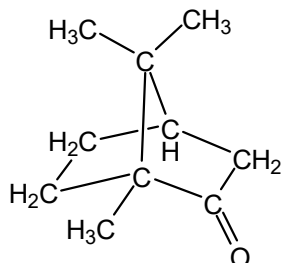


**DS n°1 – CORRECTION  
CHIMIE ORGANIQUE**

**Correction Problème n°1 : Le camphre**

**Q1.**



**formule brute C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O**

**Q2.**

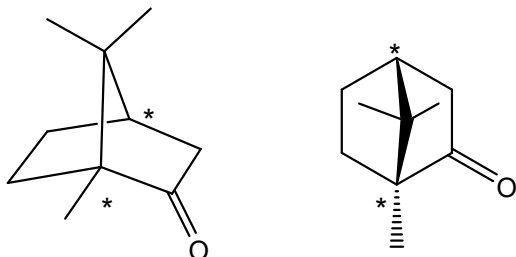
D'après le document 2,  $n = (2 \times 10 + 2 - 16)/2 = 3$

**La molécule possède 3 insaturations.**

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

**Q3.**

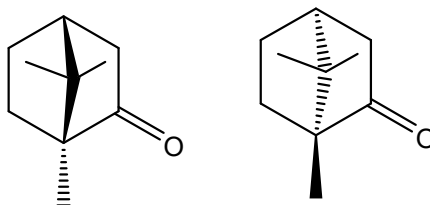
Le camphre présente **deux carbones asymétriques**, notés \*.



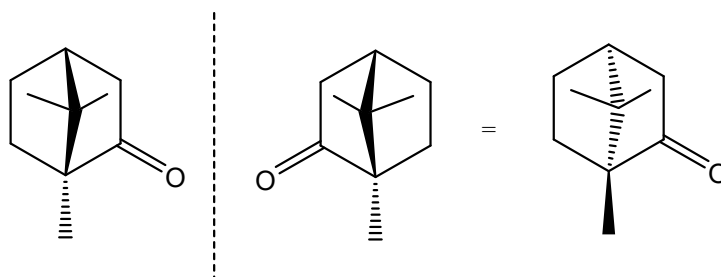
Il possède donc au maximum  $2^2 = 4$  stéréoisomères.

Cependant le pont C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> lie la configuration des deux carbones asymétriques.

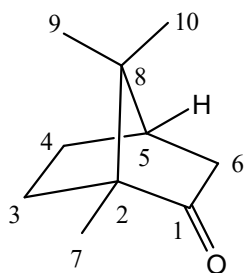
**Il n'y a donc que deux stéréoisomères :**



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



**Q4.**



ordre de priorité sur C<sub>2</sub> :  
C<sub>1</sub>(OOC<sub>6</sub>) > C<sub>8</sub>(C<sub>5</sub>C<sub>9</sub>C<sub>10</sub>) > C<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>HH) > C<sub>7</sub>(HHH)  
C<sub>7</sub> pointe vers l'avant d'où **R**

ordre de priorité sur C<sub>5</sub> :  
C<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>C<sub>9</sub>C<sub>10</sub>) > C<sub>6</sub>(C<sub>1</sub>HH) > C<sub>4</sub>(C<sub>3</sub>HH) > H  
OOC<sub>2</sub>                      C<sub>2</sub>HH  
H pointe vers l'arrière d'où **R**

**Q5.**

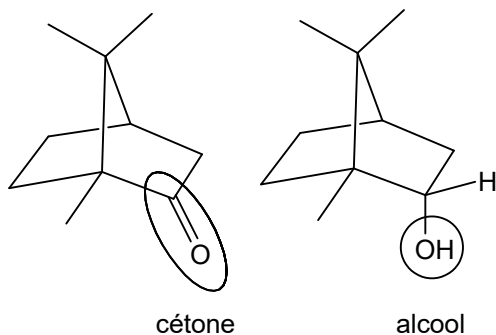
Les deux molécules (celle issue du camphrier et celle issue de l'huile essentielle de matricaire) forme un **couple d'énantiomères**.

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 :  $\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot \ell \cdot c$**

$\alpha$  : pouvoir rotatoire (°)

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

$\ell$  : longueur de la cuve (dm)

$c$  : concentration de l'espèce optiquement active (g·mL<sup>-1</sup>)

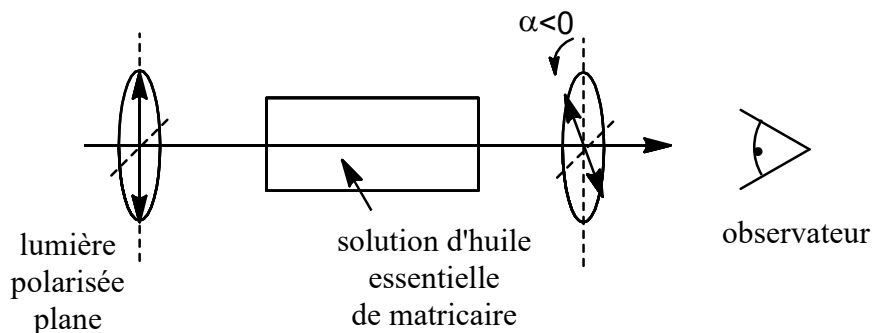
**Le pouvoir rotatoire spécifique dépend de la longueur d'onde et de la température.**

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  $1-x$ .

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

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

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

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

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

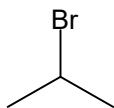
$$x = 0,90$$

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

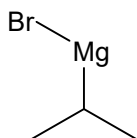
### Correction Problème n°2 : Synthèse du calacorène

Q1.

2-bromopropane 1 :



Q2.



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

Q3.

Pour une synthèse magnésienne, il faut un solvant :

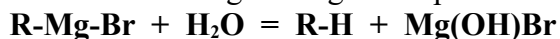
- **base de Lewis** afin de bien solvater l'organomagnésien (Mg acide de Lewis) ; une base de Lewis possède un doublet non liant (l'éthanol et le diéthyléther sont des bases de Lewis avec leurs doublets non liants sur O)
- **aprotique** pour ne pas détruire l'organomagnésien par réaction acide-base (le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

**Seul le diéthyléther satisfait aux deux conditions.**

Q4.

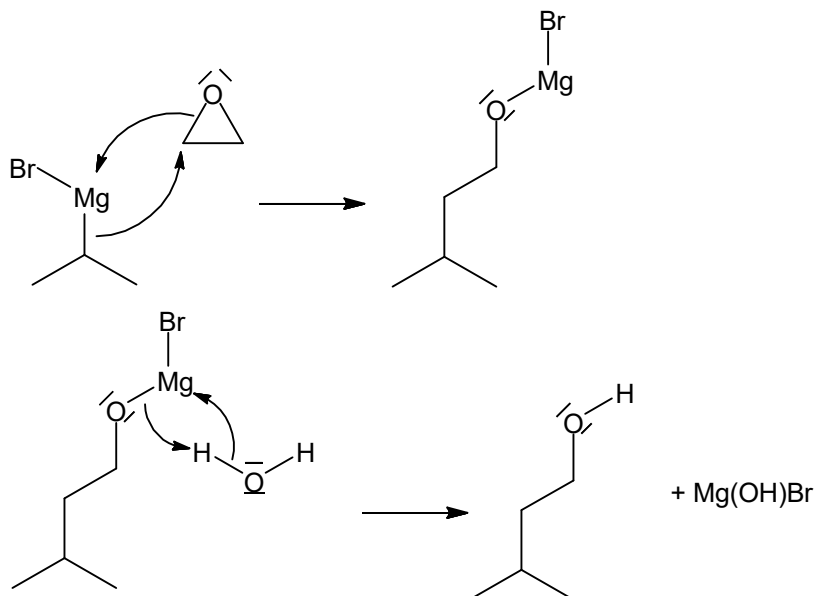
Le solvant doit être conservé dans des conditions **anhydres** c'est-à-dire en **absence d'eau**.

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



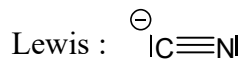
Q5.

mécanisme :



**Q6.**

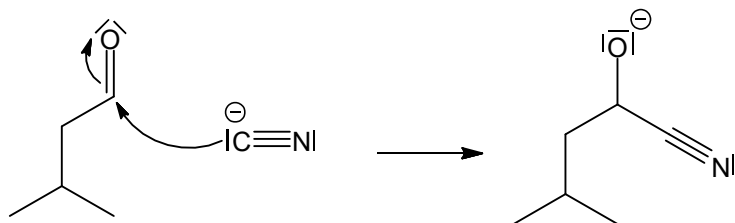
nombre d'électrons de valence :  $4 + 5 + 1 = 10$



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

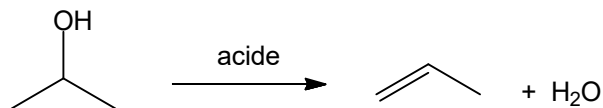
**Q7.**

$\text{CN}^-$  réalise une addition nucléophile sur la fonction aldéhyde (comme les organomagnésiens) :



**Q8.**

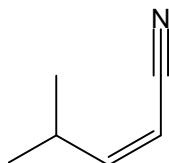
Le bilan est le suivant :



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.**

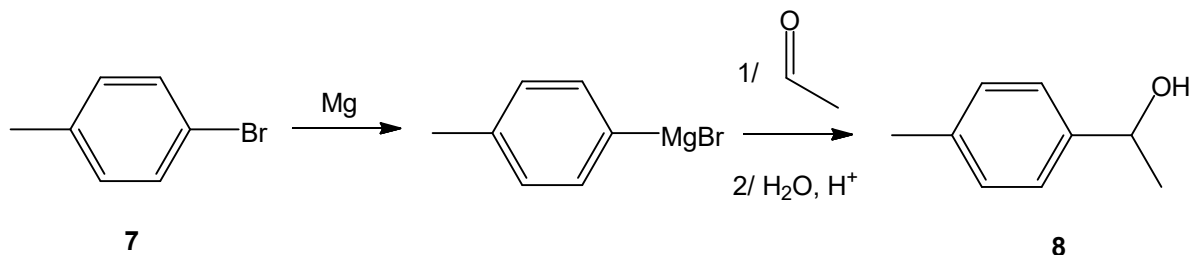
L'élimination suit le **règle de Zaitsev**, on obtient majoritairement l'alcène le plus stable.

**6 présente moins de gêne stérique** car les deux gros groupes ( $\text{CN}$  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 :

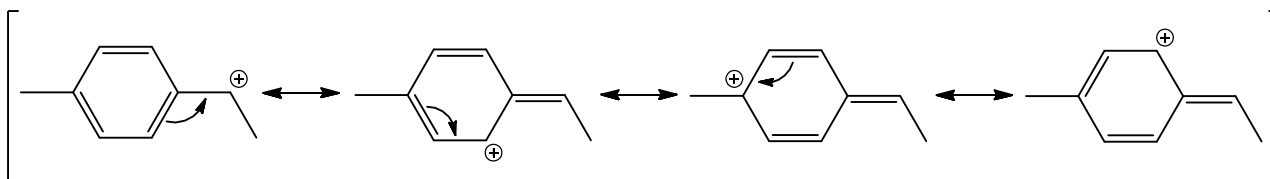


**Q11.**

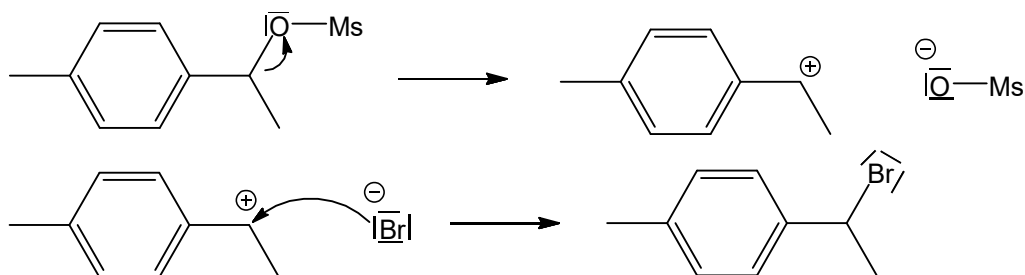
On réalise une substitution nucléophile, **il faut utiliser l'ion bromure Br<sup>-</sup>**.

9 peut donner un carbocation secondaire.

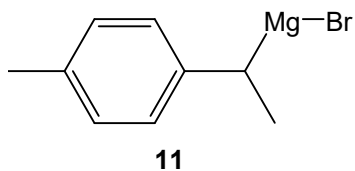
**Ce carbocation est stabilisé par délocalisation de la charge + sur le cycle aromatique.**



**Le mécanisme SN1 est donc favorisé.**

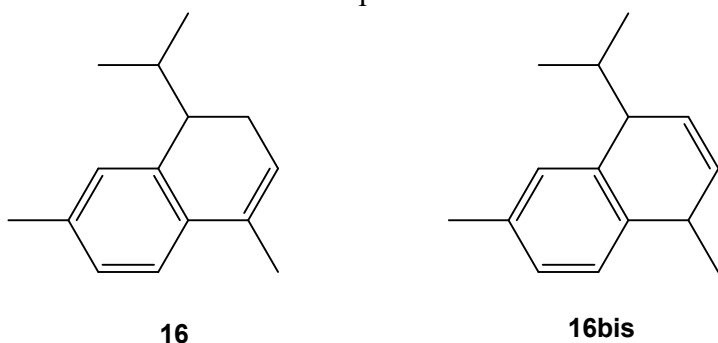


**Q12.**

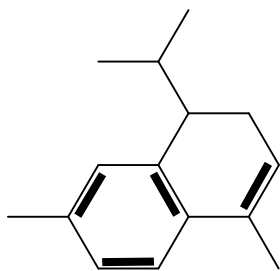


**Q13.**

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.