

DS de Chimie 6 - 28 mars

Sujet 2

Première partie : Réacteurs électrochimiques

- ☞ Il est conseillé de ne pas consacrer plus de deux heures et trente minutes à cette partie .
- ☞ Les résultats des applications numériques, ainsi que les ordres de grandeur, seront donnés avec un chiffre significatif.
- ☞ Les références des questions abordées devront être indiquées de façon claire

Les réacteurs électrochimiques permettent de réaliser des transformations chimiques par électrolyse en faisant passer dans une solution un courant. Il est possible d'utiliser des réacteurs fermés, notamment pour la purification des métaux, mais également des réacteurs ouverts. Ces derniers ont été particulièrement étudiés ces dernières années, notamment pour la dépollution des déchets industriels, le stockage d'énergie ou pour la synthèse de composés organiques d'intérêt.

1 Utilisation de réacteurs électrochimiques pour dépolluer des effluents industriels.

La plupart des industries chimiques produisent des déchets qu'il est nécessaire de traiter avant de pouvoir être déversés dans la nature. Les eaux usées issues d'industries chimiques sont appelées effluents industriels. Nous allons chercher à nous intéresser ici à comparer la performance de plusieurs réacteurs modèles pouvant être utilisés pour la dépollution des effluents industriels.

Dans toute cette partie, les grandeurs en entrée du réacteur seront notées avec un indice e et les grandeurs en sortie du réacteur seront notées avec un indice s . On supposera pour tous les réacteurs que les solutions remplissent intégralement les réacteurs et on notera V le volume de la solution qui est donc supposé égal au volume du réacteur.

Q1. Rappeler la différence entre un réacteur ouvert et un réacteur fermé. Indiquer l'intérêt d'utiliser un réacteur ouvert plutôt qu'un réacteur fermé dans l'objectif de dépolluer des effluents industriels.

1.1 Demande chimique en oxygène.

Le traitement électrochimique des eaux usées se fait par oxydation des polluants. Les effluents industriels sont généralement constitués d'un mélange complexe de polluants. La qualité des effluents est alors déterminée par un indice, appelé demande chimique en oxygène (DCO), qui correspond à la quantité de dioxygène nécessaire afin d'oxyder complètement le composé exprimée en $g \cdot L^{-1}$ de dioxygène. Pour simplifier, on s'intéressera ici uniquement au traitement d'un effluent comportant uniquement comme polluant le phénol de formule C_6H_5OH .

Q2. Donner l'équation de réaction d'oxydation complète du phénol par le dioxygène. On rappelle qu'une oxydation complète conduit à la formation de dioxyde de carbone CO_2 et d'eau H_2O .

Q3. En déduire la relation de proportionnalité entre la concentration molaire en phénol et la demande chimique en oxygène DCO .

Dans le réacteur qui nous intéresse ici, l'oxydation se fait directement à l'anode par réaction électrochimique.

Q4. Donner la demi-équation électronique d'oxydation du phénol en CO_2 à l'anode.

Q5. Montrer alors que le rendement faradique r_F de la réaction de dépollution est donné par la relation :

$$r_F = \frac{4(DCO_e - DCO_s) V F}{I \Delta t M_{O_2}}$$

où DCO_e et DCO_s représentent respectivement la demande chimique en oxygène en entrée et en sortie du réacteur, V le volume de la solution traitée, F la constante de Faraday, I le courant imposé, Δt le temps durant lequel le volume V a été électrolysé et M_{O_2} la masse molaire du dioxygène.

1.2 Performance des réacteurs en mode galvanostatique.

Dans le cas d'une réaction électrochimique, qui se déroule à la surface de l'électrode et non pas en solution, il est préférable d'utiliser la vitesse de réaction $v = -\frac{dn_{red}}{dt}$ plutôt que la vitesse volumique de réaction, où n_{Red} désigne la quantité de matière du réducteur.

Q6. Justifier le lien entre la vitesse de la réaction et le courant utilisé pour la réaction chimique I_F :

$$IF = nFv$$

où on rappellera la signification de n et où F est la constante de Faraday.

Dans un premier temps, le réacteur électrochimique est utilisé en mode galvanostatique, c'est-à-dire à courant constant I_{imp} . En absence de réaction parasite, l'intégralité du courant est utilisé par la réaction chimique, donc $I_{imp} = I_F$. Dans la suite, la concentration en phénol sera notée c .

Q7. En utilisant la réponse à la question précédente, donner l'ordre de la réaction par rapport au phénol en mode galvanostatique. En déduire que, quel que soit le type de réacteur utilisé, ouvert ou fermé, la quantité de polluant éliminée par unité de temps est la même.

Q8. Donner l'expression de la concentration en phénol c en fonction du temps dans un réacteur fermé en fonction de la concentration initiale c_0 , du courant I_{imp} imposé et du volume V du réacteur.

L'allure de la courbe courant-potentiel pour l'oxydation du phénol est représentée sur la figure (1).

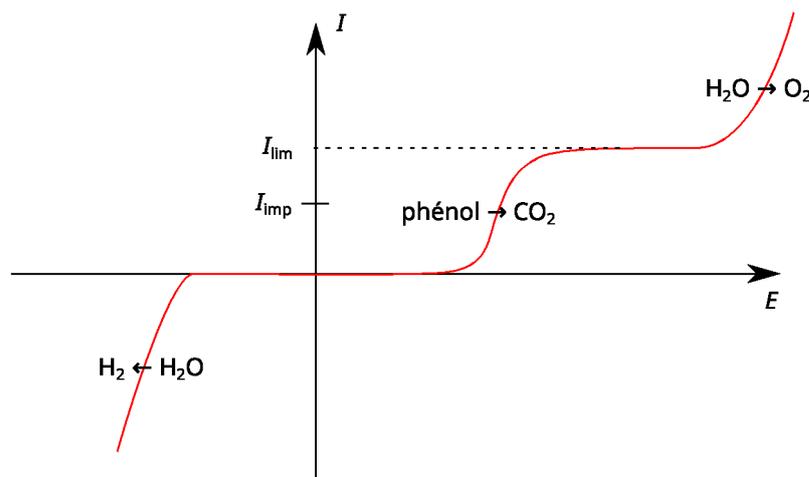


FIGURE 1 – Allure de la courbe courant-potentiel pour l'oxydation du phénol.

Q9. Indiquer à quoi correspond le palier observé pour l'oxydation du phénol. Le courant limite associé à ce palier est donné par la relation :

$$I_{lim} = nFA k_m c$$

où A est l'aire de l'électrode, k_m la constante cinétique de transport de matière vers l'électrode et c la concentration en phénol en solution.

Q10. En reproduisant le schéma de la figure (1), tracer l'évolution de la courbe courant-potentiel au fur et à mesure de l'électrolyse.

Q11. En déduire qu'à partir d'un instant t_m , le rendement faradique n'est plus égal à 1 mais qu'il se déroule également une équation d'oxydation parasite sur l'électrode dont on donnera la demi-équation.

La réaction peut donc être découpée en deux temps :

$$\begin{cases} t < t_m & I_F = I_{imp} \text{ constant} \\ t = t_m & I_F = I_{imp} = I_{lim} = n F A k_m c_m \\ t > t_m & I_F \neq I_{imp} \text{ et } I_F = I_{lim} = n F A k_m c \end{cases}$$

La concentration en phénol à l'instant $t = t_m$ sera notée c_m .

Q12. Exprimer l'évolution de la concentration en phénol c lorsque $t > t_m$ dans un réacteur fermé. Réécrire cette expression en faisant apparaître le temps caractéristique du transfert de masse :

$$\tau_m = \frac{V}{A k_m}$$

Q13. Justifier que, par définition, le rendement faradique, lorsque $t > t_m$, s'exprime $r_F = \frac{I_{lim}}{I_{imp}}$. En déduire l'expression du rendement faradique en fonction du temps pour $t > t_m$.

15.

Les résultats obtenus expérimentalement pour la dépollution d'une solution de phénol et pour un courant imposé de 1,5 A, dans un réacteur de 250 mL et une électrode de surface 64 cm² sont présentés sur la figure (2).

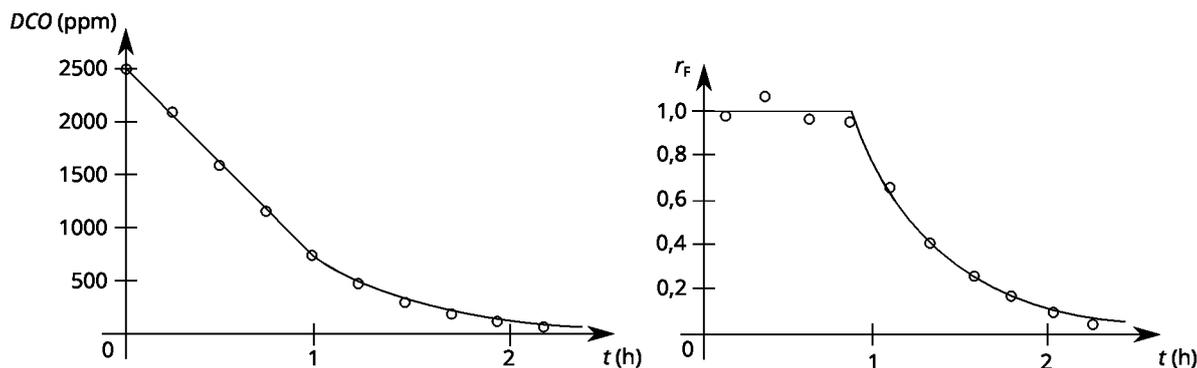


FIGURE 2 – Évolution de la demande chimique en oxygène DCO et du rendement faradique r_F en fonction du temps pour le phénol (\circ). En trait plein est représentée la prédiction théorique .

Q14. Commenter les deux courbes obtenues expérimentalement en comparant avec l'étude théorique précédente.

1.3 Comparaison entre un réacteur parfaitement agité et un réacteur piston.

Nous allons maintenant nous intéresser au cas des réacteurs ouverts. Les réacteurs seront supposés idéaux et le débit volumique d'entrée et de sortie sont égaux et seront notés Q . Le réacteur fonctionne en mode potentiostatique avec un potentiel choisi de telle manière que la vitesse de la réaction est limitée par le transfert de matière vers l'électrode

$$v = -\frac{dn_{red}}{dt} = A k_m c$$

où A est l'aire de l'électrode, k_m la constante cinétique de transport de matière et c la concentration en phénol. Le facteur de performance du réacteur est défini comme $p = \frac{k_m A}{Q}$.

Q15. Faire un bilan de matière dans le réacteur parfaitement agité en régime permanent (RPAC). On supposera que l'électrode est entièrement immergée dans la solution et que la concentration dans le réacteur est homogène. En déduire l'expression de la concentration en sortie c_s en fonction de la concentration en entrée c_e et du facteur de performance p du réacteur.

Q16. En déduire l'expression du taux de conversion $X = \frac{c_e - c_s}{c_e}$ pour le réacteur parfaitement agité en fonction du facteur de performance p du réacteur.

17.

Pour le réacteur piston, on considère pour simplifier que l'anode est une plaque de largeur L et de longueur l et que l'écoulement à lieu le long de la longueur comme représenté sur la figure (3).

Q17. Faire un bilan de matière au sein d'une couche élémentaire d'épaisseur dx . En déduire l'expression de la concentration en sortie c_s en fonction de la concentration en entrée c_e et du facteur de performance p du réacteur.

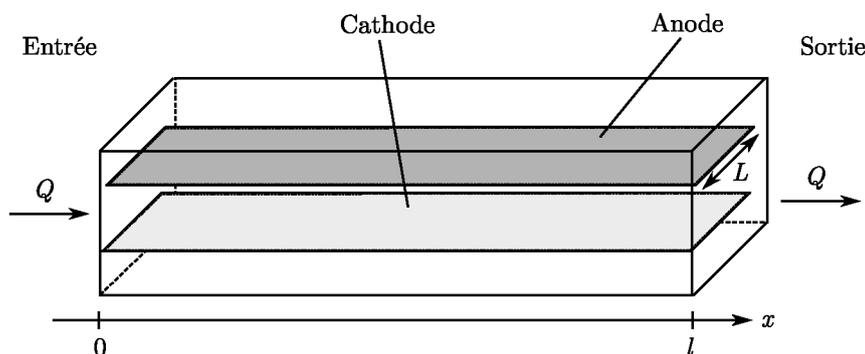


FIGURE 3 – Schéma de fonctionnement du réacteur piston.

Q18. En déduire l'expression du taux de conversion $X = \frac{c_e - c_s}{c_e}$ pour le réacteur piston en fonction du facteur de performance p du réacteur.

L'évolution théorique du taux de conversion X en fonction du facteur de performance p est présentée sur la figure (4).

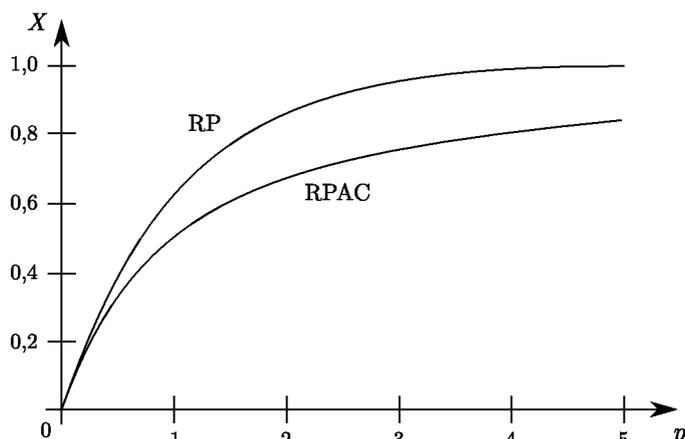


FIGURE 4 – Évolution du taux de conversion X dans un réacteur parfaitement agité (RPAC) et un réacteur piston (RP) en fonction du facteur de performance p .

Q19. Comparer les performances des deux réacteurs sur la base du graphique de la figure (4) et indiquer le réacteur *a priori* le plus adéquat pour dépolluer des effluents industriels.

L'utilisation d'un réacteur piston n'est souvent pas le meilleur choix pratique pour la dépollution des effluents. Tout d'abord la formation de bulles entraîne une homogénéisation du mélange, ce qui éloigne du comportement

piston idéal et se rapproche plus du réacteur parfaitement agité. De plus, l'écoulement étant laminaire et parallèle aux électrodes, le flux de matière vers l'électrode est plus faible, ce qui diminue le facteur de performance.

Pour se rapprocher du comportement idéal, on préfère mettre n réacteurs en série qui peuvent être modélisés comme n réacteurs parfaitement agités en série. On notera c_i la concentration en sortie du i -ème réacteur. Afin d'utiliser la même puissance électrique que pour un réacteur seul, les électrodes dans chacun des réacteurs sont de surface

$$A' = \frac{A}{n}$$

Q20. Exprimer c_{i+1} en fonction de c_i et en déduire que la concentration de sortie pour n réacteurs parfaitement agités en série est donnée par :

$$c_s = c_e \left(1 + \frac{p}{n}\right)^{-n}$$

Q21. En déduire lorsque n est très grand que le comportement de n réacteur parfaitement agité est équivalent à celui d'un réacteur piston.

La dépollution d'une eau contenant du phénol a été étudiée dans un réacteur composé de 10 cellules d'électrolyse en série. Pour s'assurer que chaque cellule se comporte comme un réacteur parfaitement agité, les entrées et sorties sont alternativement en haut et en bas des cellules pour générer la convection, comme représenté sur la figure (5). Le réacteur a un volume de 8,4 L.

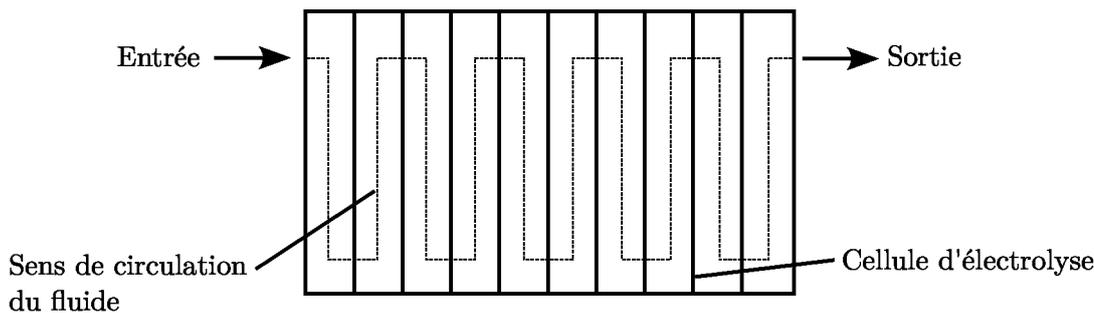


FIGURE 5 – Schéma du réacteur expérimental utilisé.

Tout d'abord, une première expérience est menée pour vérifier si le dégagement gazeux produit lors de la réaction d'oxydation ne perturbe pas le temps de passage dans le réacteur et si les réacteurs sont bien des réacteurs parfaitement agités. Pour cela, un traceur est injecté dans le réacteur et on mesure la distribution E du temps t que met ce traceur pour traverser le réacteur, aussi appelé temps de séjour, avec électrolyse et sans électrolyse. Les résultats obtenus pour un débit de $40 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ sont donnés sur la figure (6).

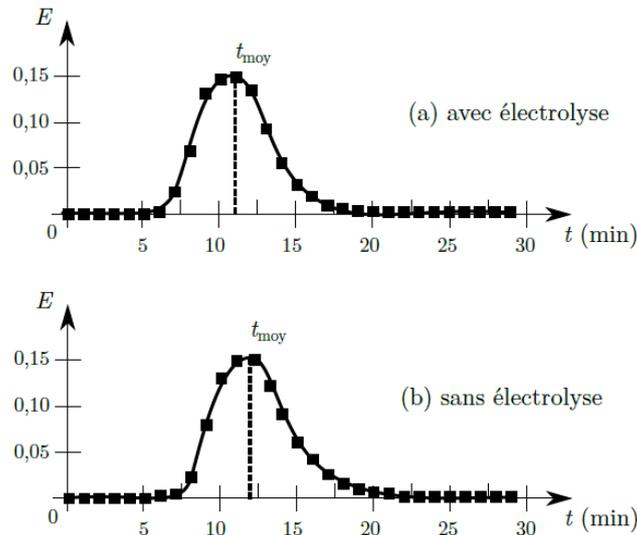


FIGURE 6 – Distribution du temps de séjour du traceur dans le réacteur en fonction du temps avec électrolyse (a) et sans électrolyse (b).

Q22. Calculer le temps de passage théorique pour le réacteur puis montrer que les résultats obtenus lors de la manipulation sans électrolyse permettent de montrer que les réacteurs se comportent bien comme des réacteurs parfaitement agités.

Q23. Comparer les résultats obtenus avec et sans électrolyse pour vérifier si le dégagement gazeux produit lors de la réaction d'oxydation ne perturbe pas le fonctionnement du réacteur. Proposer une explication à la différence observée entre les deux temps moyens de sortie.

Une première expérience de dépollution est menée avec une concentration de départ en phénol de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, un courant surfacique de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et un temps de passage dans le réacteur de 100 min. L'évolution de la concentration en phénol, exprimée en demande chimique en oxygène DCO , en fonction de la cellule est donné sur la figure (7).

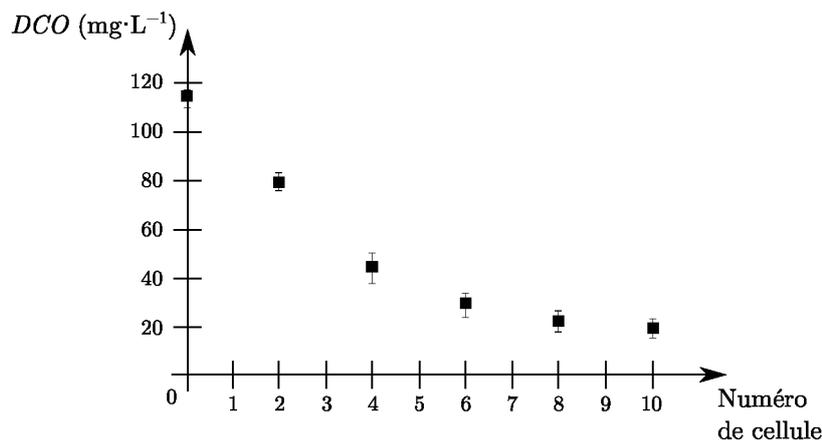


FIGURE 7 – Evolution de la demande chimique en oxygène en fonction des différentes cellules.

Q24. Commenter l'évolution obtenue pour la concentration en phénol dans les différentes cellules et de la performance de ce type de réacteur composé de cellules en série en vue de son objectif de dépollution d'effluents industriels.

Plusieurs débits et plusieurs concentrations de départ en phénol ont été ensuite testés à la fois pour le RPAC seul avec une seule cellule d'électrolyse, noté mono-cellule dans la suite et pour le réacteur composé de dix cellules d'électrolyse en série étudié précédemment, noté multi-cellule dans la suite. Les résultats obtenus sont représentés respectivement sur les figures (8) et (9). On rappelle que les expressions de la demande chimique en oxygène DCO et du rendement faradique η_F ont été étudiés dans les questions (2) à (5).

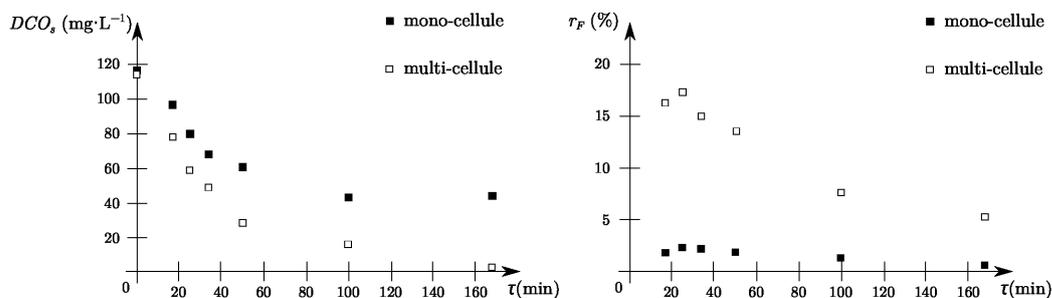


FIGURE 8 – Évolution de la demande chimique en oxygène en sortie du réacteur et du rendement faradique en fonction du temps de passage pour une concentration initiale en phénol de 50 mg·L⁻¹ pour un RPAC seul (□) et pour le réacteur constitué de RPAC en série (~).

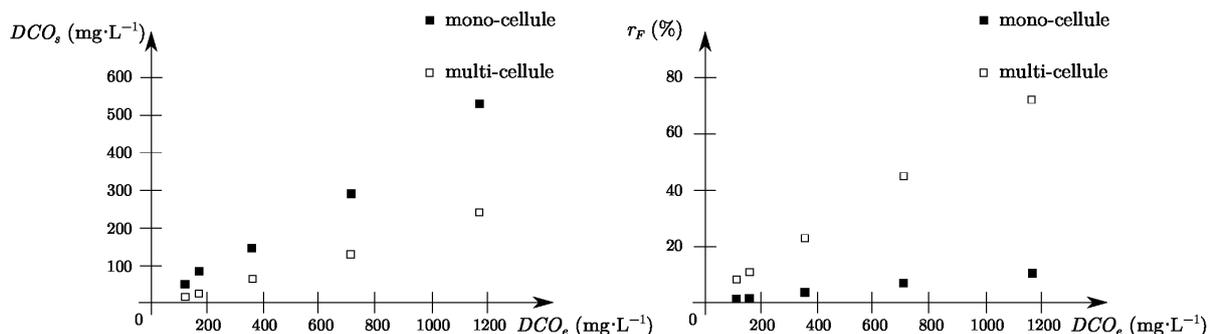


FIGURE 9 – Évolution de la demande chimique en oxygène en sortie et du rendement faradique en fonction de la demande chimique en oxygène en entrée pour un temps de passage de 100 min.

Q25. Commenter l'évolution de la concentration en phénol en fonction du temps de passage dans le réacteur. Justifier le choix d'utiliser un temps de passage de 100 min lors de l'étude de l'influence de la concentration de départ en phénol.

Q26. Justifier que les résultats expérimentaux obtenus lors de la variation de la concentration en phénol de la solution à dépolluer présentés sur la figure (9) sont bien cohérents avec l'étude théorique précédente menée précédemment dans les questions (15) à (21). Aucune application numérique n'est attendue dans cette question.

Q27. Indiquer finalement, à partir des résultats des deux études expérimentales présentées sur les figures (8) et (9), quel type de réacteur est le plus efficace afin de dépolluer des effluents industriels contenant du phénol.

2 Utilisation de réacteurs électrochimiques en synthèse organique.

Les réacteurs électrochimiques sont couramment utilisés pour synthétiser des molécules organiques par oxydation ou par réduction de composés naturels. Cependant, ils sont plus difficiles à utiliser pour créer des liaisons carbone-carbone, car ce type de réaction demande de mettre en jeu deux molécules. Il faut donc utiliser un dispositif capable d'oxyder ou de réduire une molécule sans oxyder ou réduire l'autre réactif.

On s'intéresse à la réaction entre le substrat **1** ($E_{\text{red}} = -2,20$ V/ref) avec le benzaldéhyde **2** ($E_{\text{red}} = -1,52$ V/ref), dont l'équation est donnée sur la figure (10), où E_{red} désignent les potentiels à partir desquels les réductions sont observées en tenant compte des surpotentiels sur la cathode. L'électrolyte utilisé ici est un électrolyte organique le perchlorate de tétrabutylammonium ($C_4H_9N^+ \cdot ClO_4^-$).

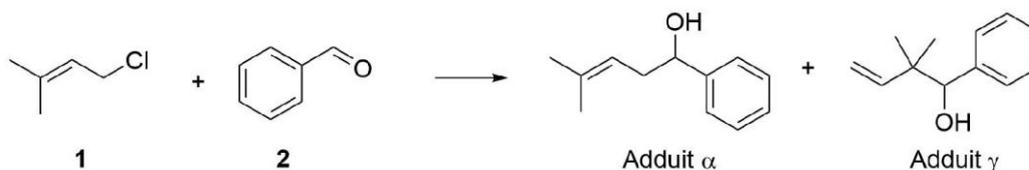


FIGURE 10 – Équation bilan de la réaction d'allylation du benzaldéhyde.

La réaction est régiosélective et peut former deux produits : soit l'adduit- α , soit l'adduit- γ

Q28. Donner les noms en nomenclature officielle du substrat **1** de départ ainsi que des deux adduits α et γ

Q29. La réduction de **1** par électrolyse conduit à un carbanion que l'on notera **1'** et au départ de l'ion chlorure Cl^- . Donner la demi-équation électronique de la réduction et représenter les différentes formes mésomères pour le carbanion **1'**.

Q30. Montrer que la réaction entre **1'** et **2** peut conduire aux deux adduits α et γ . Indiquer le nom de la réaction mise en jeu ainsi que son mécanisme pour chacun des deux adduits.

Les charges partielles des atomes de carbone du carbanion **1'** sont représentées sur la figure (11).

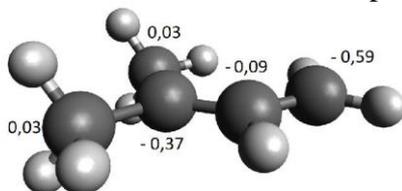


FIGURE 11 – Charges partielles des atomes de carbone dans le carbanion **1'**.

Q31. Indiquer le site du carbanion **1'** qui aura la plus grande interaction avec l'électrolyte perchlorate de tétrabutylammonium ($\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$). En déduire quel carbone présente le caractère nucléophile le plus important du carbanion **1'** en solution, en présence de perchlorate de tétrabutylammonium.

Q32. Indiquer, en justifiant, l'adduit qui est formé majoritairement lors de la réaction entre le carbanion **1'** et **2** en présence de perchlorate de tétrabutylammonium.

Lorsque c'est l'aldéhyde qui est réduit, la réaction passe par un mécanisme radicalaire.

Le spectre RMN ^1H du composé obtenu majoritaire présente les signaux suivants :

δ (ppm) : 7,40-7,23(m, 5H), 5,15(m, 1H), 4,68(m, 1H), 2,43(m, 2H), 1,83(singulet large, 1H), 1,72(s, 3H), 1,61(s, 3H).

s : singulet et m : multiplet

Q33. En utilisant le spectre RMN ^1H , identifier l'adduit formé majoritairement lorsque l'aldéhyde est réduit. Attribuer les différents signaux observés en justifiant soigneusement.

La synthèse est effectuée tout d'abord dans un réacteur fermé. Une solution contenant les deux composés de départ, avec une concentration de $0,500 \text{ molL}^{-1}$ pour le composé **1** et de $2,0 \text{ molL}^{-1}$ pour le composé **2** et $0,200 \text{ molL}^{-1}$ pour l'électrolyte le perchlorate de tétrabutylammonium dans le HMPA (hexaméthylphosphoramide) sous un courant surfacique de $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a conduit à la formation de 71 % de l'adduit- α et de 29 % de l'adduit- γ .

Q34. Au vu des résultats précédents, et des potentiels de réduction des deux espèces, proposer une explication à la sélectivité observée.

Afin de mieux contrôler la sélectivité, des études ont été menées dans un réacteur piston à double entrée. Les deux composés de départ sont contenus dans deux solutions différentes qui sont injectées de part et d'autre du réacteur comme illustré sur la figure (12). Les écoulements des solutions A et B se font par écoulement en couette plan, ce qui implique que les deux solutions ne se mélangent pas.

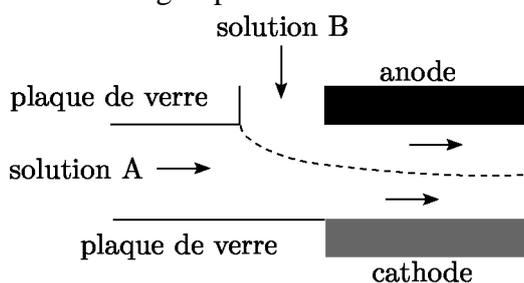


FIGURE 12 – Schéma du réacteur électrochimique utilisé pour l'étude de la réaction chimique.

Lorsque la solution A contient le dérivé chloré **1** et la solution B contient l'aldéhyde **2**, on obtient 13 % d'adduit- α et 87 % d'adduit- γ . Au contraire, lorsque la solution A contient l'aldéhyde **2** et la solution B contient le dérivé chloré **1**, on obtient 91 % d'adduit- α et 9% d'adduit- γ .

Q35. En utilisant les résultats des questions précédentes, justifier les résultats obtenus expérimentalement.

Il est possible d'envisager la synthèse de l'adduit α sans électrolyse en passant par un organomagnésien. Cependant, l'addition de l'organomagnésien formé à partir du composé **1** sur le benzaldéhyde **2** conduit, après hydrolyse, à un mélange des adduits α et γ .

Q36. Proposer un mécanisme pour la formation de chacun des adduits à partir de l'organomagnésien dérivé du composé **1**.

Q37. Indiquer les avantages de l'utilisation de l'électrolyse en réacteur piston plutôt que la séquence réactionnelle proposée à la question précédente.

Annexe.

- Masses molaires : $M_{O_2} = 32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{phenol}} = 94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Constante de Faraday : $F = 9,6 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$

Deuxième partie : Synthèse des clavulolactones II et III

Dans cette partie, les synthèses de deux molécules d'origine corallienne sont étudiées : les clavulolactones II et III (figure 10). Ces molécules possèdent des propriétés anti-tumorales qui pourraient provenir de la présence d'une cyclopentènone dans leur structure. Ces deux molécules de structures proches ont des voies de synthèse partageant un grand nombre d'étapes.

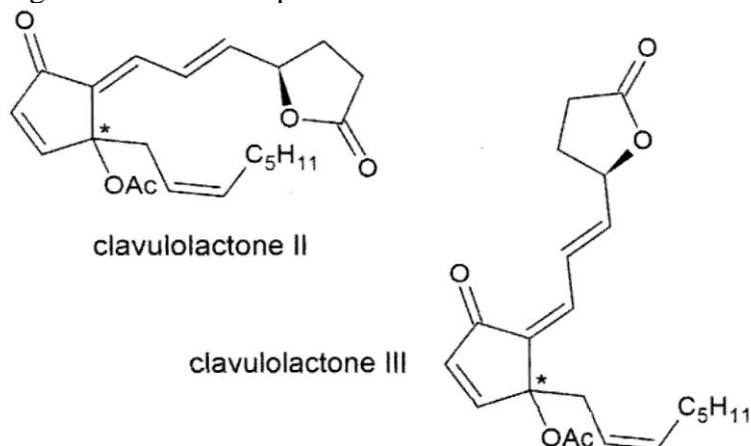


Figure 10 : structure des clavulolactones II et III (la configuration absolue du carbone marqué d'une étoile n'est pas donnée mais est identique pour les deux molécules) Ac représente le groupement acyle : H_3C-CO-

Dans cette synthèse, une protection/déprotection sera utilisée. On donne figure 11 des conditions permettant de protéger un alcool sous la forme d'un dérivé silylé à l'aide du tertbutyldiméthylsilyle, noté TBDMS, puis de le régénérer à l'aide d'ions fluorure. Pour l'étape de protection, l'exemple est donné avec un groupe partant triflate (noté OTf). Pour l'étape de déprotection, l'important est la présence d'ions fluorure, quelle que soit leur forme. En général, ces ions seront apportés sous la forme d'acide fluorhydrique (HF) ou de fluorure de tétrabutylammonium (TBAF). Ces transformations s'effectuent avec rétention de la configuration des carbones stéréogènes.

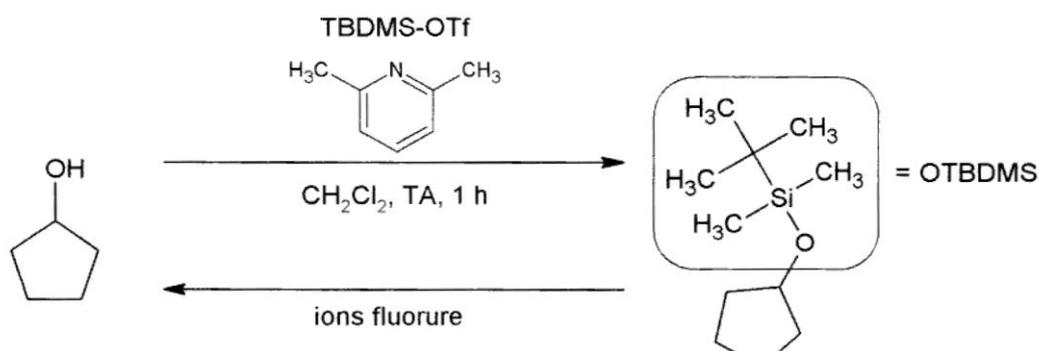


Figure 11 : principe de la protection/déprotection d'un alcool par un groupement silylé

Tous les composés notés par une lettre en gras dans le texte ou dans les figures sont des composés isolés. Certaines étapes d'hydrolyse sont ainsi implicites.

50. Déterminer la relation stéréochimique reliant les clavulolactones II et III.

Une première partie de la synthèse (figure 12) s'organise à partir d'un dérivé de la cyclopent-2-ènone.

Le composé **A** est traité par une solution contenant du magnésium solide en présence de bromure de zinc et de 3-bromopropyne. Dans un second temps, du tétrahydrofurane (THF) est ajouté et la température de la

transformation est abaissée pendant une heure à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un composé **B** de configuration absolue (1R, 4S) est obtenu avec un rendement de 74 %, accompagné d'un produit minoritaire (10 %) de configuration absolue (1S, 4S). Par action du triflate de tertiobutyle-diméthylesilyle en présence de 2,6-lutidine, un composé **C** est alors obtenu avec un rendement de 89 %. Le composé obtenu est un alcyne, espèce relativement acide impliquée dans un couple alcyne/alcynure dont le pK_A est proche de 25. En ajoutant du butyllithium (1,5 équivalents) suivi d'iodure de n-pentyle, le composé **D** est obtenu avec un rendement de 91 %. Le solvant utilisé dans cette dernière étape est un mélange d'hexaméthylphosphoramide (HMPA, $\text{O}=\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$) et de diéthyléther.

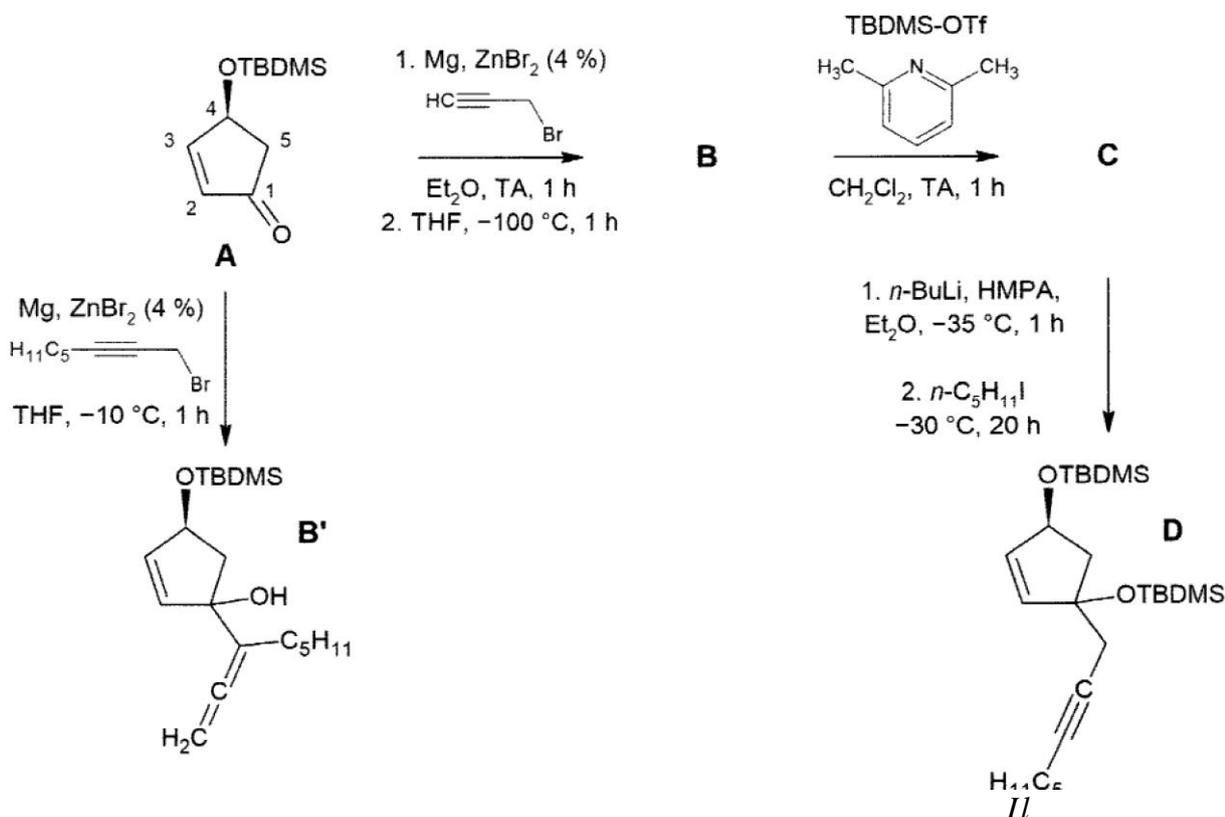


Figure 12 : première partie de la synthèse étudiée

51. Représenter la structure de l'espèce réactive formée *in situ* dans la solution ajoutée au composé **A**.
52. Représenter la structure du composé **B** en incluant la stéréochimie et en justifiant à l'aide des règles de Cahn, Ingold et Prelog.
53. Expliquer la formation d'un composé minoritaire lors de la transformation **A** → **B** et justifier la stéréosélectivité de cette dernière.
54. Représenter la structure du produit **C**.
55. En comparant les électronégativités des atomes impliqués, déterminer la polarité d'une liaison C—Li et en déduire le mécanisme de la transformation **C** → **D**.

Si l'on applique les conditions de la transformation **C** → **D** au réactif **B**, le composé **D** est directement obtenu avec un rendement inférieur à 50 %.

56. Justifier cette observation.

Si l'on traite le composé **A** avec un autre dérivé bromé (figure 12), le composé **B'** est obtenu.

*57. Proposer un mécanisme rendant compte de la synthèse du composé **B'**.

La suite de la synthèse (figure 13) se poursuit à partir du composé **D**. L'équipe ayant procédé à la synthèse a dans un premier temps essayé une première méthode (voie a) n'ayant pas donné un bon rendement, tandis que le deuxième essai (voie b) a été nettement plus satisfaisant.

Le composé **D** est traité par du fluorure de tétrabutylammonium (TBAF), soit avec deux équivalents ajoutés en une fois (voie a), soit avec un équivalent ajouté au goutte-à-goutte (voie b). Les composés **E'** et **E** obtenus avec des rendements de l'ordre de 85 % sont séparés, puis soumis à l'action d'un oxydant, le dichromate de pyridinium (PDC), formant ainsi des composés **F'** et **F** (rendements de l'ordre de 90 %). Par action du dihydrogène en présence d'un catalyseur au palladium modifié par du sulfate de baryum et de la quinoléine, **G'** et **G** sont ensuite obtenus avec des rendements très différents (38 % pour **G'** et 98 % pour **G**).

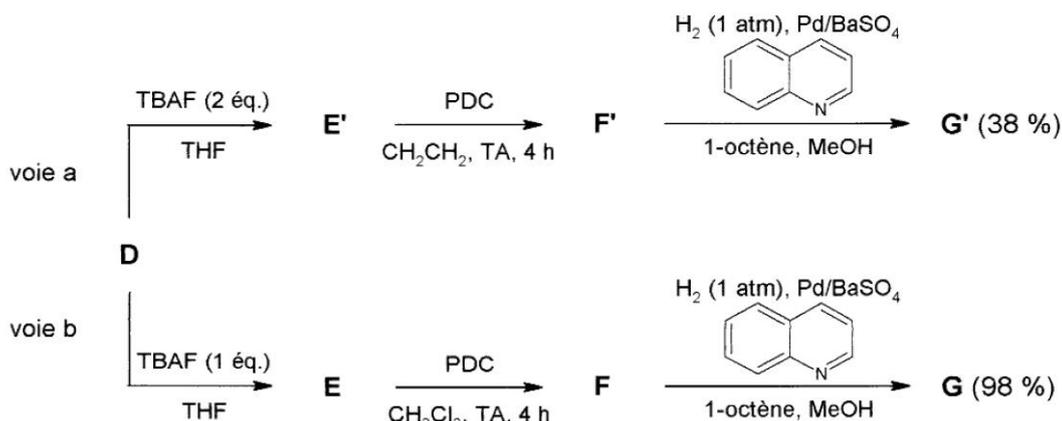


Figure 13 : deuxième partie de la synthèse étudiée

Les spectres infrarouge des composés **F** et **G** ont été mesurés et les bandes principales sont reportées ci-dessous. Les valeurs sont données en cm^{-1} .

F : 2956, 2859, 2216, 1727, 1680, 1472, 1254

G : 2956, 2858, 1724, 1406, 1360, 1252

La bande mesurée à 1680 cm^{-1} dans le spectre IR du composé **F** a une origine complexe et ne sera pas prise en compte dans la suite.

Le spectre de RMN 'H de **G** a également été mesuré dans CDCl_3 à 400 MHz. Les déplacements chimiques mesurés (en ppm par rapport au TMS) et les couplages (en Hz) sont reportés ci-dessous.

Les multiplicités sont signalées par les lettres d (doublet), (multiplet) et s (singulet).

numéro du signal	déplacement chimique	intégration	description
S1	7,40	1	d, $J = 5,7$
S2	6,10	1	d, $J = 5,7$
S3	5,57-5,48	1	dm, $J \simeq 8$
S4	5,40-5,31	1	dm, $J \simeq 8$
S5	2,54-2,38	4	m
S6	2,03-1,94	2	m
S7	1,38-1,22	6	m
S8	0,93-0,85	12	m
S9	0,07	3	s
S10	0,05	3	s

Les signaux autour de 5 ppm sont difficilement exploitables, mais on peut cependant extraire des constantes de couplage inférieures à 10 Hz.

58. Représenter les structures des composés **E** et **F** et attribuer, autant que possible, les vibrations mesurées en spectroscopie infrarouge pour le composé **F**.
59. Représenter la structure de **G** en incluant la stéréochimie de la molécule et attribuer, autant que possible, les vibrations mesurées en spectroscopie infrarouge et les signaux S1 à S4 reportés dans le spectre de RMN de **G**.
60. Proposer deux structures de composés secondaires probablement présents lors de la synthèse de **G** et en déduire un rôle possible de la quinoléine.
61. Par analogie avec la voie de synthèse (b), représenter les structures de **E'**, **F'** et **G'** et justifier les conditions de formations respectives de **E** et de **E'**.

La suite de la synthèse nécessite la préparation d'un composé intermédiaire **I** à partir de l'alcool **H** (figure 14).

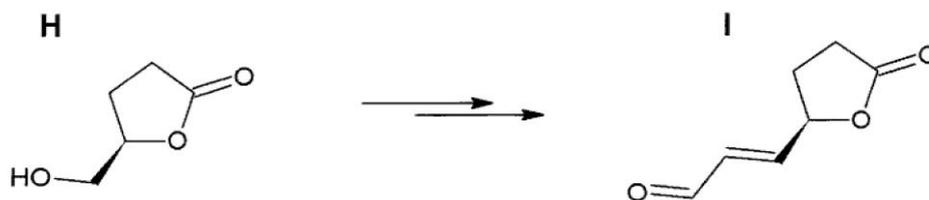


Figure 14 : structures de **H** et de **I**

*62. Proposer une stratégie de synthèse en au plus trois étapes (hors hydrolyses éventuelles) du composé **I** à partir de l'alcool **H**. Préciser les précautions à prendre lors d'éventuelles étapes d'oxydation et/ou de réduction.

Pour finir la synthèse (figure 15), le composé **G** est mis en présence de diisopropylamidure de lithium dans le THF, puis **I** est ajouté au milieu réactionnel. Un mélange de deux alcools diastéréoisomères est obtenu (dans des proportions 1,6:1,0 d'après l'analyse RMN du brut réactionnel), auquel est ajouté, sans traitement, du chlorure de mésyle (Cl-SO₂-CH₃, noté MsCl) et de la triéthylamine, pour donner un mélange de deux isomères **J2** (*E*, 61 %) et **J3** (*Z*, 18 %) (donc des proportions 3,4:1,0) de formule brute C₂₆H₄₀O₄Si.

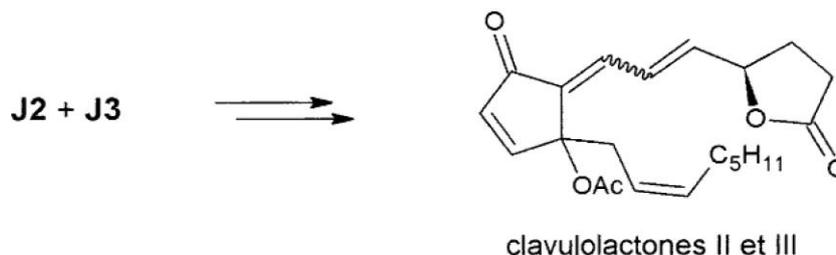


Figure 15 : troisième partie de la synthèse étudiée

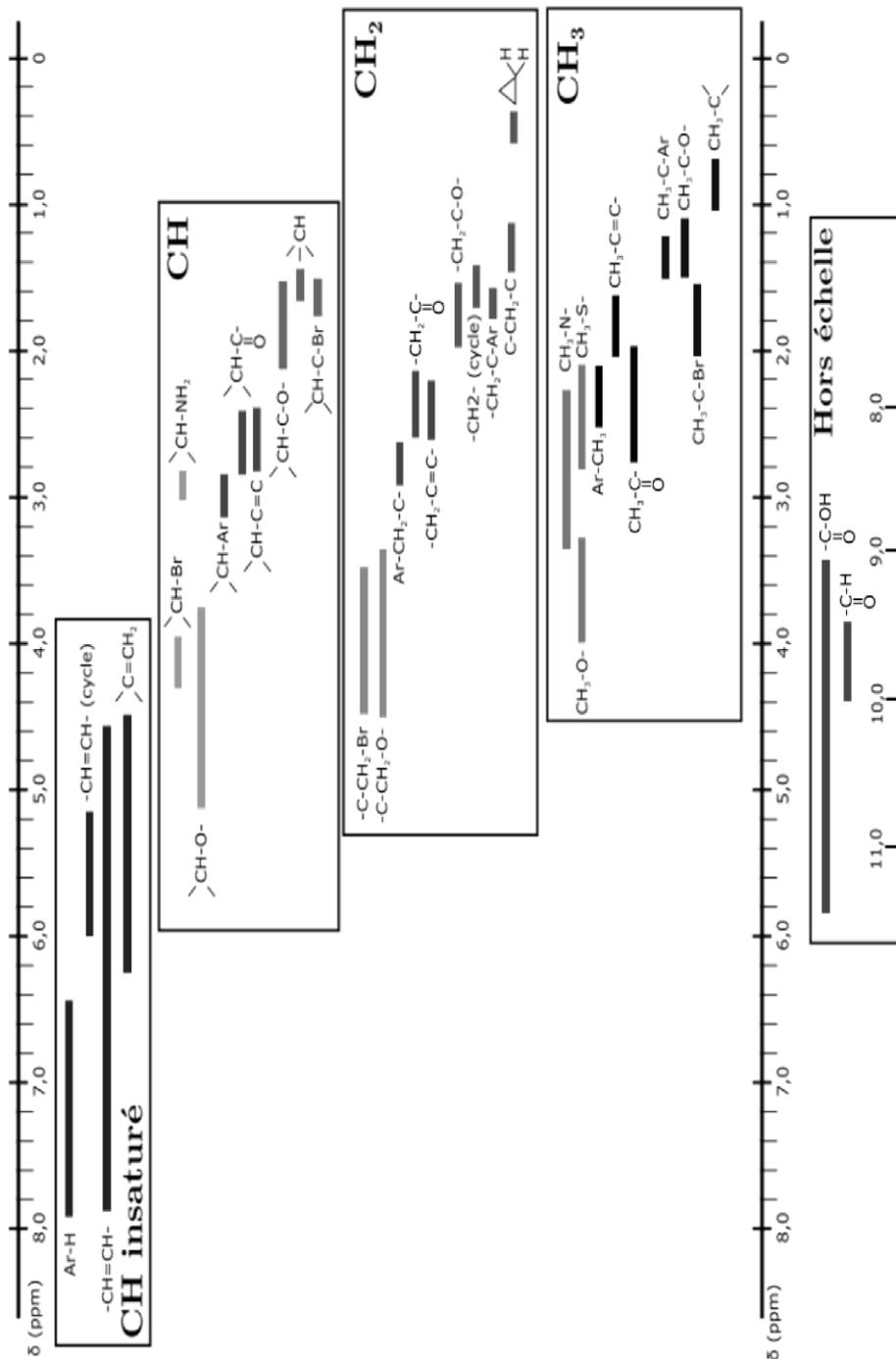
63. Représenter la structure du produit intermédiaire formé après addition de LDA à **G**.

64. Représenter les structures des deux alcools intermédiaires obtenus à partir de **G**. Proposer un mécanisme rendant compte de leur formation et préciser pourquoi ils sont obtenus dans des proportions différentes.
65. Représenter les structures des composés **J2** et **J3**.
66. Détailler le mécanisme de la formation des composés **J2** et **J3** et expliquer la stratégie de synthèse employée.
67. En représentant précisément les structures spatiales des deux alcools intermédiaires, montrer que le mécanisme de la deuxième étape apporte une explication à la différence de proportions entre le mélange d'alcools intermédiaires et celui des composés **J2** et **J3**.
68. À partir de **J2** et **J3**, respectivement, proposer une fin de la synthèse des clavulolactones II et III en au plus trois étapes (hors hydrolyses éventuelles) et préciser les mécanismes des transformations utilisées (sauf, le cas échéant, pour les étapes de protection et de déprotection).
69. Préciser la (les) étape(s) sur laquelle (lesquelles) il est envisageable de jouer pour orienter la transformation dans le sens de la formation d'une clavulolactone ou de l'autre.

Annexes

● Les données spectroscopiques indiquées pour la RMN ^1H correspondent aux déplacements chimiques δ en ppm. Les déplacements sont des déplacements moyens donnés à titre indicatif et peuvent varier selon les molécules.

Légende : Ar = aromatique.



Couplages $^3J_{HH}$

structure	valeurs du couplage (Hz)
- CH₂-CH₂ -	0 – 8
R ₂ C= CH -CHR ₂	4 - 11
R ₂ C= CH-CH =CR ₂	6 – 13
R ₂ C= CH-CHO	0-3
- CH=CH - cis	5 -12
- CH=CH - trans	12-18

Bandes de vibration de certains groupes caractéristiques en spectroscopie infrarouge

Groupe fonctionnel	Nombre d'onde ν (cm ⁻¹)
O-H	3200-3600
C-H	2850-3100
C=N	2200-2300
C=C	2050-2300
C=O	1650-1820
C=C	1500-1650
C-O	1100-1300