

Samedi 17 janvier 2008

DS n°4

Chimie Organique, Architecture de la matière et Cinétique Chimique

Durée : 4 heures

Instructions générales :

- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend **10** pages.
- Les candidats sont invités à porter une attention toute particulière à la **qualité de la rédaction, de l'orthographe et des justifications**.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.
- Les parties sont indépendantes. Elles peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat.

Partie 1 [22% des points] :

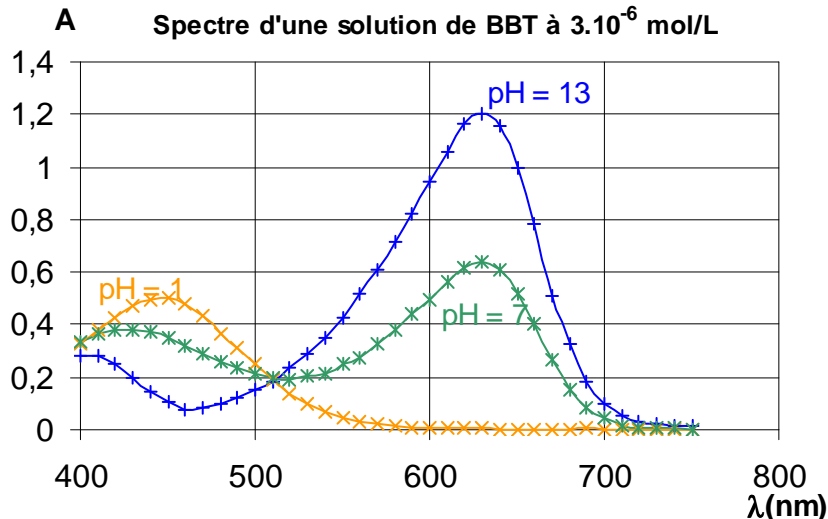
Indicateurs colorés - pH

D'après l'épreuve du CAPES externe 2006

Toutes les études de cette partie sont conduites à $T = 298\text{ K}$.

1. Absorbance d'un indicateur coloré : le bleu de bromothymol

L'absorbance d'une solution de bleu de bromothymol à différents pH est donnée par le diagramme suivant :



1.1. LOI DE L'ABSORPTION UV-VISIBLE :

1.1.1. Définir l'absorbance A d'une solution.

1.1.2. On rappelle la loi qui donne A en fonction de la concentration lorsqu'une seule espèce absorbe à cette longueur d'onde : $A = \epsilon l c$. Comment s'appelle-t-elle ? Et comment se nomme la constante ϵ ?

1.1.3. La cuve utilisée a une longueur $l = 1\text{ cm}$; calculer ϵ pour le bleu de bromothymol à $\text{pH} = 13$ pour une longueur d'onde de 630 nm (correspondant au maximum d'absorption).

1.2. Prévoir la couleur des deux formes du bleu de bromothymol à $\text{pH} 1$ et 13 connaissant leurs longueurs d'onde d'absorption maximale : respectivement 450 nm et 630 nm .



1.3. On étudie le maximum d'absorption à 630 nm.

1.3.1 Quel est le phénomène physique mis en jeu lors de l'absorption d'un photon de longueur d'onde 630 nm par la forme basique ?

1.3.2 Calculer, en joules et en électron-volts, l'énergie de ce photon.

(Rappel : $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}\text{J}$.)

2. Dosage d'une solution d'acétate de sodium (ou éthanoate de sodium), suivi pH-métrique et colorimétrique

On envisage d'utiliser un indicateur coloré pour le dosage d'une solution d'acétate de sodium de volume $V_b = 200\text{ mL}$ et de concentration $c_b = 1,00 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 1,60 \cdot 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$.

2.1. Donner l'équation de la réaction de dosage.

2.2. Définir l'équivalence d'un dosage en général et calculer le volume équivalent dans le dosage considéré ici.

2.3. Déterminer le pH initial de la solution d'acétate de sodium de concentration c_b .

2.4. Donner la valeur du pH à la demi-équivalence en justifiant brièvement.

2.5. Déterminer la valeur du pH à l'équivalence du dosage.

2.6. Tracer l'allure de la courbe donnant l'évolution du pH en fonction du volume V_a d'acide fort versé.

2.7. Peut-on utiliser le bleu de bromothymol pour repérer l'équivalence de ce dosage ? Pourquoi ?

2.8. Peut-on utiliser l'hélianthine pour repérer l'équivalence de ce dosage ? Pourquoi ?

3. Dosage d'une solution d'acétate de sodium, suivi conductimétrique

On se propose de réaliser le même dosage par une méthode conductimétrique : dosage de $V_b = 200\text{ mL}$ d'une solution d'acétate de sodium et de concentration $c_b = 1,00 \cdot 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 1,60 \cdot 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$.

3.1. Quel type de matériel faut-il utiliser pour ce dosage ?

3.2. Les mesures donnent la conductivité de la solution. Préciser l'unité de cette grandeur.

3.3. Donner littéralement puis numériquement l'équation de la courbe donnant la conductivité en fonction du volume V_a d'acide versé et de données utiles :

3.3.1. avant l'équivalence.

3.3.2. après l'équivalence.

3.4. Représenter l'allure de la courbe de dosage conductimétrique donnant la conductivité σ en fonction du volume V_a d'acide versé, en faisant apparaître le volume à l'équivalence. Pourquoi n'est-il pas nécessaire de représenter la conductivité corrigée $\sigma(V_b + V_a)$ en fonction de V_a pour ce dosage ?

3.5. Ce dosage est-il préférable au dosage colorimétrique ? Pourquoi ?

Données numériques complémentaires, à 298 K :

Espèce	$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	bleu de bromothymol	hélianthine
pKa	4,8	7,3	3,5

Produit ionique de l'eau : $\text{p}K_e = 14,0$; Constante de Planck : $h = 6,63 \cdot 10^{-34}\text{ J.s}$

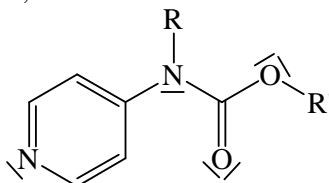
Conductivités molaires ioniques à dilution infinie, λ° , exprimées en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$:

ion	H_3O^+	HO^-	Cl^-	Na^+	CH_3COO^-
$\lambda^\circ / \text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$	35,0	19,8	7,6	5,0	4,1

On négligera l'influence de la concentration sur la conductivité molaire ionique.

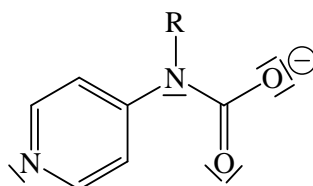
Partie 2 [20% des points] :**Hydrolyse basique des carbamates***D'après l'épreuve du concours ENS 2001 filière BCPST*

Les carbamates pyridiniques sont utilisés comme pesticides. Lors de l'utilisation d'un pesticide, deux domaines sont concernés : la cible sur laquelle le pesticide exerce son action et le milieu environnant dans lequel il est considéré comme un contaminant. Dans ce milieu, sa dégradation est importante : l'une des voies de dégradation est biologique ; l'autre, chimique, est constituée d'une réaction d'hydrolyse de la fonction ester de la molécule. Nous allons étudier le mécanisme de cette réaction d'hydrolyse dans différentes conditions, dans le cas des carbamates pyridiniques de formule générale :



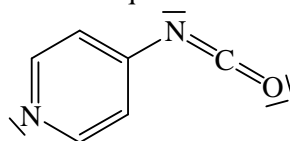
Deux mécanismes réactionnels peuvent intervenir :

a) dans le cas général, un mécanisme bimoléculaire de type B_{AC2} , consistant en une addition nucléophile de HO^- sur le carbone fonctionnel de l'ester qui conduit par une réaction équilibrée à un intermédiaire chargé négativement où le carbone fonctionnel est tétraédrique (constantes de vitesse k_2 et k_{-2}) puis, par élimination de ROH , à la base conjuguée d'un acide carbamique (constante de vitesse k_3 très grande devant k_2 et k_{-2}) :



base conjuguée d'acide carbamique obtenue

b) dans le cas où R est un hydrogène, un mécanisme monomoléculaire de type $E1_{CB}$ qui débute par une étape rapide et équilibrée de déprotonation de l'azote par HO^- (constante d'acidité associée au couple du substrat noté $HS/S^- : K_a$), suivie de l'élimination de RO^- pour donner l'isocyanate représenté ci-dessous (étape cinétiquement limitante de constante k_1). Cet isocyanate, par action de HO^- , donne en trois étapes, la base conjuguée de l'acide carbamique.



isocyanate

Dans les deux cas, la base conjuguée de l'acide carbamique se décompose pour donner une 4-aminopyridine.

1- En vous aidant des informations données, écrire soigneusement les deux mécanismes réactionnels a) et b) menant à la base conjuguée de l'acide carbamique décrits ci-dessus. Pour la seconde étape du mécanisme a), on se limitera à l'écriture d'une équation-bilan.

2- Déterminer, pour chacun des mécanismes, l'expression de la loi de vitesse d'hydrolyse d'un carbamate. (Pour le mécanisme a), on fera l'hypothèse que k_2 et k_{-2} sont négligeables devant k_3 .) Faire apparaître $[HS]$ dans ces lois si cela n'est pas déjà le cas. Quel est l'ordre global de la réaction (dans les deux cas) ?

3- On se propose de vérifier ces lois de vitesse. Pour le composé où $R = H$ et $R' = CH_3$, par exemple, on introduit dans le milieu le substrat et de la soude en large excès. On observe alors une loi de vitesse du pseudo premier ordre :

$$v = k.[HS]_{tot}$$

où $[HS]_{tot}$ représente la concentration totale en substrat, protoné et déprotoné à l'instant t .

La mesure de k à différents pH donne les résultats suivants :

pH	12,42	12,82	13,12	13,42	13,82	14,10	14,30	14,42
k (s^{-1})	0,005	0,011	0,020	0,038	0,076	0,090	0,091	0,091

3.1- Expliquer le terme « pseudo premier ordre ».

3.2- Tracer la courbe de variation $\log k = f(\text{pH})$.

3.3- Montrer que le graphe obtenu est en accord avec les lois de vitesse correspondant aux deux mécanismes en considérant deux zones de pH : dans la première on négligera $[S^-]$ devant $[HS]$, et dans la seconde $[HS]$ devant $[S^-]$. On donnera l'expression de k dans les deux cas. Ce graphe permet-il de trancher entre les deux mécanismes ? Déterminer graphiquement le pK_a du composé étudié.

3.4- Expliquer pourquoi le pK_a du couple HS/S^- du carbamate étudié ci-dessus a une valeur beaucoup plus basse que celui du couple $R_1R_2NH/R_1R_2N^-$ des amines secondaires (où R_1 et R_2 sont des groupes alkyles).

4- Pour identifier le mécanisme d'hydrolyse, on établit la relation de Brønsted relative à l'influence du groupe partant sur le mécanisme :

$$\log(k_{OH}) = \alpha.pK_a(\text{ROH}/\text{RO}^-) + \beta$$

Où :

- * $k_{OH} = k / [HO^-]$
- * $pK_a = pK_a$ du groupe partant (phénol ou alcool)
- * α et β sont des constantes

Appliquée à une série de carbamates, elle permet de distinguer deux familles de composés :

⇒ quand $R = H$:

- pour $R' = C_6H_5$, $pNO_2C_6H_4$, $mClC_6H_4$, Cl_3CCH_2 , l'expression est :

$$\log(k_{OH}) = -1,38.pK_a + 15,05$$

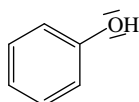
- pour $R' = CH_3$, $CH_3OCH_2CH_2$, CH_3CH_2 , l'expression est :

$$\log(k_{OH}) = -0,10.pK_a + 1,98$$

⇒ quand $R = CH_3$:

l'expression est : $\log(k_{OH}) = -0,10.pK_a + 1,98$

aussi bien pour $R' = CH_3$ que pour $R' = C_6H_5$.



4.1- Pourquoi les phénols ($\text{PhOH} =$ $)$ sont-ils plus acides que les alcools ?

4.2- Expliquer pourquoi les pentes de ces expressions sont négatives.

4.3- Quel est le seul mécanisme qui peut correspondre au **cas où $R=CH_3$** ? Interpréter la faible valeur de la pente de la droite en valeur absolue (0.10).

4.4.- Quel(s) mécanisme(s) peuvent correspondre au **cas où $R=H$** ? Dessiner les bases $R'O^-$ dans les 7

cas étudiés. (p signifie para = substitution en 1,4- : , et m méta = substitution en 1,3- :) Quelles sont les bases les plus stables : les quatre premières ou les trois suivantes ? Pourquoi ? Dans quelle série de mesure $R'O^-$ est-il un meilleur groupe partant ? Quel mécanisme est adopté dans chaque cas ?

Partie 3 [12% des points] :

La liaison hydrogène

D'après l'épreuve du concours ENS Cachan 3^{ème} année 2004

1) Rappeler brièvement ce qu'est une liaison hydrogène (conditions d'existence, énergie mise en jeu...). Vous donnerez un exemple de liaison hydrogène en milieu liquide.

2) La figure 1 représente l'évolution des températures d'ébullition (sous pression atmosphérique) des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14, 15 et 16 du tableau périodique, en fonction du numéro de la période à laquelle appartient l'élément.

Commenter l'évolution observée pour les composés de ces trois colonnes.

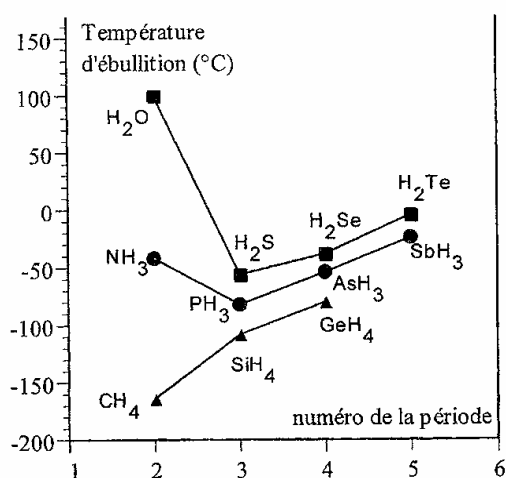
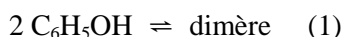


Figure 1.

3) On considère l'association par liaison hydrogène du phénol (C₆H₅OH) dans le tétrachlorométhane (CCl₄). (CCl₄ est ici le solvant.) Le degré d'association du phénol est deux, c'est-à-dire qu'il se forme un dimère cyclique par formation de deux liaisons hydrogène, suivant l'équilibre (1) :



a) Représenter le dimère, que l'on notera D dans la suite.

On étudie l'équilibre d'association du phénol par spectroscopie UV-visible, car le phénol libre et l'agrégat D absorbent à des longueurs d'onde différentes et suffisamment éloignées l'une de l'autre. On mesure des absorbances, A_I (phénol libre) et A_D (agrégat D) en fonction de la concentration initiale en phénol, dite concentration nominale C_n. Le tableau suivant rassemble les données expérimentales :

C _n (mol.L ⁻¹)	0	0,0008	0,0016	0,004	0,008	0,016
A _I	0	0,175	0,315	0,67	1,1	1,8
A _D	0	0,01	0,02	0,055	0,14	0,4

b) Tracer le graphe A_I = f(C_n). Pour ces solutions de phénol dans le CCl₄, la loi A = ε l c est-elle vérifiée en apparence ? Pourquoi ?

On donne également la constante d'équilibre de (1) : K = 70. On appelle ε_I et ε_D les constantes des bandes correspondant respectivement à A_I et A_D. On donne ε_D = 63 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Le chemin optique parcouru dans les expériences par le faisceau lumineux est l = 1 cm. On assimilera activité et concentration.

- c) Calculer la concentration en phénol libre à l'équilibre en fonction de la concentration en dimère D et de la constante K.
- d) En supposant que la loi $A = \epsilon l c$ est valide pour le phénol libre et pour le dimère, donner une expression de A_1 en fonction de K, ϵ_1 , ϵ_D , l et A_D .
- e) Vérifier graphiquement à l'aide des données du tableau que la relation obtenue est valide. En déduire une valeur de ϵ_1 . Conclure.

Partie 4 [22% des points] :

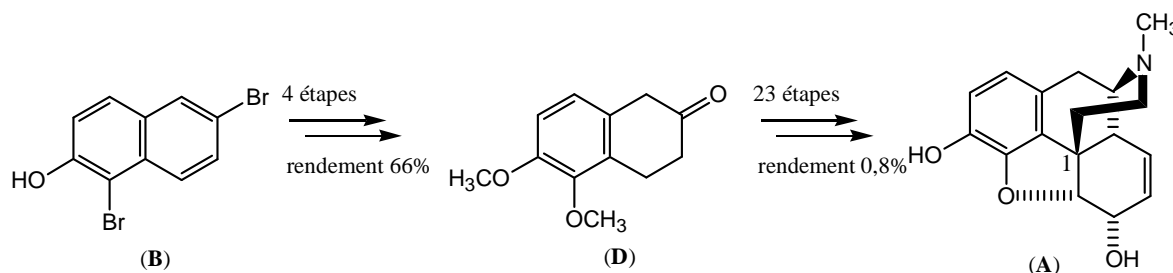
Synthèse de la morphine

*D'après l'épreuve 2005, filière PC, du concours commun Mines-Ponts
(Pour information, les phrases qui ont été modifiées par rapport à l'énoncé original sont en italique.)*

La morphine (**A**) est le principal alcaloïde contenu dans l'opium, extrait de *Papaver somnerifum*. Le premier à l'avoir isolé est Friedrich Serturmer en 1805. Les alcaloïdes à structure morphinique sont utilisés pour le traitement de la douleur.

La structure particulière de la morphine a été élucidée au siècle dernier, sans le moindre moyen spectroscopique. Ce composé a fait l'objet de nombreuses études et sa synthèse est un défi pour les chimistes, au vu de sa structure polycyclique complexe.

Le problème est fondé sur la synthèse diastéréosélective et énantiosélective la plus récente de ce composé, publiée dans le *Journal of American Chemical Society* (2002, 124, 12416-12417) par D. F. Taber et T. D. Neubert, de l'Université du Delaware (Etats-Unis). Le précurseur est le composé (**B**) représenté ci-dessous. Seules quelques étapes de cette synthèse sont étudiées.

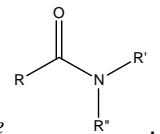


- 1- La morphine naturelle est-elle chirale ? Combien le composé (A) possède-t-il de carbones asymétriques ?
- 2- Indiquer en le justifiant le descripteur stéréochimique (configuration absolue) de l'atome C1 (atome numéroté 1 sur le schéma du composé (A) représenté ci-dessus).
- 3- Définir en deux lignes ce que signifie « synthèse énantiosélective ». Pourquoi ce type de synthèse est-il souvent préférable pour des produits à activité biologique ?
- 4- Représenter la conformation privilégiée du cycle contenant l'atome d'azote, en indiquant clairement la position des groupes substituants (*sans forcément redessiner toute la molécule*). Justifier la réponse.

Dans 80 mL de DMF (*N,N*-diméthylméthanamide, solvant polaire non protogène – ou encore, solvant dipolaire aprotique), sont introduits 0,33 mol de (**B**) et 0,84 mol de carbonate de potassium anhydre. A cette suspension, et sous agitation magnétique vigoureuse, sont additionnés goutte à goutte 0,66 mol d'iodométhane. Après agitation pendant 3 heures à température ambiante, le mélange solidifié est partitionné entre l'eau et le dichlorométhane. Après extraction par le dichlorométhane du contenu de la phase aqueuse, les phases organiques sont rassemblées, séchées et les solvants sont évaporés. Une masse de composé (C) égale à 0,10 kg est obtenue (rendement 97 %).

- 5- Sachant que $pK_a(\text{Phénol/Phénolate}) \approx 10$ et que $pK_a(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$, quelle réaction se produit-il entre (**B**) et l'ion carbonate CO_3^{2-} ? Est-elle avancée ?

6- L'anion formé au cours de la réaction précédente réagit avec l'iodométhane. Identifier le site nucléophile et le réactif électrophile. Indiquer, en justifiant la réponse, la nature du mécanisme de formation de (C). Donner la structure de (C).

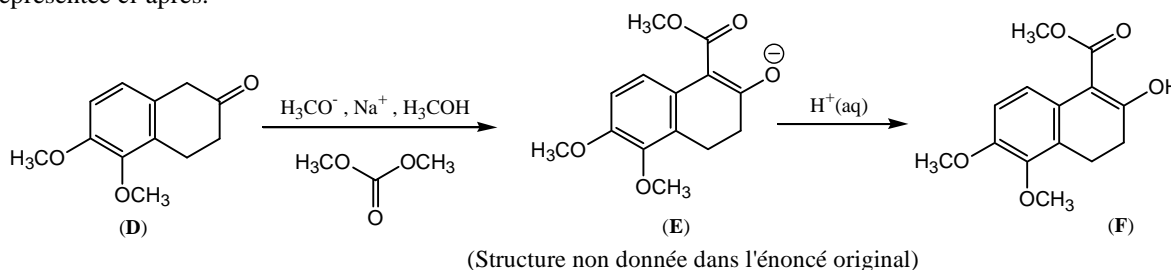


7- Donner la structure du DMF. (On rappelle qu'un amide est de formule générale $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}')\text{R}''$.)
Rendre compte de la forte polarité de ce composé ($\mu = 3,8 \text{ D}$). Montrer que ce solvant peut facilement solvater les cations, mais très difficilement les anions.

8- L'éthanol est-il un solvant polaire ? Protique ? A l'aide d'un diagramme énergétique comparatif, justifier la plus grande facilité de la réaction étudiée dans le DMF par rapport à ce qui serait observé dans l'éthanol.

En trois étapes qui ne sont pas étudiées ici, le composé (C) est transformé en (D).

A une solution de méthanolate de sodium (0,30 mol) dans le méthanol (200 mL) sont ajoutés 0,40 mol de carbonate de diméthyle et 0,25 mol de composé (D). Après chauffage à reflux pendant 2 heures, la solution est refroidie. Elle contient alors le composé (E). On y ajoute un excès de solution de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) – 0,8 mol. Après agitation, puis traitement, on isole 0,15 mol de composé (F) dont la structure est représentée ci-après.



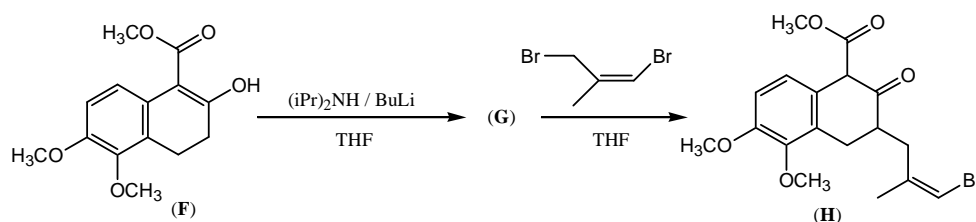
9- Expliquer pourquoi la propanone (engagée dans un couple acide-base de $\text{p}K_A$ voisin de 20) est nettement moins acide que le 3-oxobutanoate de méthyle (engagé dans un couple de $\text{p}K_A$ voisin de 12). (Pour ce faire, on comparera la stabilité de leurs bases conjuguées, carbanions en α des groupes $\text{C}=\text{O}$ appelés « énolates ».)

10- Il est rappelé que le $\text{p}K_a$ du couple méthanol/méthanolate est de l'ordre de 16. Quel type de réaction se produit-il entre (D) et l'ion méthanolate ? Cette réaction conduit à la formation d'un ion « énolate ». Indiquer en **justifiant** la réponse laquelle des deux positions en α de $\text{C}=\text{O}$ est déprotonée préférentiellement.

11- L'ion énolate formé est-il un nucléophile ou un électrophile ? Quel site du carbonate de diméthyle va-t-il attaquer ? Le mécanisme de cette réaction comporte deux étapes : l'ion « énolate » s'additionne sur le carbonate de diméthyle en formant un intermédiaire à carbone fonctionnel tétraédrique, puis, l'adduit formé élimine un ion méthanolate. Ecrire ce mécanisme de formation de (E).

12- (F) est stabilisé par une liaison hydrogène intramoléculaire. La dessiner.

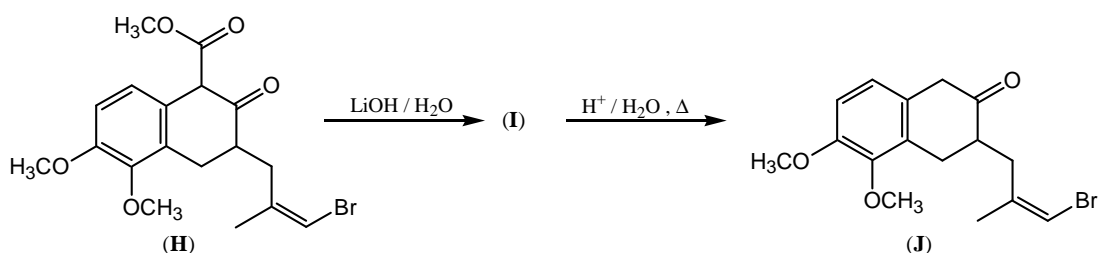
A une solution de diisopropylamine (0,18 mol) dans le tétrahydrofurane (THF) est ajoutée goutte à goutte une solution de butyllithium (0,17 mol) dans l'hexane. Après cessation du dégagement gazeux, la solution est agitée à 0°C pendant 30 minutes. Une solution de 0,076 mol de (F) dans le THF est alors introduite. La solution obtenue est agitée pendant une heure, puis une solution de (Z)-1,3-dibromo-2-méthylprop-1-ène (0,076 mol) dans le THF est ajoutée. Après agitation et traitement du milieu réactionnel, on isole le composé (H) représenté ci-après.



13- La diisopropylamine est un acide de pK_a environ égal à 35 et le butyllithium ($BuLi$, à liaison ionique) une base de pK_a environ égal à 45. Quelle est la nature de la première transformation réalisée dans ce protocole ? Quelle en est l'équation de réaction ? Préciser la nature du gaz qui se dégage.

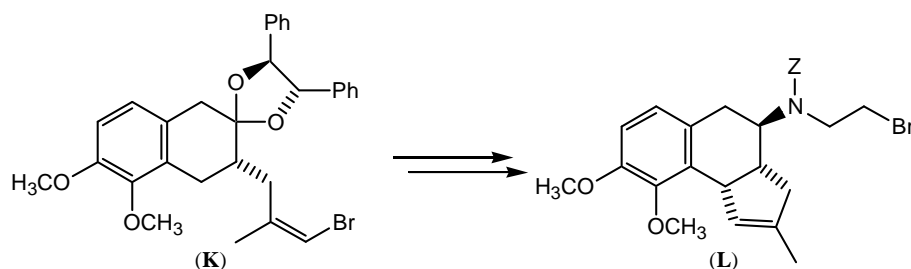
14- Dans la deuxième étape du protocole, il se forme un dianion (**G**) fortement nucléophile. Quel type de réaction conduit alors à (**H**) ? Entourer le groupe dit « nucléofuge » dans le réactif.

Le composé (**H**) est mis en présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de lithium, à chaud. Après acidification et chauffage du milieu, on isole le composé (**J**). Ces étapes ne seront pas étudiées dans le détail.



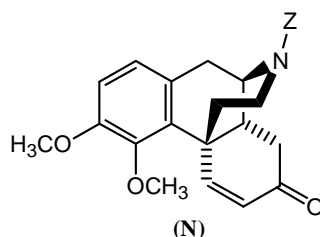
15- Quelle est la première étape de cette transformation conduisant à (**I**) ? ($LiOH$ agit comme $NaOH$ sur les fonctions ester.)

La synthèse conduit au composé (**J**) sous forme d'un mélange racémique dont les composants doivent être séparés. Pour cela, (**J**) est traité par le (1*S*, 2*S*)-1,2-diphényléthane-1,2-diol en présence d'acide 4-méthylbenzènesulfonique (acide *para*-toluènesulfonique). Il se forme deux isomères séparés par chromatographie sur colonne de silice, dont le produit recherché (**K**).



16- Représenter l'autre composé (**K'**) obtenu. Quelle est la relation d'isomérisme qui le lie à (**K**) ?

Le composé (**K**) est transformé, en plusieurs étapes, en (**L**) représenté ci-dessus. Z est un groupe protecteur résistant aux conditions opératoires utilisées dans la suite de la synthèse (il s'agit du groupe SO_2Ph). L'ozonation de (**L**) (traitement par l'ozone à $\theta = -78^\circ C$) suivie d'un traitement réducteur par la triphénylphosphine PPh_3 conduit après purification par chromatographie à (**M**) dont le spectre de RMN 1H présente un signal d'intégration 1 H vers 9,7 ppm, signe de la présence d'une fonction aldéhyde. Le composé (**M**) est immédiatement mis en présence de bromure de tétrabutylammonium (dont le rôle ne sera pas interprété) et de carbonate de potassium en solution dans le toluène. Après agitation à reflux du solvant pendant 2 heures, suivie de purification, on isole le composé (**N**) représenté ci-après, possédant 3 des 4 cycles de la morphine.



17- Donner la structure du composé (**M**).

Partie 5 [24% des points] :

Le limonène

Le limonène est un hydrocarbure de formule brute $C_{10}H_{16}$. Il est extrait du citron. Il ne présente aucune triple liaison.

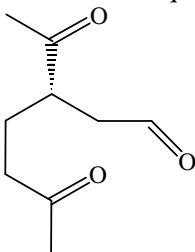
Question introductive : à quelles informations la formule brute donne-t-elle accès ?

1) Détermination de la structure du limonène.

La dibromation d'une molécule de limonène donne un produit de formule brute $C_{10}H_{16}Br_4$.

- a) Que peut-on en conclure ?
- b) Rappeler la stéréochimie de l'addition du dibrome sur un alcène.

L'ozonolyse d'une molécule de (S)-limonène donne un équivalent de méthanal et un équivalent de :



- c) L'ozonolyse a-t-elle été suivie d'une hydrolyse en milieu oxydant ou en milieu réducteur ? Pourquoi ?
- d) Citer deux façons d'obtenir un tel milieu.
- e) Dessiner les formules topologiques du limonène cohérentes avec ces produits d'ozonolyse.
- f) Ces formules sont-elles en accord avec les observations faites lors de la dihalogénéation ?

L'hydrogénation (addition de dihydrogène sur les liaisons $C=C$ qui transforme $-C=C-$ en $-CH-CH-$) complète du limonène en présence de nickel de Raney (catalyseur de cette réaction d'hydrogénation) donne le 1-isopropyl-4-méthylcyclohexane.

- g) Représenter tous les stéréoisomères du 1-isopropyl-4-méthylcyclohexane chacun dans leur conformation la plus stable.
- h) Ecrire l'équation de la dihydrogénation avec les formules brutes des composés. Quelle est la bonne structure du limonène parmi les structures proposées au c) ? Représenter l'énantiomère (S) du limonène.
- i) Quels produits d'ozonolyse suivie d'une hydrolyse oxydante le limonène donne-t-il ?

2) Réactivité du limonène.

- a) Dessiner tous les stéréoisomères (formule brute $C_{10}H_{16}Br_4$) obtenus lors de la dihalogénéation complète du limonène. On précisera la configuration absolue de leurs carbones asymétriques.

Le nickel de Sabatier, moins réactif que le nickel de Raney permet d'hydrogéner sélectivement les liaisons éthyléniques $C=C$ les moins substituées.

On procède à l'hydrogénation du (R)-limonène en présence de nickel de Sabatier, puis le produit obtenu est mis en présence de HBr.

- b) Quel est le produit obtenu après cette hydrogénation partielle ? Donner son nom et sa formule topologique. Puis écrire le mécanisme de cette réaction d'addition de HBr.
- c) Quels sont les produits obtenus ? Dans quelles proportions ?



- d) Quelle est la régiosélectivité observée ?
- e) Représenter les produits majoritairement obtenus dans leur conformation la plus stable.
- f) Quelle relation de stéréochimie les relie ?

On traite le produit dessiné au e) dans lequel l'isopropyle et le méthyle sont en position CIS par la diisopropylamine en excès à basse température.

- g) Dessiner la diisopropylamine. Que savez-vous de sa réactivité ?
- h) Quel est le nom de la réaction qui se produit majoritairement ?
- i) Quel est le mécanisme de cette réaction ? Justifiez votre choix et l'écrire.
- j) Dessiner le produit obtenu après action d'un équivalent de diisopropylamine. Ce produit subit une réaction acido-basique. Quelle est la base du milieu susceptible de le déprotoner ? Dessiner le produit neutre P_1 obtenu après déprotonation. Ce produit peut réagir avec un second équivalent de réactif bromé. Pourquoi ? Ecrire le mécanisme associé conduisant au produit P_2 .
- k) Quel est vraisemblablement le produit majoritaire, P_1 ou P_2 ?