

ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE

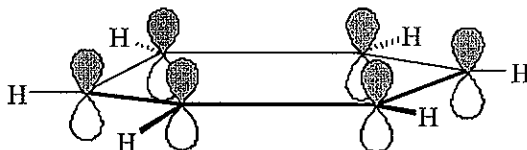
CHIMIE

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 schématisés ci-dessous.

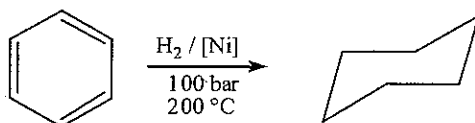


La structure du benzène a finalement été déterminée par diffraction des rayons X. On a ainsi montré que toutes les liaisons entre atomes de carbone ont la même longueur et se situent entre une liaison simple et une liaison double.

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 :

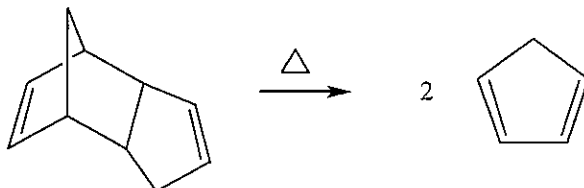


1.1.4 Sachant que l'enthalpie standard d'hydrogénation du benzène est de $-208 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et celle du cyclohexène, C_6H_{10} , de $-119 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, déterminer l'énergie de résonance du benzène.

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

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-dessous :



La deuxième étape est la déprotonation du cyclopentadiène.

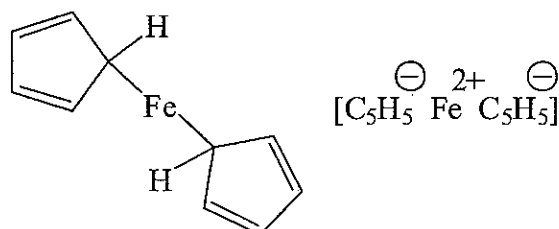
1.2.1 Proposer le mécanisme pour la réaction de rétro Diels-Alder en utilisant le formalisme des flèches.

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 :

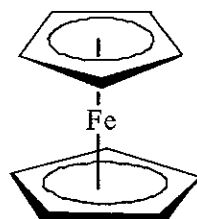
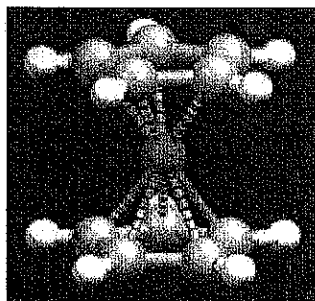


Néanmoins, les études sur ce produit ont montré que ce complexe était diamagnétique, que tous les protons de son spectre $^1\text{H-RMN}$ étaient magnétiquement équivalents et que son moment dipolaire est nul.

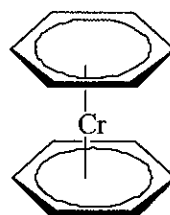
1.2.4 Evaluer dans quelle mesure les informations fournies permettent de valider ou d'invalidier la structure proposée ci-dessus.

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

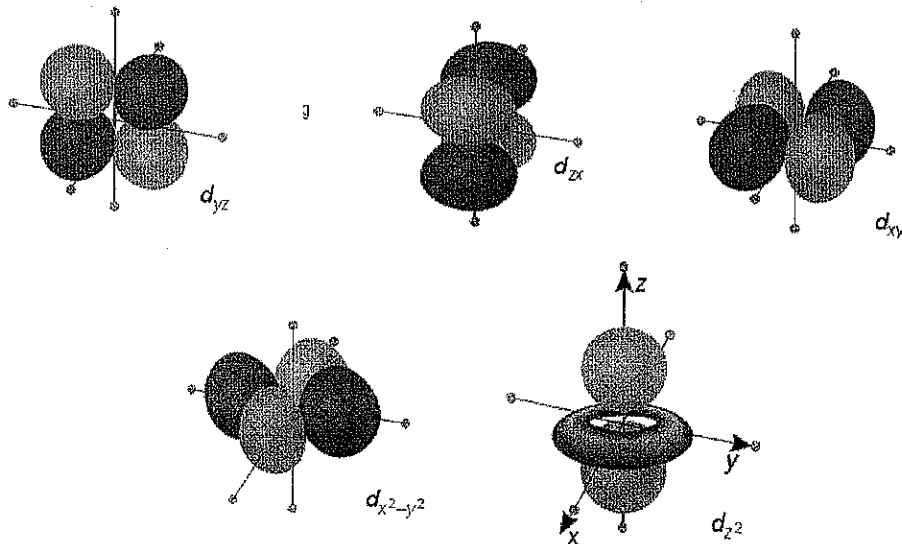


$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

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 :



1.2.6 L'anion cyclopentadiényle et le benzène sont des ligands π -donneurs. Dans le ferrocène, tous les atomes de carbone sont impliqués de la même façon dans la liaison avec le fer. Les liaisons entre atomes de carbone dans ce complexe sont légèrement plus longues que dans l'anion cyclopentadiényle seul. Proposer un mode d'interaction entre les orbitales d du centre métallique et ces ligands aromatiques. Quelles orbitales d possèdent la symétrie adaptée pour interagir avec des orbitales de l'ion cyclopentadiényle ? Faire un schéma de ces interactions.

1.2.7 Vérifier que $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ et $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ respectent la règle des 18 électrons, classiquement suivie dans ce type de complexe.

1.2.8 Des deux ligands, $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ 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} .

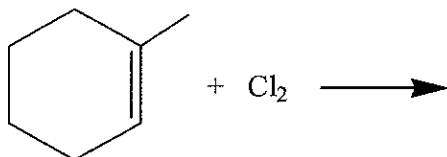
2.1.1 Ecrire l'équation bilan de la réaction d'hydrogénation du cyclohexène.

2.1.2 La vitesse de la réaction est doublée si la concentration de H_2 passe de $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ à $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. 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 $[\text{H}_2]$. 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.

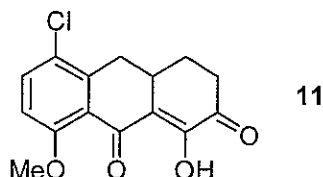
ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE

CHIMIE

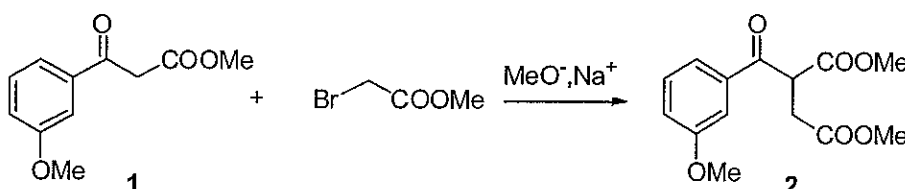
EXERCICE 2 :

Première partie

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



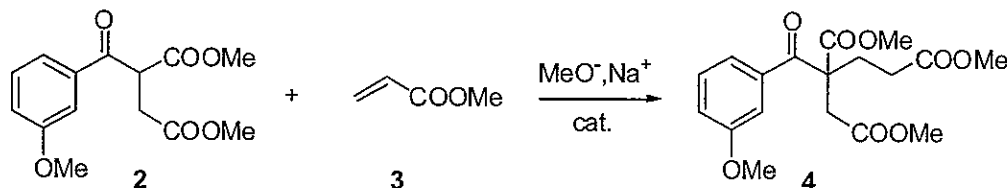
1 La synthèse débute par la condensation du céto-ester 1 sur le bromoacétate de méthyle en présence de méthylate de sodium :



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 :

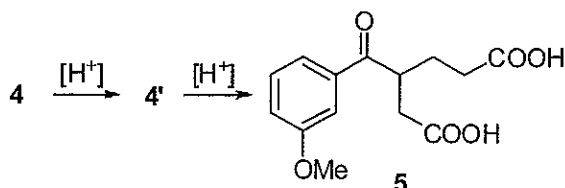


2.1 Quel est le site le plus acide de la molécule 2 ? Justifiez votre réponse.

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

2.3 Proposer un mécanisme de formation du triester 4.

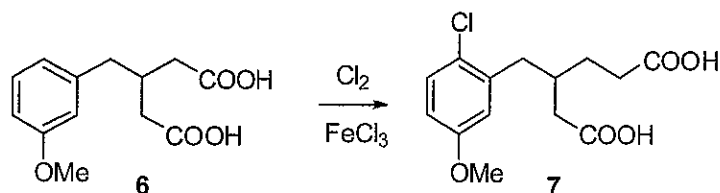
3 Le composé 4 est porté à ébullition dans l'acide sulfurique dilué. Dans un premier temps, on observe la formation d'un intermédiaire 4' qui se transforme ensuite en diacide 5 :



3.1 Quelle est la structure du composé 4' ?

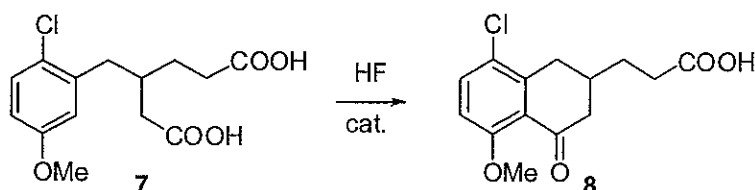
3.2 Préciser le nom des réactions impliquées dans les conversions de 4 en 4', et de 4' en 5.

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 ?

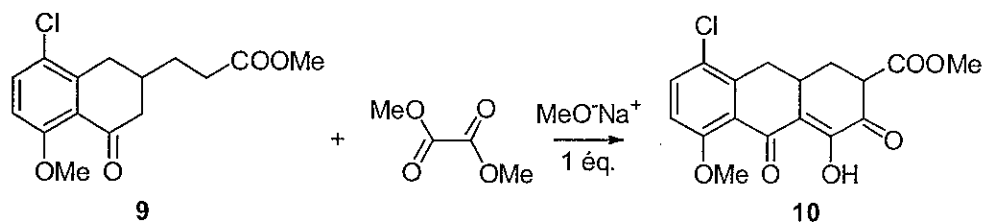
5 En présence d'une quantité catalytique d'acide fluorhydrique, le composé **7** fournit le composé **8** :



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** ?

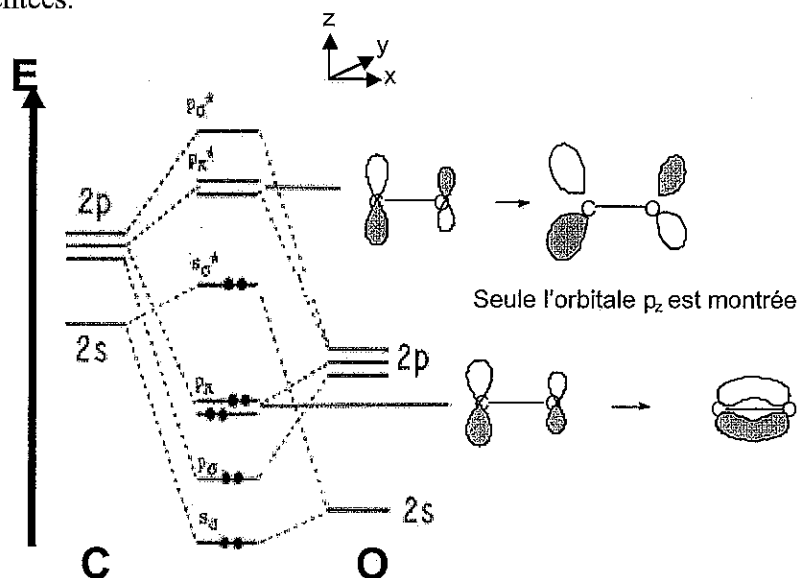
ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE

CHIMIE

EXERCICE 3 : (CONSEILLE 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.



1.1 Écrire la configuration électronique de l'atome de carbone ($Z = 6$) et celle de l'atome de l'oxygène ($Z = 8$).

1.2 Représenter les orbitales moléculaires de CO figurant dans le diagramme ci-dessus. Indiquer l'état d'hybridation de l'atome de carbone.

1.3 A partir des schémas précédents, écrire la structure de Lewis de CO. En se fondant sur le diagramme énergétique des orbitales moléculaires ci-dessus, indiquer l'ordre (ou indice) de liaison entre les atomes de carbone et d'oxygène et identifier sur ce diagramme les interactions liantes et le(s) doublet(s) libre(s) éventuellement présent(s) sur l'atome de carbone. Justifier la réponse.

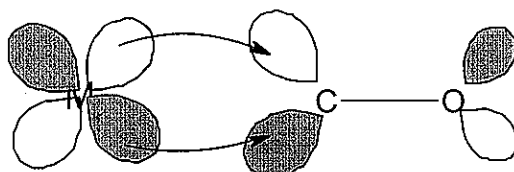
1.4 L'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome de carbone. Malgré cela, la molécule de monoxyde de carbone a un moment dipolaire quasiment nul. Expliquer.

Le monoxyde de carbone est un assez bon ligand pour les métaux de transition. Pour former une liaison σ entre le métal et un ligand, le centre métallique est considéré comme un acide de Lewis et le ligand comme une base de Lewis.

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 $M(CO)_6$ 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 Lors 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 : $pK_{aHCN/CN^-} = 9,1$ et $pK_{aROH/RO^-} = 16$.

2.1 L'anion cyanure CN^- est isoélectronique du monoxyde de carbone. Expliquer ce terme et donner 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.

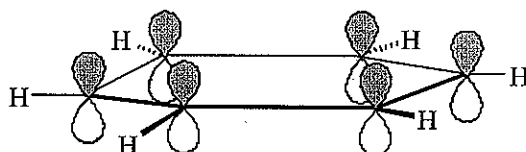
EXAM OF SCIENTIFIC CULTURE
CHEMISTRY

PROBLEM 1 :

Part one

1.1 Benzene is an aromatic compound with the molecular formula C_6H_6 . Its structure was unknown until 1865, when Kékulé proposed (after having dreamed of a snake biting its tail) a cyclic structure of benzene.

1.1.1 Draw the Lewis structure of benzene, indicate the hybridization of each carbon atom and identify the orbitals schematized below.

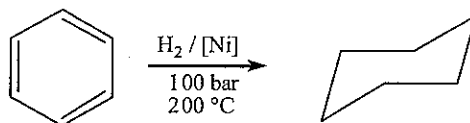


The structure of benzene was finally elucidated by X-ray crystallography. This way it was shown that all CC bonds have the same length intermediate between a simple and a double bond.

1.1.2 Make an interpretation of this CC bond length of benzene by writing mesomeric forms. Which of these forms describes best the molecule ?

1.1.3 Give the Hückel rules justifying the aromatic character of a compound.

The hydrogenation of benzene is realized in a single step in the presence of a catalyst to give cyclohexane as shown below :

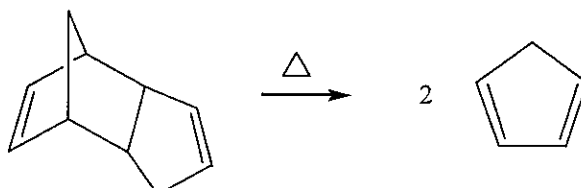


1.1.4 Knowing that the standard enthalpy of hydrogenation of benzene is $-208 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and the one of cyclohexene, C_6H_{10} , is $-119 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, determine the resonance energy of benzene.

The UV spectrum of benzene gives three absorption bands, among which one is very intense with a molar absorption coefficient (ϵ) of $50000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

1.1.5 Which phenomenon is responsible for this intense absorption band in the UV spectrum of benzene ?

1.2. The cyclopentadienyl anion is also an aromatic compound with the molecular formula $(C_5H_5)^-$. This anion is quite important in organometallic chemistry as a ligand for transition metals, one example being ferrocene. The cyclopentadienyl anion is easily prepared in two steps: the first step is a retro-Diels-Alder reaction, achieved by simply heating dicyclopentadiene, as shown below:



The second step is the deprotonation of cyclopentadiene.

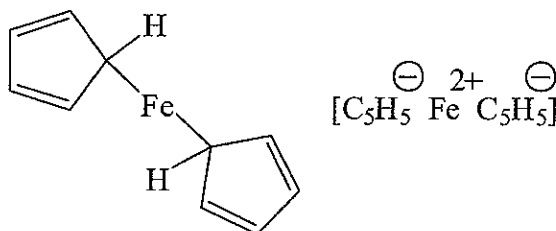
1.2.1 Propose a mechanism for the retro-Diels-Alder reaction using reaction arrows.

The deprotonation of cyclopentadiene is achieved in the presence of sodium hydroxide in DMSO (dimethylsulfoxide).

1.2.2 Knowing the pKa value of methane to be about 40, justify the higher acidity of cyclopentadiene (pKa = 20).

1.2.3 Which role does play the DMSO solvent during this reaction ?

1.2.4 In 1951, the first publication appeared describing ferrocene as a new, orange-coloured, iron-containing complex which exhibited a surprising chemical stability. This compound was particularly remarkable since, at that time, it was still thought that a transition metal-carbon bond was unstable. The structure initially proposed for this new complex is the following :

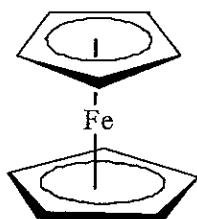
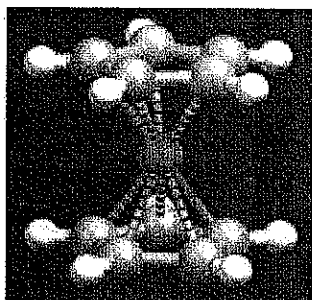


Nevertheless, studies of this product have shown that this complex is diamagnetic, that all protons are equivalent in the ^1H NMR spectrum and that its dipole moment is zero.

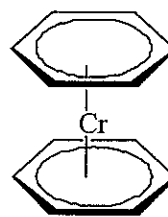
1.2.5 Evaluate how these new informations allow to validate or invalidate the structure shown above.

In a similar perspective, Hein had prepared the complex $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in 1919, however, its structure had not been elucidated until 36 years later !

The actual structures of these compounds $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ et $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ are given below :



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

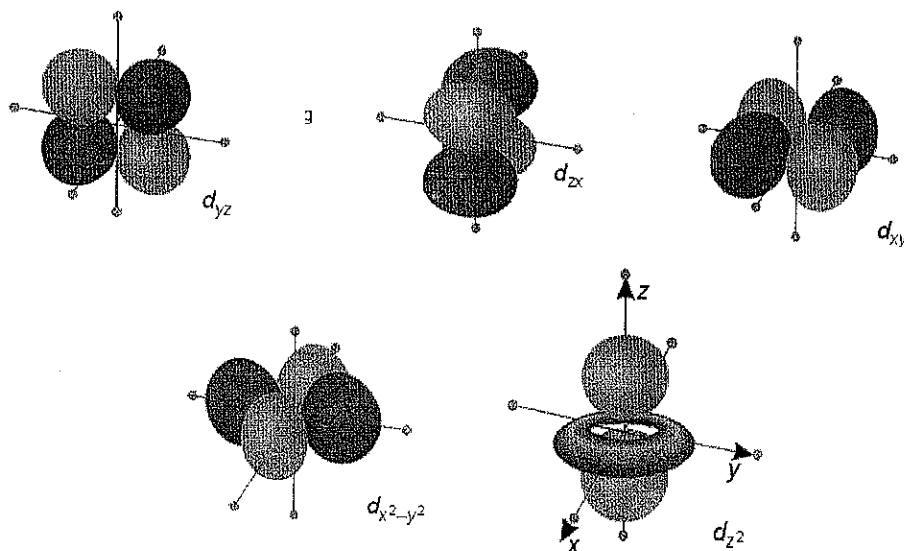


$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$

Ferrocene is a metallocene complex in which the iron ion is inserted in between two anions.

1.2.6 Give the oxidation states of the iron and chromium atoms in these two complexes ($Z(\text{Fe}) = 26$ et $Z(\text{Cr}) = 24$).

The cyclopentadienyl anion is, just as benzene, aromatic. Therefore, the CC bonds in these two molecules are comparable. The d-orbitals of a transition metal are shown below :



1.2.7 The cyclopentadienyl anion and benzene are π -donor ligands. In ferrocene, each carbon atom is equally involved in the bonding with the iron metal center. The CC bond distances in the complex are slightly longer than in the non-coordinated cyclopentadienyl anion. Propose a mode of interaction between the d-orbitals of the metal center and these aromatic ligands. Which of the d-orbitals does possess a suitable symmetry in order to interact with the orbitals of the cyclopentadienyl anion? Draw a scheme of these interactions.

1.2.8 Verify that both $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ and $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ respect the 18-electron rule, which is in general fulfilled for this type of complexes.

1.2.9 Which of these two ligands, $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ or (C_6H_6) , does coordinate more strongly to a metal center? Justify your answer.

Part two

2.1 Cyclohexene, C_6H_{10} , reacts in solution with dihydrogen H_2 in the presence of a heterogeneous catalyst, noted C, to form cyclohexane, C_6H_{12} .

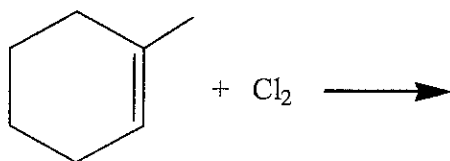
2.1.1 Write the balanced equation of the hydrogenation reaction of cyclohexene.

2.1.2 The reaction rate is doubled when the concentration of H_2 passes from $5 \cdot 10^{-5}$ M to $1 \cdot 10^{-4}$ M. What is the reaction order in $[\text{H}_2]$ under these conditions?

2.1.3 At high concentrations of dihydrogen H_2 , the reaction rate for the formation of cyclohexane is independent of the concentration of $[\text{H}_2]$. What is the reaction order in $[\text{H}_2]$ under these new conditions?

2.1.4 Propose a mechanism consistent with these data.

2.2 Dihalides such as Cl_2 or Br_2 react easily with alkenes. Here the addition of chlorine to 1-methylcyclohex-1-ene in two different solvents is studied :



2.2.1 In a first experiment, this addition is carried out in an inert solvent such as tetrachloromethane (CCl_4). Propose a mechanism for this transformation. Indicate the stereoselectivity of this reaction (give the definition of this term).

2.2.2 Write the final products in the presentation of Cram. Which stereochemical relationship does exist between the products formed ?

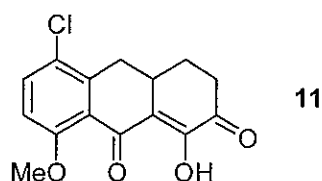
2.2.3 Would it be possible to realize the analogous reaction with fluorine ? Justify your answer.

2.2.4 In a second experiment the addition of chlorine is realized in methanol as a solvent. Without detailing the mechanism, write the Cram representation of all expected products.

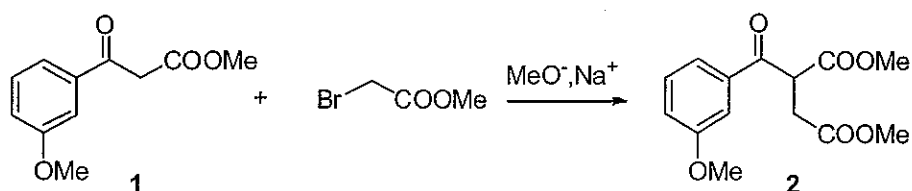
EXAM OF SCIENTIFIC CULTURE
CHEMISTRY

PROBLEM 2:*Part one*

This part is devoted to the synthesis of the molecule **11** which is a fragment of a tetracycline antibiotic :



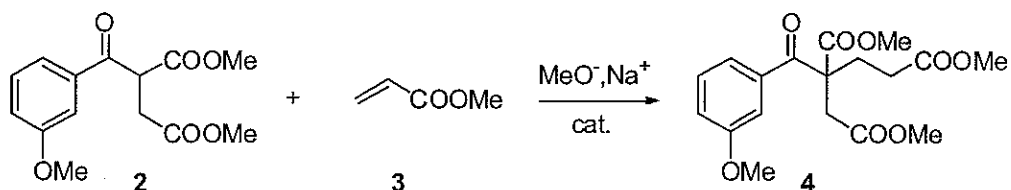
1 The synthesis starts with the condensation of the ketoester **1** onto methyl bromoacetate in the presence of sodium methylate :



1.1 What is the type of the observed reaction ?

1.2 Propose a mechanism to account for that transformation.

2 The compound **2** subsequently reacts with methyl acrylate **3** in the presence of a catalytic amount of sodium methylate to provide the triester **4** :

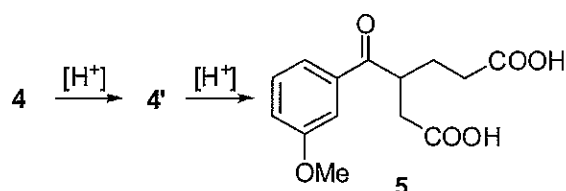


2.1 What is the most acidic site in the molecule **2** ? Justify your answer.

2.2 Draw the most significant mesomeric forms of the molecule **3**.

2.3 Propose a mechanism accounting for the formation of the triester **4**.

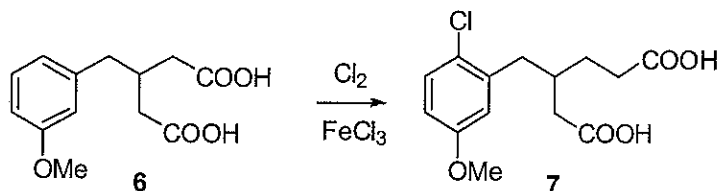
3 The compound **4** is refluxed in diluted sulfuric acid. One first observes the formation of an intermediate **4'** which subsequently yields the diacid **5** :



3.1 What is the structure of the compound 4' ?

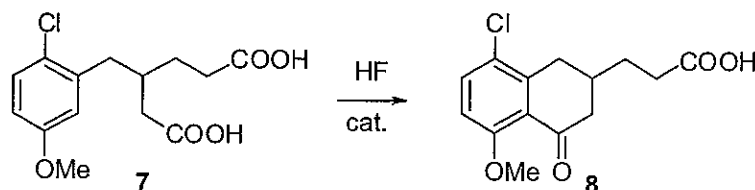
3.2 Precise the names of the reactions converting 4 into 4', and 4' into 5.

4 The ketone functional group in compound 5 is reduced. The resulting diacid 6, treated by dichlorine in the presence of a catalytic amount of ferric chloride yields the diacid 7 :



Which mechanism could you propose to account for this transformation ?

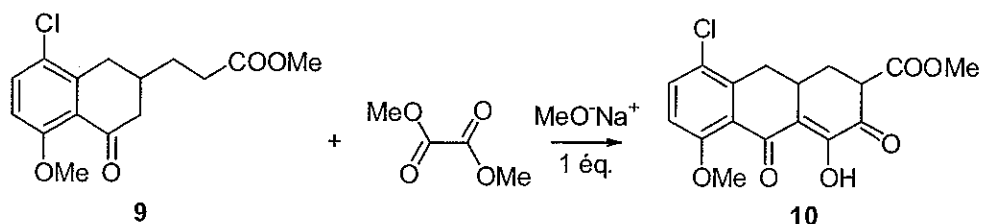
5 In the presence of a catalytic amount of fluorhydric acid, the compound 7 yields the compound 8 :



5.1 What is the mechanism of this transformation ?

5.2 Draw the compound(s) which could be obtained if the diacid 6 would be submitted to similar experimental conditions.

6 The compound 8, esterified by methanol under acidic conditions, yields the methyl ester 9. The key step of the synthesis is the condensation of the compound 9 with dimethyloxalate yielding the tricycle 10 :



6.1 Propose a mechanism for the formation of the compound 10.

6.2 Which experimental conditions would you adopt to convert the compound 10 into the targeted compound 11 ?

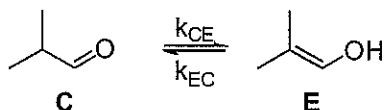
Part two

7 The molecule 11 contains an enol functional group which exchanges with a keto form.

7.1 Write down the exchange reaction between the two states enol and keto. What is the name of the corresponding reaction ?

7.2 How can you justify that the enol state predominates in the molecule 11 ?

8 As a general rule of thumb, the enol form is minor in simple carbonyl derivatives. In the following, one is interested to extract a few parameters associated to the reaction :



in water at 298 K. More precisely, the idea is to evaluate the thermodynamic constant of the preceding reaction, K_E , by separately measuring the rate constants k_{CE} and k_{EC} .

8.1 The kinetics of diiodine I_2 reaction with the aldehyde **C** catalyzed by acids is adopted to measure k_{CE} .

8.1.1 What is the product of the reaction of diiodine with the aldehyde **C** ?

8.1.2 Propose a mechanism for this transformation.

8.1.3 What is the condition that allows to derive k_{CE} from the kinetic analysis of the reaction of diiodine I_2 with the aldehyde **C** ?

8.2 The kinetics of hydrolysis of the enolate obtained from dissolving into water the lithium enolate prepared from **C** in tetrahydrofuran is studied to derive k_{EC} .

8.2.1 What is the major product which is formed upon hydrolyzing the lithium enolate ?

8.2.2 Propose a mechanism for this transformation.

8.2.3 What is the condition such that k_{EC} can be extracted from studying the kinetics of hydrolysis of the lithium enolate ?

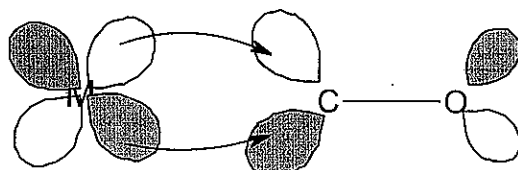
8.3 One observes $k_{\text{CE}}/k_{\text{EC}} = 1.28 \cdot 10^{-4}$.

8.3.1 What is the value of K_E ?

8.3.2 What are the relative proportions of **C** and **E** at chemical equilibrium ?

discussed earlier, which atom of the carbon monoxide does coordinate to the metal center? Justify your answer.

Carbonyl complexes of the type $M(CO)_6$ contain metal centers rich in electrons placed on the d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} levels. At the same time, carbon monoxide has π^* orbitals relatively low in energy whose symmetry is suitable for interaction with the metal d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} orbitals. This interaction (called π -back-donation of the metal towards the ligand) is schematized below :



1.7 During this interaction, electrons are transferred from the metal towards the π^*_{CO} orbitals. How does this electronic transfer affect the CO bond? Explain.

1.8 Which effect does have this π -back-donation on the bond between M and CO ? Explain.

Part two

2. In this problem, the cyanide anion and its conjugated acid, hydrogen cyanide, are discussed. The acid-base properties of hydrogen cyanide and those of an alcohol, ROH, are given : $pK_{a_{HCN/CN^-}} = 9.1$ et $pK_{a_{ROH/RO^-}} = 16$.

2.1 The cyanide anion CN^- is isoelectronic with carbon monoxide. Explain the meaning of this term and write the Lewis structure of the cyanide anion.

Lactic acid $CH_3-CH(OH)-CO_2H$ can be obtained by reacting acetaldehyde, CH_3CHO with the cyanide anion, followed by an hydrolysis in acidic media. In the first step of the reaction, cyanhydrine with the molecular formula $CH_3-CH(OH)(CN)$ is formed.

2.2 Since hydrogen cyanide HCN is not a nucleophile, KCN is used to observe the reaction with acetaldehyde CH_3CHO . As the transformation advances, the reaction medium is progressively acidified with a weak acid. Write the equilibrated reaction equation.

2.3 Write the reaction mechanism of the first step.

2.4 Turning the reaction medium acidic is indispensable, since in a sufficiently basic medium the reaction of the formation of cyanhydrine is reversible. Explain.

2.5 The nitrile function ($-CN$) of the cyanhydrine product is hydrolyzed in a subsequent step in a hydrochloric acidic medium to give a carboxylic acid function ($-COOH$), forming lactic acid as the final product. Write the mechanism of this hydrolysis under these reaction conditions.

2.6 The lactic acid prepared this way is obtained as a racemic mixture. Give the definition of this expression and justify its formation during this synthesis.