

Partie A L'hydroxylamine

Tracé d'une courbe densité de courant - potentiel

1. Montage classique à trois électrodes

Il comporte une :

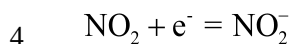
- électrode de travail sur laquelle se déroule la transformation électrochimique étudiée
- électrode de référence par rapport à laquelle le potentiel de l'électrode de travail est mesuré
- contre-électrode

2. Les paliers observés apparaissent lorsque la diffusion des espèces électroactives vers l'électrode est le facteur limitant et non plus l'échange électronique.

3. consommation du dioxyde d'azote selon :



Il s'agit d'une dismutation ($\text{N(IV)} \rightarrow \text{N(III)} + \text{N(V)}$)



Le potentiel standard du couple $\text{NO}_2/\text{NO}_2^-$ est indépendant du pH.

$$E_{\text{pH}=14}^\circ(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) = E_{\text{pH}=0}^\circ(\text{NO}_2/\text{NO}_2^-) = 0,85\text{V} :$$



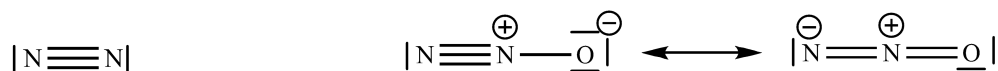
$$E(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = E_{\text{pH}=0}^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) + 0,06 \log \left(\frac{(\text{NO}_3^-)(\text{H}^+)^2}{(\text{NO}_2)} \right)$$

$$(\text{NO}_3^-)/(\text{NO}_2) = 1 \Rightarrow E(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = E_{\text{pH}=0}^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) - 0,12\text{pH}$$

$$E_{\text{pH}=14}^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = E_{\text{pH}=0}^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) - 0,12 * 14 = -0,85\text{V} .$$

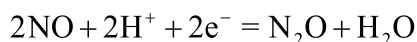
L'intérêt de la solution basique est d'augmenter l'écart entre les valeurs des potentiels standard des deux couples et donc d'augmenter la valeur de la constante apparente de la réaction de dismutation.

5. Les structures de Lewis du diazote N_2 et du protoxyde d'azote N_2O sont :



6. Le diazote étant une molécule linéaire et symétrique n'absorbe pas en infra-rouge (pas de modification du moment dipolaire lors de la transition). Le gaz formé n'est donc pas du diazote mais du protoxyde d'azote.

7. La demi-équation rédox correspondante s'écrit :

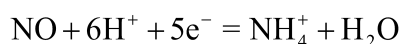
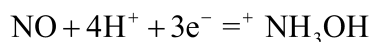


8. La courbe de dosage comporte trois sauts, il y a donc trois espèces acides.

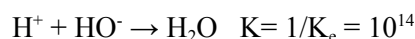
La première espèce est H_2SO_4 , considéré comme un diacide fort. La deuxième espèce est $^+NH_3OH$ et la troisième NH_4^+ .

9. La première réduction observable est celle de NO en N_2O .

Ensuite, sur l'intervalle considéré par l'énoncé, on a les deux réactions :



10. À partir des valeurs de pK_A , on déduit les trois réactions correspondant aux trois parties de la courbe :



11. À partir des relations à l'équivalence on a :

Volumes équivalents lus sur la courbe : 50, 63, 66 mL

V_{e1} permet de déterminer C_{H^+} non demandée.

$$C_{^+NH_3OH} = \frac{C_{HO^-} (V_{eq2} - V_{eq1})}{V_0} = \frac{0,500 \cdot (63 - 50)}{10} = 0,65 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$C_{^+NH_4} = \frac{C_{HO^-} (V_{eq3} - V_{eq2})}{V_0} = \frac{0,500 \cdot (66 - 63)}{10} = 0,15 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

La proportion d'hydroxylamine est de $0,65/(0,65+0,15) = 80\%$.

12. À la première équivalence le système est composé d'un mélange d'acides faibles : ${}^+\text{NH}_3\text{OH}$ et ${}^+\text{NH}_4$. Ceci en considérant que l'acide sulfurique est un diacide fort (pas de pK donné) et a donc été entièrement dosé. Le premier est le plus fort et le plus concentré ; c'est donc lui qui impose le pH.

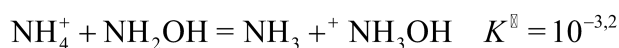
On peut utiliser la formule classique pour un acide peu dissocié : $\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_1 - \log c)$.

En tenant compte de la dilution : $C_{{}^+\text{NH}_3\text{OH}} = \frac{0,65 \cdot 10}{60} \approx 0,11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Soit $\text{pH} = \frac{1}{2} (6 - \log(0,11)) = 3,5$

On a $\text{pH} < pK_a - 1$, l'hypothèse de faible dissociation de l'acide est vérifiée et la concentration des ions hydroxyde est négligeable devant celle des ions hydronium.

À la seconde équivalence, le système est composé du mélange d'un acide faible (NH_4^+) et d'une base faible (NH_2OH). La réaction prépondérante est :



Au vu des constantes, les réactions d'hydrolyse sont négligeables.

Le bilan de matière donne:

	NH_4^+	+	NH_2OH	=	NH_3	+	${}^+\text{NH}_3\text{OH}$
initial	0,02		0,09				
équilibre	$0,02-x$		$0,09-x$		x		x

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[\text{NH}_2\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[{}^+\text{NH}_3\text{OH}]} \cdot \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[{}^+\text{NH}_4]} = \frac{[\text{NH}_2\text{OH}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[{}^+\text{NH}_4]}$$

$$\text{soit } \text{pH} = \frac{1}{2} \left(pK_1 + pK_2 + \log \left(\frac{[\text{NH}_2\text{OH}]}{[{}^+\text{NH}_4]} \right) \right) = 7,9 \text{ en supposant } x \ll 0,02.$$

Synthèse en pile à combustible

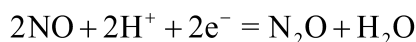
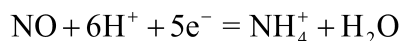
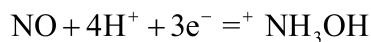
13. Compte-tenu de la partie précédente, on peut proposer qu'un des gaz soit NO qui serait réduit.

Un réducteur gazeux utilisable est H_2 . En effet le potentiel standard du couple H^+/H_2 est inférieur à celui du couple $\text{NO}/{}^+\text{NH}_3\text{OH}$.

14. Pas d'identification possible sur le schéma proposé ;

A l'anode : oxydation de H_2 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

A la cathode : réduction de NO selon plusieurs possibilités



et aussi possibilité de réduction de H^+ selon $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

15. Question très ouverte...

Le principal intérêt semble être qu'il s'agit d'une pile.

Il n'y a donc pas d'énergie à apporter pour la synthèse ; au contraire, le système en produit.

L'inconvénient principal est le manque de sélectivité (*cf.* réactions ci-dessus).

16. Le barbotage d'argon permet d'éliminer les gaz dissous qui peuvent posséder des propriétés redox, en particulier O_2 qui d'une part pourrait être réduit et d'autre part pourrait oxyder NO ou l'hydroxylamine.

17 La membrane permet de séparer les compartiments cathodique et anodique.

Ainsi, l'hydroxylamine produite à la cathode ne peut pas être oxydée à l'anode.

Par contre le passage des ions H^+ est nécessaire pour assurer la fermeture du circuit électrique.

18. D'après l'étude de la courbe intensité-potentiel, pour une tension plus élevée on observe la réduction de NO en N_2O . Cet intervalle permet de favoriser l'hydroxylamine aux dépens de l'ammonium.

19. Paramètres expérimentaux ayant une influence :

- température qui influence les cinétiques et peut influencer différemment les différentes réductions
- pression partielle de NO qui change la valeur du potentiel à la cathode
- pH qui change les valeurs des deux potentiels d'électrode.

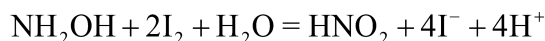
Ces deux derniers paramètres font varier la valeur du voltage aux bornes de la pile.

Étude cinétique du traitement des gaz de dissolution du procédé Purex

Premier modèle

20. Il s'agit d'un mécanisme en séquence ouverte car chaque intermédiaire créé lors d'une étape est consommé par la suivante sans être reformé ultérieurement.

21. L'équation-bilan est la somme des équations-bilans des étapes élémentaires. On a donc :



22. La vitesse v de disparition du diiode s'écrit :

$$v = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = v_a - v_{-a} + v_c$$

$$\text{soit } v = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_a[\text{I}_2][\text{NH}_2\text{OH}] - k_{-a}[\text{I}^+][\text{H}^+][\text{INHOH}] + k_c[\text{HNO}][\text{I}_2][\text{H}_2\text{O}]$$

En appliquant l'AEQS aux intermédiaires INHOH et HNO, on obtient les relations :

$$v_b = v_c \quad v_a = v_{-a} + v_b$$

$$\text{d'où } [\text{INHOH}] = \frac{k_a[\text{I}_2][\text{NH}_2\text{OH}]}{k_{-a}[\text{I}^+][\text{H}^+] + k_b}$$

$$\text{et } v = 2v_b = 2k_b[\text{INHOH}] = \frac{2k_a k_b [\text{I}_2][\text{NH}_2\text{OH}]}{k_{-a}[\text{I}^+][\text{H}^+] + k_b} = \frac{2k_a k_b K_A [\text{I}_2][\text{NH}_3\text{OH}^+]}{[\text{H}^+](k_{-a}[\text{I}^+][\text{H}^+] + k_b)}$$

23. D'après les données, $[\text{I}^-]_0$ est faible ($2,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$). Les valeurs de $[\text{H}^+]_0$ les plus grandes sont difficilement lisibles sur la courbe, mais on peut penser qu'elles sont de l'ordre de 1 mol.L^{-1} . Le produit $[\text{I}^-]_0[\text{H}^+]_0$ serait donc au maximum de 10^{-6} . Si k_a et k_b sont du même ordre de grandeur, on a bien :

$$k_{-a}[\text{I}^-]_0[\text{H}^+]_0 \ll k_b.$$

24 La vitesse initiale v_0 de disparition du diiode s'écrit:

$$v_0 = \frac{2k_a k_b K_A [\text{I}_2]_0 [\text{NH}_3\text{OH}^+]_0}{[\text{H}^+]_0 (k_{-a}[\text{I}^-]_0 [\text{H}^+]_0 + k_b)}$$

et compte-tenu de la réponse précédente, cela se simplifie en :

$$v_0 = \frac{2k_a K_A [\text{I}_2]_0 [\text{NH}_3\text{OH}^+]_0}{[\text{H}^+]_0}$$

25. D'après l'expression précédente, $v_0/[\text{I}_2]_0[\text{NH}_3\text{OH}^+]_0$ en fonction de $1/[\text{H}^+]_0$ serait une droite passant par l'origine. L'ordonnée à l'origine de la droite est 2,20.

L'expression de la vitesse initiale n'est pas correcte ce qui signifie que le mécanisme proposé n'est pas le bon.

Second modèle

26. H^+ est un produit de la réaction. Au fur et à mesure de l'acidification, l'hydroxylamine, base, se transforme en son acide conjugué $^+NH_3OH$.

27 On utilise la même méthode qu'à la question 22.

$$v = -\frac{d[I_2]}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_4 - v_{-4} + v_8$$

soit

$$v = -\frac{d[I_2]}{dt} = k_1[I_2][NH_2OH] - k_{-1}[I^-][H^+][INHOH] + k_4[I_2][^+NH_3OH] - k_{-4}[I^-][H^+][^+INH_2OH] + k_8[HNO][I_2][H_2O]$$

En appliquant l'AEQS aux intermédiaires INHOH, HNO et $^+INH_2OH$ on obtient les relations :

$$v_1 = v_{-1} + v_3 \quad v_4 = v_{-4} + v_6 \quad v_3 + v_6 = v_8$$

$$\text{d'où} \quad [INHOH] = \frac{k_1[I_2][NH_2OH]}{k_{-1}[I^-][H^+] + k_3}, \quad [^+INH_2OH] = \frac{k_4[I_2][^+NH_3OH]}{k_{-4}[I^-][H^+] + k_6}$$

$$\text{et } v_8 = k_8[I_2][H_2O][HNO] = \left(\frac{k_3k_1[I_2][NH_2OH]}{k_{-1}[I^-][H^+] + k_3} + \frac{k_6k_4[I_2][^+NH_3OH]}{k_{-4}[I^-][H^+] + k_6} \right)$$

$$\text{On obtient également } v = 2.v_8 = 2 \left(\frac{k_3k_1[I_2][NH_2OH]}{k_{-1}[I^-][H^+] + k_3} + \frac{k_6k_4[I_2][^+NH_3OH]}{k_{-4}[I^-][H^+] + k_6} \right)$$

$$v = 2[I_2][^+NH_3OH] \left(\frac{\frac{k_1k_3K_a}{[H^+]}}{k_{-1}[I^-][H^+] + k_3} + \frac{k_6k_4}{k_{-4}[I^-][H^+] + k_6} \right)$$

Soit

La vitesse initiale s'exprime alors :

$$v_0 = 2[I_2]_0[^+NH_3OH]_0 \left(\frac{\frac{k_1k_3K_a}{[H^+]_0}}{k_{-1}[I^-]_0[H^+]_0 + k_3} + \frac{k_6k_4}{k_{-4}[I^-]_0[H^+]_0 + k_6} \right)$$

On suppose qu'on peut négliger $k_{-1}[I^-]_0[H^+]_0$ par rapport à k_3 et $k_{-4}[I^-]_0[H^+]_0$ par rapport à k_6 vu les valeurs de $[I^-]_0[H^+]_0$. On obtient finalement :

$$v_0 = 2[I_2]_0[{}^+NH_3OH]_0 \left(\frac{k_1 K_a}{[H^+]_0} + k_4 \right)$$

28. L'expression ci-dessus est en accord avec l'expression de la courbe de la figure A.4.

On détermine les valeurs des constantes k_1 et k_4 à l'aide de cette figure.

$$\frac{v_0}{[{}^+NH_3OH]_0[I_2]_0} = 2 \left(\frac{k_1 K_a}{[H^+]_0} + k_4 \right) = 2,20 + \frac{0,0664}{[H^+]_0}$$

D'où par identification : $2k_1 K_a = 0,0664$ et $2k_4 = 2,20$

Soit : $k_1 = 3,32 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_4 = 1,10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

On constate que $k_1 \gg k_4$ ce qui est logique puisque l'acide ${}^+NH_3OH$ est beaucoup moins nucléophile que NH_2OH . Les ions H^+ sont donc bien des inhibiteurs.

Troisième modèle

29. On constate que la déviation par rapport à la linéarité apparaît lorsque $\frac{1}{[H^+]_0} \approx 40$, soit pour un pH de 1,6. Le pK_A de l'acide H_2OI^+ doit donc être voisin de cette valeur puisque c'est sa présence qui explique la non-linéarité.

30. Par des calculs analogues aux précédents (dont on se lasse...) on aboutit à l'expression de la vitesse initiale. On a supposé k_2 et k_5 de la forme $k'[H_2O]$.

$$\frac{v_0}{[I_2]_0[{}^+NH_3OH]_0} = 2 \left(\frac{\frac{k_1 k_3 K_a}{[H^+]_0}}{k_{-1}[I^-]_0[H^+]_0 + k_2[H^+]_0 + k_3} + \frac{k_4 k_6}{k_{-4}[I^-]_0[H^+]_0 + k_5[H^+]_0 + k_6} \right)$$

soit en utilisant les notations de l'énoncé

$$\frac{v_0}{[{}^+NH_3OH]_0[I_2]_0} = 2 \left(\frac{k_1 K_a}{[H^+]_0} + k_4 \right) \frac{1}{1 + \alpha[H^+]_0 + \beta[I^-]_0[H^+]_0}$$

31. À l'aide des droites on obtient

$$\alpha \approx 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \beta \approx 4,3 \cdot 10^4 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

32. Les courbes montrent que l'augmentation de la concentration des ions iodure diminue la vitesse de la réaction. Ceci est plus marqué en pH plus acide.

Le mécanisme proposé permet de l'expliquer : la présence accrue d'ions iodure augmente les vitesses v_{-1} et v_{-4} des étapes retour (-1) et (-4).

33. On a vu que les ions H^+ et les ions I^- diminuent la vitesse de la réaction.

Il faut donc éviter un pH trop acide. Compte tenu des conditions de la réaction (présence de HNO_3), un optimum serait vers $\text{pH}=3$ (en tout cas $\text{pH} > 1,5$ d'après la figure A.5).

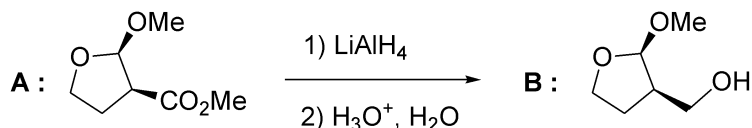
Il ne faut surtout pas ajouter d'ions iodure au milieu.

L'influence des ions iodure formés au cours de la réaction pourra être diminuée en utilisant un excès d'hydroxylamine.

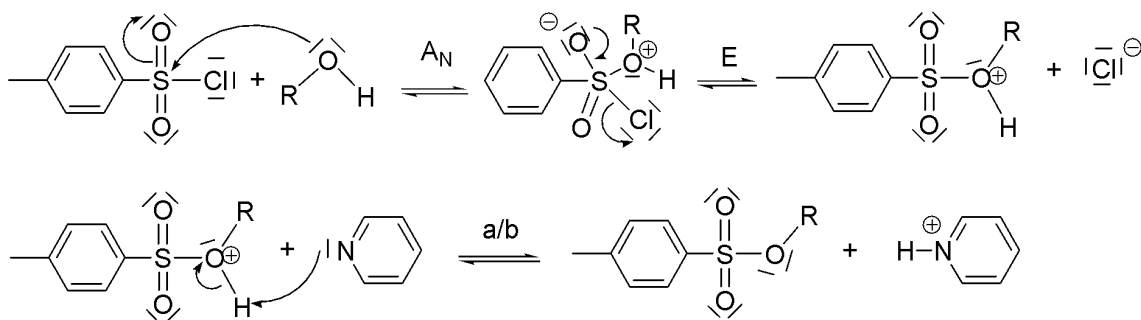
Partie B : synthèse d'un clérodane de type jodrelline

I. Synthèse du 2-méthoxyhexahydrofurofurane F.

34. Sous l'action de LiAlH_4 , l'ester méthylique est réduit en alcool primaire :



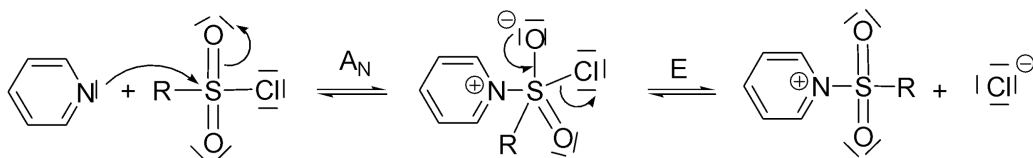
35. Par analogie avec l'estérification d'un alcool par un chlorure d'acyle, le chlorure d'acide sulfonique transforme l'alcool en ester sulfonique selon le mécanisme :



C a donc pour formule :

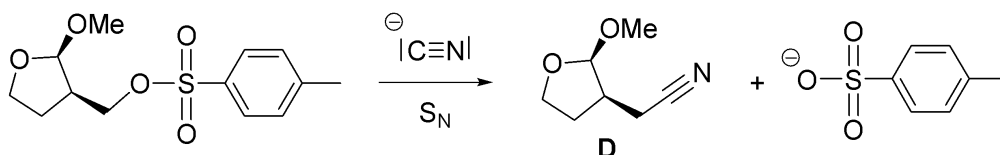
36. La pyridine joue le rôle de base : c'est une base plus forte que Cl^- , donc dans la dernière étape, c'est elle qui capte le proton, empêchant ainsi un dégagement toxique de HCl(g) .

On peut éventuellement ajouter qu'elle joue aussi le rôle de catalyseur : en effet, la pyridine est un meilleur nucléophile qu'un alcool. Le mécanisme démarre ainsi :



L'atome de soufre de la double liaison $\text{S}=\text{O}$ est plus électrophile dans le composé obtenu que dans le chlorure d'acide sulfonique grâce à l'effet -I fort exercé par l'azote positif qui augmente fortement la charge partielle positive de l'atome de soufre. Ainsi la pyridine active le chlorure d'acide sulfonique, l'attaque nucléophile de l'alcool étant maintenant plus facile.

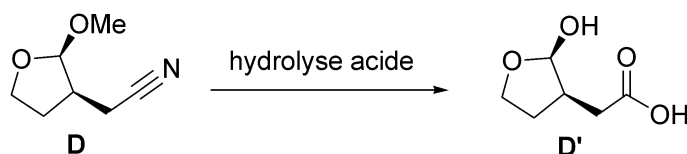
37. L'ion tosylate (noté TsO^-) est un très bon nucléofuge. L'action des ions cyanure sur C est une S_N :



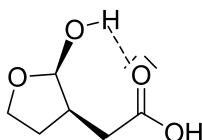
38. Le mécanisme est de type $\text{S}_\text{N}2$ puisque l'atome de carbone lié au groupe tosylate est primaire, donc peu encombré.

39. Le groupe HO^- est un très mauvais nucléofuge, contrairement à TsO^- . Il est impossible de faire une S_N directement sur un alcool. La transformation de l'alcool en tosylate permet d'activer la fonction alcool : l'action d'un nucléophile devient plus facile.

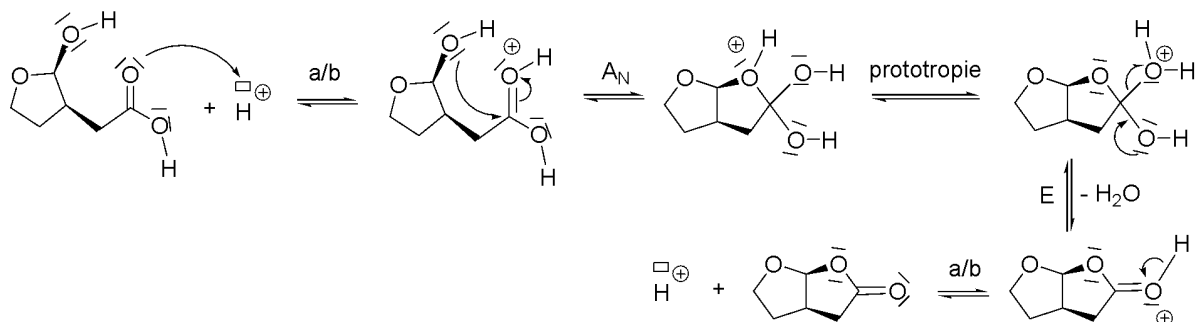
40. L'hydrolyse acide transforme **D** en **D'** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$) qui possède 2 insaturations et une fonction acide carboxylique (en IR, bande fine à 1665 cm^{-1} pour la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$ et bande large entre 2500 et 3200 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison $\text{O}-\text{H}$ dans un acide carboxylique). Il y a donc hydrolyse du nitrile en acide carboxylique et (pour avoir 6 atomes de carbone) transformation de l'acétal en hémiacétal.



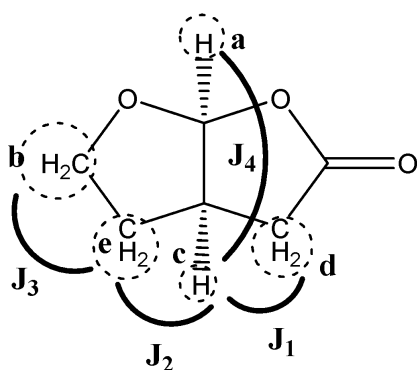
41. Par rapport aux données des tables pour la vibration d'élongation d'une liaison $\text{C}=\text{O}$ d'un acide carboxylique, le nombre d'onde d'absorption dans **D'** est plus bas, ce qui signifie que la liaison $\text{C}=\text{O}$ est plus faible que dans un acide carboxylique simple. Cet affaiblissement est dû à la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire :



42. Le mécanisme de formation de **E** à partir de **D'** est analogue à celui d'une estérification :



43.



H_a : signal intégrant pour 1H, le plus déblindé car proche de 2 O, couplé à 1H_c, donc d'après la règle des n+1 pics, le signal est un doublet ; c'est le signal à 6,10 ppm.

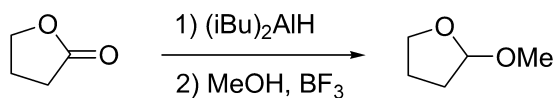
H_b : signal intégrant pour 2H, couplés à 2 H_e équivalents donc triplet, voisin de 1 O, donc assez déblindé : c'est le signal à 4,00 ppm.

H_c : signal intégrant pour 1H, donc c'est le signal à 3,17 ppm, couplé à 1 H_a, à 2 H_d équivalents et à 2 H_e équivalents, donc multiplet.

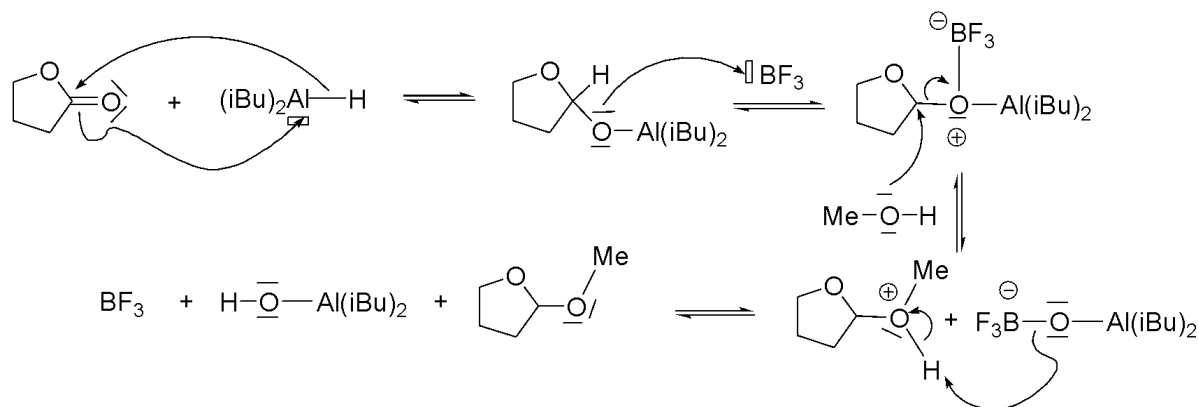
H_d : signal intégrant pour 2H, couplés à 1H_c, donc doublet : c'est le signal à 2,65 ppm (léger déblindage dû à l'effet -I de $-\text{CO}_2\text{R}$).

H_e : signal intégrant pour 2H, couplé à 2H_b équivalents et à 1H_c, donc triplet de doublets : c'est le signal à 2,00 ppm.

44. En se limitant au cycle de droite qui est le seul à subir une transformation, expliquons à l'aide d'un mécanisme la transformation suivante :



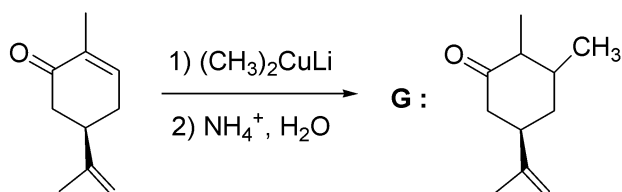
Mécanisme :



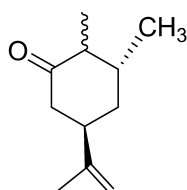
II. Formation du composé I.

45. L'atome de carbone asymétrique est de configuration (*R*) :

46. Par addition 1,4 de l'organocuprate lithié sur l' α -énone, suivie d'une hydrolyse acide, on a :

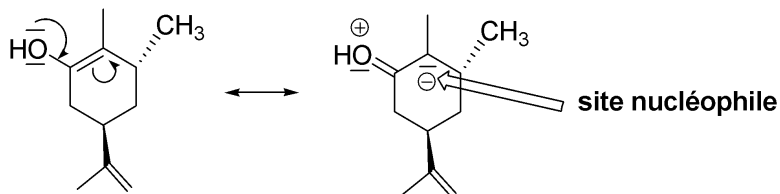


47. Le nucléophile « CH_3^- » attaque la face la moins encombrée de l' α -énone, *ie* la face arrière, d'où la stéréosélectivité. « Le » stéréoisomère majoritaire est donc :

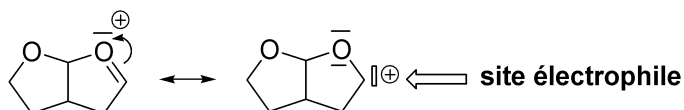


Rq : le groupe méthyle en du groupe carbonyle peut être à l'avant ou à l'arrière (difficile de prévoir la position majoritaire)

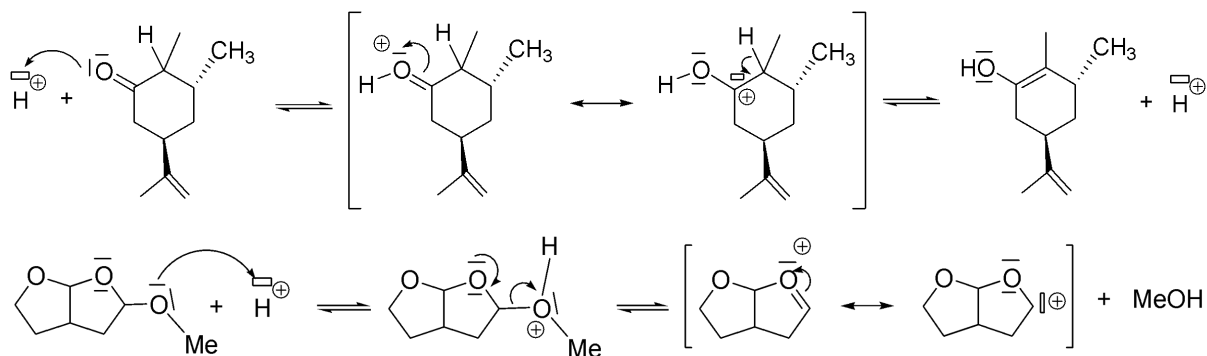
48. En catalyse acide, le nucléophile est l'énol tautomère de la cétone **G** :



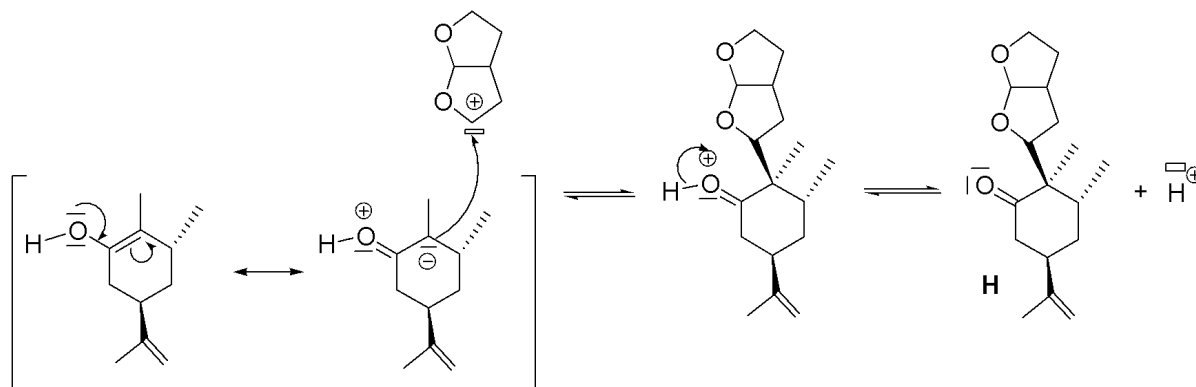
et l'électrophile est :



Les mécanismes de leurs formations sont :



La réaction entre ce nucléophile et cet électrophile conduit, après déprotonation, à **H** :

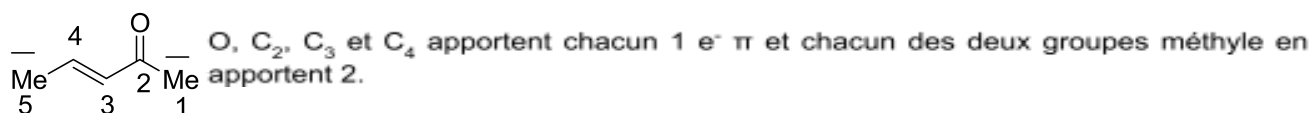


III. Formation des cycles A et B.

49. Précautions lors de la préparation d'un organomagnésien :

- atmosphère inerte pour éviter la réaction de O_2 et de CO_2 sur $RMgX$.
- solvant anhydre pour éviter la destruction de l'organomagnésien (base très forte) avec l'eau par réaction acido-basique : $R-MgX + H-OH \rightarrow RH + \frac{1}{2} MgX_2 + \frac{1}{2} Mg(OH)_2$
- ajout lent sur le magnésium pour éviter que la réaction ne s'emballe (elle est exothermique) et limiter la réaction de Würtz en empêchant que RX ne soit présent en excès avec $RMgX$: $RX + RMgX \rightarrow R-R + MgX_2$.

50. La pent-3-én-2-one possède, dans la modélisation de Hückel, 8 électrons π :

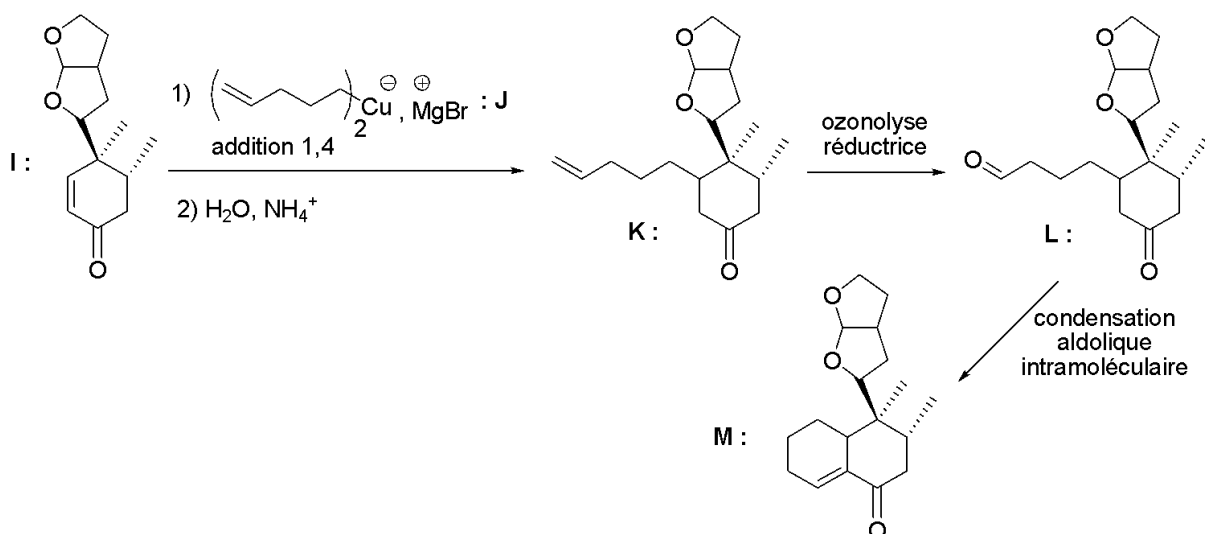


Ces 8 électrons occupent les 4 OM de plus basse énergie, donc la HO est, dans un classement par énergie croissante, l'OM n°4 d'énergie $\alpha + 0,87\beta$ et la BV l'OM n°5 d'énergie $\alpha - 0,50\beta$.

51. Dans le cadre d'un contrôle orbitalaire, d'après le théorème de Fukui, l'interaction principale à étudier est celle qui se développe entre la HO du nucléophile et la BV de l'électrophile (la pent-3-én-2-one).

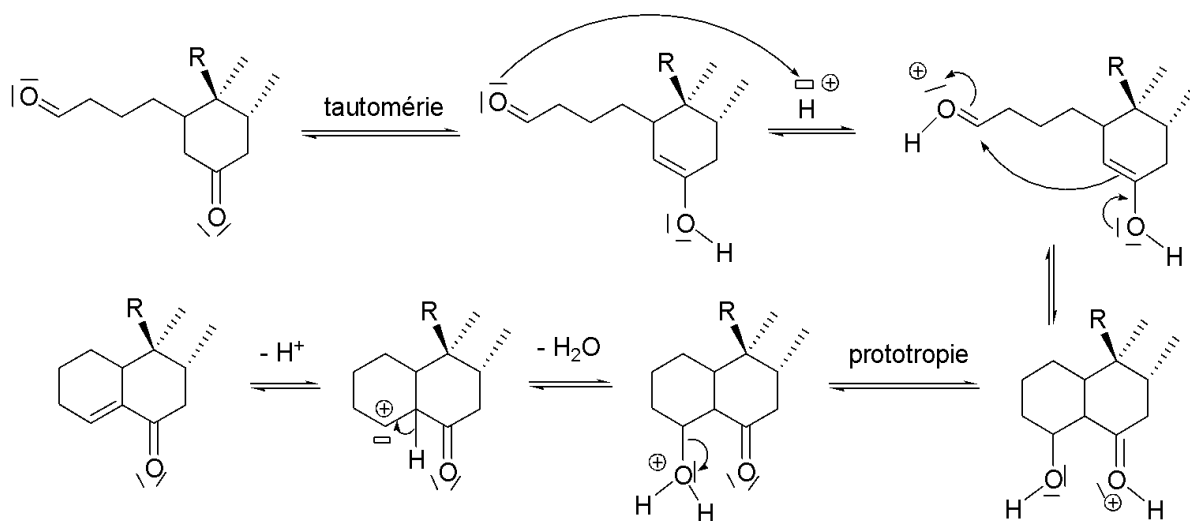
52. La régiosélectivité de la réaction s'explique par le principe de recouvrement maximum : le nucléophile attaque l'atome qui possède dans la BV de la pent-3-én-2-one le plus gros coefficient en valeur absolue, soit l'atome C₄. Il y a donc addition 1,4.

53.



M a bien pour formule brute $C_{18}H_{26}O_3$ (6 insaturations).

54. Mécanisme de la condensation aldolique en catalyse acide. Il y a d'abord tautomérie cétone-énol dont le mécanisme a déjà été écrit à la question 48. L'aldéhyde est ensuite activé par protonation, puis il y a addition nucléophile de l'énol de la cétone sur l'aldéhyde activé. La crotonisation se fait plutôt selon un mécanisme E1 car le carbocation formé est secondaire et le milieu polaire protique.

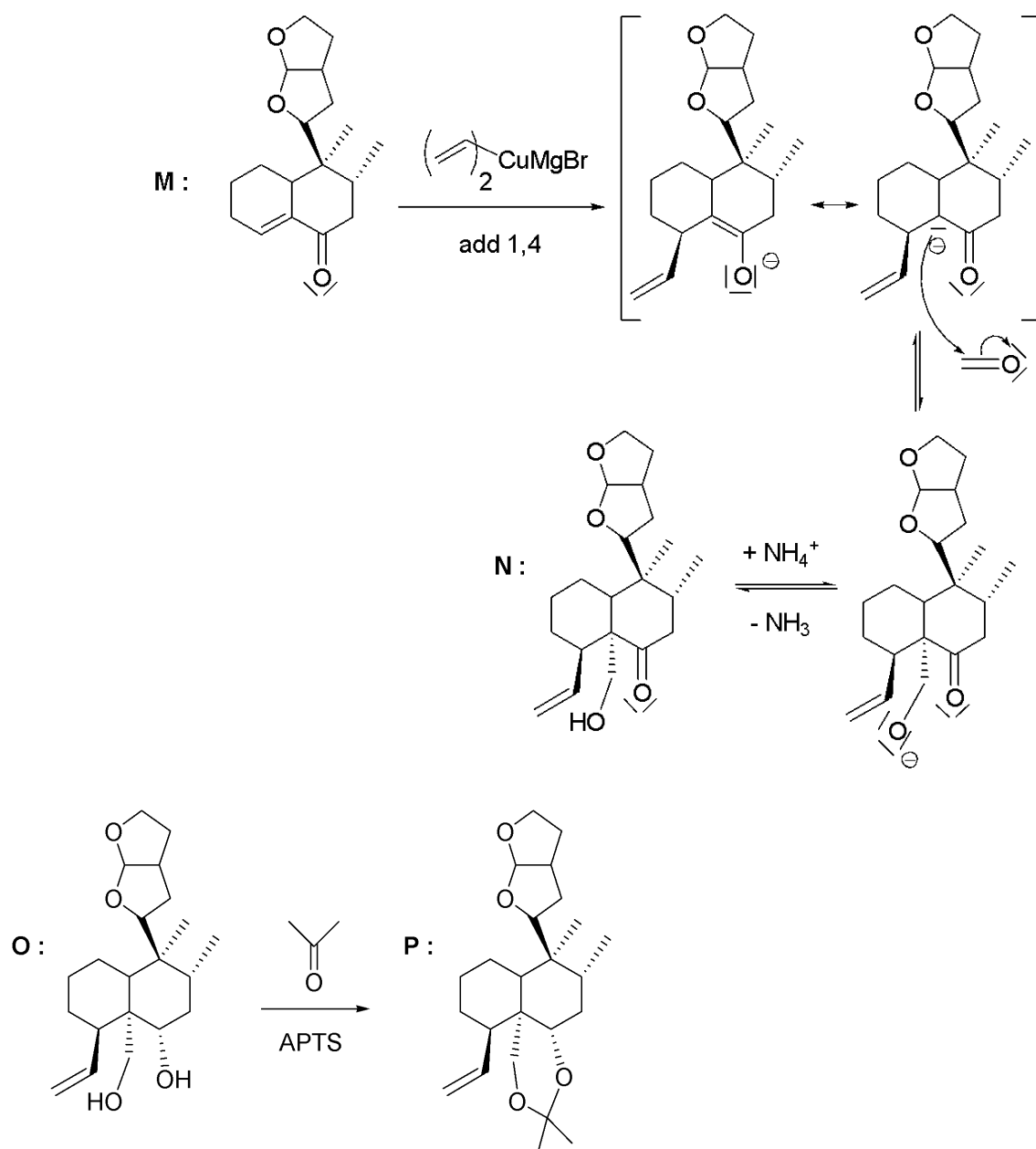


55. Les données IR de **M** correspondent bien à la présence d'une α -énone :

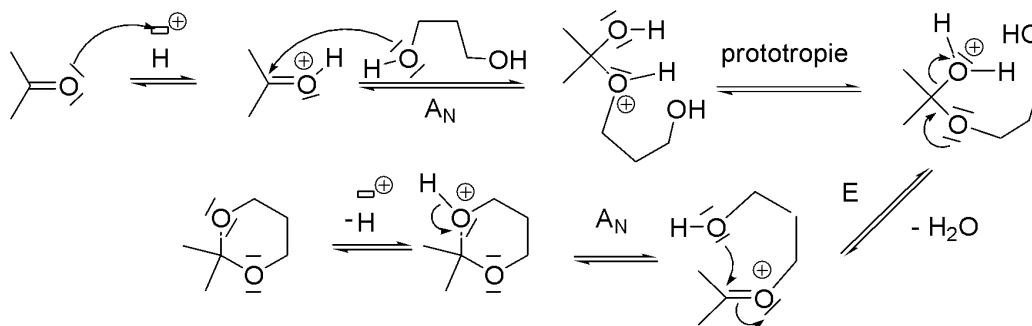
- 1692 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de C=O conjuguée
- 1621 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de C=C conjuguée.

IV. Fonctionnalisation de M et synthèse de la dihydroclérodine.

56. Par addition 1,4 de l'organocuprate sur **M**, on obtient un ion énolate qui s'additionne ensuite sur le méthanal. Après hydrolyse acide, on obtient un cétole. Traité par LiAlH_4 , la double liaison $\text{C}=\text{O}$ est réduite en alcool. Par action de la propanone en catalyse acide, le diol **O** est transformé en acétal cyclique.

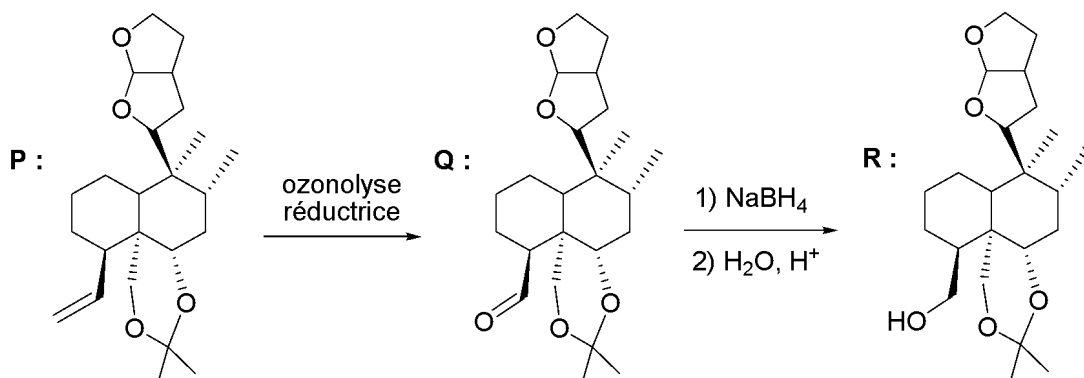


57. Mécanisme de l'acétalisation d'un 1,3-diol :



58. Pour avoir un bon rendement, il faut éliminer l'eau formée à l'aide d'un Dean-Stark et de toluène utilisé comme solvant (non miscible à l'eau et moins dense que l'eau), afin de déplacer l'équilibre dans le sens de formation de l'acétal.

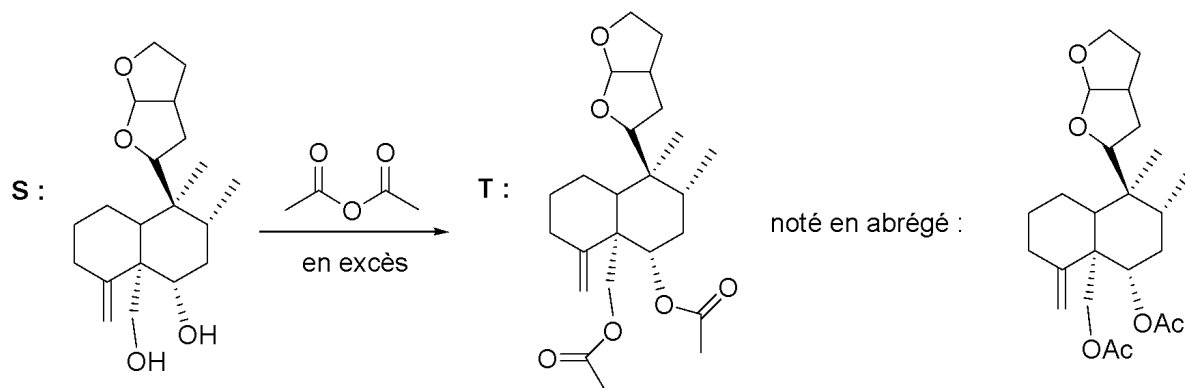
59.



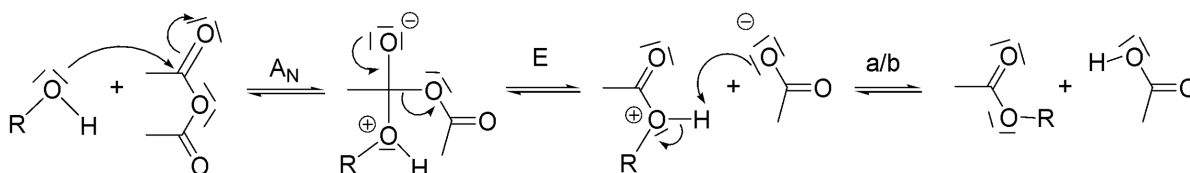
60. Pour transformer **R** en **S**, il faut déshydrater l'alcool primaire en alcène par chauffage en milieu acide et hydrolyser l'acétal du bas par action de l'eau en milieu acide à chaud afin de reformer un diol.

Inconvénient : il faut arriver à ne pas hydrolyser l'acétal du haut.

61. En excès d'anhydride éthanoïque, les deux fonctions alcool de **S** sont estérifiées pour donner **T** :



62. Mécanisme de l'estérification avec un anhydride :



63. Pour transformer **T** en dihydroclérodine, il faut oxyder la double liaison C=C en époxyde à l'aide d'un peracide, par exemple le MCPBA (acide *métachloroperoxybenzoïque*).

