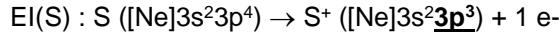
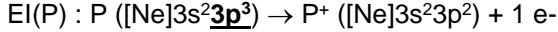


Partie I : E3A PC 2013

- 1- Configuration électronique de l'atome de phosphore dans son état fondamental ($Z = 15$) :
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

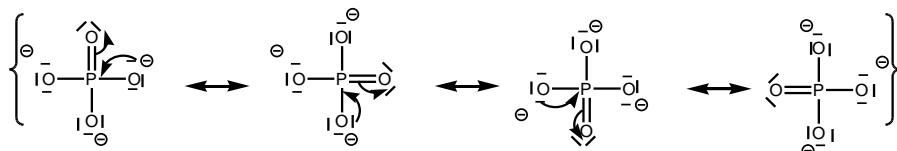
L'atome comporte 5 électrons de valence (les deux électrons 3s et les trois électrons 3p). Il est à la 3^{ème} ligne, 15^{ème} colonne comme l'azote N.

- 2- Les valeurs extrêmes des nombres d'oxydation **correspondent à (+V)** (perte des cinq électrons de valence) ou **(-III)** (obtention de la configuration électronique du gaz rare suivant).
- 3- D'une manière générale, EI augmente de gauche à droite sur une même ligne. En effet on peut en 1^{ière} approximation considérer que l'EI est lié à l'énergie de l'e- le plus externe : th. de Koopmans $EI \approx -E(OA)$ où l'e- a été arraché = $13.6 \times Z^{*2}/n^2$. Or au sein d'une ligne n est constant et Z^* augmente de gauche à droite $\Rightarrow EI$ augmente de gauche à droite.



La configuration de l'atome de phosphore est caractérisée par **une sous couche 3p à demi-remplie**; cela se traduit par une **stabilité particulière** de l'atome qui rend la formation du cation plus coûteuse en énergie : la valeur de l'énergie d'ionisation est plus grande que celle que l'on aurait pu attendre. Pour l'atome de soufre, la situation inverse est observée : c'est le cation qui est favorisé par une sous couche 3p à demi-remplie ; l'énergie d'ionisation est plus faible que la valeur qu'on aurait pu prévoir, d'où la discontinuité observée.

- 4- Les formes mésomères prépondérantes de l'ion phosphate sont les suivantes :



Selon la V.S.P.E.R, il s'agit d'un structure de type **AX₄** : géométrie tétraédrique.

- 5- D'après les quatre formes mésomères écrites à la question précédente, **toutes les liaisons sont équivalentes (1/4 double et 3/4 simple liaison), par conséquent, tous les angles entre les liaisons sont aussi identiques**. Ainsi $\alpha=109.5^\circ$ (angle du tétraèdre régulier).

- 6- Enoncé de la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon Ic$

- A : absorbance de la solution
- ϵ : coefficient d'extinction molaire de l'espèce qui absorbe ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)
- I : longueur de la cuve (cm)
- c : concentration de l'espèce qui absorbe ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

- 7- On prépare une solution diluée de l'espèce à étudier. Il faut tracer la courbe donnant les variations de l'absorbance de cette solution en fonction de la longueur d'onde : on choisit **la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximum** (max de la courbe) de façon à obtenir la **sensibilité maximale**.

- 8- On peut déterminer l'équation de la fonction $A = f(C)$ en considérant 2 points (0 ; 0.0) et (2.0 10⁻² ; 1.00) : $A = 50 \times C$. Une absorbance $A = 0,549$ correspond alors à une concentration massique en phosphore :

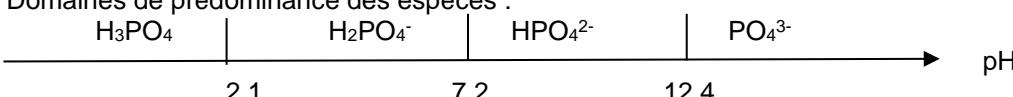
$$C_S = \frac{A}{\epsilon} = \frac{0,549}{50} \approx \frac{0,55}{50} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On doit impérativement diluer l'échantillon initial, car la loi de BL n'est valable que pour de faibles concentrations. Sinon A n'est pas proportionnelle à C.

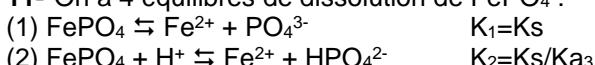
- 9- La solution S est obtenue après une dilution d'un facteur 500.

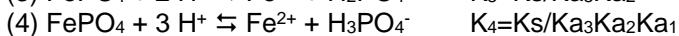
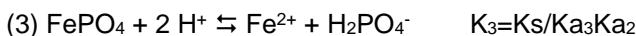
Donc : $C_{\text{effluent}} = 500 \cdot C_S = 5,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 10- Domaines de prédominance des espèces :



- 11- On a 4 équilibres de dissolution de $FePO_4$:





$$s = \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 = [\text{Fe}^{2+}] = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4^-]$$

$$\text{Donc } s = \frac{K_s}{[\text{Fe}^{2+}]} + \frac{K_s \times h}{K_{a_3} [\text{Fe}^{2+}]} + \frac{K_s \times h^2}{K_{a_3} K_{a_2} [\text{Fe}^{2+}]} + \frac{K_s \times h^3}{K_{a_3} K_{a_2} K_{a_1} [\text{Fe}^{2+}]} \Rightarrow s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{h}{K_{a_3}} + \frac{h^2}{K_{a_3} K_{a_2}} + \frac{h^3}{K_{a_3} K_{a_2} K_{a_1}} \right)}$$

- Pour $\text{pH} > 13.4$ PO_4^{3-} majoritaire $\Rightarrow s = \sqrt{K_s} \Rightarrow \log s = -\frac{1}{2} \text{pK}_s = -11$

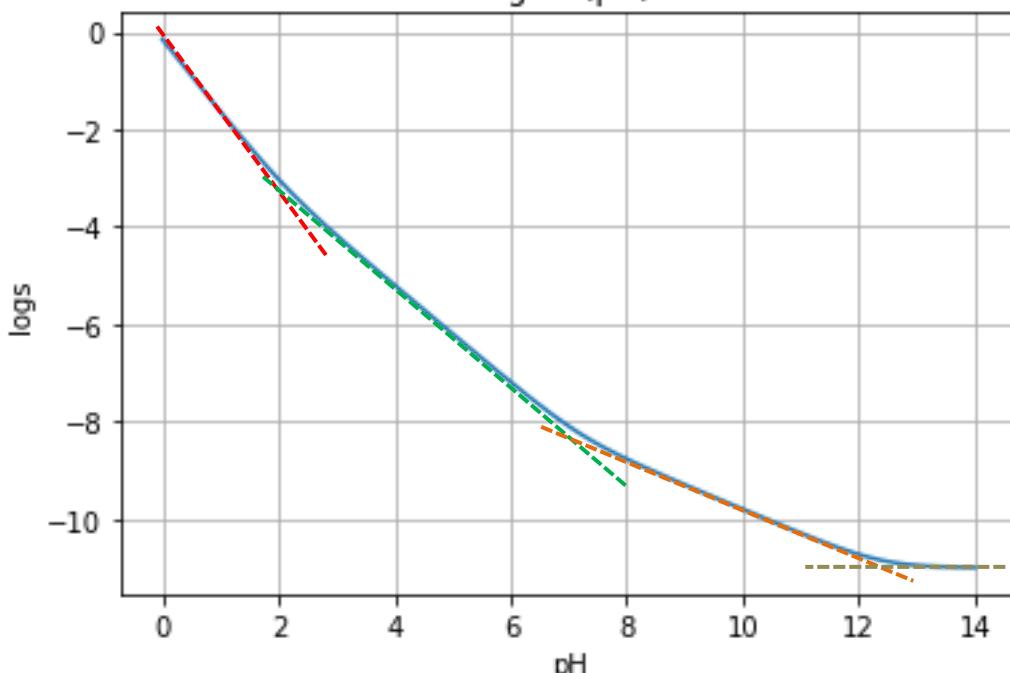
- Pour $8.2 < \text{pH} < 11.4$: HPO_4^{2-} majoritaire $\Rightarrow s = \sqrt{\frac{K_s \times h}{K_{a_3}}} \Rightarrow \log s = -\frac{1}{2} \text{pK}_s - \frac{1}{2} \text{pH} + \frac{1}{2} \text{pK}_{a_3} = -4.8 - 0.5 \text{pH}$

- Pour $3.1 < \text{pH} < 6.2$: H_2PO_4^- majoritaire $\Rightarrow s = \sqrt{K_s \frac{h^2}{K_{a_3} K_{a_2}}} \Rightarrow \log s = -\frac{1}{2} \text{pK}_s - \text{pH} + \frac{1}{2} \text{pK}_{a_3} + \frac{1}{2} \text{pK}_{a_2}$
 $s = -1.2 - \text{pH}$

- Pour $\text{pH} < 1.1$: H_3PO_4 majoritaire $\Rightarrow s = \sqrt{K_s \frac{h^3}{K_{a_3} K_{a_2} K_{a_1}}}$

$$\log s = -\frac{1}{2} \text{pK}_s - 1.5 \text{pH} + \frac{1}{2} \text{pK}_{a_3} + \frac{1}{2} \text{pK}_{a_2} + \frac{1}{2} \text{pK}_{a_1} = -0.15 + 1.5 \text{pH}$$

$$\log s = f(\text{pH})$$



12- La solubilité est plus grande en milieu acide, car les H^+ consomment les PO_4^{3-} ce qui déplace l'équilibre (1) dans le sens de la dissolution de FePO_4 .

13- A $\text{pH} = 8.5$, l'espèce prédominante correspond à l'ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-} , elle est même majoritaire car $\text{pH} > \text{pK}_{a_2} + 1$ et $\text{pH} < \text{pK}_{a_3} - 1$. Réaction de formation du phosphate de fer à partir de Fe^{3+} et de HPO_4^{2-} (en milieu basique donc avec des OH^-):



$$\text{Constante thermodynamique d'équilibre : } K = \frac{K_{A3}}{K_{S1} K_e} = 10^{23,6}$$

La réaction est quantitative.

14- Notons n_0 le nombre de moles de chlorure de fer (III) à ajouter. La réaction étant supposée quantitative.

On veut que la concentration en HPO_4^{2-} passe de C' à C''

$\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$	$+ \text{HPO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	$+ \text{OH}^-_{(\text{aq})}$	$= \text{FePO}_4_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}$
EI n_0	C'V	$10^{-8,5}$	
EF ϵ	$C'V - n_0 = C''V$	$10^{-8,5}$	n_0 Exces avec : $C'V - n_0 = C''V$

$$\text{Soit : } n_0 = (C' - C'').V = (1.6 \cdot 10^{-4} - 3.2 \cdot 10^{-5}) \cdot 10^3 = 0.128 \text{ mol}$$

$$\text{La masse de chlorure de fer (III) vaut : } m_0 = n_0 \cdot M(\text{FeCl}_3) = 0.128 \times 162.3 \approx 0.13 \times 160 = 21 \text{ g}$$

$$15- \text{A } \text{pH} = 8.5, \text{ la concentration en ions phosphate vaut : } [\text{PO}_4^{3-}] = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \cdot K_{A3}}{h} = \frac{3.2 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-12,4}}{10^{-8,5}} = 3.2 \cdot 10^{-8,9} \text{ mol/L} (= 4.0 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1})$$

Calculons le quotient de réaction pour la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

$$Q_{r2} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = \frac{K_{S1}}{[\text{PO}_4^{3-}]} \cdot \frac{K_e^3}{h^3} = \frac{10^{-22,0-3x14}}{3.2 \cdot 10^{-8,9} \cdot 10^{-3x8,5}} = \frac{10^{-29,6}}{3.2} \approx \frac{10^{-29,6}}{\frac{10}{3}} = 3 \cdot 10^{-30,6}$$

$Q_{r2} > K_{s2}$: l'hydroxyde de fer (III) précipite.

16- On souhaite éliminer $100 \times (C' - C'') / C' = 80\%$ du phosphore : d'après la courbe, il faut un rapport molaire Fe/P égal à 2,7.

$$n(Fe) = 2,7n(P) \text{ avec } n(P) = (C' - C'')V = n_0 = 0,128mol.$$

$$\text{Donc : } m(Fe) = 2,7 \cdot n_0 \cdot M(FeCl_3) = 2,7 \times 21 = 57g$$

DEUXIEME PARTIE

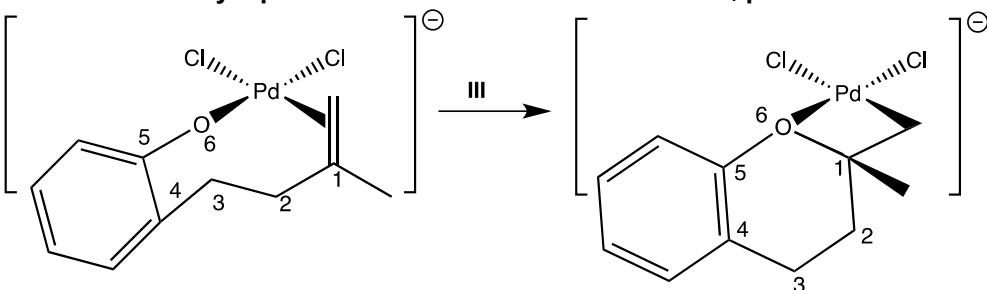
17- D'après le cycle catalytique, Pd doit s'oxyder dans la première étape. Visiblement O_2 ne peut pas l'oxyder, alors on introduit $CuCl_2$ qui oxyde Pd en se réduisant en $CuCl$ (cuivre I) qui est lui-même réoxydé en $CuCl_2$ (cuivre II) par O_2 . C'est le petit cycle catalytique qu'on voit en haut à droite du grand cycle.

18- L'étape V correspond à l'élimination NON réductrice (ou désinsertion) et l'étape VI est une étape de migration en position 2 ou insertion 1,2.

19- Variation du nombre d'oxydation de Pd : dans le réactif, il y a 3 ligands anioniques, dans le produit aussi, le n.o. ne varie donc pas, $\Delta n_{o}=0$. (il vaut +II dans chaque complexe).

20- Le ligand L^* est un ligand chiral, ainsi la réaction passe par des intermédiaires diastéréoisomères qui ont des réactivités différentes. La réaction s'oriente vers la formation d'un seul énantiomère : grâce à L^* , elle est énantiomélique : on parle d'induction asymétrique.

21- L'étape élémentaire V nécessite l'élimination d'un atome d'hydrogène sur le C porteur de la fonction alcool. Or il n'y a pas de H à éliminer lié à l'atome de C₁ portant l'O.



22- Réaction considérée : $C_2H_{4(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CH_3CHO_{(g)}$. Il y a diminution du nombre de moles de gaz au cours de la réaction, l'augmentation de pression entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens direct, d'après la loi de Chatelier. Pour le démontrer : $Q_r = \frac{P_{CH_3CHO}\sqrt{P^\circ}}{P_{C_2H_4}\sqrt{P_0}} = \frac{n_{CH_3CHO}\sqrt{n_{tot}}}{n_{C_2H_4}\sqrt{n_{O_2}}} \sqrt{\frac{P^\circ}{P}}$. Si on augmente P, alors $Q_r < Q_r = K_F = K_F^\circ$. Donc $\Delta rG_F = RT\ln Q_F^\circ / K_F < 0$, or le principe d'évolution stipule que $\Delta rGd\xi \leq 0 \Rightarrow d\xi > 0$. L'équilibre se déplace dans le sens direct. On retrouve bien le résultat de la loi de modération.

23- L'enthalpie de la réaction est fournie et vaut -218 kJ.mol^{-1} : la réaction est donc exothermique. Or la relation de Van't Hoff donne : $\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0$ donc K est une fonction décroissante de T. Si on augmente T $K_F < K_F^\circ \Rightarrow \Delta rG_F = RT\ln Q_F^\circ / K_F > 0$, or le principe d'évolution stipule que $\Delta rGd\xi > 0 \Rightarrow d\xi < 0$. L'équilibre se déplace dans le sens indirect ☐ il vaut mieux travailler à basse T du point de vue thermodynamiquement. Il ne faut pas une température trop élevée pour la thermodynamique mais suffisamment élevée pour que la cinétique de la réaction soit assez rapide. Le choix de 120-130°C paraît raisonnable.

24- D'après l'énoncé il y a 8 électrons dans ML_3 et 2 électrons dans l'éthène, ce qui fait 10 électrons donc 5 orbitales atomiques occupées : de Φ_1 à Φ_5 .

Lors de l'interaction entre la HO de l'éthène et l'OM du bloc d la plus haute, il y a alors transfert d'une partie des e- de la π de l'éthène vers cette OM d vide : on dépeuple la π liante CC \Rightarrow on affaiblit cette liaison
Lors de l'interaction entre la BV de l'éthène et la 4^{ème} OM du bloc d, il y a alors transfert d'une partie des e- la 4^{ème} OM du bloc d vers la π^* de l'éthène : on peuple la π antiliante CC \Rightarrow on affaiblit cette liaison

Ces 2 interactions montrent un affaiblissement de la liaison $\pi(CC)$ de l'éthène et donc un allongement de cette liaison.

Rmq : Φ_1 et Φ_2 correspondent aux interactions liantes entre les orbitales considérées, attention à la dissymétrie Φ_1 est plus développée sur la π_{CC} et Φ_2 (donation) sur la d (rétrodonation) :

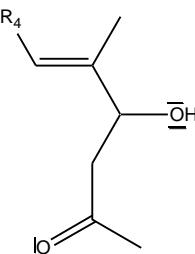


- 25- On a considéré Cl⁻ comme un ligand sigma donneur uniquement, alors qu'il est sigma donneur mais aussi **π donneur**.

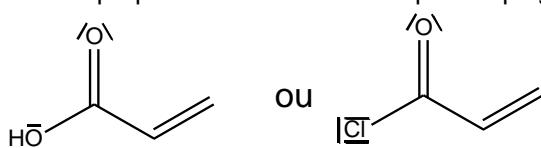
PARTIE III : CCINP 2022

- 26- Le couplage ① correspond à une **cétolisation croisée**.

- Le couplage ② correspond à une **estéification ou acylation d'alcool**.
- On peut donc proposer comme **fragment 1** :



- 27- L'épingle doit pouvoir réaliser l'estéification ou l'acylation avec le **fragment 1** et la métathèse avec le **fragment 2**. On peut donc proposer comme structure pour l'épingle :

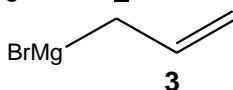


- 28- • Si l'épingle est un acide carboxylique, il est possible de **générer un chlorure d'acyle avec du chlorure de thionyle SOCl₂** en présence de pyridine puis d'ajouter le fragment 1 toujours en présence de pyridine. Il est possible de réaliser une estéification entre utilisant le fragment 1 en **présence d'APTS et de déplacer l'équilibre à l'aide d'un montage Dean-Stark**.

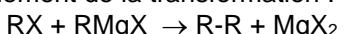
- Si l'épingle est un chlorure d'acyle, il suffit d'ajouter le fragment 1 en présence de pyridine.

- 29- Afin d'éviter l'acylation de l'alcool (ou l'estéification) générée lors de la cétolisation, il est préférable de synthétiser l'ester puis de réaliser la cétolisation. Il vaut donc mieux **réaliser la transformation ② puis la transformation ①**.

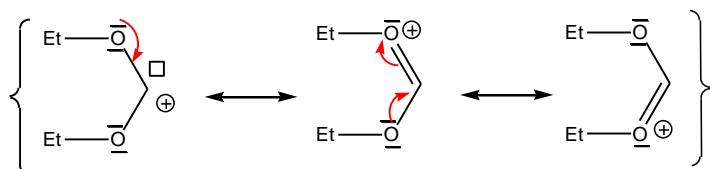
- 30- • La formule du bromure d'allylmagnésium **3** est la suivante :



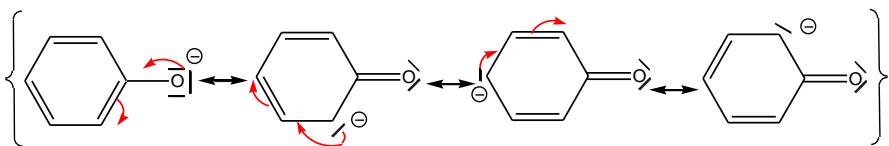
- Pour réaliser la synthèse d'un organomagnésien, il est préférable :
 - ❖ **d'utiliser un solvant légèrement polaire, base de Lewis** (stabilisant l'organomagnésien), **aprotique** (donc ne possédant pas des H acides). Le solvant doit être également **anhydre**. L'éthoxyéthane ou éther joue ce rôle.
 - ❖ **de travailler en milieu anhydre**. La verrerie sera séchée et une garde au chlorure de calcium sera utilisée afin d'éviter l'humidité de l'air de pénétrer dans le montage.
 - ❖ La transformation étant exothermique, **un bain de glace doit être placé à proximité** afin d'éviter tout emballlement du système.
 - ❖ On versera **goutte à goutte le composé halogéné sur les copeaux de magnésium en excès** pour éviter le couplage de Wurtz et l'emballlement de la transformation :



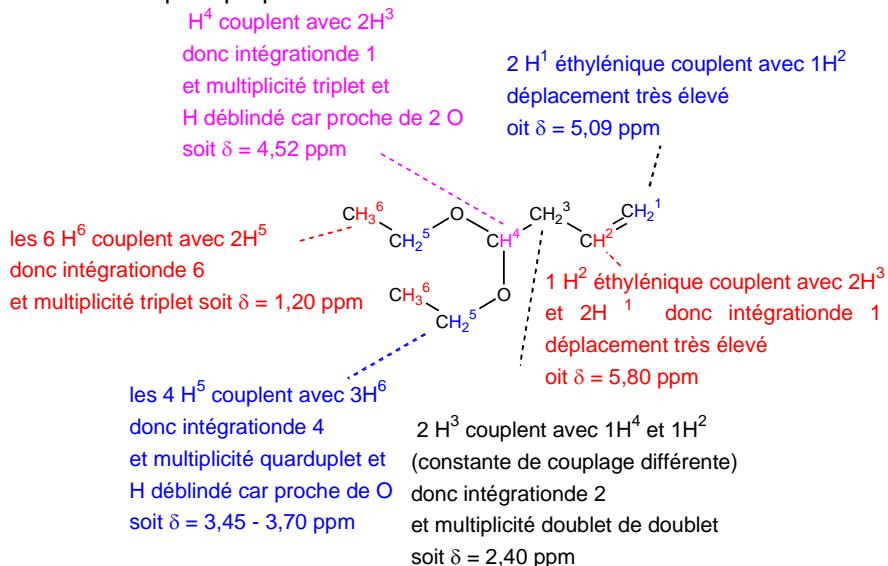
- 31- La transformation réalisée est une substitution nucléophile **S_N1**. Un carbocation stabilisé par mésomérie se forme donc la **S_N1** est majoritaire :



- Deux nucléofuges existent dans l'orthoformiate **4** : l'éthanolate EtO⁻ et le phénolate PhO⁻. **Le phénolate est meilleur nucléofuge** car moins basique (plus stable car stabilisé par mésomérie) et plus polarisable.

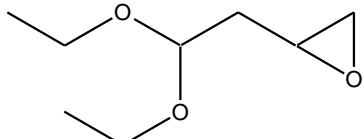


32- On peut proposer :



H	I	Voisins et J	Multiplet attendu	Attribution ppm
H ₁	2	1 H ₂	d	5.09
H ₂	1	2 H ₁ + 2 H ₃	tt	5.80
H ₃	2	1 H ₂ + 1 H ₄	dd	2.40
H ₄	1	2 H ₃	t	4.52
H ₅	4	3 H ₆	quad	3.45-3.70
H ₆	6	2 H ₅	t	1.20

33- La formule du composé **6** est :



6

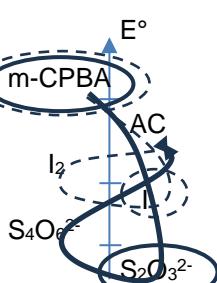
Lors de la transformation, un résidu acide méta chlorobenzoïque est obtenu. L'ajout d'hydrogénocarbonate de sodium permet :

- d'éviter l'acidification du milieu qui conduire à l'ouverture de l'époxyde ;
- d'obtenir le méta-chlorobenzoate soluble en phase aqueuse. On élimine de la phase organique le résidu obtenu.

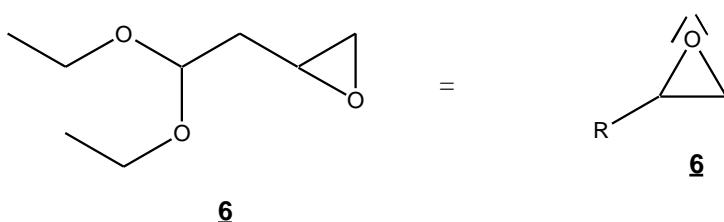
34- Pour réaliser les différents lavages, une ampoule à décanter est utilisée.

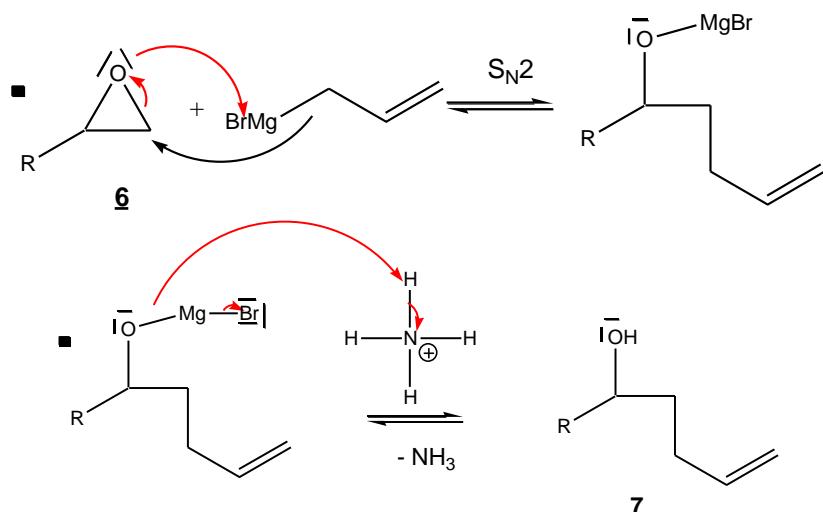
• Le lavage au thiosulfate de sodium permet d'éliminer le m-CPBA en excès. Cela est confirmé par l'étude des potentiels standard : $E^{\circ}(\text{m-CPBA}/\text{m-CBA}) \approx E^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > E^{\circ}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ (aq)}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ (aq)})$.

• Si le m-CPBA est en excès, en tant qu'oxydant, il peut réagir avec les ions iodure I⁻ pour former du diiode ($E^{\circ}(\text{m-CPBA}/\text{m-CBA}) \approx E^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) > E^{\circ}(\text{I}_2 \text{ (aq)}/\text{I}^- \text{ (aq)})$) qui colore l'amidon imbibé dans le papier. Tant que le papier est de couleur bleue, des lavages sont nécessaires.



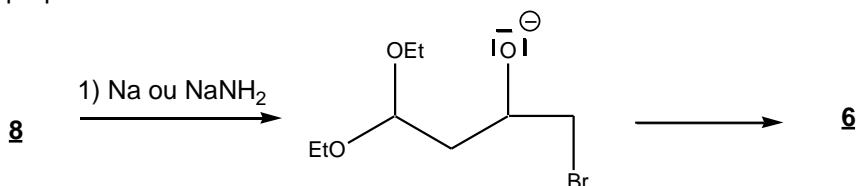
35- Posons :





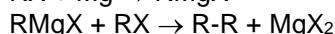
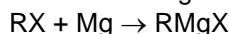
- Au cours de cette transformation (S_N2) se pose un problème de régiosélectivité : l'organomagnésien attaque majoritairement le carbone le moins encombré de l'époxyde. La réaction est donc **régiosélective**.
- Le carbone attaqué ne deviendra pas asymétrique. Comme **6** est un mélange racémique; **7** l'est aussi. Il n'y a donc pas de problème de stéréosélectivité.

36- On peut proposer :



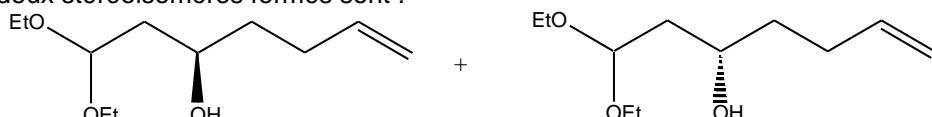
Il s'agit d'une synthèse de Williamson intramoléculaire.

37- Il s'agit de la réaction ou couplage de Wurtz.



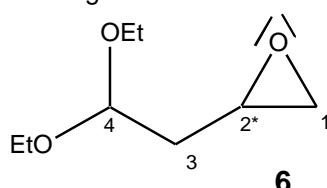
- Pour éviter le **couplage de Wurtz**, il faut que le composé halogéné RX soit introduit en défaut dans le milieu réactionnel par rapport à $RMgX$. On **verse donc goutte à goutte RX** dans le mélange réactionnel avec un **excès de Mg**. On **dilue d'ailleurs RX dans du solvant**.

38- Les deux stéréoisomères formés sont :

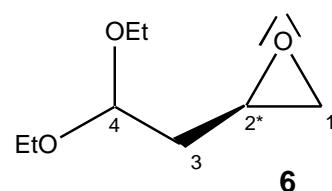
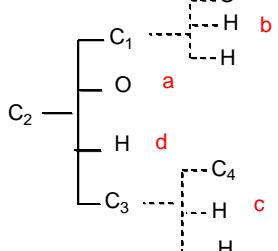


- Les deux stéréoisomères sont énantiomères et ne sont donc pas séparables physiquement car ils possèdent les mêmes propriétés physiques (même température de changement d'état, même solubilité).

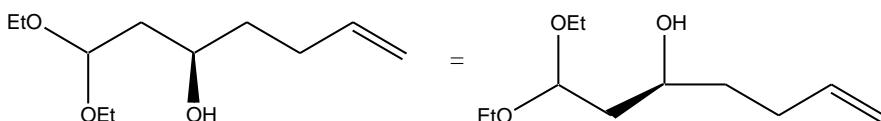
39- Classons les substituants selon les règles de CIP :



Le stéréoisomère **(2R)-6** est donc :

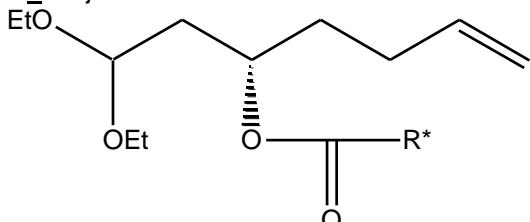


- Le stéréoisomère 7 majoritairement formé est donc :

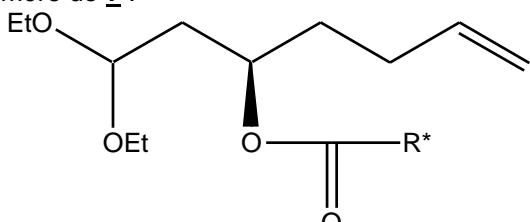


40- En réalisant cette séquence avec l'acide (R)-acétylmandélique noté R*-CO₂H, on obtient les deux esters suivants :

❖ à partir du stéréoisomère Z majoritaire :

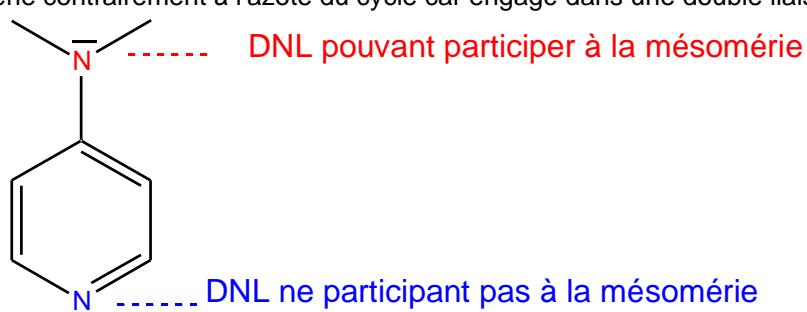


❖ à partir l'autre stéréoisomère de Z :



• Ces deux composés sont diastéréoisomères et n'ont pas le même spectre RMN du proton. En étudiant le rapport des intégrations des H des deux diastéréoisomères, on peut alors en déduire le pourcentage de chacun des diastéréoisomères et ainsi déterminer l'excès énantiomérique de Z.

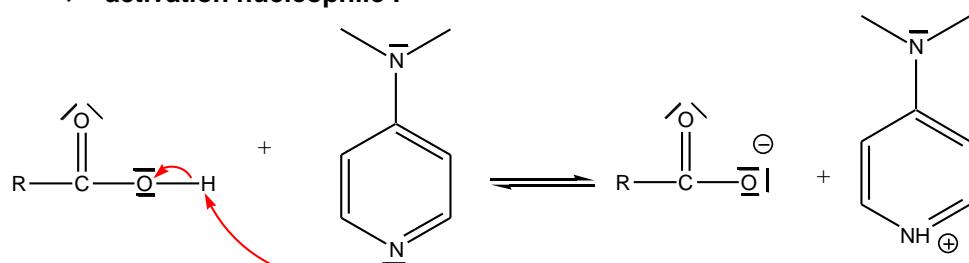
41- Dans la DMAP, il y a deux azotes. L'azote extracyclique a son doublet non liant qui peut participer à la mésomérie contrairement à l'azote du cycle car engagé dans une double liaison.



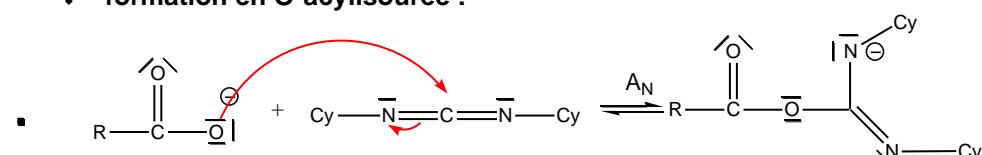
⇒ Le doublet non liant du N intracyclique peut donc plus facilement capter un proton. C'est donc le N intracyclique qui possède les propriétés basiques. Par ailleurs, si on protonne le N intracyclique, l'azote extracyclique continue à participer à la mésomérie, ce qui n'est pas le cas pour l'azote extra-cyclique. (cf. DS4 Centrale pour les FM)

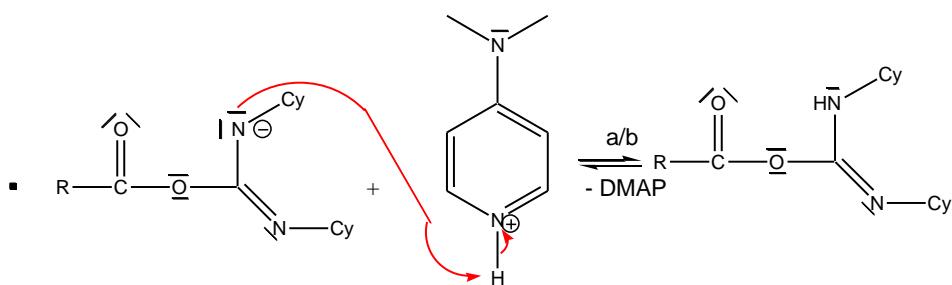
• On peut donc proposer :

❖ activation nucléophile :



❖ formation en O-acylisourée :

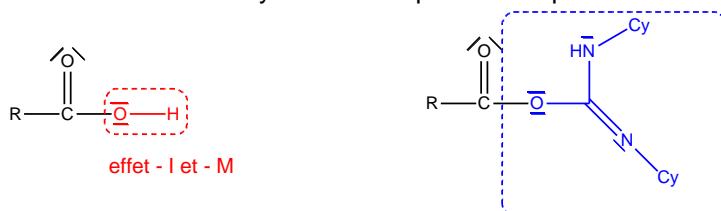




42- Les deux étapes sont :

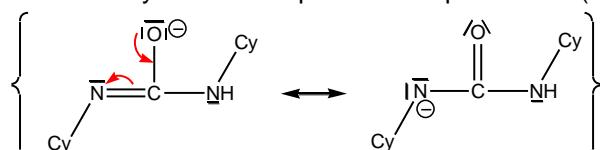
- ❖ une addition nucléophile A_N par la DMAP
- ❖ une élimination E.

- L'ion O-acylisourée est plus électrophile qu'un acide carboxylique vis-à-vis d'un alcool car :
- ❖ le C de l'ion O-acylisourée est plus électrophile. En effet :

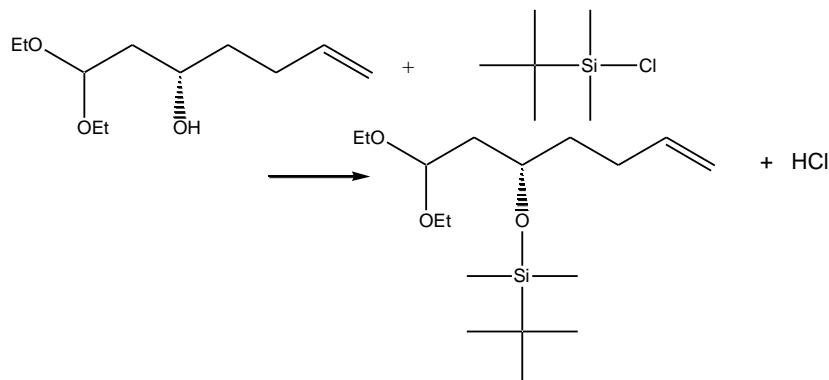


effet - I plus fort car présence de plus d'atomes électro-négatifs
effet + M plus faible car le DNL l'oxygène peut se délocaliser aussi sur C=N

- ❖ le groupe nucléofuge de l'ion O-acylisourée est plus fort car plus stable (conjugué) :



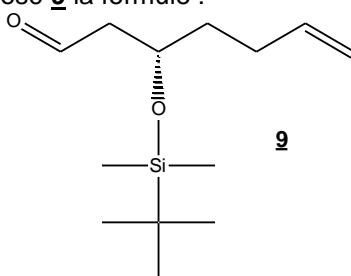
43- L'équation s'écrit :



44- 8 possède une fonction **alcène**, une fonction **éther silylé** et une fonction **acétale** facilement hydrolysable en milieu acide.

En spectroscopie RMN, l'hydrogène résonant à 9,71 ppm est caractéristique d'un hydrogène aldéhydique.

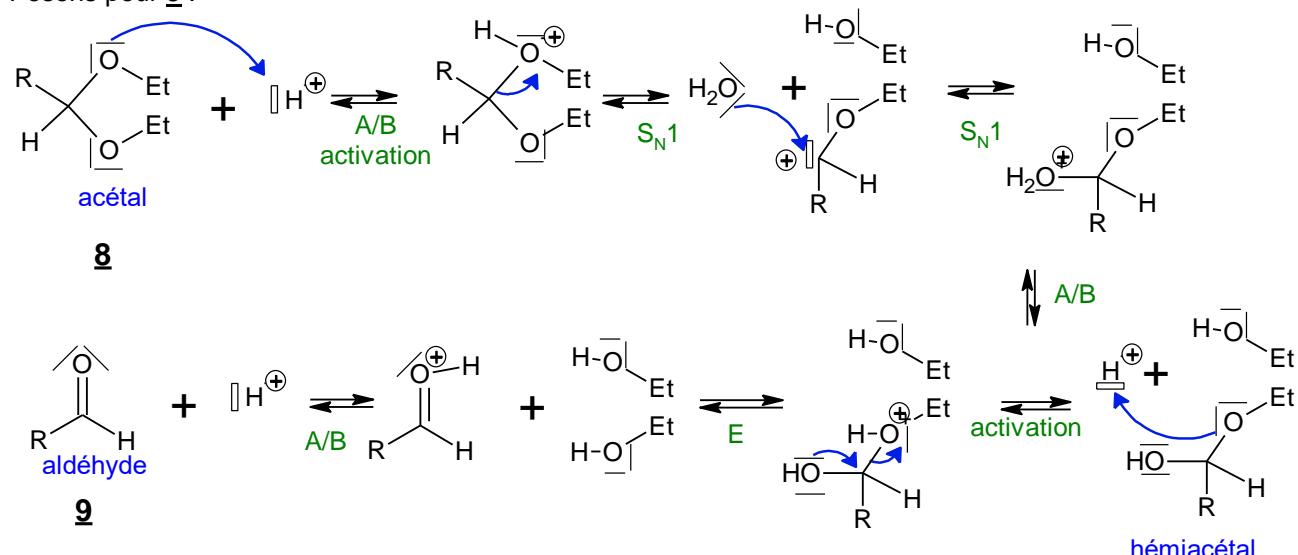
- La spectroscopie IR confirme cela par la présence d'une bande d'absorption vers 1725 cm^{-1} .
- On peut donc proposer pour le composé 9 la formule :



- On a réalisé l'hydrolyse de l'acétal.

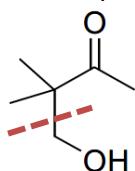
- Proposition de mécanisme :

Posons pour **8** :

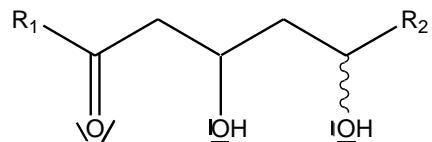


45- L'isomérisation de la 3-méthylbutanone en milieu basique est la tautomérie céto-énolique.

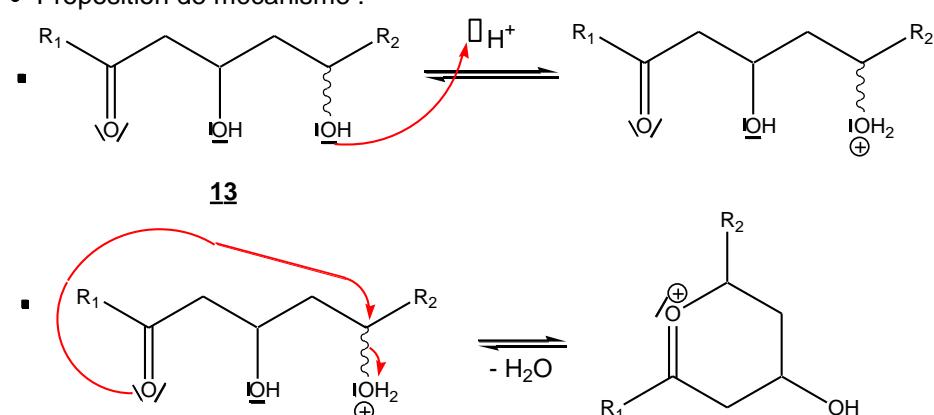
- Le composé **10** est le méthanal : $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$



46- Posons pour **13** :



- Proposition de mécanisme :

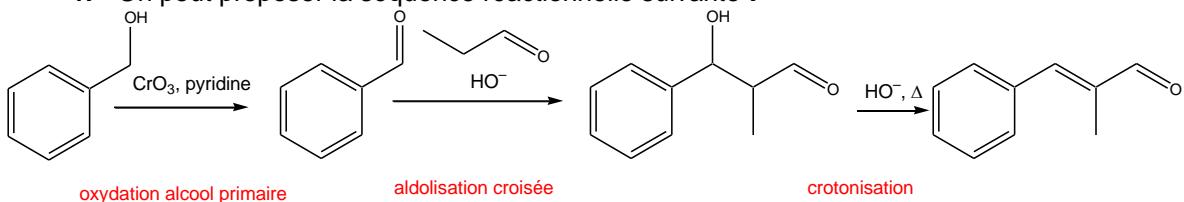


En milieu acide, le cation oxonium cyclique se déhydrate pour donner le cation oxocarbénium cyclique stabilisé par mésomérie. Cette stabilisation particulière est la force motrice permettant la formation du cation oxocarbénium cyclique.

- Le composé **14** se forme à partir de **13** selon une addition de type Mickaël.

On est sous contrôle orbitalaire, on applique donc le th. De Fukui : l'IFP est $\text{HO}_{\text{MeOH}} / \text{BV}_{\text{cation}}$ car le méthanol joue le rôle de nucléophile et le cation oxocarbénium cyclique joue le rôle d'électrophile. On examine l'IFP $\text{HO}_{\text{méthanol}} / \text{OF}_1$. La régiosélectivité est dictée par le principe de Smax, or le carbone C₄ possède le coefficient en valeur absolue le plus élevé, **le carbone C₄ est donc le site électrophile du cation oxocarbénium**. Cela explique la formation de **14** et le fait que le méthanol s'additionne sur C₄.

47- On peut proposer la séquence réactionnelle suivante :



48- $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ joue le rôle de catalyseur (centre du cycle).

- CuCl_2 joue le rôle de cocatalyseur.

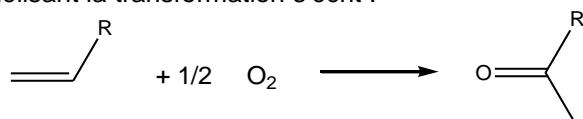
- Les transformations sont les suivantes :

- ❖ A → B : substitution de ligand (X par L)
- ❖ C → D : insertion 1-2
- ❖ D → E : β -élimination ou désinsertion

49-

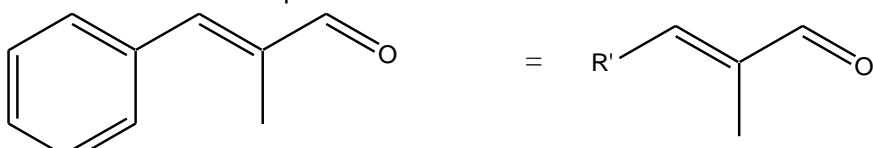
Espèces entrant dans le cycle	Espèces sortant du cycle
 • H_2O • H_2O • $\frac{1}{2} \text{O}_2, 2 \text{H}^+, 2 \text{Cl}^-$	<ul style="list-style-type: none"> • Cl^- • Cl^- • H_3O^+ <ul style="list-style-type: none"> • • H^+ • H_2O

L'équation de la réaction modélisant la transformation s'écrit :

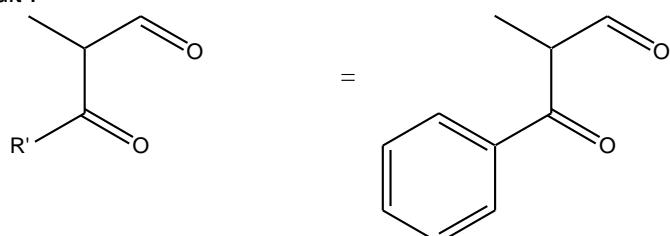


50- Le réactif possède une autre double liaison. On peut donc envisager que le procédé agisse sur cette double liaison.

- On modélise le réactif par :



- On obtient alors le produit :



- C'est lors de la formation de A (dans le cycle) que l'on peut expliquer la formation de cet isomère de fonction.