

DS n°1 CHIMIE ORGANIQUE

Critères	Indicateurs
Lisibilité de l'écriture	L'écriture ne ralentit pas la lecture.
Respect de la langue	La copie ne comporte pas de fautes d'orthographe ni de grammaire.
Clarté de l'expression	La pensée du candidat est compréhensible à la première lecture.
Propreté de la copie	La copie ne comporte que peu de ratures, réalisées avec soin et les parties qui ne doivent pas être prises en compte par le correcteur sont clairement et proprement barrées.
Identification des questions	Les différentes parties du sujet sont bien identifiées et les réponses sont numérotées avec le numéro de la question.
Mise en évidence des résultats	Les résultats littéraux et numériques sont clairement mis en évidence.

Nombre de critères non atteints	Effet sur la note
0	aucun
1	– 3 %
2	– 6 %
3	– 9 %
4	– 12 %
5 et 6	– 15 %

Problème n°1 : Le camphre

Document 1 : Le camphre

d'après <https://fr.wikipedia.org/wiki/Camphre>

Le camphre est un composé organique bicyclique solide issu du camphrier, arbre connu scientifiquement comme *Laurus camphora*.

Le camphre est récupéré par distillation de morceaux de racines, de tiges ou d'écorces du camphrier.

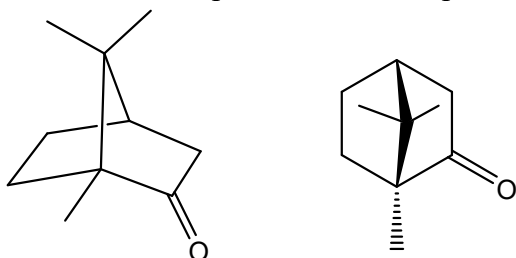


Le camphre est utilisé dans la production du celluloïd, d'explosifs, ainsi qu'en médecine pour ses propriétés antiseptiques et légèrement anesthésiques (il constitue par exemple le principal composant du baume du tigre). Cependant, le camphre est un poison lorsqu'il est ingéré en grandes quantités.

En Suisse, en France et au Québec, du camphre est ajouté à l'alcool dénaturé vendu en pharmacie afin d'en décourager l'ingestion, le camphre ayant un goût particulier qui, généralement, provoque des vomissements.



Molécule de camphre issue du camphrier :



On peut extraire de l'huile essentielle de matricaire, qui est une plante à fleur, une molécule qui possède la même masse molaire, les mêmes températures de changements d'état que le camphre issu du camphrier, mais un pouvoir rotatoire spécifique différent.

De plus, tandis que le camphre issu du camphrier a un goût piquant, la molécule issue de l'huile essentielle de matricaire a un goût amer.



Document 2 : Le nombre d'insaturations

On appelle insaturation toute paire d'hydrogènes manquante par rapport à la formule de l'alcane correspondant : une double liaison ou un cycle correspondent à une insaturation, une triple liaison correspond à deux insaturations.

On peut déterminer le nombre d'insaturations, noté n , d'une molécule à partir de sa formule brute grâce à

la formule suivante :
$$n = \frac{2 \times n_{\text{tétra}} + 2 + n_{\text{tri}} - n_{\text{mono}}}{2}$$

où :

$n_{\text{tétra}}$ est le nombre d'atomes tétravalents (ex : C...);

n_{tri} est le nombre d'atomes trivalents (ex : N...);

n_{mono} est le nombre d'atomes monovalents (ex : H, Cl...)

les atomes divalents (ex : O...) n'interviennent pas dans la formule.

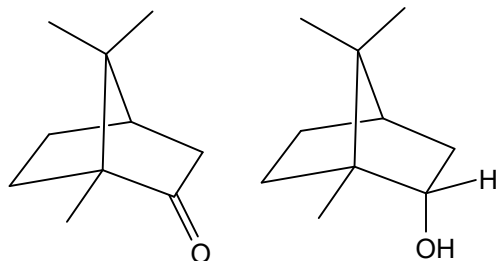
Document 3 : Camphre de Chine et de Bornéo

d'après :

<https://ekldata.com/j2XXVjPH2606CurW00tJyVhLj7M/Camphre-HE-antidote-homeopathie-.pdf>

C'est Marco Polo (1254-1323), qui, au cours de ses voyages en Asie, distingua les camphriens qui fournissent le camphre de Bornéo de ceux du sud-est de la Chine.

Il ne faut pas confondre le camphre de Bornéo contenant du bornéol, extrait de *Dryobalanops camphora*, avec celui extrait de *Laurus camphora* qui contient du camphre.



camphre

bornéol

Propriétés physiques :

molécule	camphre	bornéol
Masse molaire M (g.mol ⁻¹)	152,2	154,3
Température de fusion T_{fus} (°C)	180	208
Température d'ébullition T_{eb} (°C)	204	213
Pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (°.dm ⁻¹ .mL.g ⁻¹) dans l'éthanol	+ 44,1	- 35,6

Document 4 : Analyse de l'huile essentielle de matricaire

On prépare une solution en dissolvant 1,80 g d'huile essentielle de matricaire dans 100 mL d'eau. La mesure du pouvoir rotatoire donne $\alpha = -0,99^\circ$.

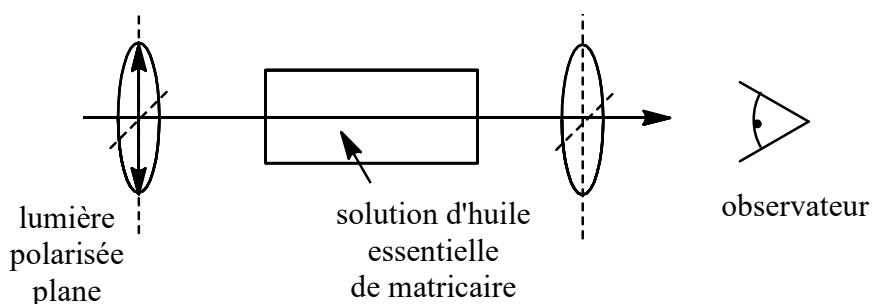
La cuve utilisée a une longueur $\ell = 2$ dm.

On suppose dans l'huile essentielle ne contient que du bornéol et du camphre.

- Q1.** Donner la formule brute de la molécule de camphre.
- Q2.** Calculer son nombre d'insaturations à l'aide du document 2 et vérifier la cohérence du résultat.
- Q3.** Indiquer le nombre de carbones asymétriques présents dans la molécule de camphre. En déduire le nombre de stéréoisomères et les représenter en précisant la relation de stéréochimie qui les lie.
- Q4.** Donner, en le justifiant, la configuration de chaque carbone asymétrique de la molécule de camphre.
- Q5.** Comment les similitudes et les différences de certaines propriétés décrites dans le document 1 entre la molécule extraite du camphier et celle extraite de l'huile essentielle de matricaire peuvent être expliquées.
- Q6.** Entourer et nommer les fonctions présentes dans le camphre de Chine (camphre) et dans le camphre de Bornéo (bornéol), molécules présentées dans le document 3.
- Q7.** Interpréter en terme d'interactions intermoléculaires les différences entre les températures de changement d'état de ces deux molécules.

L'huile essentielle de matricaire est en réalité constituée d'un mélange de bornéol et de camphre. Afin de déterminer la composition de ce mélange, on réalise le protocole détaillé dans le document 4.

- Q8.** Quel est le nom de l'appareil qui permet de mesurer l'angle du pouvoir rotatoire. Rappeler la loi de Biot en précisant l'unité de chaque terme ainsi que ce qu'il représente. Indiquer ce que signifie « D » et « 20 » dans $[\alpha]_D^{20}$.
- Q9.** Comment nomme-t-on une solution possédant un pouvoir rotatoire négatif ? Compléter le schéma ci-dessous.



- Q10.** Calculer la composition en masse en bornéol et en camphre de l'huile essentielle de matricaire.

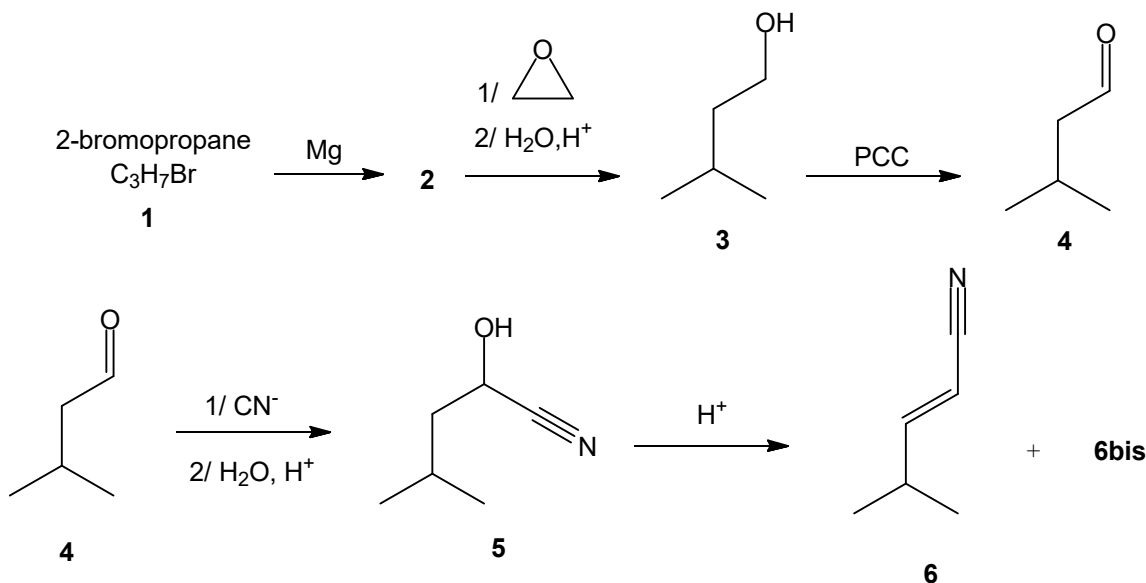
Problème n°2 : Synthèse du calacorène

Le calacorène est un sesquiterpène de formule $C_{15}H_{20}$, c'est une molécule odorante notamment présente dans le clou de girofle.

On se propose d'étudier une de ses synthèses totales.

Partie 1 :

On commence par étudier la synthèse de la molécule **6** selon la suite réactionnelle suivante :



Q1. Donner la formule topologique de **1**.

Q2. Donner la formule topologique de **2**. Comment se nomme le chimiste ayant découvert cette famille de molécules ?

Q3. Parmi les solvants courants suivants :

- éthanol (CH_3-CH_2-OH)
- diéthyléther ($CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$)
- pentane ($CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$)

lequel est utilisable pour la synthèse de **2** ? Justifier votre réponse.

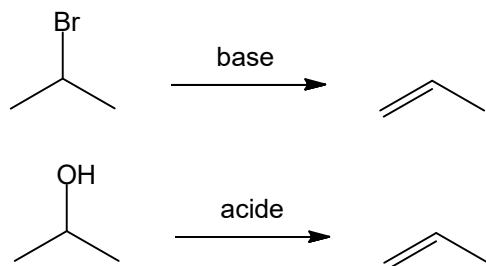
Q4. Quelle précaution doit-on prendre sur la conservation du solvant ? Illustrer par une équation-bilan ce qui se produirait si le solvant était mal conservé.

Q5. Proposer un mécanisme en deux étapes pour la formation de **3** à partir de **2**.

Q6. Écrire un schéma de Lewis de l'ion cyanure CN^- . En déduire l'atome réactif et la nature (électrophile ou nucléophile) de sa réactivité.

Q7. Par analogie avec la réaction des organomagnésiens sur les dérivés carbonylés, proposer un mécanisme pour la première étape du passage de **4** à **5**.

Par chauffage en milieu acide, les alcools subissent une réaction d'élimination menant à la formation d'alcènes. Cette réaction est analogue à l'élimination qui se produit sur les dérivés halogénés en milieu basique et qui donne des alcènes.



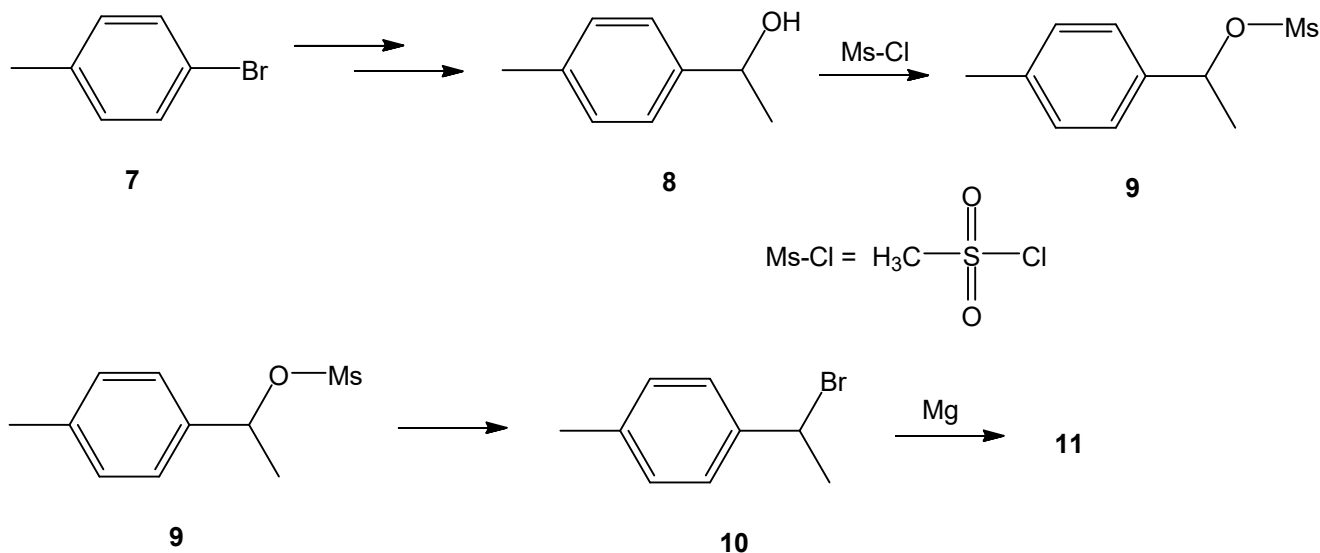
Q8. Quelle molécule est éliminée lors du chauffage d'un alcool en milieu acide ?

Lors du passage de **5** à **6**, on forme minoritairement un autre alcène **6bis**.

Q9. Donner la formule topologique de **6bis**. Préciser la configuration de la double liaison de **6bis** en le justifiant. Quelle relation d'isomérisie y a-t-il entre **6** et **6bis** ? Comment expliquer que **6bis** soit largement minoritaire ?

Partie 2 :

On s'intéresse désormais à la formation de la molécule **11** selon la suite réactionnelle suivante :



Q10. Proposer une suite réactionnelle permettant d'obtenir **8** à partir de **7**. Préciser les réactifs utilisés à chaque étape. Aucun mécanisme n'est demandé.

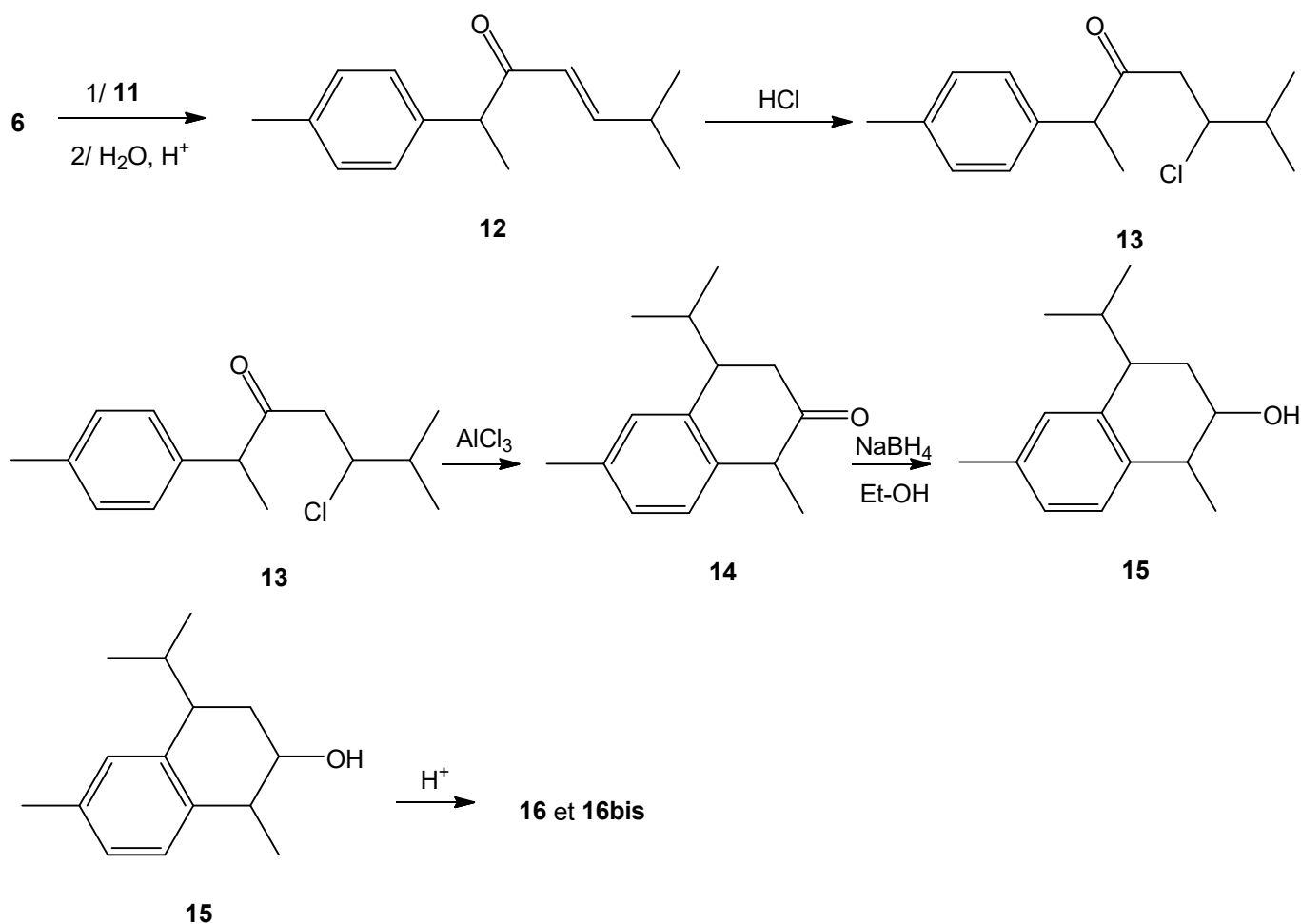
Le passage de **8** à **9** permet de former un mésylate. Le groupe -O-Ms est un excellent nucléofuge.

Q11. Proposer un réactif permettant le passage de **9** à **10** et écrire le mécanisme limite de formation de **10**. Le choix du mécanisme limite sera justifié.

Q12. Donner la formule topologique de **11**.

Partie 3 :

La fin de la synthèse est donnée ci-après :



Le chauffage de **15** en milieu acide permet d'obtenir le calacorène **16** ainsi qu'un sous-produit **16bis** de même formule brute C₁₅H₂₀.

On rappelle que le chauffage en milieu acide d'un alcool permet de faire une élimination.

Q13. Représenter **16** et **16bis** et justifier l'obtention majoritaire de **16**.