



Commentaires

La brève phrase d'introduction permet de présenter l'objectif de l'exercice afin que les étudiants puissent conclure efficacement en fin de présentation.

1. La première question permet de vérifier que les étudiants savent écrire rapidement une formule de Lewis. Aucun développement excessif n'est attendu. Elle prépare le terrain de la question suivante.

Cette question n'a posé aucune difficulté aux candidats

2. Cette deuxième question peut être résolue très rapidement en exploitant d'une part l'énoncé de la question précédente et d'autre part l'information sur la nature acide du solvant de la réaction (augmentation de la vitesse de la réaction d'addition nucléophile par protonation préalable de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle).

La plupart des candidats ont correctement répondu à cette question, compte tenu de l'aide apportée par la première question.

3. La molécule **5** appartient à la classe fonctionnelle acétal. Cette information supplémentaire est là pour guider les étudiants qui auraient eu du mal à analyser cette réaction. En cours d'oral, il peut être demandé au candidat d'analyser le résultat de la protonation initiale de l'éthoxyéthène, afin de les guider.

Certains candidats ont répondu spontanément à cette question, sans aucune aide. Quelques candidats ont été perturbés par l'information sur la classe fonctionnelle de l'espèce obtenue et ont cherché un alcool pour réagir avec l'aldéhyde, selon la réaction étudiée en classe de formation des acétals.

4. Lors de la question 4, les étudiants doivent identifier le rôle de base forte du LDA, et analyser le site de déprotonation majoritaire de l'espèce chimique **5** (en α du groupe nitrile). L'information sur l'absence de double liaison $C=C$ permet aux étudiants d'identifier immédiatement que le carbanion obtenu permet une addition 1,4 sur la cétone α,β -insaturée **2**.

Peu de candidats ont spontanément reconnu que le groupe $-CN$ est π -électroattracteur et ont dans un premier temps cherché à déprotoner l'atome de carbone du groupe caractéristique de l'acétal. Après un court questionnement de l'examinateur, les candidats ont ensuite corrigé leur erreur.

5. La réaction proposée dans cette cinquième question consiste à hydrolyser l'acétal, ce qui conduit à trois fragments organiques, dont celui recherché. D'autre part, cette hydrolyse permet une réaction de β -élimination du cyanure d'hydrogène HCN, espèce chimique gazeuse très toxique.

L'hydrolyse de l'acétal n'a pas posé de problème. Quelques candidats ont spontanément affirmé à juste titre que le gaz toxique formé était probablement le cyanure d'hydrogène HCN, ce qui leur a permis de déterminer la structure de l'espèce finale.

6. La sixième question permet de comprendre l'intérêt de la synthèse : les deux fragments ont été réunis par deux atomes à caractère électrophile. L'addition préalable de l'ion cyanure a permis d'inverser le caractère électrophile de l'atome de carbone du groupe carbonyle du fragment 1 ; celui-ci a été transformé en atome en position α d'un groupe nitrile, donc à caractère nucléophile (en milieu basique). Cette opération est parfois qualifiée de umpolung (ou inversion de polarité) par les chimistes.

Cette question a été abordée avec succès par les candidats les plus rapides.

7. La dernière question permet d'exploiter la méthode étudiée préalablement. Il faut déterminer une cétone α,β -insaturée pouvant se lier au benzaldéhyde $Ph-CHO$ (obtenu par oxydation ménagée limitée de l'alcool

benzylique). Ce type de structure α,β -insaturée est facilement obtenu par une réaction d'aldolisation-crotonisation de la propanone en milieu basique. La réaction avec le benzaldéhyde via l'inversion de polarité par les ions cyanure, permet l'obtention de l'espèce chimique cible.

Quelques candidats très vifs ont atteint cette question et ont immédiatement reconnu qu'une réaction d'aldolisation-crotonisation était une étape nécessaire de la synthèse, ce qui leur a permis de conclure brillamment cet exercice.