

Samedi 17 janvier 2008

DS n°4

Chimie Organique, Architecture de la matière et Cinétique Chimique

**CORRECTION**

Durée : 4 heures

**Partie 1 :****Indicateurs colorés - pH**

D'après l'épreuve du CAPES externe 2006

$$1.1.1. A = \log \frac{1}{T} \quad \text{avec } T = \frac{\phi}{\phi_0}$$

1.1.2. C'est la loi de Beer-Lambert. La constante  $\epsilon$  est le coefficient d'absorption molaire.1.1.3. Dans ces conditions ( $\text{pH} = 13$  et  $\lambda = 630 \text{ nm}$ ),  $A = 1,2$  d'où  $\epsilon = 4,0 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

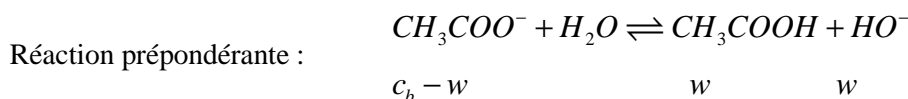
1.2. à  $\text{pH} = 1$ , la solution absorbe dans le violet (à  $450 \text{ nm}$ ), donc la solution sera jaune.  
à  $\text{pH} = 13$ , la solution absorbe dans le orange (à  $630 \text{ nm}$ ), donc la solution sera bleue.

1.3.1. Il s'agit de transitions électroniques entre les couches électroniques externes de l'atome.

$$1.3.2. E = \frac{hc}{\lambda} = 3.15 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1.97 \text{ eV}$$

2.1.  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ 

2.2. L'équivalence est la situation où les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques, il y a alors changement de réactif limitant.  $V_E = \frac{C_b \cdot V_b}{C_a} = 12,5 \text{ mL}$

2.3.  $\text{pH}$  initial : solution de base faible.

$$\Rightarrow K^\circ = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-9.2} \quad \text{Réaction peu avancée.}$$

$$\Rightarrow K^\circ = \frac{w^2}{c_b - w} \quad \text{D'après le tableau d'avancement.}$$

On suppose  $c_b \gg w$ , alors :

$$K^\circ \approx \frac{w^2}{c_b} \quad \Rightarrow w \approx \sqrt{K^\circ c_b} \quad \Rightarrow h = \frac{K_e}{w} \approx \frac{K_e}{\sqrt{K^\circ c_b}} = 10^{-14 + \frac{9.2+2}{2}} = 10^{-8.4} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 8.4$$

*Vérifications :* $10^{-2} \gg 10^{-5.6}$  donc l'hypothèse  $c_b \gg w$  est correcte.D'autre part,  $[H_3O^+]_{\text{total}} = [H_3O^+]_{\text{formés par autoprotolyse}} = [HO^-]_{\text{formés par autoprotolyse}}$



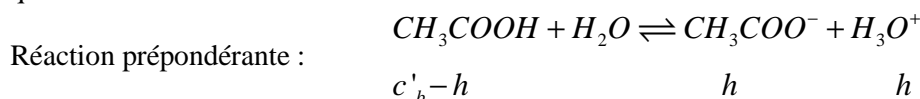
$$\Rightarrow [HO^-]_{\text{formés par autoprotolyse}} = 10^{-8.4} M \ll [HO^-]_{\text{total}} = 10^{-5.6} M$$

La réaction d'autoprotolyse de l'eau était donc bien négligeable.

Les hypothèses sont validées.

2.4. Il s'agit de la demi-équivalence, donc  $[CH_3COO^-] = [CH_3COOH]$  d'où  $pH = pK_a = 4,8$ .

2.5. pH à l'équivalence : solution d'acide faible.



Avec  $c'_b = \frac{c_b V_b}{V_b + V_{eq}} = 9.4 \times 10^{-2} M$  ( $V_{eq} \ll V_b$  : la dilution peut être négligée.)

$$\Rightarrow K'^o = K_a = 10^{-4.8} \text{ Réaction peu avancée.}$$

$$\Rightarrow K'^o = \frac{h^2}{c'_b - h} \text{ D'après le tableau d'avancement.}$$

On suppose  $c'_b \gg h$ , alors :

$$K_a \approx \frac{h^2}{c'_b} \Rightarrow h \approx \sqrt{K_a c'_b} = 10^{-3.4} M \quad \Rightarrow pH = 3.4$$

Vérifications :

$10^{-2} \gg 10^{-10.6}$  donc l'hypothèse  $c'_b \gg w$  est correcte.

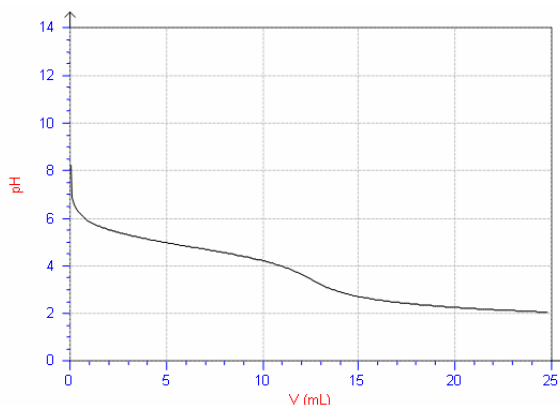
D'autre part,  $[HO^-]_{\text{total}} = [HO^-]_{\text{formés par autoprotolyse}} = [H_3O^+]_{\text{formés par autoprotolyse}}$

$$\Rightarrow [H_3O^+]_{\text{formés par autoprotolyse}} = 10^{-10.6} M \ll [H_3O^+]_{\text{total}} = 10^{-3.4} M$$

La réaction d'autoprotolyse de l'eau était donc bien négligeable.

Les hypothèses sont validées.

2.6. Courbe décroissante. Equivalence très écrasée car la réaction de dosage est à peine totale ( $pK_a$  en jeu : 0 et 4.8 ;  $K=10^{4.8}$ ). Décroissance plus forte au début du dosage, typique du dosage d'une base faible.



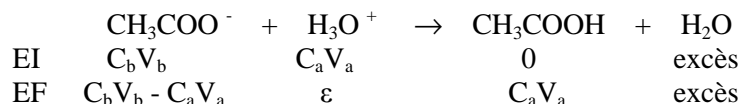
2.7. Le pH à l'équivalence n'appartient pas à la zone de virage du BBT (dont la zone de virage se situe autour de 7.3, son pKa), ce n'est donc pas un bon indicateur coloré.

2.8. Le pH à l'équivalence appartient à la zone de virage de l'hélianthine (pKa=3.5), c'est un bon indicateur pour le dosage.

3.1. Burette, bécher étroit, pipette de 200 mL, conductimètre, cellule conductimétrique, barreau aimanté, agitateur magnétique.

3.2. La conductivité est en  $S.m^{-1}$ .

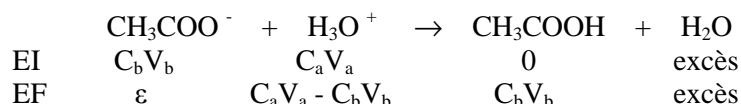
3.3.1. Avant l'équivalence :



$$\sigma = \lambda_{CH_3COO^-}^o [CH_3COO^-] + \lambda_{Cl^-}^o [Cl^-] + \lambda_{Na^+}^o [Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} (\lambda_{CH_3COO^-}^o + \lambda_{Na^+}^o) + \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} (\lambda_{Cl^-}^o - \lambda_{CH_3COO^-}^o)$$

Si on ne tient pas compte de la dilution, avec  $V_a$  en  $m^3$  et  $\sigma$  en  $S.m^{-1}$  :  $\sigma = 9,1.10^{-2} + 2,8.10^3.V_a$

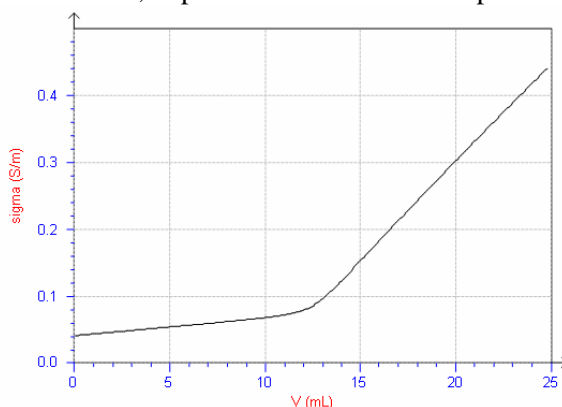
3.3.2. Après l'équivalence:



$$\sigma = \lambda_{H_3O^+}^o [H_3O^+] + \lambda_{Cl^-}^o [Cl^-] + \lambda_{Na^+}^o [Na^+] = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b} (\lambda_{Na^+}^o - \lambda_{H_3O^+}^o) + \frac{C_a V_a}{V_a + V_b} (\lambda_{Cl^-}^o + \lambda_{H_3O^+}^o)$$

Si on ne tient pas compte de la dilution, avec  $V_a$  en  $m^3$  et  $\sigma$  en  $S.m^{-1}$  :  $\sigma = -3,00.10^{-1} + 3,4.10^4.V_a$

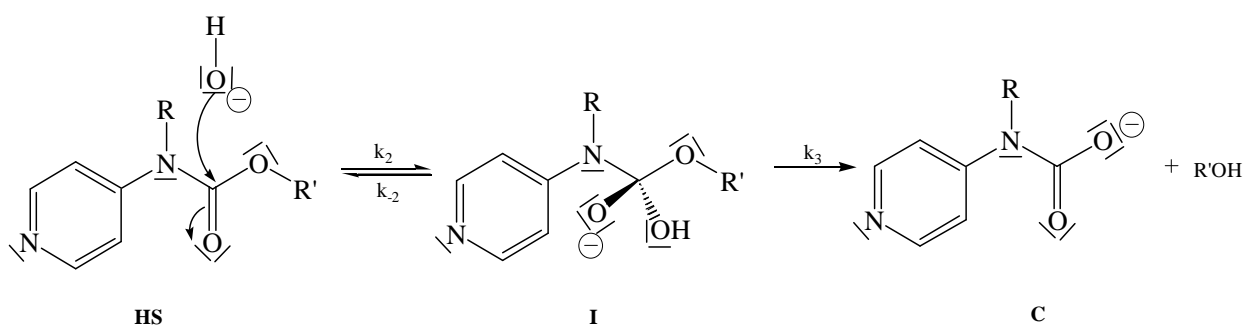
3.4.  $V_a \ll V_b$ , donc on peut négliger la dilution. D'après les résultats précédents, la courbe est constituée de deux parties croissantes, la pente de la deuxième est plus forte.



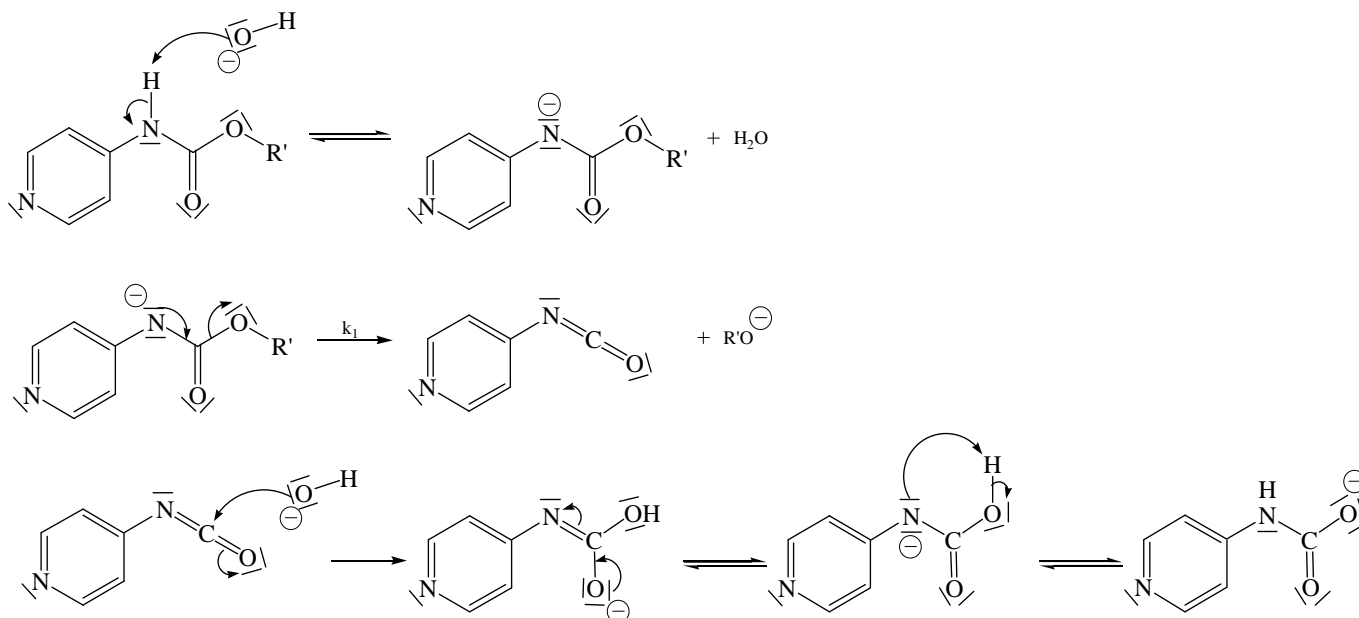
3.5. Cette dernière méthode est plus précise, car le volume équivalent est obtenu par l'intersection de deux droites alors que le saut de pH est très faible.

**Partie 2 :****Hydrolyse basique des carbamates***D'après l'épreuve du concours ENS 2001 filière BCPST*

1. Les mécanismes sont les suivants :

**B<sub>AC</sub>2 :**

NB : en fait « l'étape » de constante de vitesse  $k_3$  est composée *classiquement* de deux étapes : une d'élimination de l'alcoolate  $\text{R}'\text{O}^-$  et une de réaction acide-base totale et instantanée. Mais le réseau des liaisons hydrogène (et le site actif de l'enzyme) permet à ces deux réactions de se faire quasi simultanément.

**E1<sub>CB</sub> :**

Remarque : la base conjuguée de l'amide est stabilisée par délocalisation électronique dans le groupe carbonyle et sur le noyau pyridine.

2. Dans le cas du mécanisme B<sub>AC</sub>2 : l'intermédiaire I est consommé plus facilement qu'il n'est formé, on peut donc lui appliquer l'**AEQS**.

$$\frac{d[I]}{dt} = v_2 - v_{-2} - v_3 \approx 0$$

$$\Rightarrow k_2 [HO^-][HS] \approx k_{-2}[I] + k_3 [I]$$

$$\Rightarrow [I] \approx \frac{k_2}{k_{-2} + k_3} [HO^-][HS]$$

L'étape de formation du carbamate est l'étape 3, d'où :

$$v = v_3 = k_3 [I] \approx \frac{k_3 k_2}{k_{-2} + k_3} [HO^-][HS] \approx k_2 [HO^-][HS]$$

Car  $k_2$  est négligeable devant  $k_3$ . **Ordre global = 2.**

Dans le cas du mécanisme  $E1_{CB}$ , l'étape la plus difficile est la formation de l'isocyanate, à partir de l'intermédiaire  $S^-$  en équilibre avec les réactifs. On obtient immédiatement, d'après l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante :

$$v = k_1 \cdot \frac{K_a}{K_e} \cdot [HS] \cdot [HO^-]$$

**Ordre global = 2.**

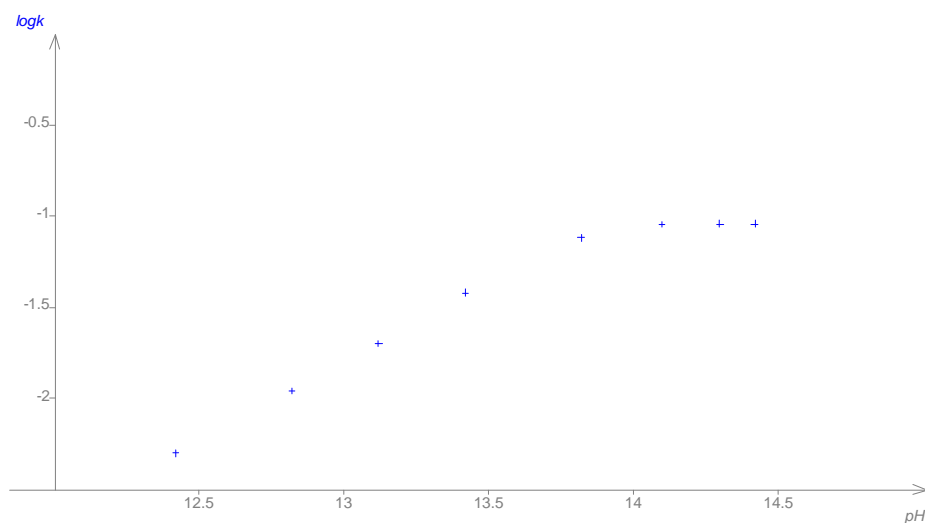
3.1. L'ordre 1 est un ordre apparent : il y a **dégénérescence de l'ordre** par rapport aux ions hydroxydes qui sont introduits en excès. La loi prend la forme :

$$v = k_{app} \cdot [HS]$$

Avec :  $k_{app} = k_{d'origine} \cdot [HO^-]$

Où :  $k_{d'origine} = k_2$  ou  $\frac{K_a}{K_e} k_1$

3.2. La courbe  $\log(k/s^{-1}) = f(\text{pH})$  est représentée ci-après :



3.3. Dans la zone de pH définie par  $\text{pH} \ll \text{p}K_a$  on néglige  $[S^-]$  devant  $[SH]$ . Dans la zone définie par  $\text{pH} \gg \text{p}K_a$  on néglige  $[SH]$  devant  $[S^-]$ . Alors, dans chacune des zones, la concentration en



espèce majoritaire est assimilable à  $[SH]_t$ , et le résultat est compatible avec chacun des deux mécanismes, compte tenu de la dégénérescence de l'ordre partiel par rapport à l'ion hydroxyde.

En effet, dans les deux cas, la loi trouvée est de la forme  $v = k_{d'origine} \cdot [HO^-] \cdot [HS] = k \cdot [HS]_t$ .

Dans la première zone :

$$v = k_{d'origine} \cdot [HO^-] \cdot [HS] = k \cdot [HS] \text{ car } [HS]_t \approx [HS]$$

$$\Rightarrow k_{d'origine} \cdot [HO^-] = k$$

$$\Rightarrow k = k_{d'origine} \cdot \frac{Ke}{h} \Rightarrow \log k = \log(k_{d'origine} Ke) + pH$$

**D'où l'allure linéaire croissante dans la première zone.**

Dans la seconde zone :

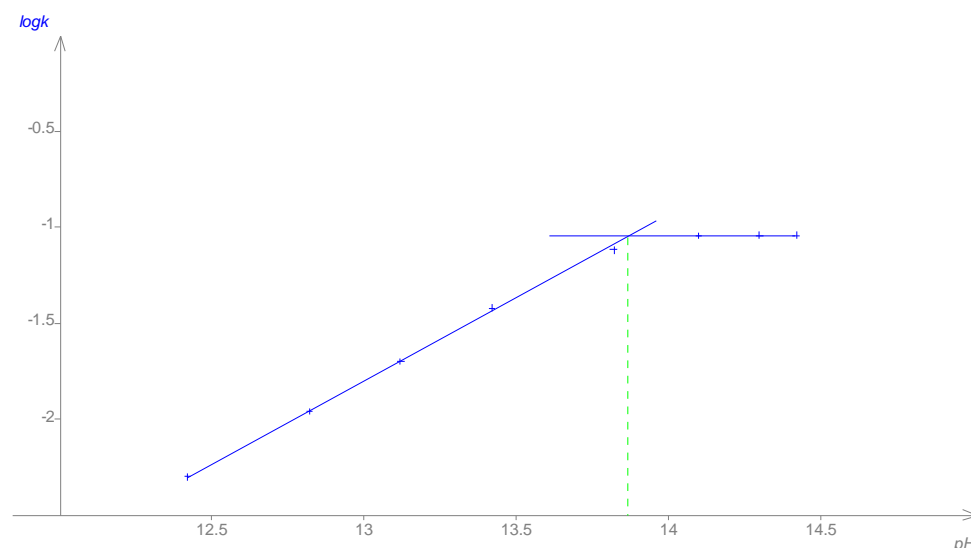
$$v = k_{d'origine} \cdot [HO^-] \cdot [HS] = k \cdot [S^-] \text{ car } [HS]_t \approx [S^-]$$

$$\Rightarrow \log k = \log\left(k_{d'origine} \cdot \frac{Ke}{Ka}\right) = \text{cste}$$

$$\Rightarrow k_{d'origine} \cdot [HO^-] \cdot \frac{[HS]}{Ka} = k_{d'origine} \cdot \frac{Ke}{Ka} [S^-] = k \cdot [S^-]$$

**D'où l'allure constante dans la seconde zone.**

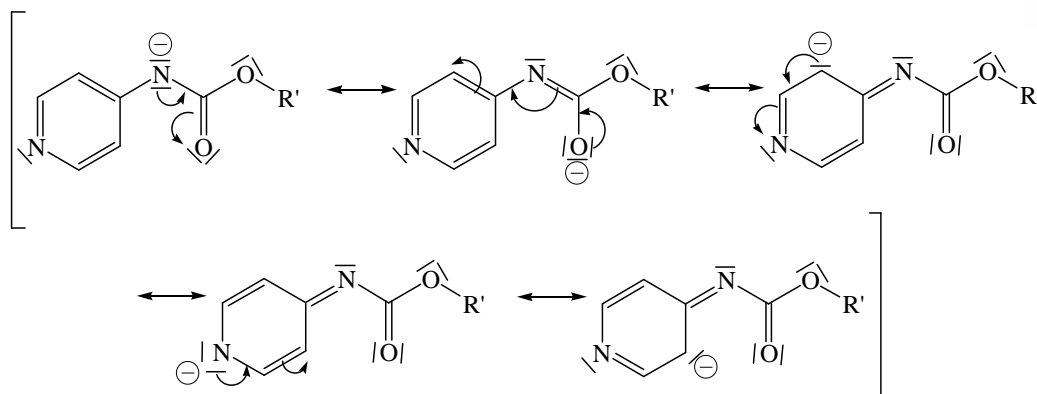
Les deux mécanismes correspondent à la même allure, on ne peut donc pas les distinguer dans cette étude.



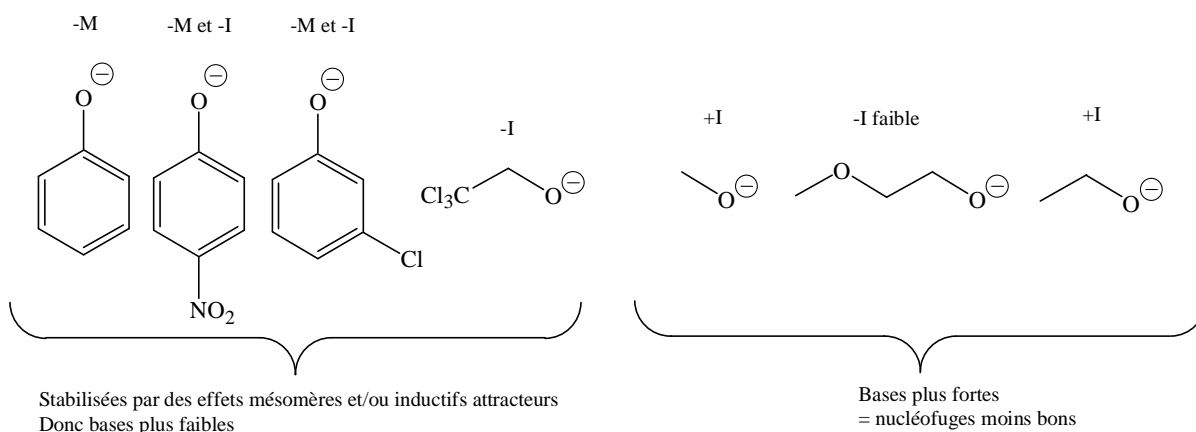
La courbe est assimilable, dans les zones définies, à deux segments de droite. La valeur du  $pK_a$  se situe au niveau de l'abscisse du point où  $[HS]=[S^-]$ , donc à l'intersection des deux segments, compte tenu des hypothèses faites.

On obtient  $pK_a = 13,8$ .

3.4. Comme nous l'avons déjà dit, la base conjuguée du carbamate est stabilisée par délocalisation électronique :



- 4.1. Les phénols sont plus acides que les alcools car leur base conjuguée est stabilisée par délocalisation électronique dans le cycle aromatique alors que la charge est localisée sur l'atome d'oxygène de l'ion alcoolate. (Dessiner les formes mésomères.) (Remarque : pour que cette explication soit correcte, il faut être certain que les termes de solvation soient les mêmes et, pour cela, il faut accéder aux valeurs des entropies standard des réactions de solvolysse de l'alcool et du phénol...)
- 4.2. Les pentes sont négatives car la vitesse de la réaction est d'autant plus grande que le groupe RO<sup>-</sup> est un bon groupe partant. Or, plus la base RO<sup>-</sup> est faible, meilleur est le groupe partant. Donc plus le pKa est petit, plus la réaction est rapide, d'où une pente négative.
- 4.3. Quand R = Me, il est clair que seul le premier mécanisme est opérant. L'ECD étant la première étape, on comprend que la pente soit faible en valeur absolue, c'est-à-dire que la vitesse du mécanisme soit très peu sensible à la basicité du groupe partant, donc à son aptitude nucléofuge. En effet, la première étape ne met pas en jeu le départ de RO<sup>-</sup>.
- 4.4. Les bases R'O<sup>-</sup> sont les suivantes :



Quand R = H, les deux mécanismes peuvent opérer. Lorsque le groupe partant est fortement basique (seconde série de composés), c'est le mécanisme B<sub>AC</sub>2 qui est opérant (même relation liant la constante de vitesse et la constante d'acidité que pour R=CH<sub>3</sub>).

Lorsque le groupe partant est faiblement basique (première série de composés), c'est le mécanisme  $E1_{CB}$  qui est opérant (la valeur de la constante de vitesse dépend fortement de celle de la constante d'acidité, donc de l'aptitude nucléofuge).

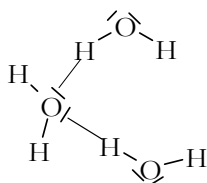
### Partie 3 :

#### *La liaison hydrogène*

*D'après l'épreuve du concours ENS Cachan 3<sup>ème</sup> année 2004*

- 1) Une liaison hydrogène se forme lorsqu'un atome d'hydrogène, lié à un atome A très électronégatif (A = N, O, F, plus rarement Cl) interagit avec un doublet non liant porté par un atome B électronégatif (B = N, O, F, plus rarement Cl). On symbolise la liaison hydrogène par des pointillés :  $\delta^-A-H^{\delta+} \dots |B$ .

La liaison H met en jeu des énergies comprises entre 10 et 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



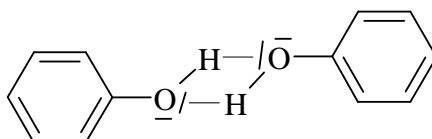
Exemple de l'eau :

- 2) Dans la **colonne 14**, les composés étudiés sont  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  et  $\text{GeH}_4$ , qui sont tous les trois apolaires. Les seules interactions intermoléculaires à prendre en compte pour ces trois molécules sont les interactions de London entre deux molécules polarisables. Plus les molécules sont polarisables et plus les interactions de London sont fortes, les molécules sont alors plus liées. Quand on passe du carbone au germanium, la polarisabilité augmente (car le germanium a des électrons de valence plus éloignés du noyau et donc plus polarisables) donc les interactions de London augmentent, ce qui explique l'évolution de la température d'ébullition (elle augmente).

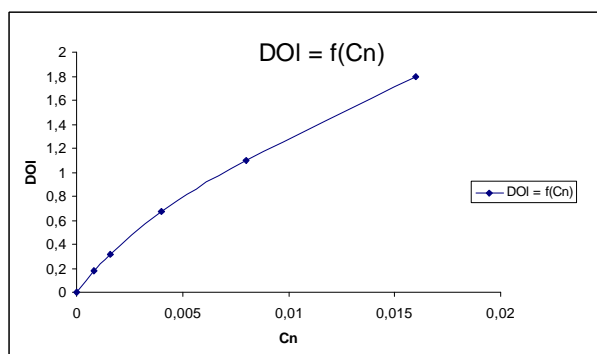
Dans la **colonne 15**, on s'attend au même type d'évolution puisqu'en allant de l'azote à l'antimoine (Sb), la polarisabilité augmente donc les interactions de van der Waals aussi. Et pourtant l'ammoniac ne respecte pas du tout cette évolution, il a une température d'ébullition beaucoup plus élevée que celle attendue. Cela vient de sa capacité à former des **liaisons hydrogène intermoléculaires**, liaisons qu'il faudra rompre afin de le vaporiser.

On retrouve la même situation dans la **colonne 16** avec l'eau qui présente également une température d'ébullition anormalement élevée au regard des interactions de van der Waals.

- 3) a) Représentation du dimère D, résultant de l'association de deux molécules de phénol grâce à deux liaisons hydrogène (qui doivent être alignées au maximum).



- b) Pour ces solutions de phénol dans le  $\text{CCl}_4$ , la loi de Beer-Lambert n'est en apparence pas vérifiée car nous n'obtenons pas une droite :



Deux facteurs peuvent en être responsables : d'une part, nous avons tracé  $A_1$  en fonction de  $C_n$  qui est la concentration initiale en phénol, et  $C_n = [\text{phénol}_{\text{libre}}] + 2[\text{D}]$ . Or seul le phénol libre participe à  $A_1$  donc si  $[\text{D}]$  n'est pas négligeable, il est logique que la relation ne soit plus linéaire. Plus  $C_n$  augmente, plus on s'écarte de la tangente à l'origine car il y a plus de phénol en solution donc plus de chances de former des dimères, et donc plus  $[\text{phénol}_{\text{libre}}]$  s'écarte de  $C_n$ .

D'autre part, on voit que pour la dernière valeur de  $C_n$ ,  $A_1$  vaut 1,8, on arrive donc vers la limite de saturation de l'appareil (autour de 2), ce qui peut participer un peu à la non linéarité.

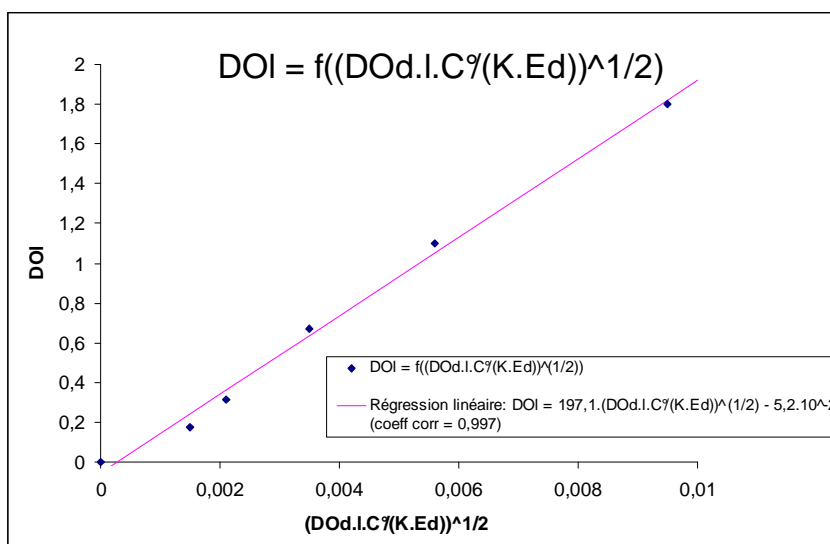
- c) A l'équilibre, on a :  $K = \frac{[\text{D}].C^\circ}{[\text{phénol}_{\text{libre}}]^2}$  avec  $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  (concentration de référence) donc  $[\text{phénol}_{\text{libre}}] = \sqrt{\frac{[\text{D}].C^\circ}{K}}$ .
- d) En supposant que la loi est valide pour le phénol libre et pour le dimère, on a alors  $A_1 = \epsilon_1 l [\text{phénol}_{\text{libre}}]$  et  $A_D = \epsilon_D l [\text{D}]$ .

D'après le résultat du d), on a  $A_1 = \epsilon_1 l [\text{phénol}_{\text{libre}}] = \epsilon_1 l \sqrt{\frac{[\text{D}].C^\circ}{K}}$

et comme  $[\text{D}] = A_D / (\epsilon_D l)$ , on en déduit  $A_1 = \epsilon_1 l \sqrt{\frac{C^\circ A_D}{\epsilon_D l K}}$

ou encore  $A_1 = \epsilon_1 \sqrt{\frac{C^\circ l A_D}{\epsilon_D K}}$ .

- e) On trace  $A_1 = f(\sqrt{\frac{C^\circ l A_D}{\epsilon_D K}})$ :



La relation obtenue correspond bien à une droite dont la pente est le coefficient d'absorption molaire du phénol libre :  $\epsilon_1 = 197 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Le phénol libre absorbe donc plus fortement que le dimère puisque  $\epsilon_1 > \epsilon_D$ .

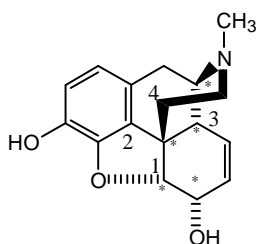
**Partie 4 :**

**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.)*

1. La morphine est chirale car non superposable à son image dans un miroir plan.

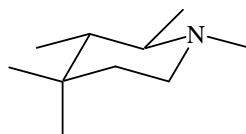
On recense **5** atomes de carbone asymétriques dans la morphine, marqués d'une étoile sur le schéma. (Mais leurs configurations ne sont pas toutes indépendantes du fait de la présence des cycles, il y a donc **moins** de  $5^2$  stéréoisomères possibles.)



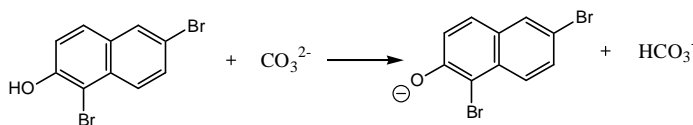
2. L'ordre de priorité selon les règles CIP est : C(4) < C(3) < C(2) < C(1)

La configuration absolue est : **S**

3. Une synthèse énantiosélective conduit **majoritairement** à l'un des deux énantiomères du composé chiral cible. Ce type de synthèse est préférable pour les produits à activité biologique car ceux-ci sont souvent chiraux et souvent seul l'un des énantiomères possède l'activité biologique souhaitée.
4. La conformation privilégiée est de type **chaise**. Le groupe méthyle est de préférence en position **équatoriale** afin de minimiser les répulsions 1,3-diaxiales :

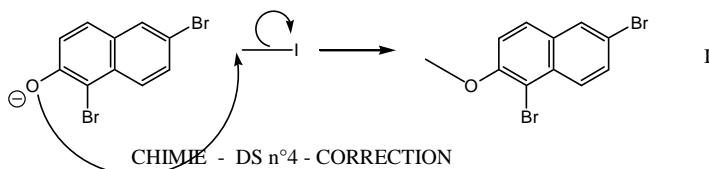


5. Le carbonate de potassium déprotone la fonction phénol :

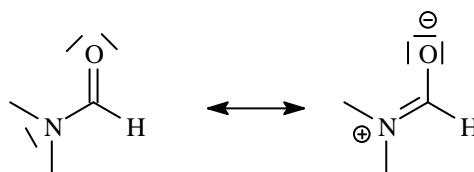


$$K^\circ > \frac{K_a(\text{Phénol / Phénolate})}{K_a(\text{Carbonate / Hydrogénocarbonate})} = 10^{-10+10.3} \approx 2 \quad \text{Donc la réaction est } \mathbf{avancée}. \text{ (Les données sont insuffisantes pour affirmer qu'elle soit totale.)}$$

6. Le phénolate, riche en électrons, est le **nucléophile** et le carbone fonctionnel de l'iodométhane, porteur d'une charge partielle positive est l'**électrophile**. Le phénolate réalise une substitution nucléophile de type  $S_N2$  sur l'iodométhane, car c'est un halogénoalcane **primaire possédant un bon groupe partant**.



7. Le DMF a pour structure :

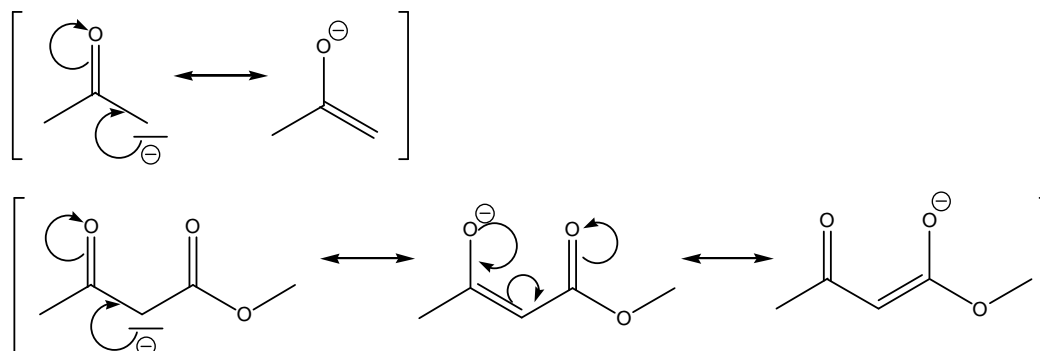


Cette molécule est fortement polaire (séparation de charges dans la forme mésomère de droite). De plus, la partie négative du dipôle est peu encombrée donc peut s'organiser autour des cations par interaction ion-dipôle. En revanche, la partie positive du dipôle est plus encombrée et, ainsi, les anions sont moins bien solvatés. Ce solvant est en outre un solvant polaire non protogène, qui ne peut en outre donner de liaison hydrogène souvent associées à une bonne solvation des anions.

8. L'éthanol est un solvant **polaire et protique**. D'après la question précédente, on sait que l'anion phénolate est moins bien solvaté, donc moins stabilisé dans le DMF que dans l'éthanol. Il est donc plus nucléophile dans le DMF. L'état de transition, également globalement anionique, est donc lui-aussi moins solvaté dans le DMF que dans le méthanol mais la solvation est moins intense (donc moins stabilisatrice) que celle du phénolate car la charge négative est dispersée sur un plus grand volume.

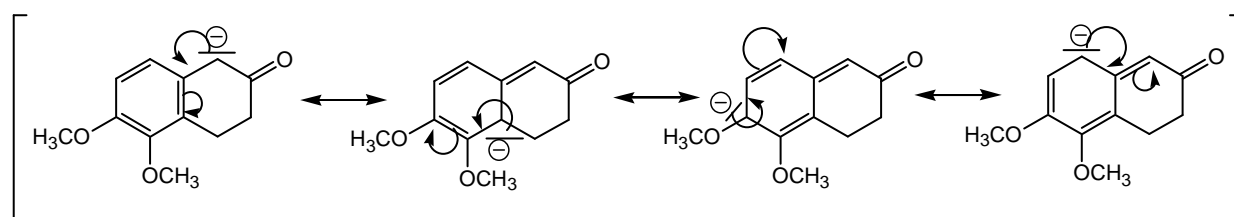
L'énergie d'activation de la réaction est donc plus faible dans le DMF que dans l'éthanol, la réaction est plus facile dans le DMF que dans l'éthanol.

9.

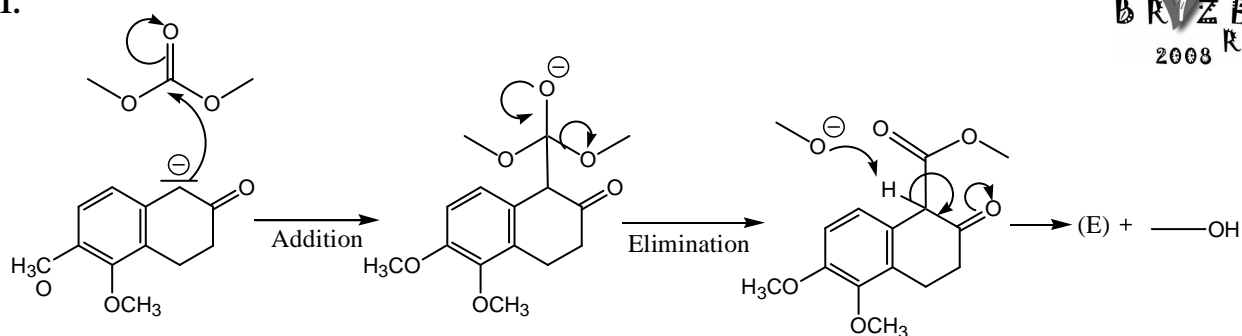


L'énolate de la propanone possède deux formes mésomères tandis que celui du 3-oxobutanoate d'éthyle en possède trois, ce dernier est donc plus stable. C'est donc une base plus faible, ce qui rend le H en  $\alpha$  de deux groupes C=O plus acide que le H en  $\alpha$  d'un seul groupe C=O, d'où un pKa plus faible (12 contre 20).

10. La réaction entre le méthanolate et (**D**) est une réaction acido-basique. Il y a déprotonation partielle (c'est-à-dire non totale) en position  $\alpha$  du groupe carbonyle, pour conduire à l'énolate. On choisit la position la plus proche du groupe benzénique, car l'énolate sera alors stabilisé par mésomérie :

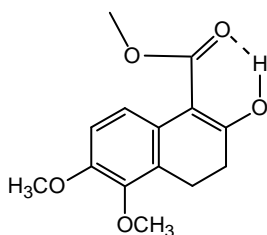


11.

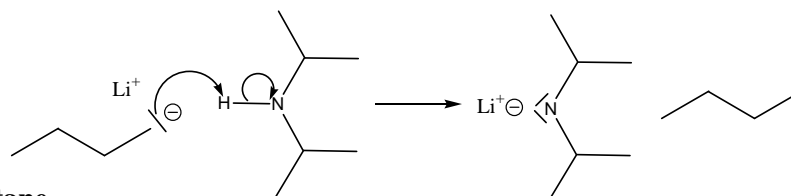
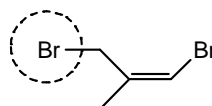


L'énolate formé est nucléophile et il va s'additionner sur le carbone fonctionnel du carbonate de diméthyle, fortement électrophile, car lié à trois atomes d'oxygène fortement électronégatifs. Une élimination d'ion éthanolate s'ensuit et ce dernier déprotone le composé (F) précédemment obtenu pour conduire à l'énolate (E), base conjuguée commune de (F) et de son tautomère dicarboxylé. Cette étape est fortement déplacée dans le sens direct.

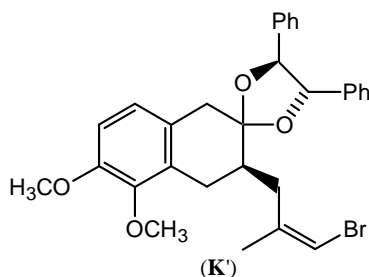
12.



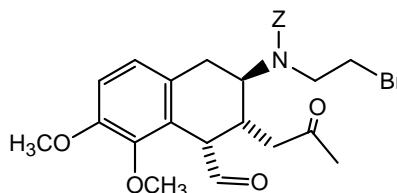
13. C'est encore une réaction acido-basique :

Il se dégage du **butane**.14. Une **substitution nucléophile**. L'atome de brome porté par un carbone aliphatique primaire est le nucléofuge.15. En présence de LiOH, l'ester est **saponifié**, c'est-à-dire transformé en ion carboxylate et en alcool.

16. **K'** est un diastéréoisomère de **K** :



17. **M** :



## Partie 5 :

### *Le limonène*

*Question introductive :* La formule brute permet de déterminer le nombre d'insaturations :

$$i = \frac{2 \times 10 - 16 + 2}{2} = 3 \text{ ici.}$$

Le limonène ne comportant pas de triple liaison, ces insaturations ne peuvent être que des cycles ou des liaisons doubles C=C.

#### 1) *Détermination de la structure du limonène.*

La dibromation d'une molécule de limonène donne un produit de formule brute C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub>.

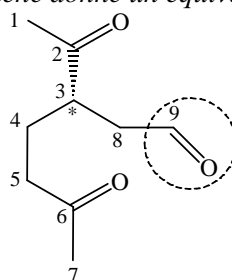
a) *Que peut-on en conclure ?*

Le limonène subit une double addition de Br<sub>2</sub> : il contient donc deux liaisons C=C et un cycle (puisque i=3).

b) *Rappeler la stéréochimie de l'addition du dibrome sur un alcène.*

Dans le mécanisme, l'ouverture du pont bromonium par l'ion bromure se fait spécifiquement en ANTI. La réaction est diastéréospécifique.

*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 ?

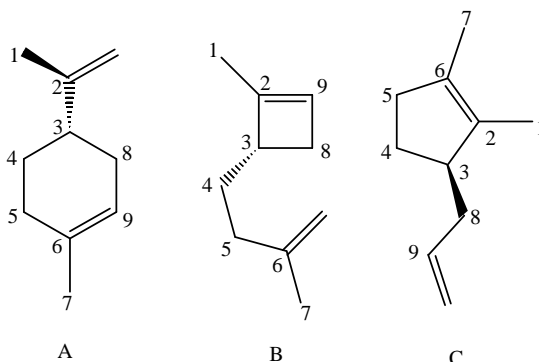
L'ozonolyse a été suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur parce que l'on trouve des aldéhydes dans les produits d'ozonolyse (méthanal + une fonction aldéhyde entourée dans l'autre produit).

- d) Citer deux façons d'obtenir un tel milieu.

Un traitement par du zinc en milieu acide ou par de la triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>) conviennent.

- e) Dessiner les formules topologiques du limonène cohérentes avec ces produits d'ozonolyse.

Il y a trois possibilités : assembler les carbones 2 et 9 ou les carbones 2 et 6 ou encore le 6 et le 9, le troisième étant un alcène terminal (le 10<sup>ème</sup> et dernier carbone du limonène provenant du méthanal) :



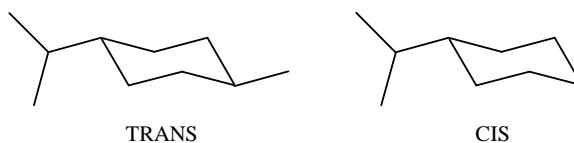
- f) Ces formules sont-elles en accord avec les observations faites lors de la dihalogénéation ?

Oui : elles comportent 2 liaisons C=C, donc 2 molécules de dibrome s'additionneront sur une molécule de limonène lors d'une dihalogénéation totale.

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.

Le 1-isopropyl-4-méthylcyclohexane possède **deux** diastéréoisomères : le CIS et le TRANS. Leur conformation la plus stable est la conformation chaise où le groupe isopropyle (le plus volumineux) est en position équatoriale (ainsi, les répulsions 1,3-diaxiales sont minimisées) :

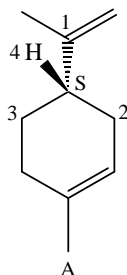


- h) Ecrire l'équation de la dihydrogénation avec les formules brutes des composés. Quelle est la bonne structure du limonène parmi les structures proposées au c) ? Représenter l'énantiomère (S) du limonène.

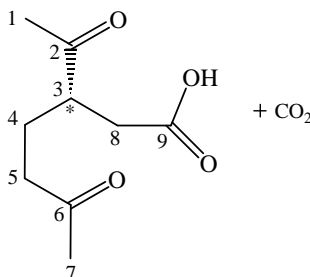
Equation de la dihydrogénation :  $C_{10}H_{16} + 2H_2 = C_{10}H_{20}$

Cette réaction transforme -C=C- en -CH-CH-. Elle ne modifie pas le squelette carboné.

Le limonène a donc le même squelette carboné que le 1-isopropyl-4-méthylcyclohexane, c'est la molécule A.



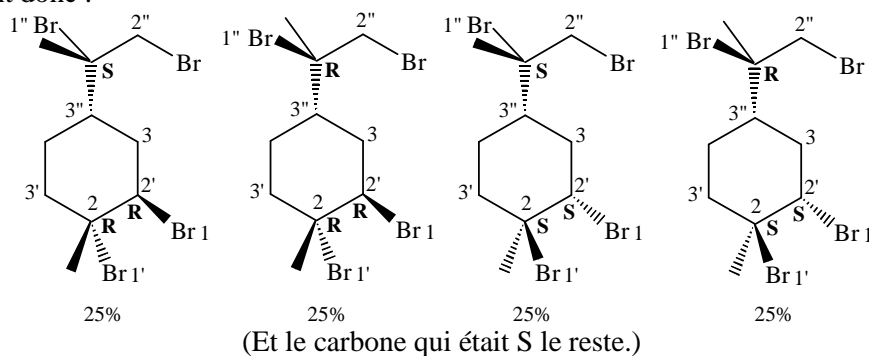
i) Quels produits d'ozonolyse suivie d'une hydrolyse oxydante le limonène donne-t-il ?



## 2) Réactivité du limonène.

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

L'addition est trans, d'où une configuration relative RR ou SS pour les deux carbones asymétriques créés dans le cycle. RS et SR sont exclus. La configuration du dernier carbone asymétrique est indépendante et le quatrième carbone bromés n'est pas asymétrique. On obtient donc :

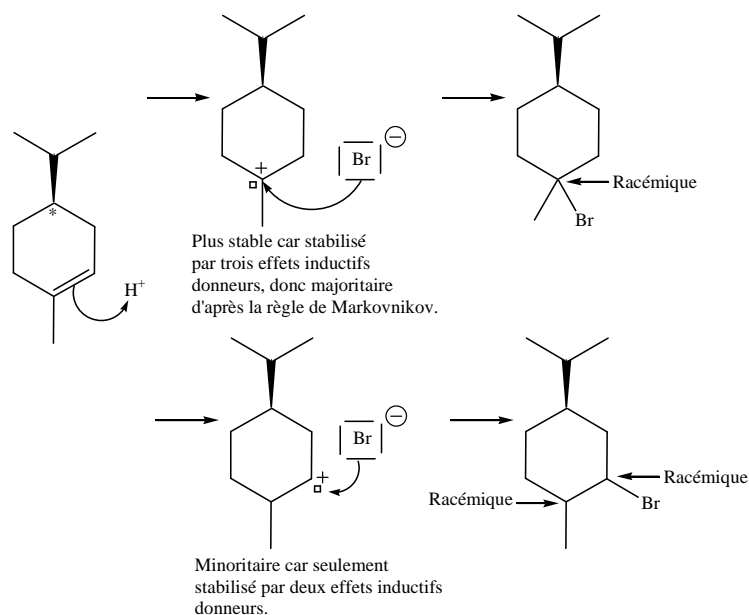


Le nickel de Sabatier, moins réactif que le nickel de Raney permet d'hydrogéner sélectivement les liaisons éthyléniques  $C=C$  les moins substituées. En sa présence, le limonène conduit au 4-isopropyl-1-méthylcyclohexène.

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

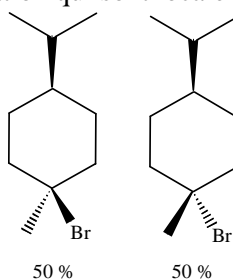
b) Ecrire le mécanisme de cette réaction d'addition de HBr.

En présence de Nickel de Sabatier, la liaison disubstituée est hydrogénée préférentiellement à la trisubstituée et le limonène conduit au 4-isopropyl-1-méthylcyclohexène :



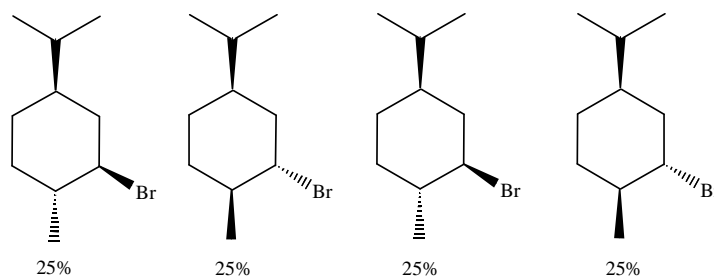
c) *Quels sont les produits obtenus ? Dans quelles proportions ?*

D'après la règle de Markovnikov, le 1-bromo-1-méthyl-4-isopropylcyclohexane est le produit majoritaire. Ses deux diastéréoisomères sont obtenus de façon équiprobable : l'addition de HBr n'est pas stéréosélective ( $H^+$  et  $Br^-$  s'additionnent de manière équiprobable sur les deux faces respectivement de l'alcène et du carbocation qui sont localement plans).



Majoritaires d'après la règle de Markovnikov.

Le 1-bromo-2-méthyl-5-isopropylcyclohexane est le produit minoritaire. **Quatre** de ses stéréoisomères sont obtenus de façon équiprobable : l'addition de HBr n'est pas stéréosélective ( $H^+$  et  $Br^-$  s'additionnent de manière équiprobable sur les deux faces respectivement de l'alcène et du carbocation qui sont localement plans).

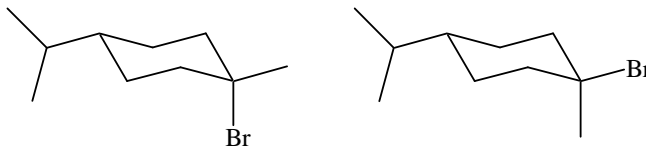


Minoritaires d'après la règle de Markovnikov.

d) *Quelle est la régiosélectivité observée ?*  
Régiosélectivité Markovnikov.

- e) Représenter les produits majoritairement obtenus dans leur conformation la plus stable.

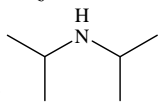
Le 1-bromo-1-méthyl-4-isopropylcyclohexane possède deux diastéréoisomères. Leur conformation la plus stable est la conformation chaise où le groupe isopropyle (le plus volumineux) est en position équatoriale (ainsi, les répulsions 1,3-diaxiales sont minimisées) :



- f) Quelle relation de stéréochimie les relie ?  
Diastéréoisomérisation.

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 ?



La diisopropylamine a pour formule :

Son doublet non liant en fait une espèce **nucléophile**.

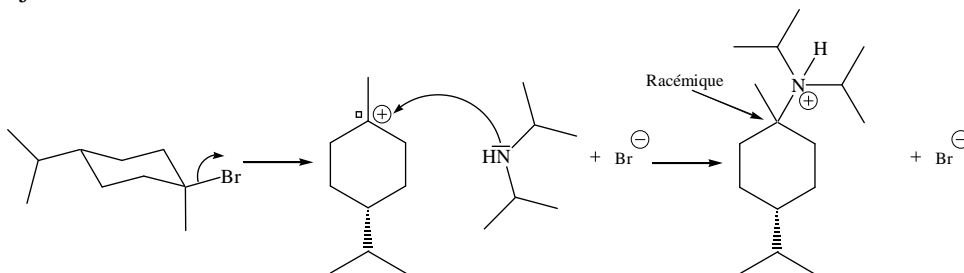
Et comme toutes les amines, c'est aussi une **base faible** de pKa environ égal à 10.

- h) Quel est le nom de la réaction qui se produit majoritairement ?

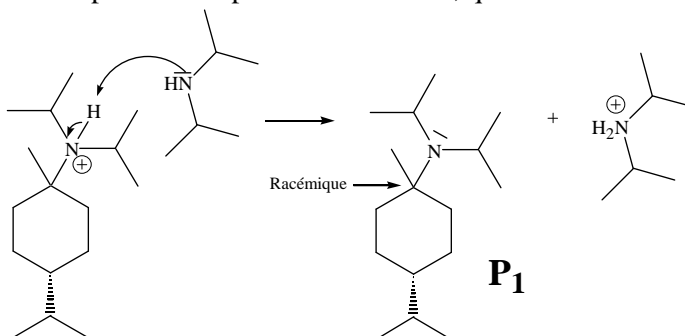
La réaction se produit cette fois à basse température et en présence d'un réactif nettement moins basique. Une **substitution nucléophile** sera donc favorisée par rapport à une élimination. (Cette réaction est une alkylation d'amine.)

- i) Dessiner le produit obtenu après action d'un équivalent d'isopropylamine. Ce produit subit une réaction acido-basique. Quelle est la base du milieu susceptible de le déprotoner ? Dessiner le produit neutre P<sub>1</sub> obtenu. Ce produit peut réagir avec un second équivalent de réactif bromé. Pourquoi ? Ecrire le mécanisme associé conduisant au produit P<sub>2</sub>.

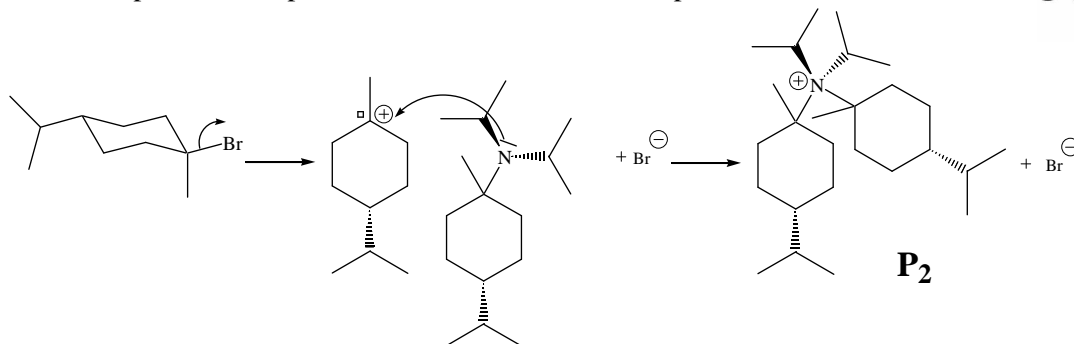
L'halogénoalcane étant tertiaire et le nucléophile relativement encombré, le mécanisme S<sub>N</sub>1 sera majoritaire :



La base susceptible de déprotoner ce produit est l'amine, qui est en excès dans le milieu :



On obtient une amine tertiaire, qui est nucléophile (présence d'un doublet non liant) : la réaction peut donc se produire avec ce nouveau nucléophile :



j) *Quel est vraisemblablement le produit majoritaire,  $P_1$  ou  $P_2$  ?*

D'une part, la diisopropylamine est introduite en excès et d'autre part, l'ammonium quaternaire obtenu est très encombré. Ces deux observations suggèrent que le produit majoritaire est plutôt l'amine tertiaire  $P_1$  et non l'ammonium  $P_2$ .