

Première partie : réacteurs électrochimiques

ENS Lyon , PC , 2024

1. Utilisation des réacteurs électrochimiques pour dépolluer les effluents industriels .

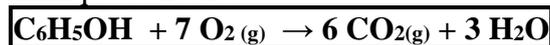
1. Dans un réacteur ouvert continu , la matière entre et sort en continu : les flux de matière à l'entrée et à la sortie ne sont pas nuls .

Un réacteur fermé fonctionne sans échanger de matière avec l'extérieur : la charge est introduite puis le réacteur est fermé . Après une durée de fonctionnement , il est à nouveau ouvert pour soutirer les produits .

L'avantage d'un réacteur ouvert est de ne pas avoir à arrêter son fonctionnement pour retirer les produits transformés . Ainsi les effluents industriels peuvent être introduits en continu et relâchés moins pollués en continu.

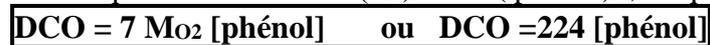
1.1. Demande chimique en oxygène

2. La conservation des éléments chimique conduit à



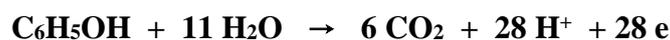
Remarque : selon la température à laquelle cette combustion sera réalisée , l'eau sera à l'état liquide ou gazeux .

3. La stoechiométrie de la réaction permet d'écrire $n(\text{O}_2) = 7 n(\text{phénol})$, ce qui en masse peut se réécrire

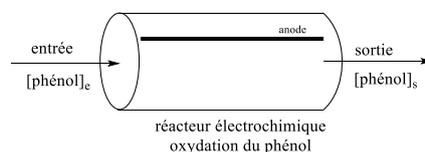


$$\text{gL}^{-1} \quad \text{gmol}^{-1} \quad \text{molL}^{-1}$$

4. La demi réaction électronique relative au couple $\text{CO}_2 / \text{Phénol}$ s'écrit (dans le sens de l'oxydation)



5. Le traitement envisagé peut être schématisé selon :



Le rendement faradique s'exprime selon

$$r_F = \frac{\text{charge servant à oxyder le phénol}}{\text{quantité totale de charge traversant la cellule électrochimique}} = \frac{I_{\text{phénol}}}{I}$$

Avec I = intensité du courant qui traverse la cellule et I_F l'intensité du courant ayant servi à oxyder le phénol .

Ce rendement peut également s'exprimer selon :

$$r_F = \frac{\text{quantité de phénol oxydée}}{\text{quantité maximale de phénol pouvant être oxydée}} = \frac{n}{n_{\text{max}}}$$

La quantité de phénol oxydée se déduit des quantités entrantes et sortantes, soit compte tenu des hypothèses formulées :

$$n = n_e - n_s = ([\text{phénol}]_e - [\text{phénol}]_s) V \quad n = \frac{DCO_e - DCO_s}{7 M_{O_2}} V$$

(V : volume de l'effluent traité qui est supposé égal au volume du réacteur)

La quantité maximale de phénol pouvant être oxydée est fonction de l'intensité du courant imposée :

$$n_{max} = \frac{1}{28} n(e) = \frac{1}{28} \frac{I \Delta t}{F}$$

$$\text{Soit } r_F = \frac{DCO_e - DCO_s}{7 M_{O_2}} V \times \frac{28 F}{I \Delta t} \quad \text{ou} \quad \boxed{r_F = \frac{4(DCO_e - DCO_s) V F}{I \Delta t M_{O_2}}}$$

1.2 Performance des réacteurs en mode galvanostatique

Q6. L'oxydation de l'espèce Red est modélisée par la réaction électronique $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + n e$

$$\text{Alors } -\frac{dn_{Red}}{dt} = \frac{1}{n} \frac{dn(e)}{dt} = \frac{1}{nF} \frac{dQ}{dt} = \frac{I_F}{nF}$$

Ainsi $\boxed{I_F = n F v}$ avec n : quantité d'électrons échangés, ici $n = 28$

Remarque : la mention à ce niveau d'une réaction chimique est discutable : on a bien transformation chimique ($\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$) mais elle se fait par voie électrochimique.

Q7. Compte tenu de la condition $I_{imp} = I_F$, l'expression précédente se réécrit $v = I_{imp} / nF$: la vitesse de disparition du phénol est indépendante de la concentration en phénol, par conséquent

$$\boxed{\text{Ordre partiel par rapport au phénol} = 0}$$

De plus, l'expression de v montre qu'elle ne dépend que de l'intensité du courant imposée : elle est indépendante des caractéristiques du réacteur.

$$\text{Q8. Pour un réacteur fermé : } -\frac{dn_{Red}}{dt} = \frac{I_{imp}}{nF} \quad \text{ou} \quad -\frac{d[\text{Red}]}{dt} = \frac{I_{imp}}{V n F}$$

$$\text{Ainsi pour l'oxydation du phénol, on obtient } -\frac{dc}{dt} = \frac{I_{imp}}{28 V F}$$

$$\text{Par intégration de cette équation différentielle, on obtient } \boxed{c = c_0 - \frac{I_{imp}}{28 V F} t}$$

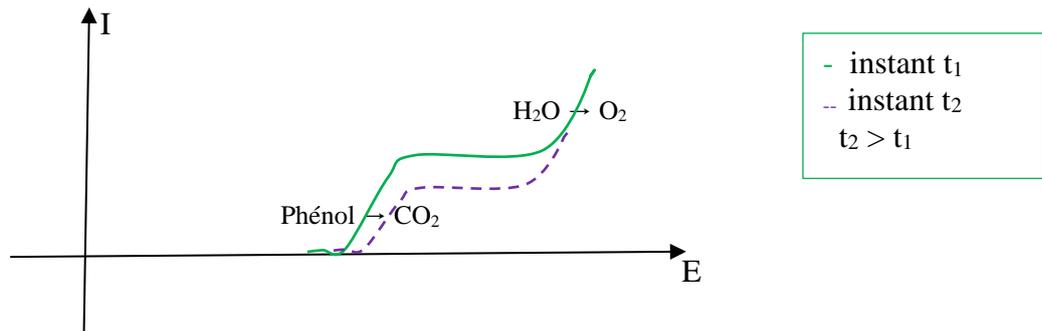
Q9. Le palier est un palier de diffusion : la diffusion (phénomène de transport du phénol de la solution vers l'électrode) est le **processus limitant**.

Q10. Au fur et à mesure que se produit l'électrolyse, la concentration en phénol dans la solution (c) diminue.

Aussi la valeur de I_{lim} diminue aussi.

Par ailleurs, la concentration c intervient également dans l'expression du potentiel d'équilibre du couple $\text{CO}_2 / \text{Phénol}$: ce potentiel augmente quand c diminue et il correspond à $i = 0$ sur la courbe intensité potentiel.

Ainsi la diminution de la concentration c modifie la courbe selon :



Q11. Lorsque la diffusion devient limitante, on n'a plus $I_F = I_{imp}$ mais $I_F = I_{lim}$ et donc $r_F \neq 1$.

La réaction parasite mise en évidence sur la figure 1 est l'oxydation de l'eau selon $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}$

Q12. L'expression de la concentration c en fonction du temps ne peut se déduire que de l'équation différentielle qu'elle vérifie, équation différentielle que l'on obtient en identifiant les expressions de la vitesse

Pour $t > t_m$, $I_F = I_{lim} = nF A k_m c$ et $I_F = nF v = -nF \frac{dn_{phenol}}{dt} = -nF V \frac{dc}{dt}$

L'équation différentielle vérifiée par c s'écrit alors $-nF V \frac{dc}{dt} = nF A k_m c$ ou $\frac{dc}{dt} + \frac{A k_m}{V} c = 0$

On retrouve le temps caractéristique τ_m

La résolution de cette équation en utilisant $c(t_m) = c_m$: $c = c_m \exp\left[-\frac{t-t_m}{\tau_m}\right]$

Q13. La quantité maximale de phénol pouvant être oxydée reste liée à l'intensité imposée et la quantité réellement oxydée est liée à l'intensité limite : $I_F = I_{lim}$ donc $r_F = \frac{I_{lim}}{I_{imp}}$

En utilisant les expressions de I_{lim} et de c :

$$r_F = \frac{nFAk_m}{I_{imp}} c_m \exp\left[-\frac{t-t_m}{\tau_m}\right]$$

Q14. La courbe donnant les variations du rendement faradique en fonction du temps est bien conforme aux expressions établies ci-dessus

$t < t_m$: r_F indépendant du temps

$t > t_m$: r_F fonction décroissante du temps et l'allure de la courbe est bien compatible avec une expression de type exponentielle.

On retrouve les deux comportements sur la courbe donnant les variations de la DCO proportionnelle à la concentration en phénol, d'abord une décroissance linéaire (cf Q8) puis une décroissance de type exponentielle (Q12)

Ces courbes permettent d'évaluer t_m à 1 heure.

1.3 Comparaison entre un réacteur parfaitement agité et un réacteur piston

15. Pour le phénol, le bilan de matière s'exprime en fonction des débits molaires (F) et de la vitesse de la réaction v (en molh^{-1}) selon

$$\mathbf{F}_e - v = \mathbf{F}_s \quad (\text{Flux entrant} + \text{flux produit} = \text{flux sortant})$$

Soit encore en introduisant les concentrations, le débit volumique, l'expression de v et le facteur de performance p

$$c_e Q - A k_m c_s = c_s Q$$

$$c_e = c_s (1+p)$$

16. On en déduit $X = \frac{p}{1+p}$

17. Pour une couche élémentaire d'épaisseur dx , le bilan de matière s'écrit

$$F_x - v = F_{x+dx} = F_x + \left(\frac{dF}{dx}\right)_x dx$$

Par ailleurs pour cette tranche, l'aire de la surface sur laquelle la réaction électrochimique se produit s'exprime selon $L dx$

$$D'où $F_x - k_m c L dx = F_x + \left(\frac{dF}{dx}\right)_x dx$$$

$$- k_m c L dx = Q \left(\frac{dc}{dx}\right)_x dx \quad \text{ou} \quad \frac{dc}{c} = - \frac{k_m L}{Q} dx$$

Par intégration entre l'entrée et la sortie, on obtient $\ln\left(\frac{c_s}{c_e}\right) = - \frac{k_m L}{Q} \ell$

Or $A = L \ell$: $\ln\left(\frac{c_s}{c_e}\right) = -p$ et $c_s = c_e \exp(-p)$

18. Le taux de conversion en sortie s'exprime selon : $X = \frac{c_e - c_e \exp(-p)}{c_e}$ $X = 1 - \exp(-p)$

19. Conformément aux résultats classiques, le taux de conversion est plus élevé pour un réacteur piston.

20. D'après la réponse à la question Q15 : $c_1 = \frac{c_e}{1+p'}$ et $c_{i+1} = \frac{c_i}{1+p'}$ avec $p' = \frac{k_m A'}{Q} = \frac{k_m A}{Qn} = \frac{p}{n}$

On retrouve alors la relation de l'énoncé :

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

21. On a $\ln c_s = \ln c_e - n \ln\left(1 + \frac{p}{n}\right)$

et pour n très grand un DL au premier ordre conduit à $\ln\left(1 + \frac{p}{n}\right) \approx \frac{p}{n}$

Ainsi $\ln c_s \approx \ln c_e - p$ ou $c_s \approx c_e \exp(-p)$

22. En faisant l'approximation que le réacteur se comporte comme un RPAC, le temps de passage peut être évalué selon

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{8,4}{40} = 0,21 \text{ h ou } 12 \text{ minutes}$$

Dans un réacteur parfaitement agité continu, le **temps de séjour moyen** est égal au **temps de passage**, ce qui est effectivement le cas ici.

23. Avec électrolyse, le **temps de séjour moyen** est **plus petit que le temps de passage** : le **fonctionnement du réacteur** est donc **perturbé**.

Le dégagement gazeux s'accompagne en effet d'une **diminution du volume du milieu réactionnel**, et donc du **temps de séjour moyen** $\frac{V'}{Q}$ avec $V' < V$.

24. La dépollution est d'autant plus efficace que la DCO est faible.

Conformément à la réponse **20.**, la dépollution est plus efficace lorsqu'on utilise n réacteurs parfaitement agités continus en série d'aire $A' = \frac{A}{n}$ que lorsqu'on utilise un seul réacteur parfaitement agité continu d'aire A .

Conformément à la question **21 pour n suffisamment grand, le taux de conversion en sortie atteint une valeur asymptotique égale à $1 - e^{-P}$.**

25. On observe sur la 1^{ère} courbe de la **FIGURE 8** que la concentration en phénol décroît lorsque le temps de passage $\tau = \frac{V}{Q_e}$ augmente, mais de moins en moins vite.

Pour une valeur du débit volumique Q en entrée, le volume V du milieu réactionnel croît en effet proportionnellement au temps de passage τ , permettant d'atteindre un plus grand taux de conversion en sortie du réacteur.

On choisit un temps de passage égal à 100 min, ce qui permet d'avoir une **dépollution effective** (forte diminution de la DCO). En revanche, on évite de choisir une durée plus longue car le rendement faradique devient alors très faible, et le **procédé** devient plus **coûteux d'un point de vue énergétique**.

26. A la question 15., on a montré que pour un réacteur parfaitement agité continu la concentration de phénol en sortie est proportionnelle à la concentration en phénol en entrée, le coefficient de proportionnalité étant compris entre 0 et 1. C'est bien ce qu'on retrouve pour le réacteur mono-cellule.

A la question 20., on a montré que la dépollution est plus efficace lorsqu'on utilisait n réacteurs ouverts parfaitement agités en série d'aire $A' = \frac{A}{n}$ plutôt qu'un seul réacteur ouvert parfaitement agité d'aire A . C'est bien ce qu'on retrouve quand on compare les deux courbes.

27. Pour dépolluer les effluents industriels contenant du phénol, on a intérêt d'utiliser un réacteur multi-cellules et, idéalement, un réacteur piston.

En effet, en termes de dimensionnement, l'aire totale des anodes est plus faible lorsqu'on cherche à obtenir un taux de conversion en sortie donné, les conditions en entrée étant les mêmes.

Par ailleurs, pour une concentration donnée de polluant en entrée, le **rendement faradique est meilleur avec un réacteur multi-cellules**, ce qui réduit la dépense énergétique.

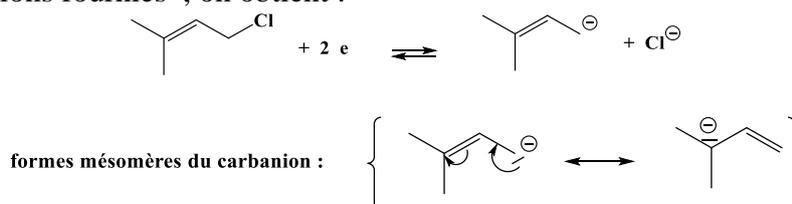
2. Utilisation des réacteurs électrochimiques en synthèse organique

28. 1 : 1-chloro-3-méthylbut-2-ène 2 : benzaldéhyde

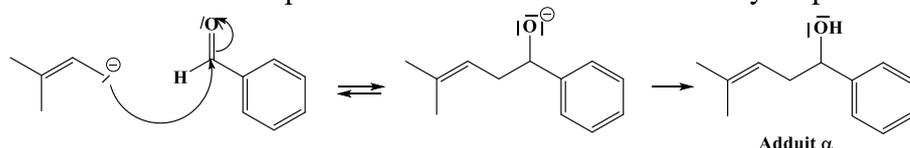
Adduit – α : 4-méthyl-1-phénylpent-3-èn-1-ol

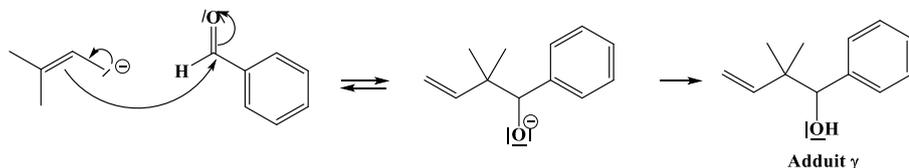
Adduit – γ : 2,2-diméthyl-1-phénylbut-3-èn-1-ol

29. A partir des indications fournies, on obtient :



30. L'addition nucléophile du carbanion sur le benzaldéhyde peut conduire effectivement à 2 adduits :





Nom de la réaction : Addition nucléophile

Remarques : il manque dans l'énoncé l'étape d'hydrolyse acide

Nature de la réaction aurait été plus adapté que nom de la réaction

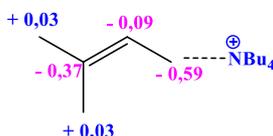
Erreur sur la formule de l'électrolyte : l'ion tétrabutylammonium a pour formule $(C_4H_9)_4N^+$

31. L'interaction électrostatique ou liaison ionique la plus forte se développe entre le cation tétrabutylammonium et le site dont la charge négative est la plus grande, il s'agit du carbone caractérisé par une charge partielle $-0,59$.

On pourrait aussi envisager une interaction entre l'anion perchlorate et le site caractérisé par la charge partielle la plus grande, c'est-à-dire les atomes de carbone caractérisés par une charge $+0,03$.

Cependant l'intensité de cette dernière interaction est moins forte que celle de la première.

En conclusion, l'interaction prépondérante concerne l'atome de carbone portant initialement le chlore.



32. La liaison ionique précédente a pour effet de réduire la nucléophilie du carbone engagé ; aussi si la réaction se produit sous contrôle de charge, le site nucléophile du carbanion $1'$ est l'autre atome de carbone et par conséquent l'adduit majoritairement formé est l'adduit γ .

33. Le total des intégrations est égal à 16, nombre de protons présents dans les adduits. Une différence notable entre les deux adduits est le nombre de protons éthyléniques : 1 ou 3

Les seules valeurs de déplacement chimique pouvant être associées à des protons éthyléniques sont 5,15 ppm et 4,68 ppm et les signaux correspondant ne comptent que pour 2 protons : on en déduit qu'on ne peut pas avoir 3 protons éthyléniques et par conséquent le spectre RMN¹H est celui de l'adduit α .

Attributions des signaux :

(pour une meilleure lisibilité il est conseillé d'introduire une numérotation)

	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
	7,40 – 7,23	5	m	Protons aromatiques Valeur de d caractéristique + intégration
	5,15	1	m	H _c Proton éthylénique (valeur de d) et possibilité de couplage avec 2H _d
	4,68	1	m	H _e , proton déblindé par l'effet $-I$ de l'oxygène, couplé à 2H _d
	2,43	2	m	H _d , proton couplé à 2H _d et à H _c Seul signal associé à 2H
	1,83	1	s large	H _f : absence de couplage à travers l'hétéroatome Large : caractéristique du H d'un groupe hydroxyle
	1,72	3	s	H _b , absence de couplage et fort blindage
	1,61	3	s	H _a , absence de couplage et fort blindage

Q34. A priori la réduction concerne l'oxydant le plus fort , c'est-à-dire celui associé au potentiel redox le plus élevé : il s'agit du benzaldéhyde , d'où l'obtention majoritaire de **l'adduit α** .

Q35. Compte tenu de la conception du réacteur , la réduction qui se produit à la cathode concerne l'espèce présente dans la solution A

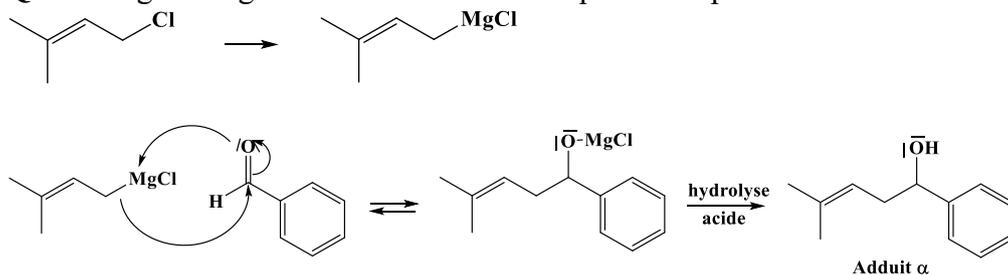
Ainsi , les prévisions sont les suivantes

1^{er} cas : dérivé chloré 1 dans la solution A : adduit γ

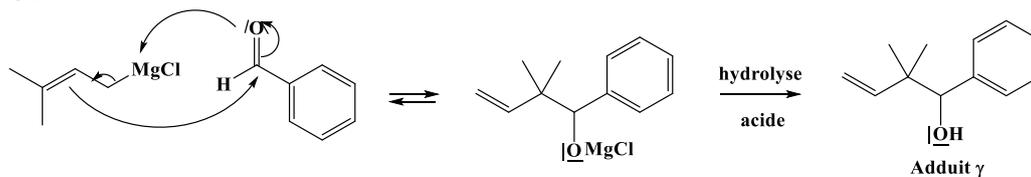
2^{ème} cas : benzaldéhyde 2 dans la solution A : adduit α

Ces prévisions sont bien conformes aux résultats expérimentaux .

Q36. L'organomagnésien intervient en tant que nucléophile carboné.



Ou



Q37. La synthèse chimique par voie magnésienne ne peut pas être sélective , ce qui constitue un inconvénient majeur ; le benzaldéhyde ne peut intervenir qu'en tant qu'électrophile et l'organomagnésien qu'en tant que nucléophile.

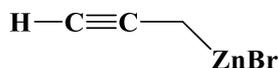
Le recours à l'électrolyse permet de mieux contrôler la sélectivité en contrôlant la nature de l'espèce qui va être réduite .

Deuxième partie : Synthèse des clavulolactones II et III

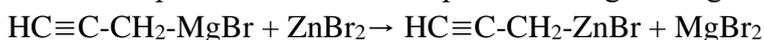
X PC , 2024

50 . Les deux clavulolactones II et III sont des stéréoisomères qui se différencient uniquement par la configuration Z/E d'une double liaison : ce sont des diastéréoisomères .

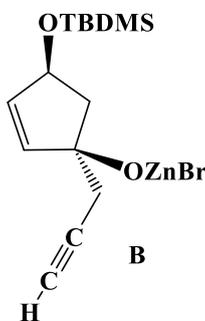
51. L'espèce réactive est l'organozincique de formule :



Il est formé par transmétallation à partir de l'organomagnésien :

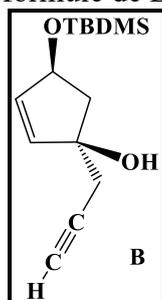


52. La création d'un atome de carbone asymétrique C₁ permet de dire que la réaction réalisée consiste en une addition nucléophile de l'organozincique sur la fonction cétone . le composé B admet alors pour structure :



Aucune étape d'hydrolyse n'est mentionnée dans le protocole , d'où la proposition d'un alcoolate de Zn pour B .

Si les réactions d'hydrolyse sont implicites , la formule de B est celle d'un alcool :



La justification des descripteurs stéréochimiques nécessite de déterminer le classement des substituants selon les règles de Cahn Ingold Prelog :

Carbone C ₁	Carbone C ₄
$\text{O} > \text{C}_2 > \text{C}_5 > \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{OTBDMS} > -\text{C}_3=\text{C}_2 > -\text{C}_5 > \text{H}$

53. Le composé **A** est une α -énone : l'organométallique pourrait donner lieu à une addition 1,4 . Cependant cette addition conduirait à un isomère du composé **B** et non à un stéréoisomère.

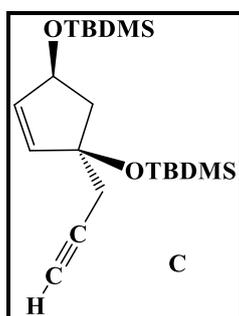
Compte tenu de la formulation de la question , le composé minoritaire attendu est l'alcool de configuration (1S , 4S) qui est un diastéréoisomère du composé **B** .

Origine de ce composé : géométrie plane autour de $C=O$: le nucléophile peut approcher selon les deux faces du plan .

Par ailleurs les deux faces présentent un encombrement différent en raison de la présence du groupe OTBDMS : les deux approches ne sont pas équiprobables , d'où un pourcentage différent en faveur de la face opposée au groupe OTBDMS .

En d'autres termes on observe un contrôle stérique .

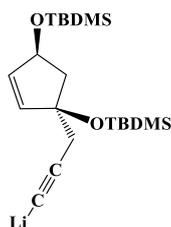
54 . Le groupe triflate , tres bon groupe nucléofuge facilite la réaction de substitution nucléophile sur le dérivé silylé , la fonction alcool intervenant en tant que nucléophile .



55. Compte tenu de la position relative du C et du Li dans la classification périodique , le carbone est plus électronégatif que le lithium ; par conséquent la liaison C – Li est polarisée selon :



56 . Conformément aux indications données dans la description du protocole , BuLi , base forte , réagit sur l'alcyne , composé acide , pour conduire à l'organolithien acétylénique



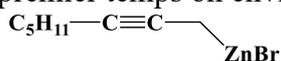
Cet intermédiaire est un nucléophile carboné potentiel (cf polarisation de la liaison C – Li) qui donne lieu à une réaction de substitution nucléophile sur le dérivé iodé .

Les conditions « bon nucléophile » et « iode bon nucléofuge » permettent de privilégier un **mécanisme SN₂** .

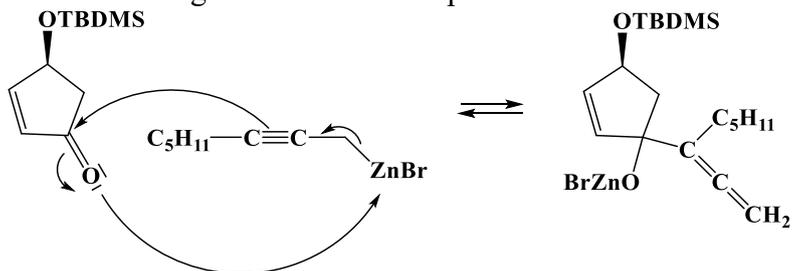
56. Cette question permet de trancher entre les deux hypothèses pour la formule de **B**

Si la formule retenue est celle de l'alcool , le traitement direct par le BuLi va mettre en jeu deux réactions acide base : (BuLi + ROH et BuLi + alcyne) et la réaction avec l'alcool- dont l'acidité est plus forte , pKa = 15-16) est favorisée , d'où la diminution du rendement .

57. Par analogie à ce qui précède, dans un premier temps on envisage la formation de l'organozincique :

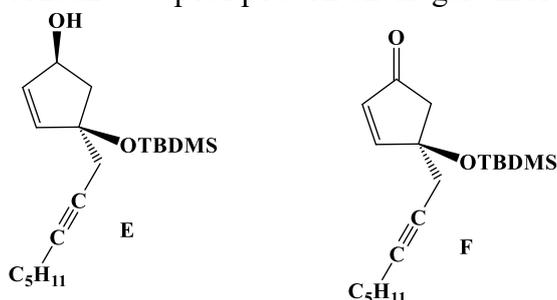


Puis on envisage l'addition nucléophile sur la fonction cétone :



L'étape d'hydrolyse implicite conduira à B' .

58. La transformation envisagée consiste en la déprotection des alcools . Avec 1 seul équivalent, la déprotection concerne l'alcool secondaire ... pour pouvoir envisager ensuite l'oxydation par le PDC



Attribution des bandes sur le spectre IR :

2956 cm^{-1} et 2859 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation des liaisons C- H avec C saturé

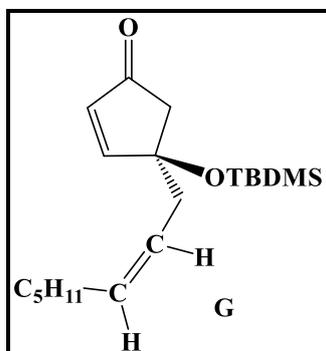
2216 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{C}$

1727 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$

1472 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$

1254 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C}-\text{O}$

58. Le catalyseur utilisé pour réaliser l'hydrogénation est un catalyseur « désactivé » : la triple liaison $\text{C}\equiv\text{C}$ est réduite chimiosélectivement en double liaison $\text{C}=\text{C}$ et la réaction est stéréosélective ; la double liaison formée a une configuration Z



Attribution des bandes IR :

2956 cm^{-1} et 2858 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation des liaisons C- H avec C saturé

1724 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$

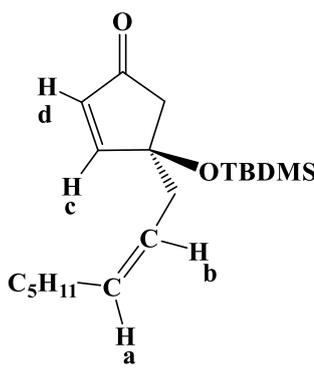
1406 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C} = \text{C}$ non conjuguée

1360 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C} = \text{C}$ conjuguée

1252 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison $\text{C} - \text{O}$

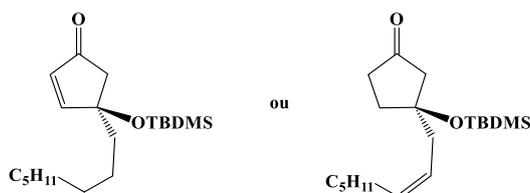
Attribution des signaux RMN¹H :

Les signaux S1 à S4 correspondent aux protons les plus déblindés de composé G qui s'identifient aux protons éthyléniques .

	δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
	7,40	1	d $J = 5,7 \text{ Hz}$	H_c couplé à 1 H_d et plus déblindé que H_d
	6,10	1	d $J = 5,7 \text{ Hz}$	H_d couplé à 1 H_c
	5,57 – 5,48	1	dm $J \approx 8 \text{ Hz}$	H_a *couplé à H_b (valeur de J compatible avec stéréochimie Z) et au moins aux 2H du groupe $-\text{CH}_2$ voisin
	5,40 – 5,31	1	dm $J \approx 8 \text{ Hz}$	H_b * couplé à H_a (valeur de J compatible avec stéréochimie Z) et au moins aux 2H du groupe $-\text{CH}_2$ voisin

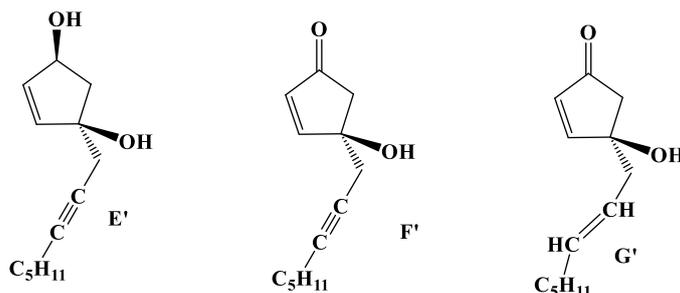
*Difficile de distinguer les protons H_a et H_b : l'attribution peut être inversée .

60. les produits secondaires résultent de l'éventuelle réduction des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$:



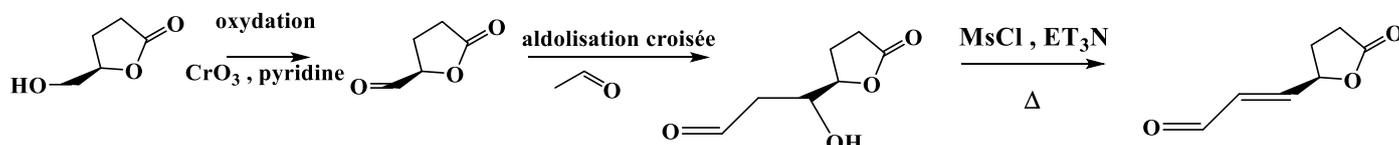
La quinoléine « empoisonne » le catalyseur , ce qui signifie qu'elle se fixe sur les sites actifs , ce qui empêche la fixation des composés éthyléniques .

61. De même :



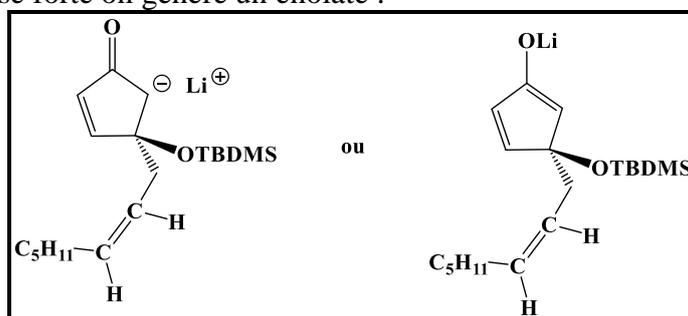
L'introduction de 2 eq de TBAF permet la déprotection des deux alcools et en présence d'un seul équivalent, la régiosélectivité peut s'interpréter par un contrôle stérique.

62. Le motif α -énone présent dans le composé I suggère une condensation aldolique, ce qui nécessite au préalable d'oxyder l'alcool en aldéhyde :

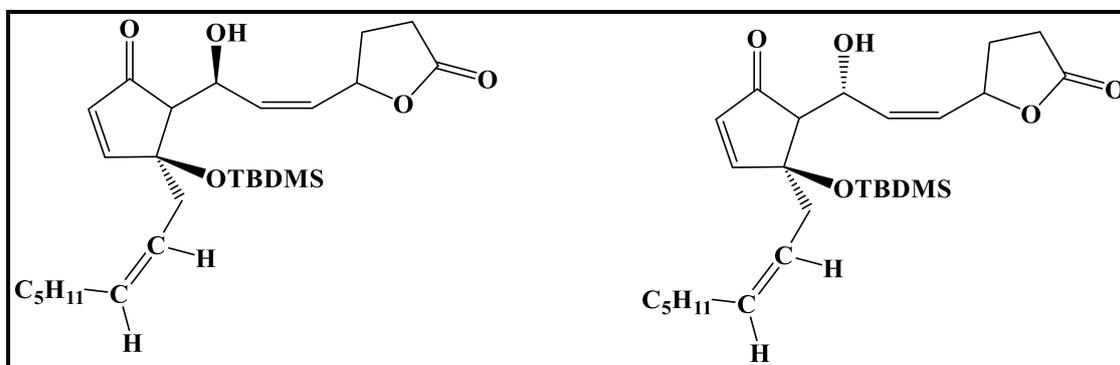


L'oxydation doit se faire en milieu non aqueux pour éviter l'oxydation en acide acroxylique. Lors de la dernière étape, on évitera de procéder à une crotonisation (par introduction de HO^-) car elle serait concurrencée par la saponification de la lactone.

63. Par action du LDA, base forte on génère un énolate :



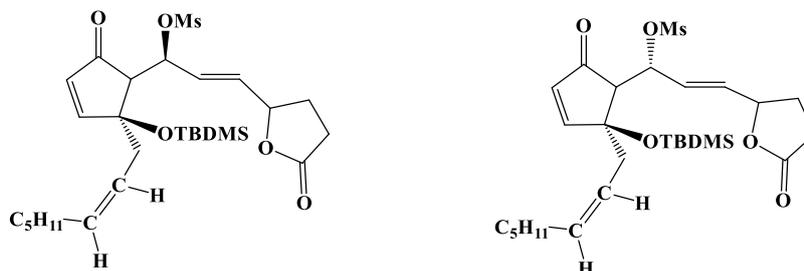
64. les alcools résultent d'une réaction d'aldolisation croisée entre l'énolate précédent et l'aldéhyde I



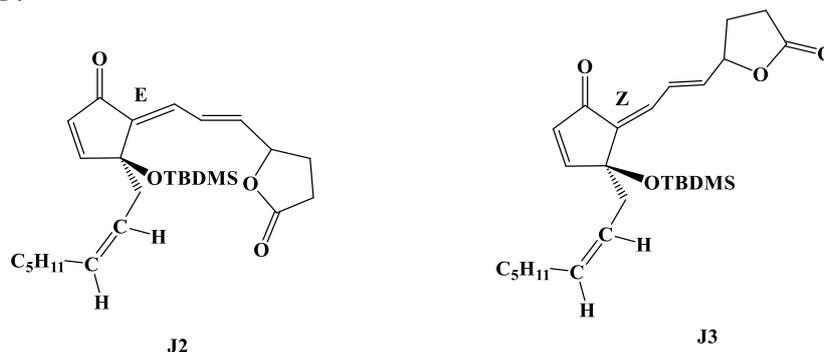
Mécanisme : addition nucléophile de l'énolate sur l'aldéhyde.

Encore une fois, le contrôle stérique est à l'origine de la diastéréosélectivité.

65. Les conditions décrites permettent de transformer les alcools en esters sulfoniques



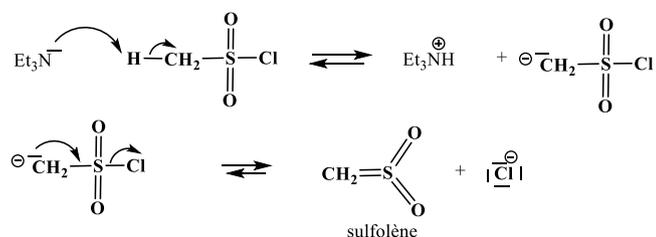
Cependant la formule brute de J2 et J3 ne fait pas apparaître de soufre : les composés J2 et J3 sont les produits d'élimination :



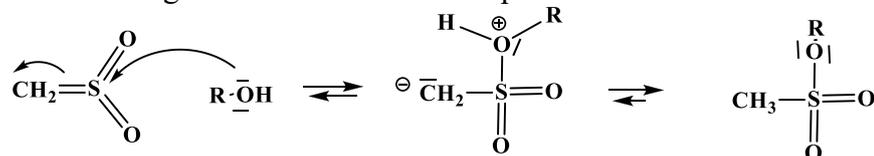
66. Le mécanisme de formation des esters sulfoniques de type mésylate est hors programme , il passe par un intermédiaire sulfolène :

En modélisant les alcools par ROH :

La triéthylamine intervient en tant que base et réagit sur le chlorure de mésyle pour conduire à un sulfolène :



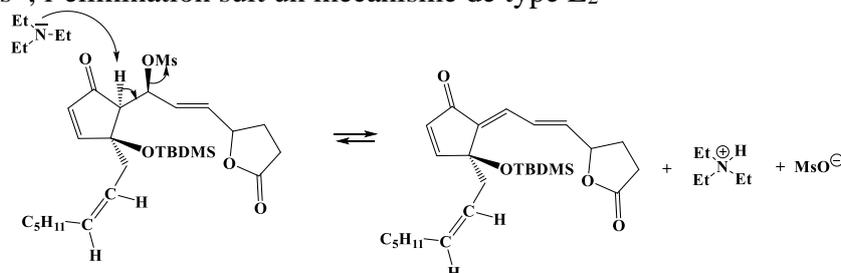
L'alcool réagit en suite comme nucléophile sur le soufre



Remarque : Noter que ce mécanisme est différent de celui généralement proposé pour le chlorure de tosylo TsCl ; dans ce dernier cas on a un mécanisme analogue à celui d'un ROH sur un chlorure d'acyle , c'est-à-dire A_N / E et alors l'amine tertiaire intervient en tant que base pour déprotoner l'alkyloxonium $R(Ts)O^+H$ en fin de mécanisme .

Des résultats plus récents montrent qu'en fait le mécanisme de la réaction $ROH + TsCl$ est simplement celui d'une S_N2 .

A partir des mésylates , l'élimination suit un mécanisme de type E_2



Stratégie de synthèse

Les composés J2 et J3 pourraient être obtenus par condensation aldolique (aldolisation+ crotonisation) réalisée sur G . Cependant la crotonisation se produit préférentiellement en milieu basique , milieu également propice à la saponification de la lactone argument déjà évoqué ci-dessus

Le passage par le mésylate évite tout risque de dégradation de la lactone ; l'élimination peut être réalisée en présence d'une base faible telle que Et_3N .

67. Le cycle à 5 atomes porteur de la fonction cétone est pratiquement plan, l'approche selon les deux faces de ce plan n'est pas équiprobable en raison de la présence de groupes d'encombrement différent, d'où l'obtention de proportions différentes pour les composés **J2** et **J3**.

68. L'obtention des clavulolactones suppose

- La déprotection de l'alcool à l'aide d'un fluorure (cf début de l'énoncé)
- L'acétylation : estérification en présence d'anhydride éthanoïque par exemple

Mécanisme d'estérification à partir de l'anhydride : AN / E

69. La différence entre les synthèses des deux clavulolactone se situe au niveau de l'étape qui forme **J2** et **J3** à partir du mélange d'alcools.

Pour favoriser la formation d'une des clavulolactones, il faut donc pouvoir modifier les proportions de **J2** et **J3**, par exemple :

- en modifiant les conditions opératoires (réactifs, température, solvant...);
- en adaptant la méthode de séparation de **J2** et **J3**.