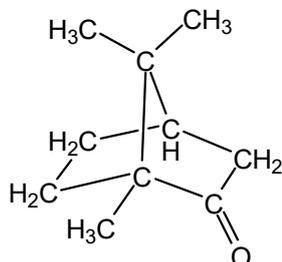


**DS n°1 – CORRECTION
CHIMIE ORGANIQUE**

Correction Problème n°1 : Le camphre

Q1.



formule brute C₁₀H₁₆O

Q2.

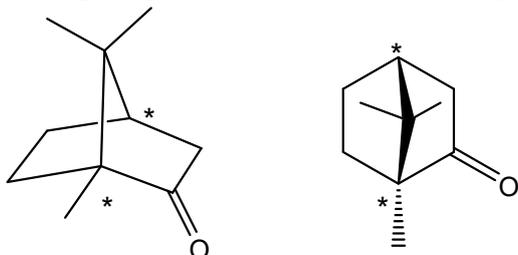
D'après le document 2, $n = (2 \times 10 + 2 - 16)/2 = 3$

La molécule possède 3 insaturations.

Ceci est cohérent avec les **deux cycles et la double liaison C=O.**

Q3.

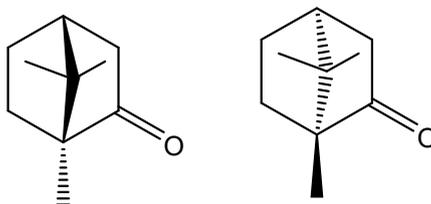
Le camphre présente **deux carbones asymétriques**, notés *.



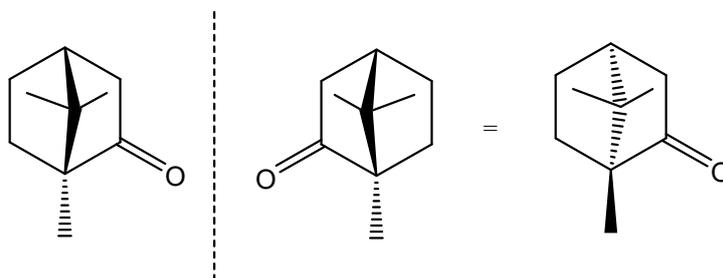
Il possède donc au maximum $2^2 = 4$ stéréoisomères.

Cependant le pont C(CH₃)₂ lie la configuration des deux carbones asymétriques.

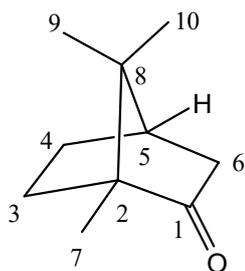
Il n'y a donc que deux stéréoisomères :



Ils forment un couple d'énantiomères car image dans un miroir plan et non superposables.



Q4.



ordre de priorité sur C₂ :
C₁(OOC₆) > C₈(C₅C₉C₁₀) > C₃(C₄HH) > C₇(HHH)
C₇ pointe vers l'avant d'où **R**

ordre de priorité sur C₅ :
C₈(C₂C₉C₁₀) > C₆(C₁HH) > C₄(C₃HH) > H
OOC₂ C₂HH
H pointe vers l'arrière d'où **R**

Q5.

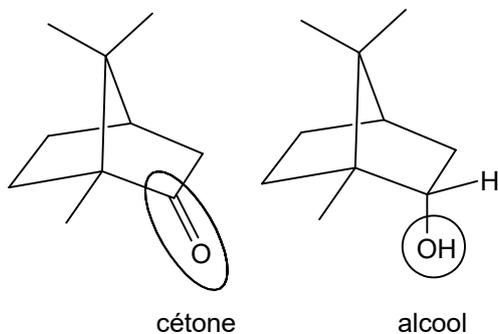
Les deux molécules (celle issue du camphrier et celle issue de l'huile essentielle de matricaire) forme un **couple d'énantiomères**.

Ce sont des **isomères d'où la même formule brute**.

Elles ont les **mêmes propriétés physiques comme les températures de changement d'état** mais un **pouvoir rotatoire spécifique opposé**.

Ce sont des molécules chirales, c'est pourquoi **elles interagissent différemment avec les récepteurs gustatifs qui sont aussi chiraux**.

Q6.



Q7.

Le bornéol est une molécule protique avec son groupe -OH. **La cohésion entre les molécules de bornéol est assurée par des liaisons hydrogène** qui sont **beaucoup plus fortes que les interactions de Van der Waals** réalisées entre les molécules de camphre.

La cohésion au sein du bornéol étant plus forte, **il faut davantage d'agitation thermique** afin de casser ces liaisons intermoléculaires d'où **des températures de fusion et d'ébullition plus élevées** pour le bornéol que pour le camphre.

Q8.

L'angle du pouvoir rotatoire est mesuré à l'aide d'un **polarimètre**.

Loi de Biot : $\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot \ell \cdot c$

α : pouvoir rotatoire (°)

$[\alpha]_D^{20}$: pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce (°·dm⁻¹·mL·g⁻¹)

ℓ : longueur de la cuve (dm)

c : concentration de l'espèce optiquement active (g·mL⁻¹)

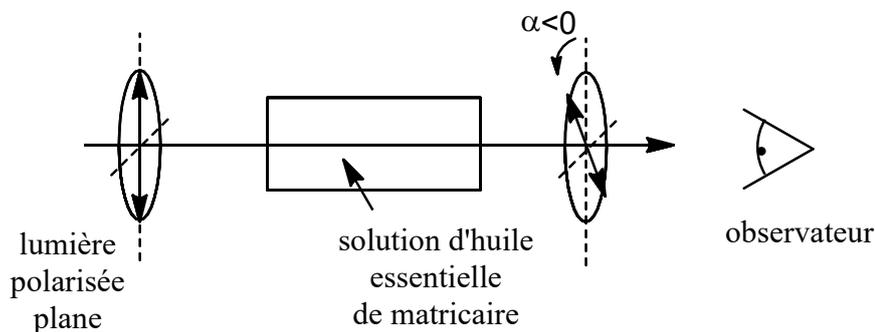
Le pouvoir rotatoire spécifique dépend de la longueur d'onde et de la température.

D : signifie pour la raie D du sodium ($\lambda = 589 \text{ nm}$)

20 : correspond à la température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Q9.

Si le pouvoir rotatoire est négatif, la solution est dite **lévogyre**.



Q10.

La loi de Biot donne :

$$\alpha = [\alpha]_{\text{bornéol}} \cdot \ell \cdot c(\text{bornéol}) + [\alpha]_{\text{camphre}} \cdot \ell \cdot c(\text{camphre})$$

On note x la fraction massique du mélange en bornéol. Celle en camphre vaut donc $1-x$.

$$c(\text{bornéol}) = x \cdot c = x \cdot m/V \text{ avec } m = 1,80 \text{ g et } V = 100 \text{ mL}$$

$$c(\text{camphre}) = (1-x) \cdot m/V$$

$$\alpha = [\alpha]_{\text{bornéol}} \cdot \ell \cdot c(\text{bornéol}) + [\alpha]_{\text{camphre}} \cdot \ell \cdot c(\text{camphre})$$

$$\alpha = [\alpha]_{\text{bornéol}} \cdot \ell \cdot x \cdot m/V + [\alpha]_{\text{camphre}} \cdot \ell \cdot (1-x) \cdot m/V$$

$$\text{Il vient } x = (\alpha - [\alpha]_{\text{camphre}} \cdot \ell \cdot m/V) / ([\alpha]_{\text{bornéol}} \cdot \ell \cdot m/V - [\alpha]_{\text{camphre}} \cdot \ell \cdot m/V)$$

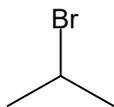
$$x = 0,90$$

L'huile essentielle de matricaire contient en masse 90 % de bornéol et 10 % de camphre.

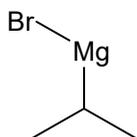
Correction Problème n°2 : Synthèse du calacorène

Q1.

2-bromopropane 1 :



Q2.



C'est **Grignard** qui a découvert les organomagnésiens.

Q3.

Pour une synthèse magnésienne, il faut un solvant :

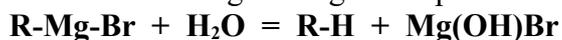
- **base de Lewis** afin de bien solvater l'organomagnésien (Mg acide de Lewis) ; une base de Lewis possède un doublet non liant (l'éthanol et le diéthyléther sont des bases de Lewis avec leurs doublets non liants sur O)
- **aprotique** pour ne pas détruire l'organomagnésien par réaction acide-base (le diéthyléther et le pentane sont aprotiques alors que l'éthanol est protique).

Seul le diéthyléther satisfait aux deux conditions.

Q4.

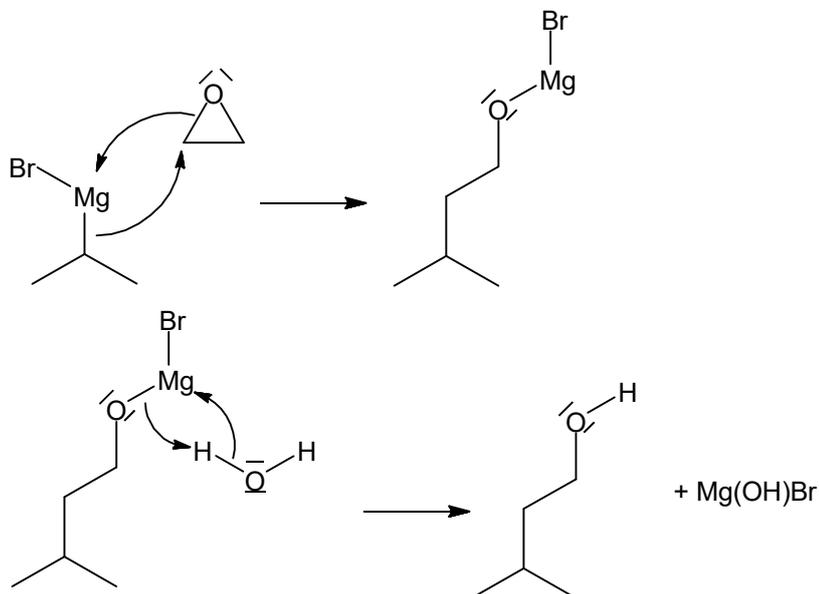
Le solvant doit être conservé dans des conditions **anhydres** c'est-à-dire en **absence d'eau**.

L'eau détruit l'organomagnésien par réaction acide-base :



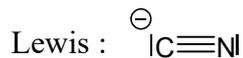
Q5.

mécanisme :



Q6.

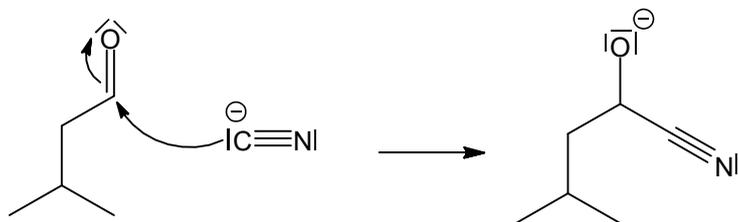
nombre d'électrons de valence : $4 + 5 + 1 = 10$



Le C est chargé \ominus , le site réactif est l'atome de carbone qui est nucléophile.

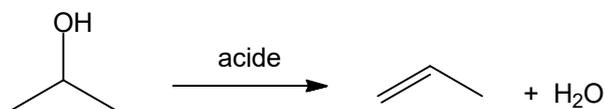
Q7.

CN^- réalise une addition nucléophile sur la fonction aldéhyde (comme les organomagnésiens) :



Q8.

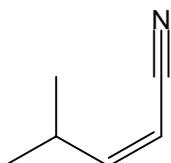
Le bilan est le suivant :



Il y a donc élimination d'une molécule d'eau.

Q9.

On forme aussi :



6bis

Le deux groupes prioritaires ($\text{C} > \text{H}$ et $\text{C} > \text{H}$) étant du même côté, **6bis** est le stéréoisomère **Z**.

6 et **6bis** forment un couple de **diastéréoisomères**.

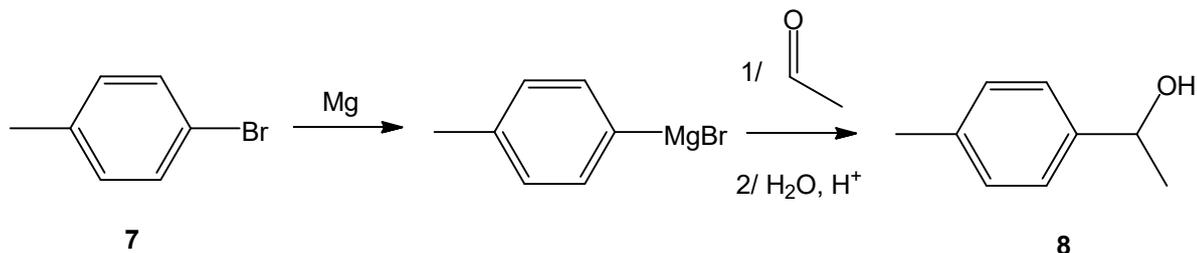
L'élimination suit le **règle de Zaitsev**, on obtient majoritairement l'alcène le plus stable.

6 présente moins de gêne stérique car les deux gros groupes (CN et $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) sont de part et d'autre de la double liaison.

6 est donc plus stable et majoritaire.

Q10.

On forme l'organomagnésien, puis on réalise une addition nucléophile sur l'éthanal et enfin une hydrolyse en milieu acide :

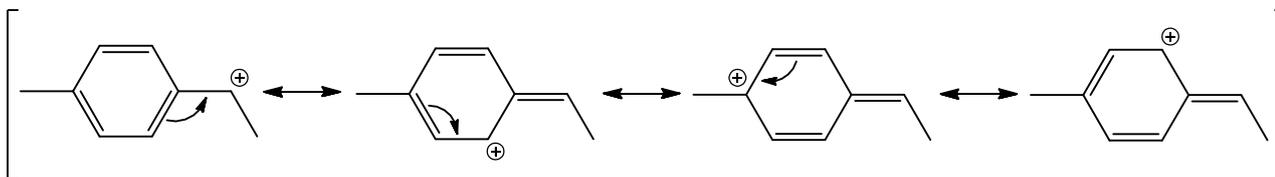


Q11.

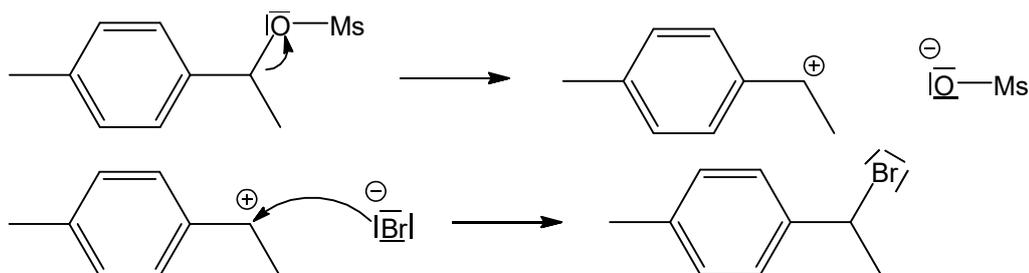
On réalise une substitution nucléophile, **il faut utiliser l'ion bromure Br^-** .

9 peut donner un carbocation secondaire.

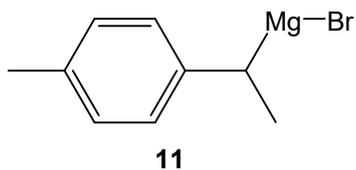
Ce carbocation est stabilisé par délocalisation de la charge + sur le cycle aromatique.



Le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ est donc favorisé.

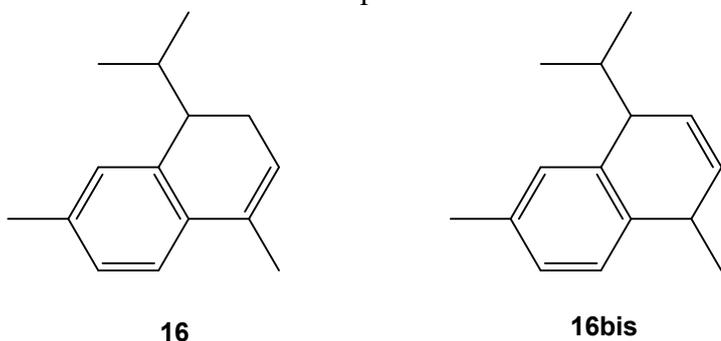


Q12.

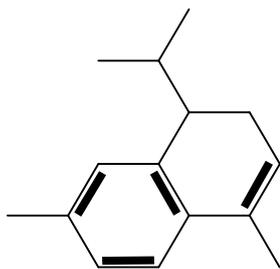


Q13.

On réalise une élimination pour former deux alcènes :



D'après la **règle de Zaitsev**, on obtient majoritairement l'alcène le plus stable. Ici, c'est 16 car **la double liaison formée est conjuguée avec le cycle aromatique**.



16

En gras : le système conjugué.