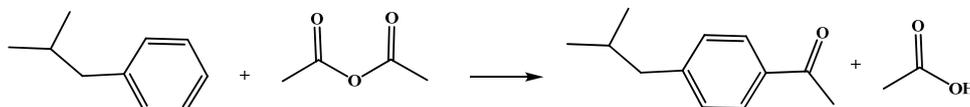


**Exercice 2 ( XPC , 2019)**

**Q43 . La conservation des éléments chimiques** conduit à



► AlCl<sub>3</sub> est un catalyseur : il n'intervient pas dans l'équation bilan .

(Il s'agit d'un exemple de substitution électrophile aromatique ( SEAr) )

**Q44.** Les indications de l'énoncé conduisent à envisager en première étape la formation d'une espèce nucléophile .

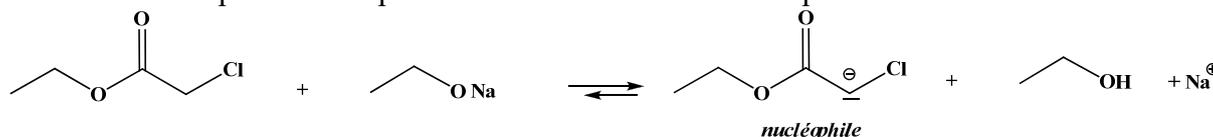
L'éthanolate de sodium présentant des propriétés de base forte , on envisage une réaction acide -base pour la formation d'un nucléophile carboné .

Or les deux réactifs ( cétone et chloroester ) présentent des H à caractère acide ( H en alpha de groupes à effet -M ) : on privilégie celui pour lequel l'acidité est la plus forte

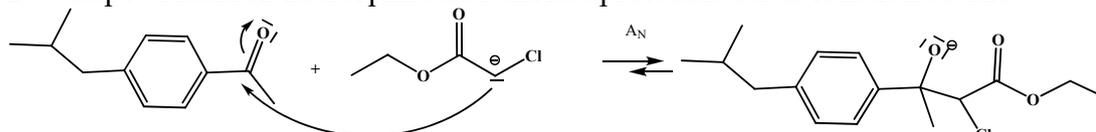
Cétone conjuguée : base conjuguée stabilisée par l'effet – M de C=O

Ester chloré : en plus de l'effet – M , on a l'effet – I fort du chlore qui stabilise la base conjuguée .

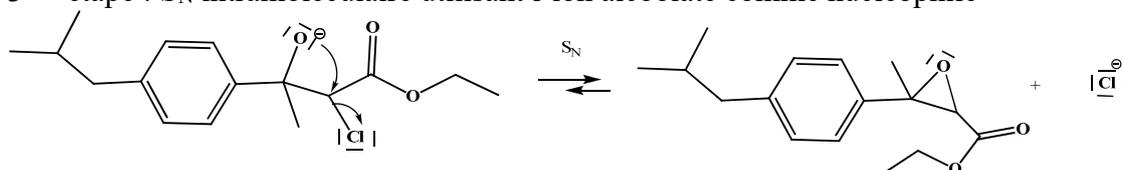
Conclusion : la première étape est la réaction acide base d'équation :



2<sup>ème</sup> étape : Addition nucléophile de l'énolate précédent sur la fonction cétone

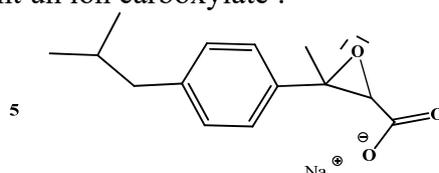


3<sup>ème</sup> étape : S<sub>N</sub> intramoléculaire utilisant l'ion alcoolate comme nucléophile



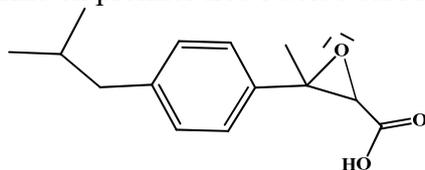
**Q45.** Le traitement par la solution de soude concentrée s'identifie à une **réaction de saponification** .

A l'issue de cette réaction , on obtient un ion carboxylate :

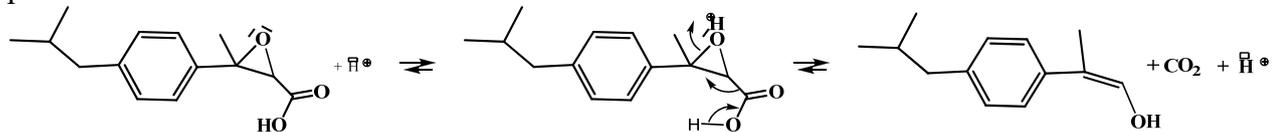


Mécanisme : cf cours / A<sub>N</sub> de l'ion hydroxyde / Elimination de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> / réaction acide base quantitative

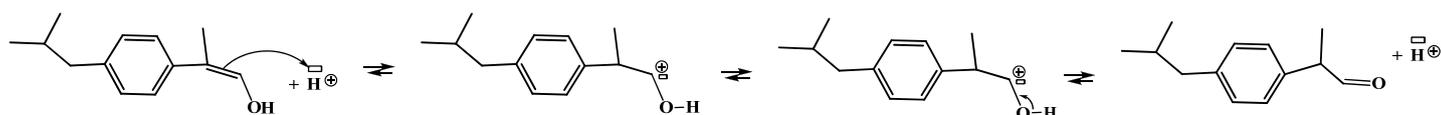
46 . Lors de l'hydrolyse acide , on forme en premier lieu l'acide carboxylique :



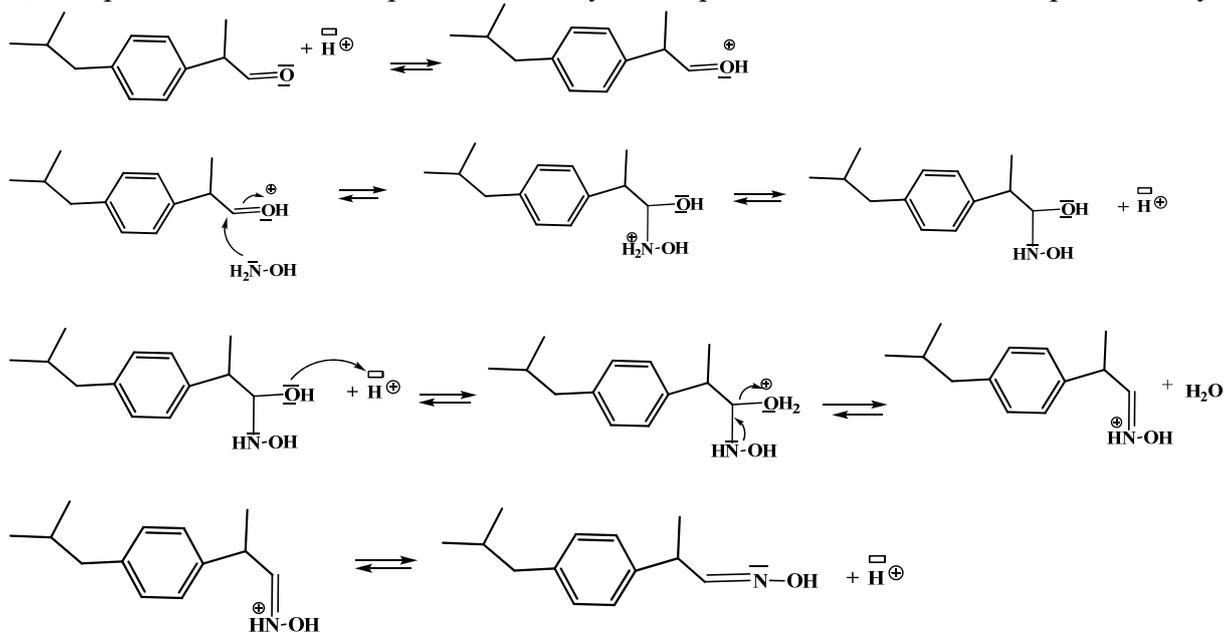
Mais les conditions sont aussi propices à l'ouverture du cycle époxyde avec une activation électrophile par protonation :



L'énol évolue en milieu acide vers sa forme cétonique :



Q47. Après activation électrophile de l'aldéhyde , on procède à l'addition nucléophile de l'hydroxylamine :

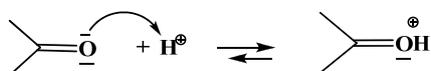


Q48. La configuration de l'atome de carbone stéréogène est fixée dans le composé 6 . les seuls stéréoisomères possibles sont ceux liés à la stéréochimie de la double liaison C=N , Z ou E : a priori on peut obtenir 2 stéréoisomères .

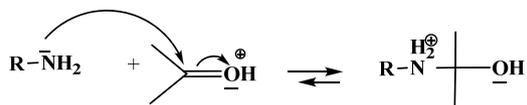
La stéréochimie E est plus stable , d'où son obtention préférentielle.

Q49. Pour faciliter l'addition nucléophile de l'amine , l'électrophilie du carbonyle peut être activée , d'où le mécanisme :

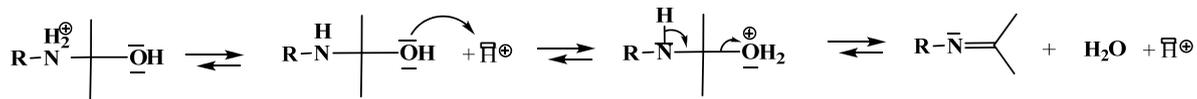
Etape 1 :



Etape 2 :



Puis :



A priori , seules les deux premières étapes peuvent être cinétiquement déterminantes .

Par ailleurs , l'amine peut se trouver sous la forme protonée ( pH < pKa) ou sous la forme neutre , les deux formes sont en équilibre  $\text{RNH}_3^+ \rightleftharpoons \text{RNH}_2 + \text{H}^+$  et la forme neutre ( la seule à avoir des propriétés nucléophiles) est d'autant plus prédominante que le pH est élevé.

Si l'étape 2 est cinétiquement déterminante , on peut l'interpréter par une concentration faible en  $\text{RNH}_2$  . De plus , lorsqu'on augmente le pH , la proportion de  $\text{RNH}_2$  augmente et la vitesse doit donc augmenter : c'est ce que l'on observe pour pH < 5 .

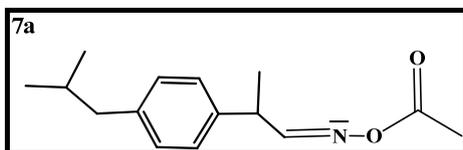
La décroissance de la constante de vitesse observée pour pH > 5-7 n'est plus compatible avec ces observations , si l'étape 2 était cinétiquement déterminante , on devrait au contraire voir la vitesse continuer à augmenter .

Dans cette zone , l'étape cinétiquement déterminante est l'étape 1 : lorsque le pH augmente ,  $[\text{H}^+]$  diminue et la vitesse de l'étape (1) doit aussi diminuer .

Conclusion

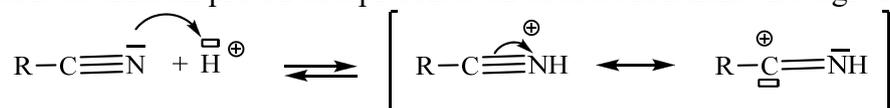
**pH < 5 : l'ECD est l'addition nucléophile de l'amine**  
**5 < pH < 7 : l'ECD est l'activation par protonation du composé carbonylé .**

**Q50** . La bande à  $1750 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à une liaison C = O : on envisage l'addition nucléophile ( le site nucléophile étant l'oxygène) du composé 7 sur l'anhydride ( par analogie à une réaction d'estérification entre un alcool et un anhydride d'acide) . d'où la formule du composé 7a :



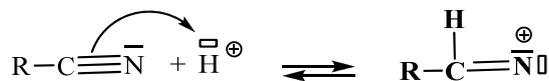
**Q51**. Réaction **d'élimination**

**Q52**.Le site susceptible de fixer un proton doit présenter un doublet non liant : il s'agit de l'azote :



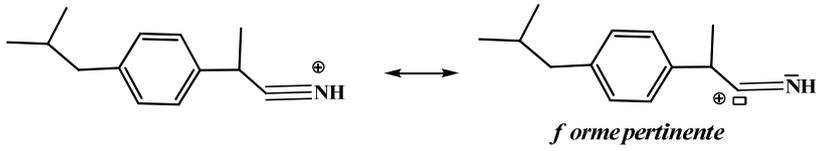
L'acide conjugué est stabilisé par mésomérie , ce qui conforte le caractère basique de N .

Remarque : si on envisage la protonation du carbone , on obtient un intermédiaire peu stable :



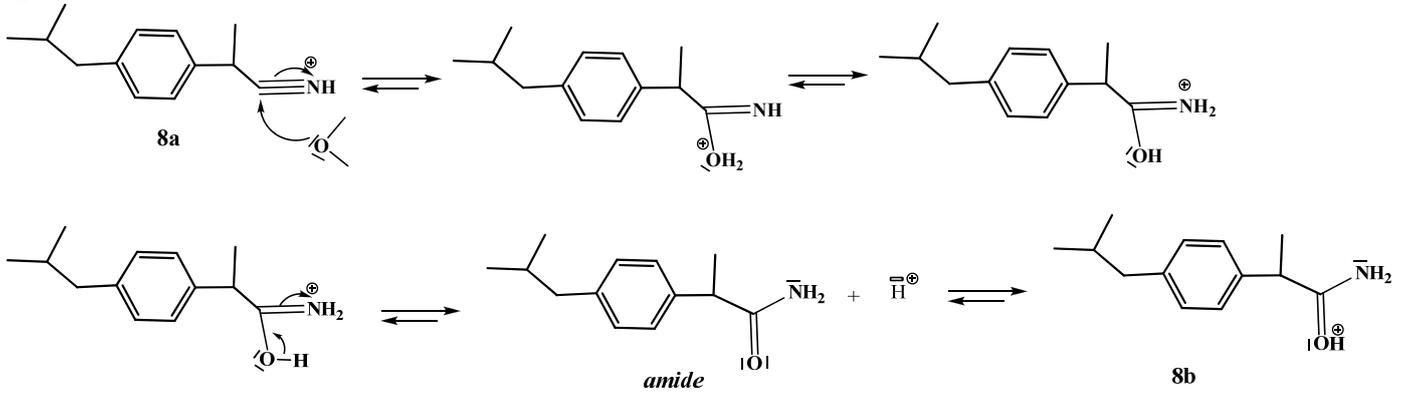
**Q53**.On obtient alors pour l'intermédiaire 8a :

8a



Il apparait ainsi que le carbone de la fonction nitrile est un site électrophile sur lequel on va pouvoir réaliser l'addition nucléophile de l'eau .

**Q54.** Formation de l'intermédiaire 8b :



**Q55.** On retrouve le mécanisme classique  $A_N / E$  avec  $H_2O$  comme nucléophile :

