

ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE

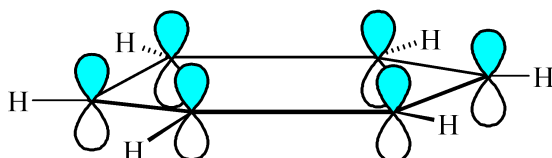
CHIMIE

EXERCICE 1 :

Problème 1

1.1 Le benzène est un composé aromatique de formule brute C_6H_6 , dont la structure est demeurée inconnue jusqu'en 1865. Kékulé a alors proposé (après avoir rêvé qu'un serpent se mordait la queue) une structure cyclique du benzène.

1.1.1 Donner la structure de Lewis du benzène, indiquer l'état d'hybridation de chaque atome de carbone et identifier les orbitales schématisé ci-dessous.

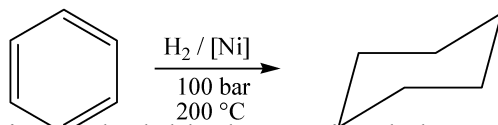


La structure du benzène a finalement été déterminée par diffraction des rayons X. On a ainsi montré que toutes les liaisons entre atomes de carbone ont la même longueur et se situent entre une liaison simple et une liaison double.

1.1.2 Interpréter cette longueur des liaisons entre atomes de carbone dans le benzène en écrivant les formes de mésomérie. Quelle forme décrit le mieux la molécule ?

1.1.3 Donner les règles d'Hückel justifiant le caractère aromatique d'un composé.

L'hydrogénation du benzène s'effectue en une étape en présence d'un catalyseur et conduit au cyclohexane comme montré ci-dessous :

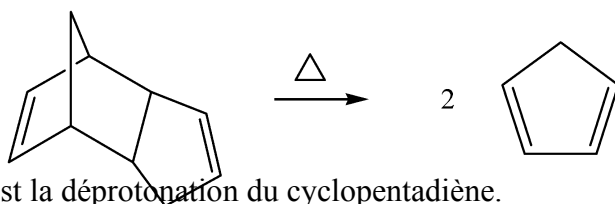


1.1.4 Sachant que l'enthalpie standard d'hydrogénation du benzène est de -208 kJ.mol^{-1} et celle du cyclohexène, C_6H_{10} , de -119 kJ.mol^{-1} , déterminer l'énergie de résonance du benzène.

Le spectre UV du benzène présente trois bandes d'absorption, dont une très intense de coefficient d'absorption molaire (ϵ) égal à $50000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

1.1.5 Quel est le phénomène responsable de cette bande intense dans le spectre d'absorption UV du benzène ?

1.2. L'anion cyclopentadiényle est aussi un composé aromatique de formule brute $(C_5H_5)^-$. Cet anion est très important en chimie organométallique en tant que ligand pour des métaux de transition, comme par exemple dans le ferrocène. L'anion cyclopentadiényle est facilement préparé en deux étapes : la première étape est une réaction de rétro Diels-Alder, mise en œuvre simplement en chauffant du dicyclopentadiène, comme montré ci-après :



La deuxième étape est la déprotonation du cyclopentadiène.

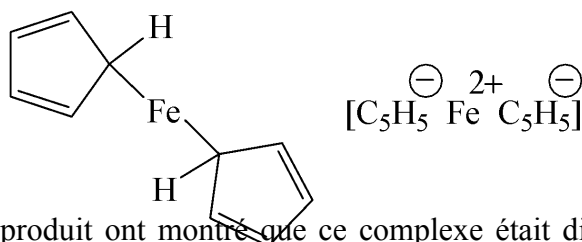
1.2.1 Proposer le mécanisme pour la réaction de rétro Diels-Alder en utilisant le formalisme des flèches.

La déprotonation du cyclopentadiène se fait en présence d'hydroxyde de sodium dans le DMSO (diméthylsulfoxyde).

1.2.2 Sachant que la valeur de pKa du méthane est égale à 40, justifier l'acidité plus importante du cyclopentadiène (pKa = 20).

1.2.3 Quel est le rôle du solvant DMSO dans cette réaction ?

En 1951, une première publication est parue décrivant le ferrocène comme un nouveau complexe de fer de couleur orange possédant une très grande stabilité chimique. Ce composé était particulièrement remarquable car, à cette époque, on croyait encore qu'une liaison entre un métal de transition et un atome de carbone n'était pas stable. La structure initialement proposée pour ce nouveau complexe était la suivante :

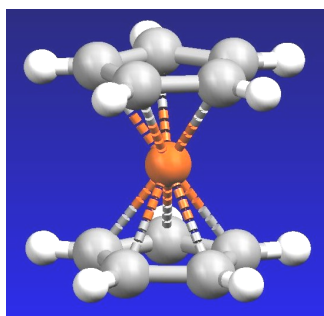


Néanmoins, les études sur ce produit ont montré que ce complexe était diamagnétique, que tous les protons de son spectre ^1H -RMN étaient magnétiquement équivalents et que son moment dipolaire est nul.

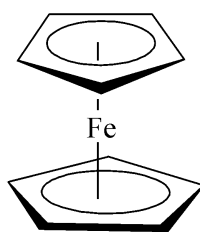
1.2.4 Evaluer dans quelle mesure les informations fournies permettent de valider ou d'invalidier la structure proposée ci-dessus.

Dans un cadre analogue, Hein a préparé le complexe $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ en 1919 mais sa structure n'a été élucidée que 36 ans plus tard !

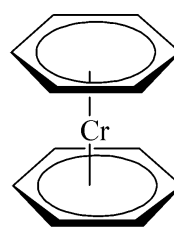
Les structures correctes des composés $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ et $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ sont représentées ci-dessous :



Ferrocène $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$



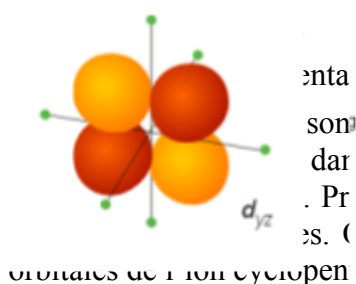
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$



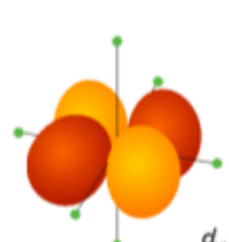
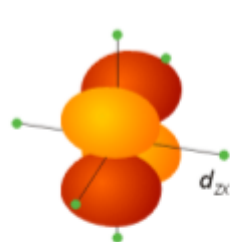
Le ferrocène est un complexe métallocène dans lequel un ion fer est inséré entre deux anions.

1.2.5 Donner l'état d'oxydation de l'atome de fer et du chrome dans les deux complexes ($Z(\text{Fe}) = 26$ et $Z(\text{Cr}) = 24$).

L'anion cyclopentadiényle est, comme le benzène, aromatique. En conséquence, les liaisons entre atomes de carbone sont comparables dans ces deux molécules. Les orbitales d d'un métal de transition sont représentées ci-dessous :

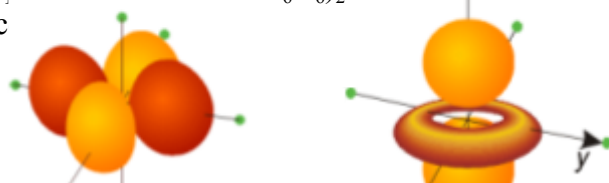


Orbitales d d'un ion cyclopentadiényle



Dans le ferrocène, tous les orbitaux d du fer sont occupés par des électrons. Les liaisons entre les atomes de carbone sont comparables à celles dans l'anion cyclopentadiényle. Les orbitales d du centre métallique et les orbitales p des ligands interagissent pour former des orbitales moléculaires.

1.2.7 Vérifier que $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ et $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ sont des complexes à 18 électrons, classiquement suivie



1.2.8 Des deux ligands, $(C_5H_5)^-$ et (C_6H_6) , quel est celui qui se coordine le plus fortement à un centre métallique ? Justifier la réponse.

Problème 2

2.1 Le cyclohexène, C_6H_{10} , réagit en solution avec le dihydrogène H_2 en présence d'un catalyseur hétérogène noté C pour former du cyclohexane, C_6H_{12} .

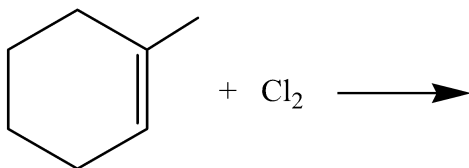
2.1.1 Ecrire l'équation bilan de la réaction d'hydrogénation du cyclohexène.

2.1.2 La vitesse de la réaction est doublée si la concentration de H_2 passe de $5 \cdot 10^{-5}$ M à $1 \cdot 10^{-4}$ M. Quel est l'ordre partiel de la réaction vis-à-vis du dihydrogène dans ces conditions ?

2.1.3 A forte concentration en dihydrogène H_2 , la vitesse de formation du cyclohexane est indépendante de la concentration $[H_2]$. Quel est l'ordre partiel de la réaction vis-à-vis du dihydrogène dans ces nouvelles conditions ?

2.1.4 Proposer un mécanisme en accord avec ces données.

2.2 Les dihalogènes comme Cl_2 ou Br_2 réagissent facilement avec les alcènes. On étudie ici l'addition du dichlore sur le 1-méthylcyclohex-1-ène dans deux solvants différents :



2.2.1 Dans un premier temps, cette addition est effectuée dans un solvant inerte comme le tétrachlorure de carbone (CCl_4). Proposer un mécanisme pour cette transformation. Rendre compte de la stéréosélectivité de cette réaction (on donnera la définition de ce terme).

2.2.2 Représenter les produits formés en représentation de Cram. Quelle est la relation stéréochimique entre les produits formés ?

2.2.3 Serait-il possible d'effectuer la réaction analogue avec le difluor ? Justifier.

2.2.4 Dans un deuxième temps, l'addition du dichlore est effectuée dans le méthanol comme solvant. Sans détailler le mécanisme, écrire en représentation de Cram tous les produits attendus.

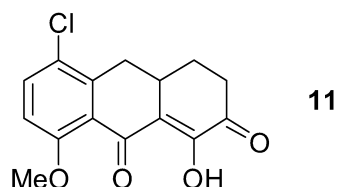
ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE

CHIMIE

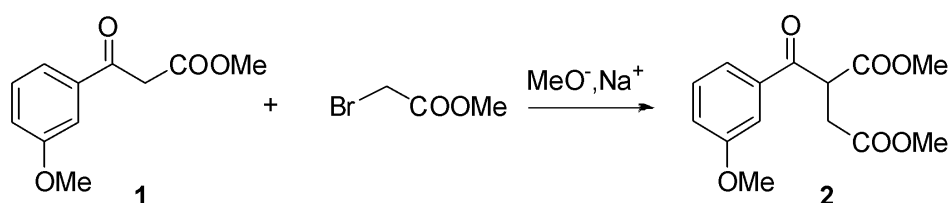
EXERCICE 2 :

Première partie

On s'intéresse à la synthèse de la molécule **11** qui constitue un fragment de tétracycline à activité antibiotique :



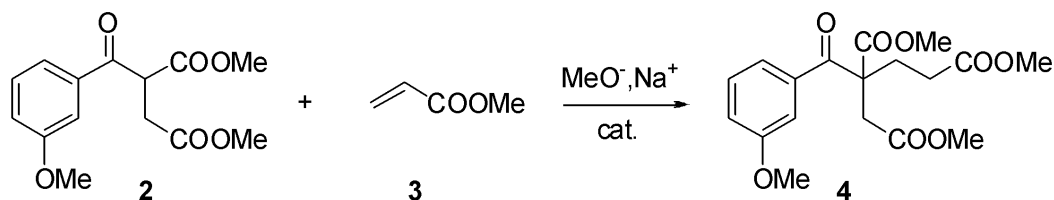
1 La synthèse débute par la condensation du céto-ester **1** sur le bromoacétate de méthyle en présence de méthylate de sodium :



1.1 Quelle est la nature de la réaction observée ?

1.2 Ecrire le mécanisme mis en jeu.

2 Le composé **2** réagit ensuite avec l'acrylate de méthyle **3** en présence d'une quantité catalytique de méthylate de sodium pour fournir le triester **4** :

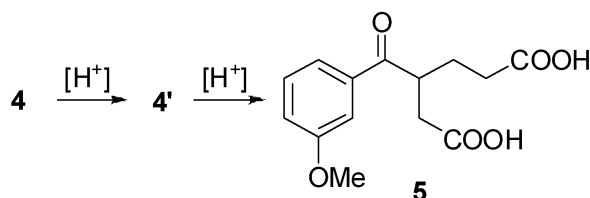


2.1 Quel est le site le plus acide de la molécule **2** ? Justifiez votre réponse.

2.2 Ecrire les structures limites les plus représentatives de la molécule **3**.

2.3 Proposer un mécanisme de formation du triester **4**.

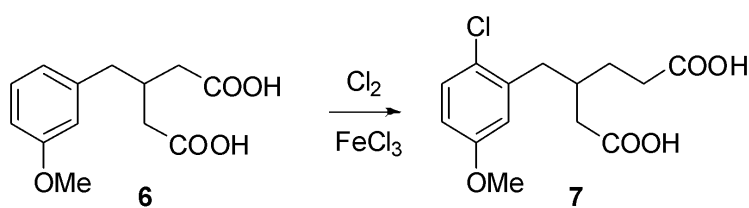
3 Le composé **4** est porté à ébullition dans l'acide sulfurique dilué. Dans un premier temps, on observe la formation d'un intermédiaire **4'** qui se transforme ensuite en diacide **5** :



3.1 Quelle est la structure du composé **4'** ?

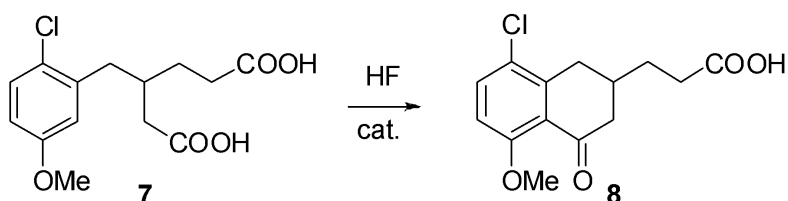
3.2 Préciser le nom des réactions impliquées dans les conversions de **4** en **4'**, et de **4'** en **5**.

4 La fonction cétone du composé **5** est réduite. Le diacide résultant **6**, traité par le dichlore en présence d'une quantité catalytique de trichlorure ferrique, donne le diacide **7** :



Quel mécanisme proposeriez vous pour rendre compte de cette transformation ?

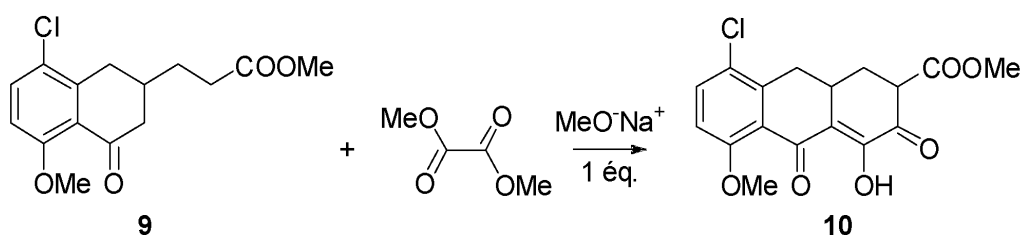
5 En présence d'une quantité catalytique d'acide fluorhydrique, le composé **7** fournit le composé **8** :



5.1 Quel est le mécanisme impliqué dans cette conversion ?

5.2 Dessiner quel(s) produit(s) aurai(en)t pu être observé(s) si le composé **6** avait été traité dans des conditions similaires.

6 Le composé **8**, estérifié par le méthanol en milieu acide, fournit l'ester méthylique **9**. L'étape clé de la synthèse est la condensation du composé **9** sur le diméthyloxalate qui fournit le tricycle **10** :



6.1 Proposez un mécanisme permettant de rendre compte de l'obtention de **10**.

6.2 Quelles conditions expérimentales utiliseriez vous pour transformer le composé **10** en molécule cible **11** ?

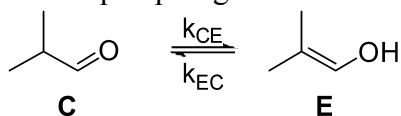
Seconde partie

7 La molécule **11** contient une fonction énol qui est impliquée dans un équilibre avec une forme cétonique.

7.1 Ecrire la réaction d'échange entre les deux formes énol et cétonique. Quel est le nom de la réaction correspondante ?

7.2 Comment peut-on justifier que la forme énol est prédominante dans la molécule **11** ?

8 De façon plus générale, la forme énol est minoritaire dans les dérivés carbonylés simples. Dans la suite de l'exercice, on cherche à évaluer quelques grandeurs relatives à la réaction :



dans l'eau à 298 K. De façon plus précise, on cherche à évaluer la constante d'équilibre de la réaction précédente, K_E , en mesurant séparément les valeurs des constantes cinétiques k_{CE} et k_{EC} .

8.1 Pour accéder à la valeur de k_{CE} , on étudie la cinétique de la réaction du diode I_2 sur l'aldéhyde **C** catalysée en milieu acide.

8.1.1 Quel est le produit de la réaction du diode sur l'aldéhyde **C** ?

8.1.2 Ecrire le mécanisme mis en jeu.

8.1.3 À quelle condition peut-on considérer que l'étude de la cinétique de réaction du diode I_2 sur l'aldéhyde **C** permet d'accéder à la valeur de k_{CE} ?

8.2 Pour accéder à la valeur de k_{EC} , on étudie la cinétique d'hydrolyse de l'énolate obtenu par dissolution dans l'eau de l'énolate de lithium préparé à partir de **C** dans le tétrahydrofurane.

8.2.1 Quel est le produit majoritairement formé lors de l'hydrolyse de cet énolate de lithium ?

8.2.2 Ecrire le mécanisme mis en jeu.

8.2.3 À quelle condition peut-on considérer que l'étude de l'hydrolyse de l'énolate de lithium permet d'accéder à la valeur de k_{EC} ?

8.3 On mesure $k_{CE}/k_{EC} = 1.28 \cdot 10^{-4}$.

8.3.1 Que vaut K_E ?

8.3.2 Quelles sont les proportions relatives à l'équilibre entre **C** et **E** ?

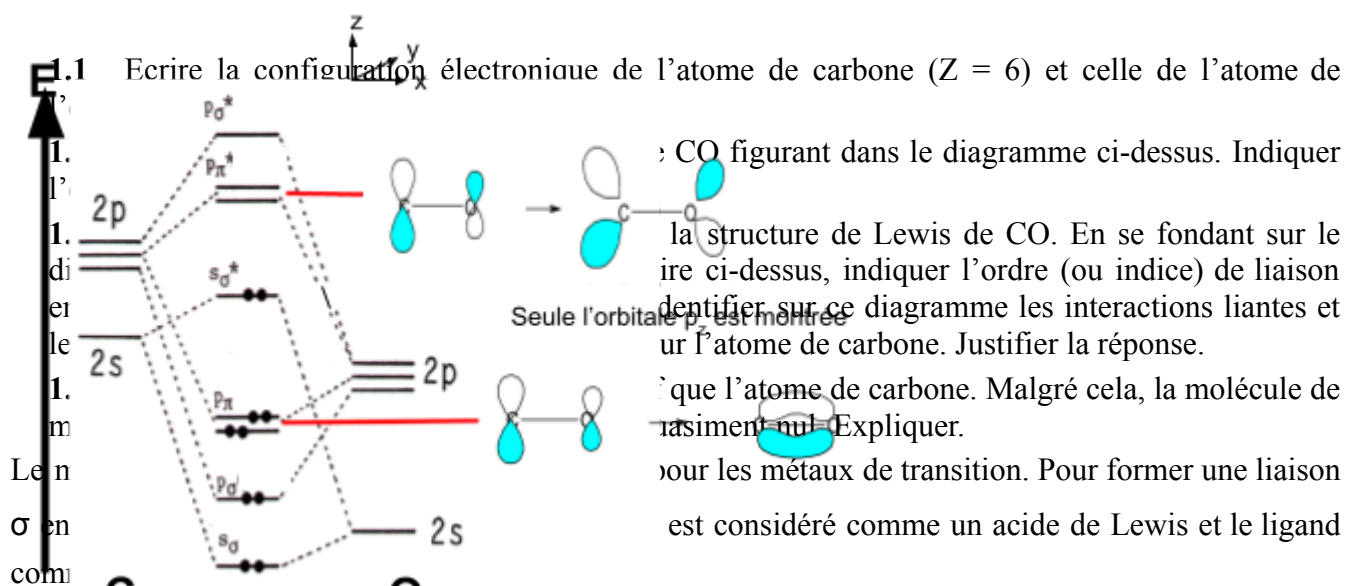
ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE

CHIMIE

EXERCICE 3 : (CONSEILLÉ POUR LES CANDIDATS DE LA DISCIPLINE SECONDAIRE)

Problème 1

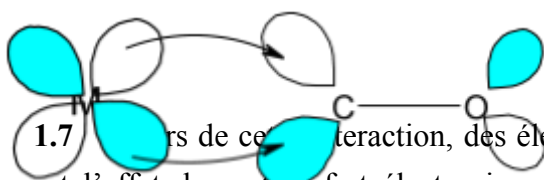
1. Le schéma énergétique des orbitales moléculaires du monoxyde de carbone (CO) est représenté dans le diagramme ci-dessous où seules les orbitales de la couche de valence du carbone et de l'oxygène ont été représentées.



1.5 Donner la définition d'un acide et d'une base de Lewis.

1.6 Le monoxyde de carbone forme des complexes carbonyle avec de nombreux métaux de transition, comme par exemple $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ou $\text{V}(\text{CO})_6$. En se fondant sur la structure des orbitales moléculaires discutées précédemment, avec quel atome le monoxyde de carbone se coordine-t-il au centre métallique ? Justifier.

Les complexes carbonyles de type $\text{M}(\text{CO})_6$ contiennent des centres métalliques riches en électrons situés sur les niveaux d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} . Le monoxyde de carbone présente quant à lui des orbitales π^* relativement basses en énergie dont la symétrie est adaptée pour interagir avec les orbitales d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} du métal. Cette interaction (appelé π -rétro-donation du métal vers le ligand) est schématisée ci-dessous :



1.7 À la suite de cette interaction, des électrons sont transférés du métal vers les orbitales π^*_{CO} . Quel est l'effet de ce transfert électronique sur la liaison entre les atomes de carbone et d'oxygène ? Expliquer.

1.8 Quel est l'effet de cette π -rétro-donation sur la liaison entre le métal et la molécule CO ? Expliquer.

Problème 2

2. Dans ce problème, on s'intéresse à l'anion cyanure CN^- et à son acide conjugué, l'acide cyanhydrique. On précise les propriétés acido-basiques de l'acide cyanhydrique et d'un alcool ROH : $pK_{a_{HCN/CN^-}} = 9,1$ et $pK_{a_{ROH/RO^-}} = 16$.

2.1 L'anion cyanure CN^- est isoélectronique du monoxyde de carbone. Expliquer ce terme et donne la structure de Lewis de l'ion cyanure.

L'acide lactique $CH_3-CH(OH)-CO_2H$ peut être préparé par réaction de l'acétaldéhyde, CH_3CHO avec des ions cyanure suivie par une hydrolyse en milieu acide. Dans la première étape, une cyanhydrine de formule $CH_3-CH(OH)(CN)$ est formée.

2.2 Comme l'acide cyanhydrique HCN n'est pas un nucléophile, KCN est utilisé pour effectuer la réaction avec l'acétaldéhyde CH_3CHO . Au fur et à mesure que la réaction progresse, le milieu est progressivement acidifié par un acide faible. Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

2.3 Ecrire le mécanisme de cette première étape.

2.4 L'acidification du milieu est indispensable, car en milieu suffisamment basique la réaction de formation de cyanhydrine est renversable. Expliquer.

2.5 La fonction nitrile ($-CN$) de la cyanhydrine formée est ensuite hydrolysée en milieu acide chlorhydrique en fonction acide carboxylique ($-COOH$) pour donner le produit final, l'acide lactique. Ecrire le mécanisme de l'hydrolyse dans ces conditions réactionnelles.

2.6 L'acide lactique ainsi préparé est obtenu sous forme d'un mélange racémique. Définir l'expression mélange racémique et justifier sa formation pendant cette synthèse.