminer la valeur de x_{MAM} :

$$w_N (x_{\text{MAM}} M_{\text{MAM}} + (1 - x_{\text{MAM}}) M_{\text{MMA}}) = x_{\text{MAM}} M_N$$

$$x_{\text{MAM}} = w_N M_{\text{MMA}} \frac{w_N M_{\text{MMA}}}{M_N + w_N (M_{\text{MMA}} - M_{\text{MAM}})}$$

...cf diagrammes binaires , conversion fraction molaire en fraction massique .

III.B.2.L'augmentation de la fraction molaire en MAM a pour effet d'augmenter la température de transition vitreuse , ce que l'on peut expliquer par des interactions de plus en plus fortes entre chaînes macromoléculaires , ces interactions sont des liaisons H possibles au niveau du groupe $-\text{NH}_2$

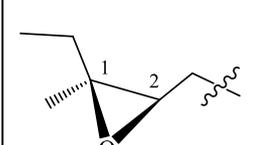
IV Synthèse d'une hormone juvénile

IV.A. – schéma général de la synthèse

IV.A.1) Les centres stéréogènes de l'hormone sont

- d'une part les **deux atomes de carbone** du cycle époxyde et d'autre part les **double liaisons C=C** .

Le classement CIP de leurs substituants ainsi que leur descripteur stéréochimique sont indiqués ci-dessous :

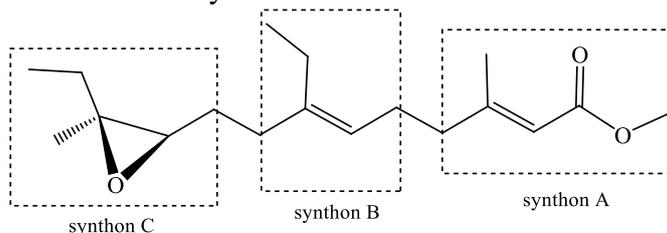
	C ₁	C ₂
	O > C ₂ (O,C,H) > C (C,H,H) > C(H,H,H)	O > C ₁ (O,C,C) > C (C,H,H) > H
S	R	

- d'autre part les double liaisons C=C . Elles ont toutes les deux **une configuration E**

IV.A.2) La fonction ester de l'hormone se retrouve dans l'unité A , ce qui permet de l'identifier en respectant de plus le nombre d'atomes de carbone .

L'unité B se repère principalement à l'aide du groupe éthyl et du nombre d'atomes de carbone .

L'unité C est identifiée par élimination : on y retrouve les deux substituants méthyle et éthyle de l'époxyde .

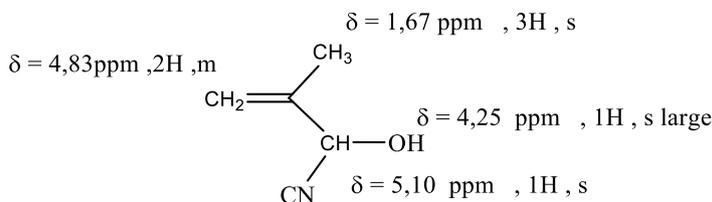
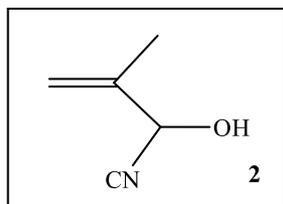


IV.B – Synthèse de l'unité A

IV.B.1) La méthacroléine présente le groupe structural caractéristique des α -énones : on peut alors envisager des additions nucléophiles de type addition 1,2 ou addition 1,4 . Le nucléophile est ici l'ion cyanure (CN^-) introduit sous la forme de NaCN.

Les données IR mettent en évidence

- un groupe cyano (2250 cm^{-1}), ce qui confirme l'addition nucléophile de CN^- .
- un groupe hydroxyle OH (3340 cm^{-1}), ce qui permet de choisir l'addition 1,2, d'où la structure du composé 2 ci-dessous, compatible également avec les données RMN ^1H :



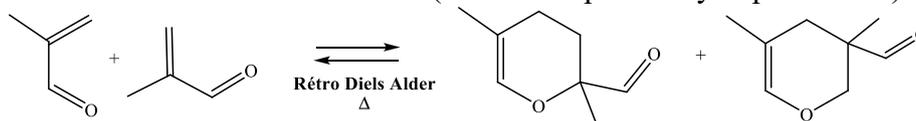
IV.B.2) Dans le cadre d'un contrôle frontalier, la réactivité est interprétée par l'interaction HO-BV privilégiée.

L'ion cyanure étant clairement identifié comme nucléophile, l'interaction privilégiée à considérer ici est HO (CN^-) – BV (méthacroléine)

En second lieu, la condition de recouvrement maximal entre ces deux orbitales se traduit par la fixation de l'ion cyanure sur le site de la BV de la méthacroléine ayant le plus gros coefficient, c'est-à-dire sur le carbone C_1 .

Ainsi sous contrôle frontalier on devrait avoir une **addition 1,4**.

IV.B.3) Le dimère de la méthacroléine résulte d'une réaction d'hétéro Diels –Alder. Par chauffage lors de la distillation favorise la réaction de rétro Diels Alder (...comme pour le cyclopentadiène)



IV.B.4) Sous pression atmosphérique, la température d'ébullition de A est nettement supérieure à celle sous une pression de 25 mbar : la distillation sous pression atmosphérique nécessiterait un très fort chauffage qui pourrait être à l'origine de dégradation.

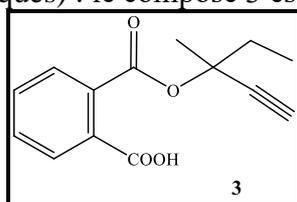
IV.B.5) Attribution des signaux RMN ^1H : on se base sur les trois informations : intégration, multiplicité du signal (couplage) et déplacement chimique (blindage).

		Intégration	Multiplicité	Blindage	Attribution δ
	H _a	3H	s		1,42 ppm
	H _b	3H	s	O voisin : protons plus déblindés que H _a	3,40 ppm
	H _c	1H + 1H Protons diastéréotopiques			4,66 ppm*
	H _d	1H	s	Tres déblindé	4,05 ppm
	H _e	1H	<u>s large</u>	Variable	4,30 ppm

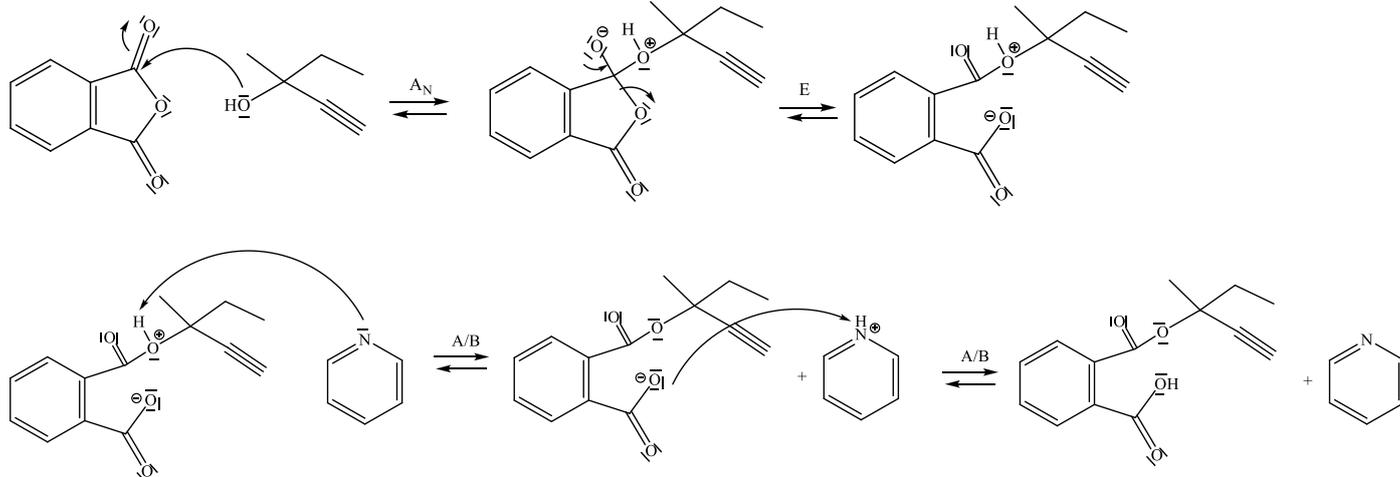
* Le multiplet mal résolu correspond à la superposition des signaux des 2 H éthyléniques .

IV.C Synthèse de l'unité C

IV.C.1) La première étape consiste en une réaction d'estérification entre l'alcool et l'anhydride phtalique en présence de pyridine (conditions classiques) : le composé 3 est l'ester -acide de formule :



Mécanisme : Addition nucléophile (A_N) suivie d'Elimination (E) ...



IV.C.2) La forte acidification du milieu permet de protoner la pyridine (introduite en excès) : l'ion pyridinium (pyrH^+), qui en résulte ne peut se trouver qu'en phase aqueuse .

L'acide chlorhydrique est en solution aqueuse : l'anhydride phtalique n'ayant pas réagi est hydrolysé en diacide.

A ce niveau , on est en présence d'un milieu aqueuxdifficile alors de procéder à une extraction à l'aide d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate : il manque vraisemblablement une étape d'extraction à l'aide d'un solvant organique ...

La phase organique qui en résulte contient le composé 3 , l'alcool n'ayant pas réagi On choisira ce solvant de telle sorte que le diacide y soit faiblement soluble .

IV.C.3) L'extraction avec une solution aqueuse basique d'hydrogénocarbonate (réalisée à partir de la phase organique précédente !!) entraîne le composé 3 en phase aqueuse sous forme d'ion carboxylate $-\text{COO}^-$.

On a bien une extraction puisque le composé qui présente un intérêt change de phase .

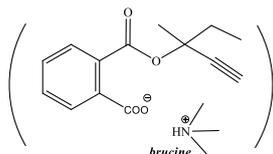
Cette extraction permet de séparer le composé 3 de l'alcool n'ayant pas réagi ..

IV.C.4) Par acidification de la phase aqueuse précédente on régénère le groupe acide carboxylique du composé 3 .

Cette acidification doit se faire prudemment sûrement parce que la réaction acide base ($-\text{COO}^- + \text{H}^+ - \text{COOH}$) est exothermique .

Remarque : Si ce mode opératoire est effectivement celui qui est réalisé , il illustre bien la résistance des esters vis-à-vis de l'hydrolyse acide....

IV.C.5) La brucine comporte une fonction amine tertiaire ayant des propriétés basiques . Par réaction acide base avec le composé 3 , on forme un carboxylate d'ammonium :il s'agit d'un sel .

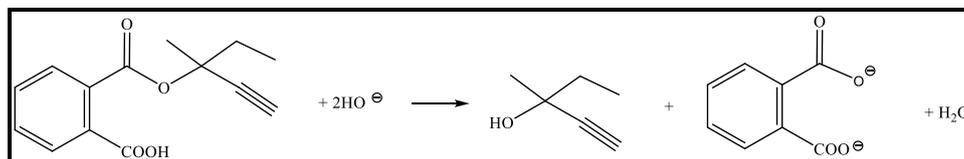


Initialement le composé 3 est sous forme racémique . par réaction avec la brucine chirale , on forme deux sels qui sont diastéréoisomères . Les cristallisations successives permettent de séparer ces deux diastéréoisomères . Le dernier solide est le carboxylate d'ammonium avec uniquement la configuration (S) .

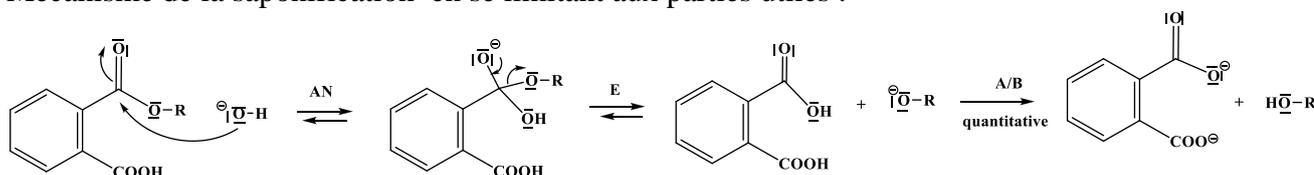
IV.C.6) Lors de cette étape , par réaction acide base , on régénère le groupe carboxylique et ainsi on a isolé le composé 3 sous forme énantiomériquement pure .

Suite à l'extraction à l'éther , ce dernier se retrouve en phase organique .

IV.C.7) Les conditions décrites sont celles d'une **saponification** et on ne peut éviter la transformation du groupe carboxylique en ion carboxylate , d'où l'équation bilan de la transformation :

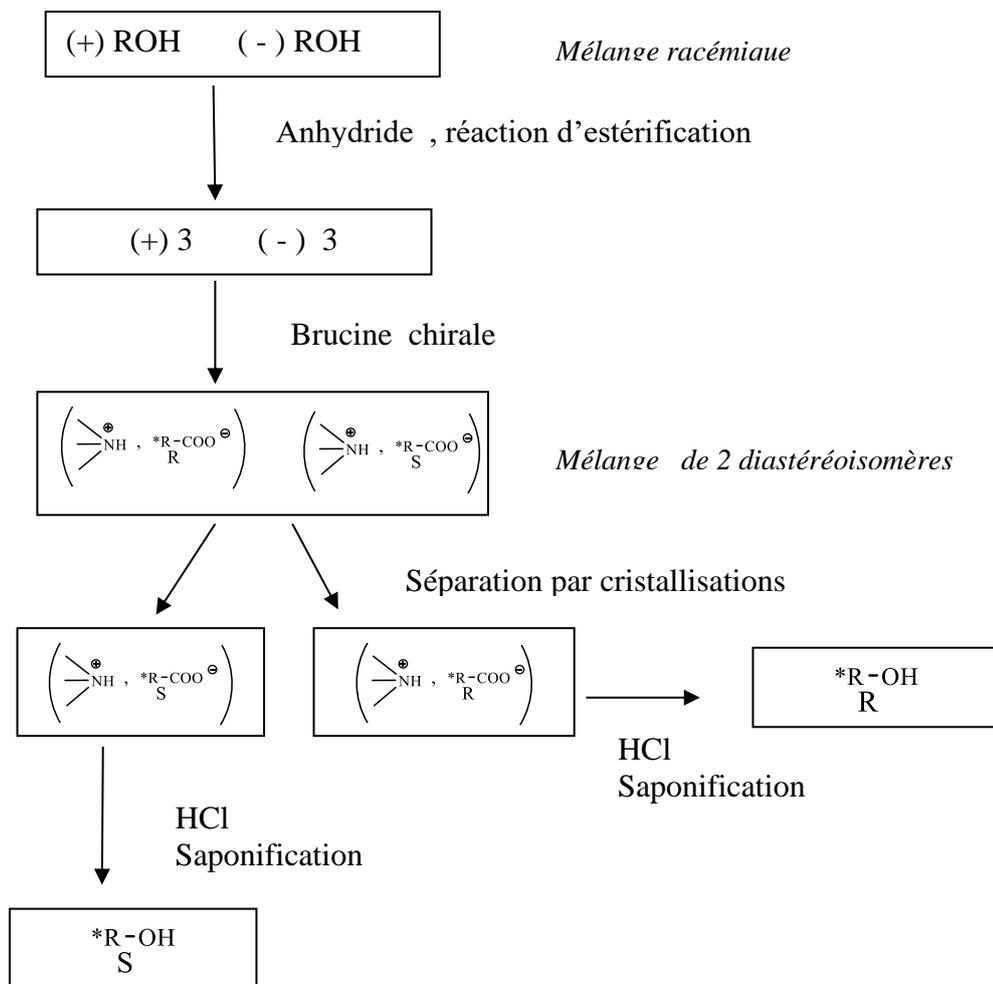


Mécanisme de la saponification en se limitant aux parties utiles :



IVC.8) Principe de la résolution du racémique : transformer les 2 énantiomères en diastéréoisomères qui pourront être séparés .

On note ROH le 3 -méthylpent-1-yn-3-ol :



IV.C.9) Pour obtenir l'alcool de configuration (R) , il suffit de soumettre le deuxième diastéréoisomère à la même séquence : hydrolyse acide (HCl) et saponification .

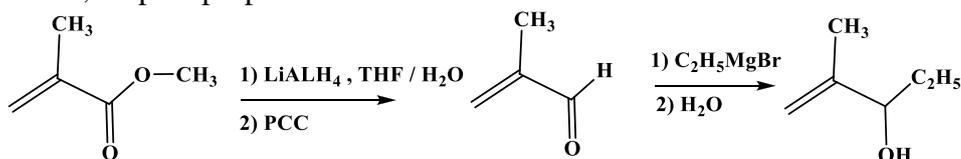
IV.D Réarrangement de Claisen

IV.D.1) La rétrosynthèse envisagée est la suivante :

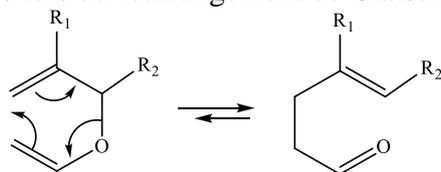


Une voie de synthèse privilégiée des alcools secondaire étant l'action d'un organomagnésien mixte sur un aldéhyde , on envisage la réduction de l'ester en aldéhyde . Pour cela on peut proposer le DIBAL à basse température dans le THF ou mieux deux étapes successives : 1) réduction en alcool primaire 2) oxydation contrôlée en aldéhyde .

Ainsi , on peut proposer le schéma réactionnel :



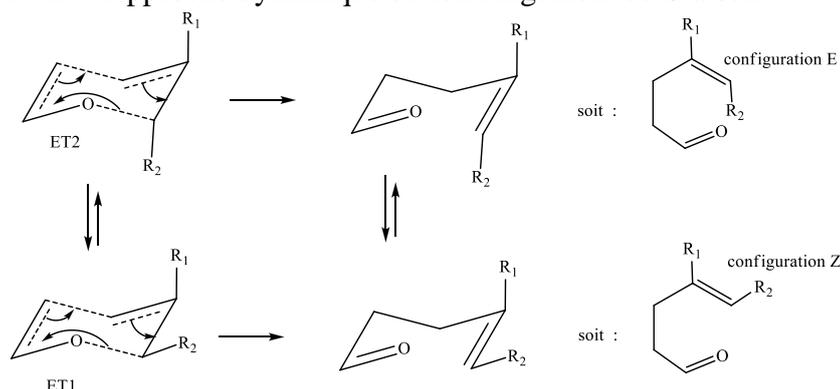
IV.D.2) Le déplacement des électrons lors du réarrangement de Claisen est représenté selon



IV.D.3) . Le proton aldéhydique du produit est facilement repérable en RMN¹H : déplacement chimique de l'ordre de 10 .

Les protons éthyléniques des 2 groupes CH₂ ont aussi un signal plutôt déblindé , facilement repérable en RMN¹H et qui disparaît .

IV.D.4.Approche dynamique du réarrangement de Claisen :



Si R₂ est en position équatoriale , on doit obtenir majoritairement la configuration Z

IV.D.5) A partir de la valeur des enthalpies libres standard de réaction on peut déterminer les proportions relatives des deux états de transition :

$$\Delta_r G^\circ = - RT \ln K^\circ \quad \text{avec} \quad K^\circ = \frac{[R_2 \text{ équatorial}]}{[R_2 \text{ axial}]} = \frac{[ET_1]}{[ET_2]}$$

Pour les différents alcools , on peut évaluer le rapport des états de transition

Alcool	R ₂	T	$\frac{[ET_1]}{[ET_2]} \frac{R_2 \text{ équatorial}}{R_2 \text{ axial}}$	Configuration du produit majoritaire prévue	Rapport Z :E observé
4a	CH ₂ CH ₃	110° C	exp(2,35)= 10,5	Z	10 / 90
4a	CH ₂ CH ₃	205 ° C	exp (1,88)= 6,6	Z	14/86
4b	CH(CH ₃) ₂	110°C	exp (2,76)= 15,85	Z	7 / 93

Les prévisions ne sont donc compatibles avec les résultats expérimentaux

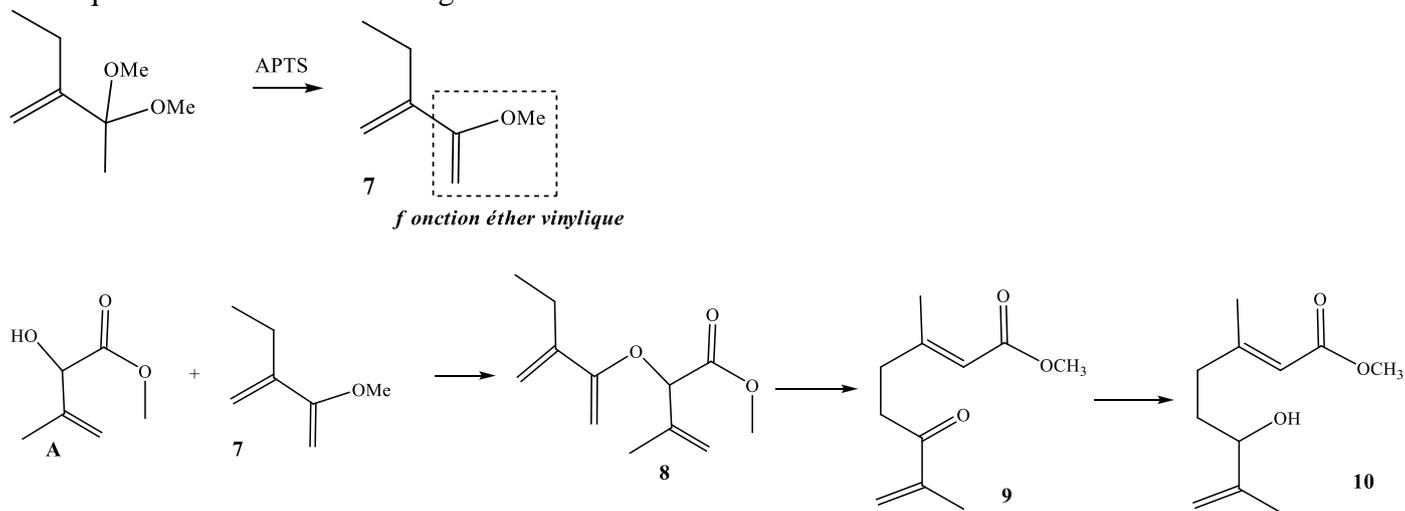
On peut s'interroger sur la représentation donnée dans la figure 14 des deux états de transition : dans le réactif R₁ est fixé sur une double liaison , difficile alors de le placer en position axiale (ou équatoriale ...) . Par ailleurs il aurait plus judicieux de représenter chaise et chaise inversée pour l'équilibre entre les deux états de transition

Reste aussi le problème de la configuration du carbone portant le groupe R₂ : à aucun moment elle n'est prise en compte dans les modélisations alors qu'elle a effectivement une influence.

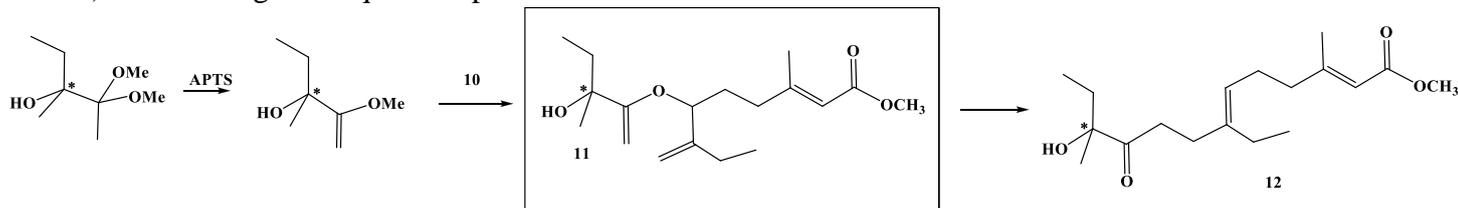
IV.E- Synthèse de l'hormone juvénile Cécropia

IV.E.1) Remarque préliminaire : par analogie à une transtéréification ou une trans acétalisation, une transéthérification est une réaction au cours de laquelle un étheroxyde est transformé en étheroxyde.

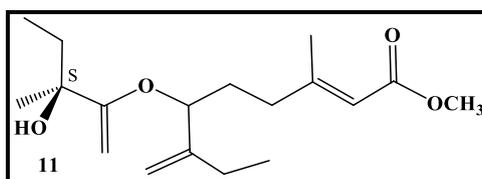
La séquence réactionnelle envisagée est décrite ci-dessous :



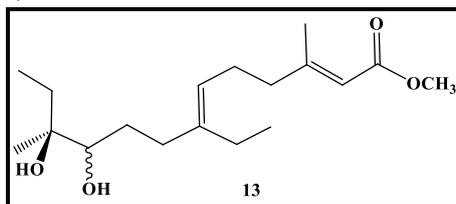
IV.E.2) Para analogie à la question précédente :



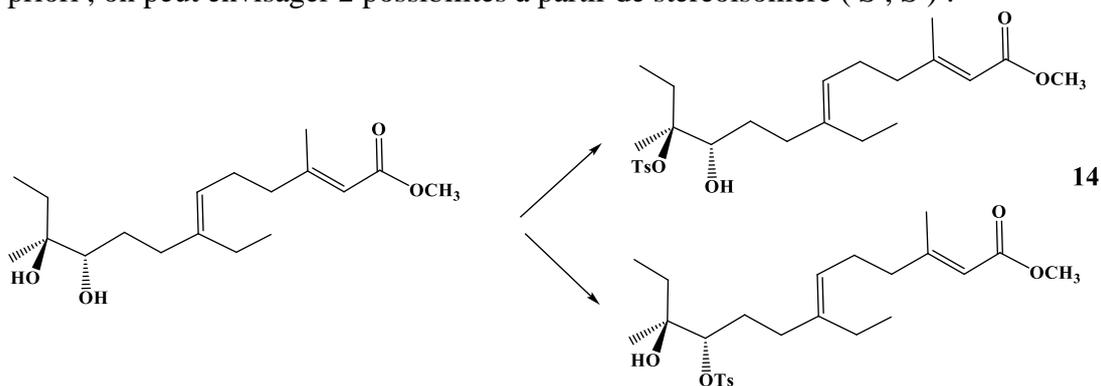
La configuration du centre stéréogène est conservée, d'où la représentation spatiale de 11 tenant compte de la configuration S :



IV.E.3). L'action du tétrahydruborate de sodium se traduit par la réduction de l'aldéhyde, d'où la représentation des stéréoisomères 13 :

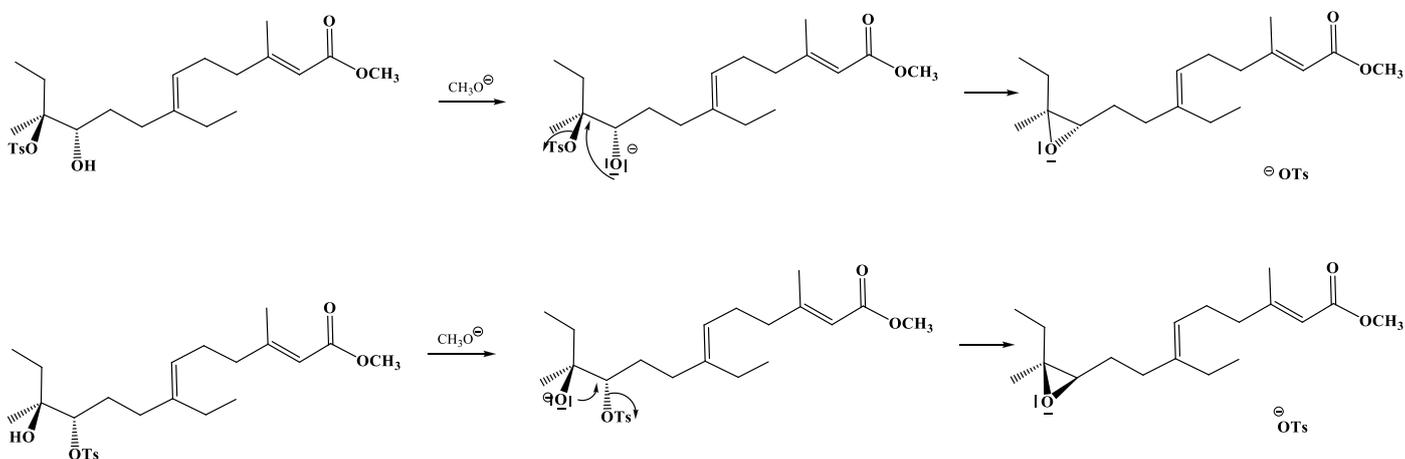


IVE.4) Par action d'un équivalent de chlorure de tosylate on transforme un groupe hydroxyle en groupe tosylate . A priori , on peut envisager 2 possibilités à partir de stéréoisomère (S , S) :



Ensuite par réaction acide base entre la fonction alcool restante et le méthanolate de sodium (base) on génère un alcoolate , nucléophile potentiel

Il se produit alors une réaction de substitution nucléophile intramoléculaire favorisée par le tosylate , bon groupe partant :



IV.E.5) Une partie de la réponse est donnée ci-dessus . On peut aussi envisager à partir du tosylate placé en milieu basique une réaction d'élimination ..