

DS n°1
CHIMIE ORGANIQUE – CORRECTION

Correction Problème : Le (-)-menthol

Q1.

formule brute : $C_{10}H_{20}O$

Q2.

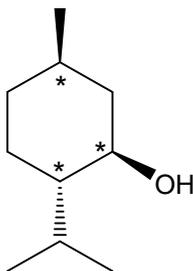
Avec la formule donnée, on calcule $n = \frac{2 \times 10 + 2 + 0 - 20}{2} = 1$.

Le (-)-menthol possède une insaturation.

C'est cohérent avec la présence d'un cycle uniquement (aucune double liaison, ni triple).

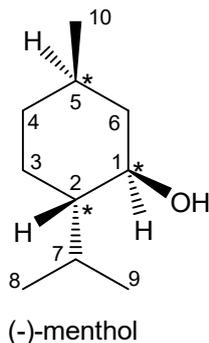
Q3.

Il y a trois carbones asymétriques (C^*) :



En absence de plans de symétrie, ni de carbones liés, cela donne $2^3 = 8$ stéréoisomères pour le menthol.

Q4.



C_1 : ordre de priorité : $O > C_2(C_3C_7H) > C_6(C_5HH) > H$
d'où **1R**

C_2 : ordre de priorité : $C_1(OC_6H) > C_7(C_8C_9H) > C_3(C_4HH) > H$
d'où **2S**

C_5 : ordre de priorité : $C_6(C_1(OC_2H)HH) > C_4(C_3(C_2HH)HH) > C_{10}(HHH) > H$
d'où **5R**

Q5.

On numérote en commençant par la fonction principale : -OH puis on tourne pour avoir le premier substituant avec le plus petit numéro.

(1R,2S,5R)-5-méthyl-2-(propan-2-yl)cyclohexanol

Le pouvoir rotatoire spécifique d'une espèce est souvent noté $[\alpha]_D^{20}$.
D signifie : **raie D du sodium** (589 nm) car il dépend de la longueur d'onde,
20 signifie : **20 °C** car il dépend de la température.

Q11.

L'échantillon est un mélange de (-) et (+)-menthol.

La loi de Biot est additive :

$$\alpha = [\alpha]_{(-)\text{-menthol}} \times \ell \times c_{(-)\text{-menthol}} + [\alpha]_{(+)\text{-menthol}} \times \ell \times c_{(+)\text{-menthol}}$$

$$[\alpha]_{(-)\text{-menthol}} = -49,5 \text{ } ^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$[\alpha]_{(+)\text{-menthol}} = -[\alpha]_{(-)\text{-menthol}}$$

$$c_{\text{menthol}} = m / V = 0,540 / 20 = 0,027 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$$\ell = 2 \text{ dm}$$

voir document 1

propriété de deux énantiomères

On note x la fraction de (-)-menthol et donc 1-x celle de (+)-menthol.

$$\alpha = [\alpha]_{(-)\text{-menthol}} \times \ell \times x \times c_{\text{menthol}} + [\alpha]_{(+)\text{-menthol}} \times \ell \times (1-x) \times c_{\text{menthol}}$$

$$\alpha = [\alpha]_{(-)\text{-menthol}} \times \ell \times x \times c_{\text{menthol}} - [\alpha]_{(-)\text{-menthol}} \times \ell \times (1-x) \times c_{\text{menthol}}$$

$$x = (\alpha + [\alpha]_{(-)\text{-menthol}} \times \ell \times c_{\text{menthol}}) / (2 \times [\alpha]_{(-)\text{-menthol}} \times \ell \times c_{\text{menthol}})$$

On obtient $x = 0,98$.

Il y a donc 98 % de (-)-menthol et 2 % de (+)-menthol dans le pot.

Q12.

La fonction créée est une fonction **cétone**.

Q13.

Le menthol présente une température de fusion plus élevée (48 °C) et une solubilité beaucoup plus importante dans l'eau (1000 fois plus élevée) que la menthone.

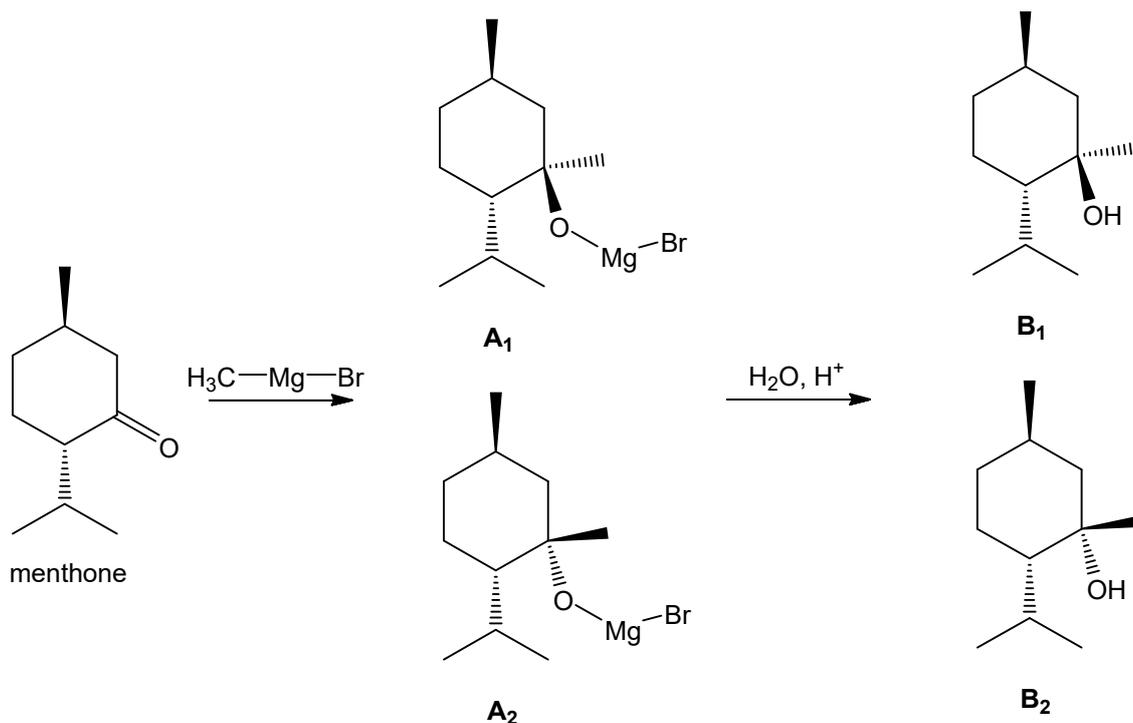
À l'état solide, **le menthol peut réaliser des liaisons hydrogène intermoléculaires via sa fonction alcool -OH**, ce que ne peut pas faire la menthone qui ne réalise que des interactions de Van der Waals beaucoup plus faibles.

À l'état solide, la cohésion au sein du menthol est donc plus forte qu'au sein de la menthone. Il est nécessaire d'apporter plus d'énergie sous forme d'agitation thermique pour réaliser le changement d'état, d'où $T_{\text{fus}}(\text{menthol}) > T_{\text{fus}}(\text{menthone})$.

Le menthol, R-OH espèce protique, peut réaliser des liaisons hydrogènes avec l'eau. Ceci explique sa **légère solubilité** dans l'eau (faible car c'est avant tout une grosse molécule organique).

La menthone est aprotique, elle ne peut pas réaliser de fortes interactions avec l'eau d'où sa solubilité très faible.

Q14.



Q15.

B₁ et B₂ ne diffèrent que par un carbone asymétrique parmi les trois, ils sont donc **diastéréoisomères**.

Q16.

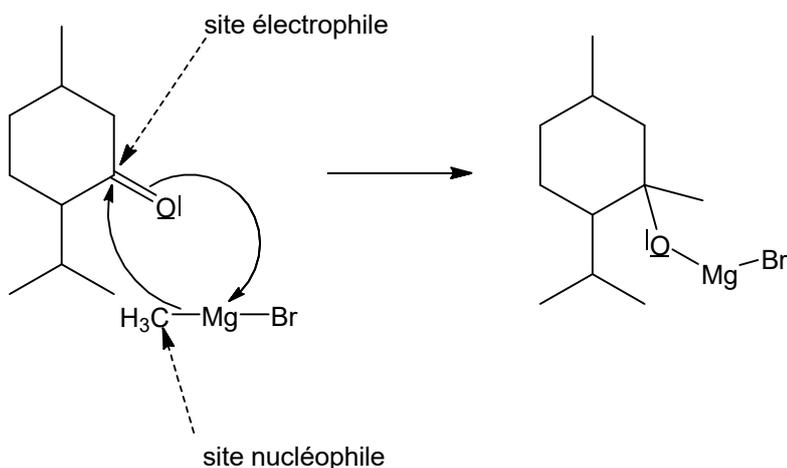
Les organomagnésiens ont été découverts par **Victor Grignard**, récompensé par le **Prix Nobel de Chimie en 1912**.

Q17.



Q18.

Il se produit une addition nucléophile de l'organomagnésien sur la fonction carbonyle :



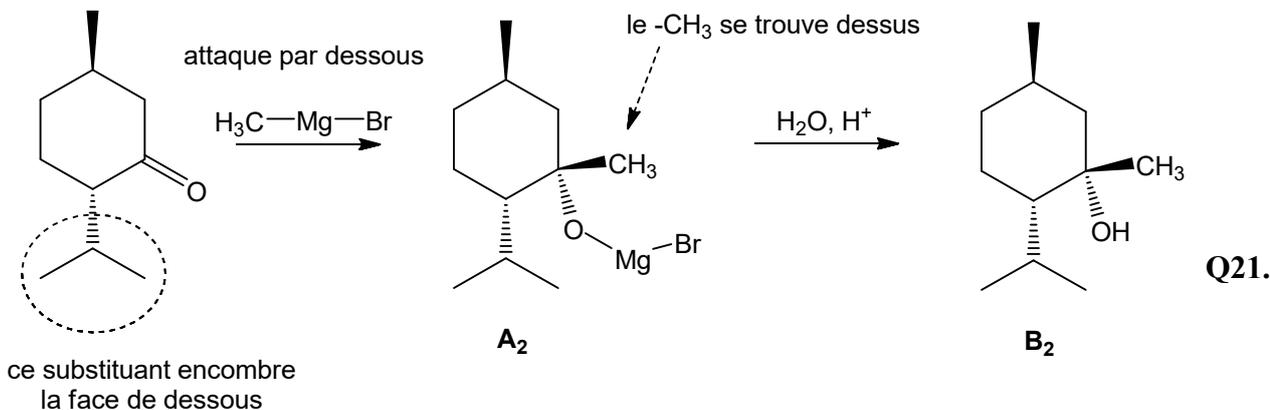
Le C de l'organomagnésien est nucléophile car $\chi(\text{C}) > \chi(\text{Mg}) : \delta^-\text{C}-\text{Mg}^{\delta+}$
Le C de la fonction carbonyle est électrophile car $\chi(\text{C}) < \chi(\text{O}) : \delta^+\text{C}=\text{O}^{\delta-}$

Q19.

Localement la géométrie autour du carbone de la fonction carbonyle est **plane** car de type AX_3E_0 .
L'organomagnésien peut alors **attaquer sur les deux faces**, mais celles-ci ne sont **pas équivalentes** car la molécule de menthone est chirale.

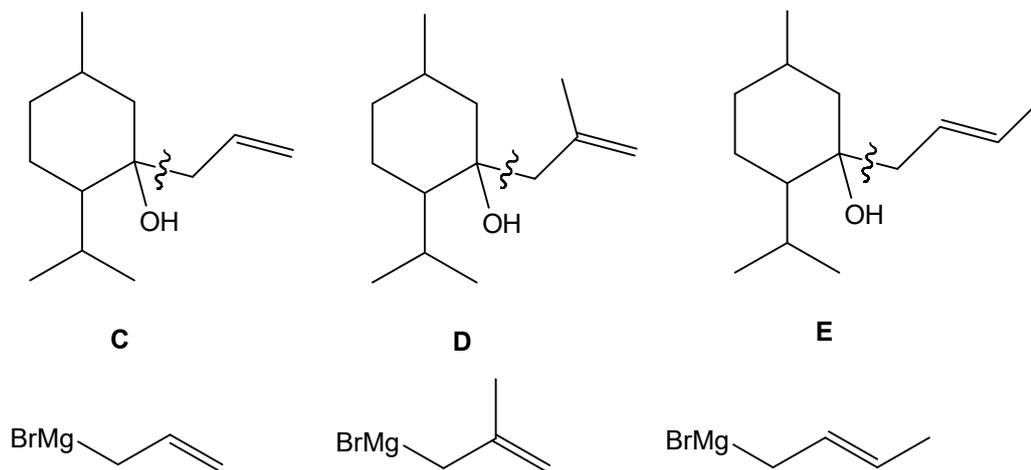
Il n'y a aucune raison pour que les deux produits B₁ et B₂ soient obtenus en proportion égale.

La face inférieure est davantage encombrée car le substituant propan-2-yle est beaucoup plus volumineux et proche du C de la fonction carbonyle que le méthyle. L'organomagnésien devrait préférentiellement attaquer par dessus. Le produit majoritaire serait (ici **B₂**) :



Q20.

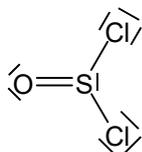
Organomagnésiens :



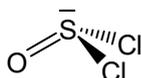
Q21.

Nombre d'électrons de valence : $6 + 6 + 2 \times 7 = 26$ soit 13 doublets

Structure de Lewis

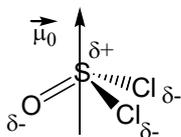


type AX_3E_1 donc géométrie **pyramide trigonale**



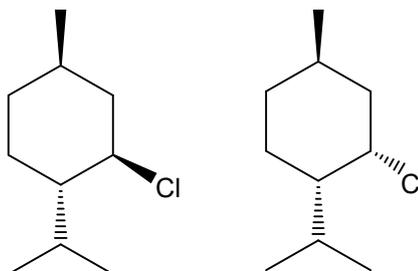
Les angles sont inférieurs à $109,5^\circ$ à cause de la répulsion du doublet non liant porté par S.
À cause de la double liaison S=O plus répulsive on a aussi $\text{Cl-S-Cl} < \text{O-S-Cl}$.
 $\text{Cl-S-Cl} < \text{O-S-Cl} < 109,5^\circ$

O et Cl sont plus électronégatifs que S donc les liaisons sont polarisées. La résultante est non nulle, la molécule est **polaire**.



Q22.

Par substitution de OH par Cl, on peut obtenir :

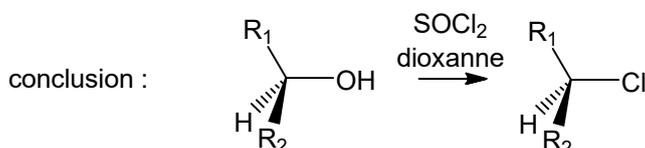
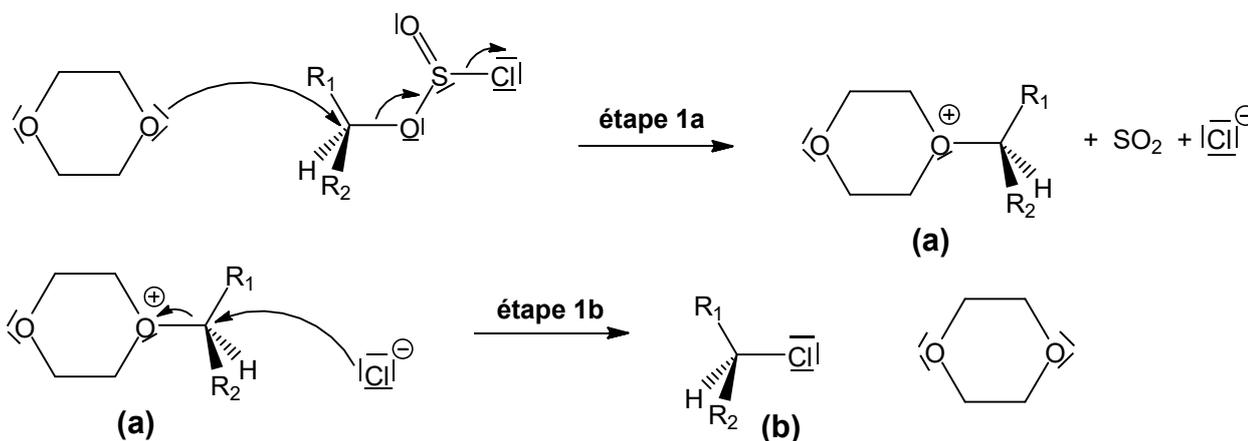


Ces deux molécules ne diffèrent que par un carbone asymétrique parmi trois, ce sont des **diastéréoisomères**.

Q23.

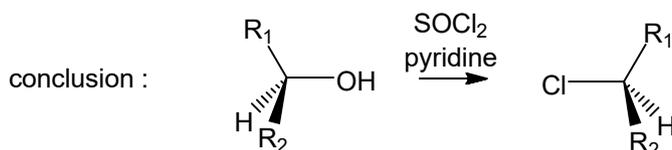
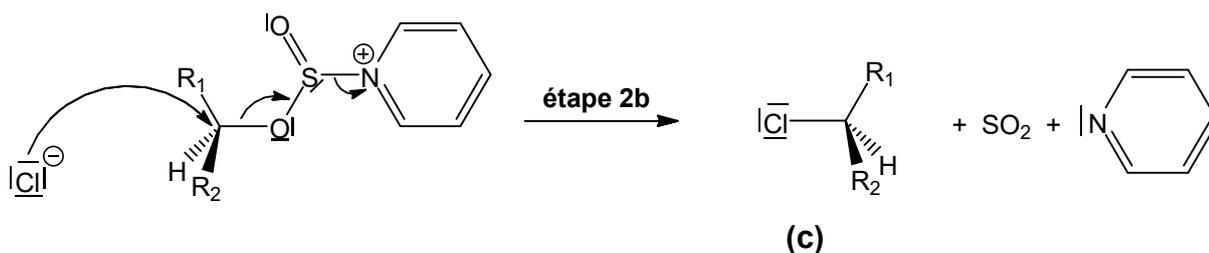
Les différentes étapes étant des actes élémentaires, il se produit des réactions de substitution nucléophile de type **SN₂**. Celles-ci se réalisent avec **inversion de Walden** car l'attaque du nucléophile est dorsale.

Avec le dioxanne :



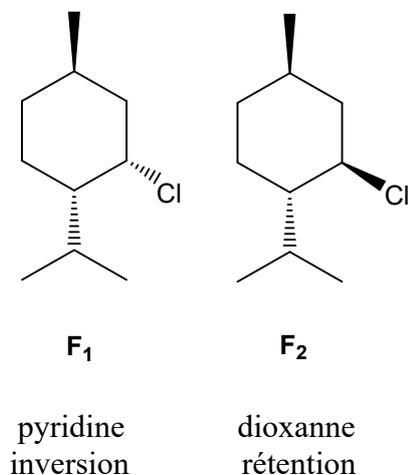
Il y a deux **SN₂** avec **inversion de Walden**, ce qui au final donne un produit avec **rétection de configuration** (OH et Cl du même côté).

Avec la pyridine :

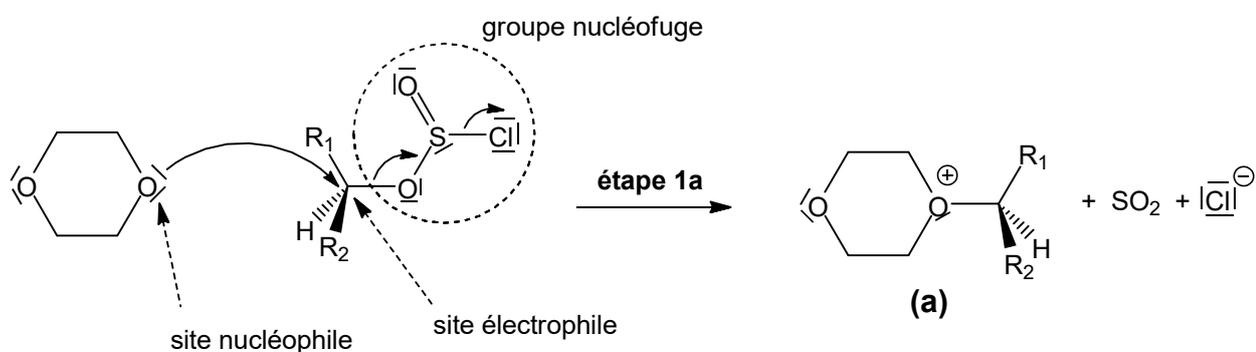


Il n'y a qu'une seule SN₂, ce qui au final donne un produit avec inversion de configuration.

On en déduit donc :



Q24.

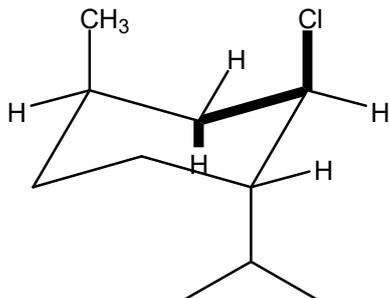


Q25.

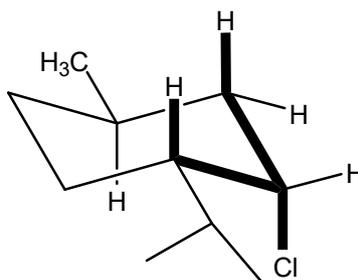
Pour réaliser une élimination, il faut une **base** (comme OH⁻ ou un alcoolate CH₃-O⁻ par exemple) et travailler à **température élevée** pour favoriser l'élimination devant la substitution nucléophile.

Q26.

Pour réaliser une élimination de type E₂, **H et Cl doivent être en position antipériplanaire.**

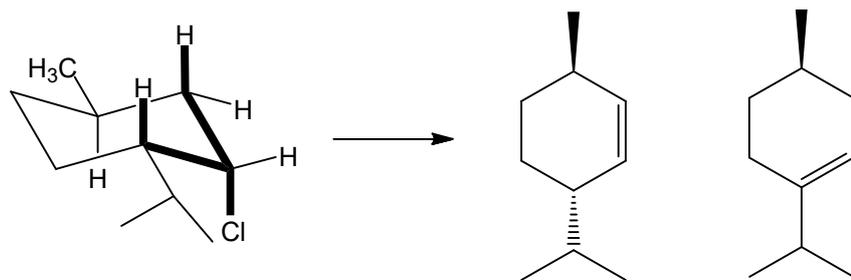
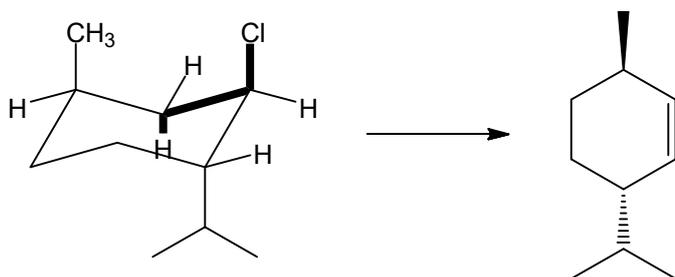


un H en antipériplanaire
on obtient un produit



deux H en antipériplanaire
on obtient deux produits

Q27.



Q28.

D'après la **régle de Zaitsev**, on obtient majoritairement l'**alcène le plus stable**.
Ici c'est l'**alcène trisubstitué** devant le disubstitué.

