

DEVOIR  
SURVEILLE

2

## Chimie Organique



### *Problème 1*

## Etude de quelques composés bromés

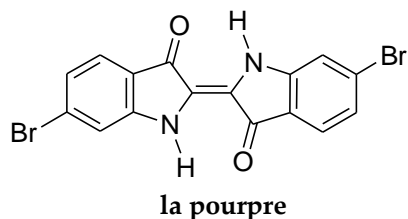
Le brome tire son nom du grec *bromos* (puanteur) en raison de l'odeur piquante du dibrome liquide. Antoine Jérôme Balard et Carl Löwig l'ont découvert simultanément en 1825.

- 1) Le brome (symbole Br) a un numéro atomique égal à 35. En déduire sa configuration électronique et sa position dans la classification périodique. De quelle famille fait partie le brome ?
- 2) Quel est l'ion le plus répandu du brome dans la nature ? Justifier.

A doses thérapeutiques, sous forme de sel de potassium, cet ion du brome a des propriétés sédatives et antiépileptiques (son usage reste très limité de nos jours). L'ion bromate  $BrO_3^-$  qui peut être créé lors des traitements des eaux à l'ozone pour les désinfecter, est nettement plus toxique pour l'organisme (cancérogène).

- 3) Donner le schéma de Lewis de l'ion bromate. Représenter cet ion dans l'espace et donner le plus d'information possible concernant les différents angles et longueurs des liaisons.

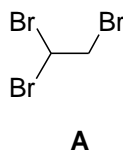
Les composés organiques bromés naturels sont relativement rares. On peut néanmoins citer l'exemple de la pourpre (schéma ci-après), molécule dérivée de l'indigo, que les phéniciens et les romains extrayaient de mollusques gastéropodes, les *murex*, pour l'utiliser comme teinture.



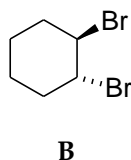
- 4) Préciser le stéréodescripteur associé à cette molécule. Justifier.

La plupart des molécules organiques bromées rencontrées, utilisées en pharmacologie par exemple (certains analgésiques, sédatifs ou antihistaminiques), sont donc synthétiques. Il faut noter également qu'un très grand nombre de composés bromés « simples » sont utilisés dans la synthèse de molécules complexes... sans atome de brome.

- 5) Nommer la molécule **A** ci-dessous et représenter en projection de Newman selon l'axe de la liaison carbone-carbone la (les) conformation(s) la(les) plus stable(s) de cette molécule. Justifier soigneusement votre choix.



Par action du dibrome en solution dans le chloroforme sur le cyclohexène, on peut notamment isoler le composé **B** représenté ci-dessous.



- 6) Préciser le stéréodescripteur associé à chaque atome de carbone asymétrique. *Les ordres de priorité doivent être clairement indiqués.*
- 7) Nommer le composé **B** en respectant les règles de l'UICPA (union internationale de chimie pure et appliquée).
- 8) Comment qualifier la position relative des deux atomes de brome ?
- 9) Combien d'autres stéréo-isomères de configuration du composé **B** peut-on envisager ? Les représenter et donner leur relation vis-à-vis de **B**.
- 10) Que dire sur les pouvoirs rotatoires spécifiques  $[\alpha]_D$  de ces différents stéréo-isomères (y compris **B**) ?
- 11) Représenter en perspective les deux conformations chaise de la molécule **B** que l'on note par la suite **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub>.
- 12) Parmi ces deux conformations **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub> quelle est *a priori* la conformation la plus stable ? Justifier soigneusement en précisant les différents facteurs impliqués.

La polarité du milieu semble avoir un effet non négligeable sur l'écart de stabilité entre ces deux conformations **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub>. En effet, en solution dans un solvant très polaire, il se développe des interactions très favorables entre les molécules de solvant et les molécules **B** mais seulement dans une de leur conformation (**B**<sub>1</sub> ou **B**<sub>2</sub>).

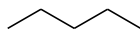
13) Parmi les solvants ci-dessous, quels sont les solvants polaires ? Justifier soigneusement la réponse.



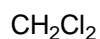
benzène



acétone



*n*-pentane



dichlorométhane



tétrachlorométhane

14) Quelle est la nature des interactions à laquelle le texte ci-dessus fait référence et quelle est la seule conformation de **B** concernée ?

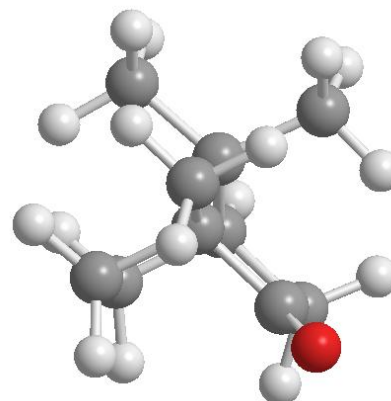
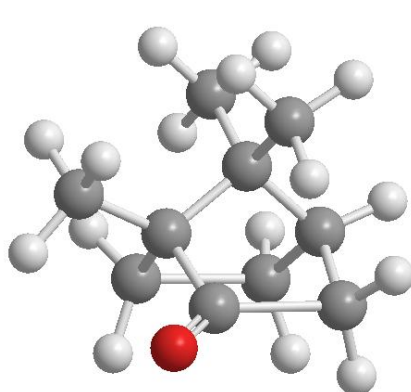
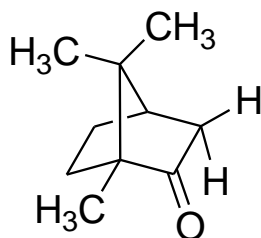
## *Problème 2*

### Etude du camphre

Le camphre est un composé de la famille des terpènes. Le camphre naturel *Cinnamomum Camphora* est extrait par distillation du bois de camphrier (photo en page 1) provenant du Japon, de Taïwan et de Chine.

L'huile essentielle de camphre, très employée en médecine traditionnelle chinoise, a des propriétés analgésique, antiseptique, anti-inflammatoire, bactéricide, antivirale, elle réchauffe et active la circulation.

Sa formule brute a été établie par le chimiste français Jean-Baptiste Dumas en 1831. Sa structure est la suivante (perspective et modèle moléculaire) :



- 1) Quelle est la formule brute du camphre ?
- 2) Le camphre est un système polycyclique. De combien de cycles la molécule est-elle constituée ? Les indiquer.

- 3) Quelle est la conformation du cycle à 6 atomes de carbone dans la molécule de camphre ? Est-ce la conformation habituellement la plus stable d'un cycle à 6 atomes de carbone ? Discuter.
- 4) La molécule de camphre est-elle chirale ? Justifier la réponse.

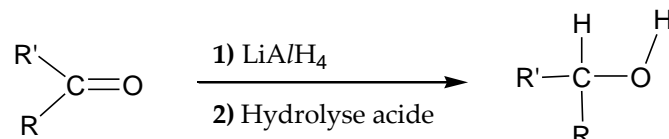
La molécule de camphre naturel est également nommée en suivant les règles de l'UICPA :

(-)-1,7,7-triméthylbicyclo [2, 2, 1] heptan-2-one

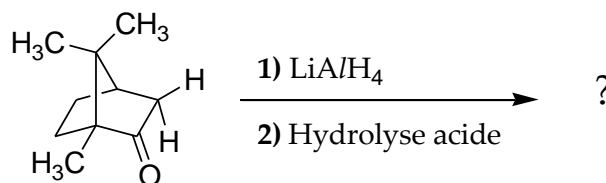
- 5) Que signifie le (-) devant le nom de la molécule ? Expliquer *très succinctement* à quelle propriété cela fait référence.
- 6) Reproduire la molécule de camphre et indiquer clairement le numéro attribué à chaque atome carbone dans la nomenclature ci-dessus.
- 7) Sur le même schéma, indiquer quels sont les atomes asymétriques de la molécule de camphre.
- 8) Préciser le stéréodescripteur de chaque atome asymétrique de la molécule (*les ordres de priorité doivent être clairement indiqués*).
- 9) Combien existe-t-il de stéréo-isomères de la molécule de camphre ? Les représenter et préciser les relations entre le camphre naturel et chacun de ces stéréo-isomères.

Les cétones peuvent être réduites en alcool par exemple en utilisant un *hydrure* comme le tétrahydruroaluminat de lithium  $\text{LiAlH}_4$ . Cette transformation s'effectue en deux temps : action de l'hydrure puis hydrolyse du produit obtenu en milieu acide. Après purification on isole l'alcool.

La transformation peut être résumée ainsi (R et R' sont des groupes alkyles) :



- 10) Si cette réaction est effectuée sur la butanone, on obtient après purification un mélange liquide sans activité optique. Quels sont les constituants de ce mélange ? En quelles proportions ? Comment se nomme un tel mélange ?
- 11) Représenter avec une perspective inspirée de celle ci-dessous, les deux produits obtenus suite à la réduction du camphre naturel. Donner la relation entre ces deux produits.



- 12) Ces deux produits sont appelés bornéol et isobornéol. Dans l'isobornéol, le nouvel atome de carbone asymétrique (par rapport au camphre) a un stéréodescripteur R. Attribuer à chacun des alcools dessinés son nom.

Expérimentalement, après action de  $\text{LiAlH}_4$  (en excès) sur 3,8 grammes de camphre, hydrolyse acide, extraction à l'éther diéthylique et évaporation de l'éther, on a obtenu 3,2 grammes d'un solide, mélange des deux alcools. On détermine par polarimétrie la composition relative de ce mélange. D'après le *Handbook*, les pouvoirs rotatoires spécifiques de ces alcools en solution dans l'éthanol à  $25^\circ\text{C}$  valent respectivement :

$$[\alpha]_0 = + 37,7 \text{ }^\circ\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mL} \text{ pour le bornéol ; } [\alpha]_0 = - 34,3 \text{ }^\circ\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mL} \text{ pour l'isobornéol}$$

On dissout 500 mg du mélange obtenu de bornéol et d'isobornéol dans 10,0 mL d'éthanol et on place cette solution dans la cuve du polarimètre de longueur 2,00 dm. On mesure un angle en sortie de  $- 2,85^\circ$ .

13) Dédurre des résultats expérimentaux la composition du mélange (en pourcentage).

Par une technique non précisée ici, on isole l'isobornéol du mélange. La température de fusion de l'isobornéol est de  $210^\circ\text{C}$ .

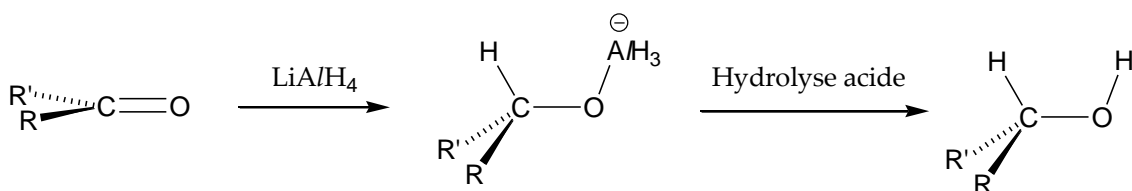
14) Quel appareil permet de mesurer une température de fusion au laboratoire ?

15) Expliquer la différence entre les températures de fusion du camphre ( $180^\circ\text{C}$ ) et de l'isobornéol.

### Interprétation de la sélectivité

Dans cette dernière partie du problème, on cherche à interpréter la formation majoritaire de l'un des alcools suite à l'action de l'hydrure.

Pour comprendre ce résultat il faut savoir que l'on obtient ici majoritairement le produit qui se forme le plus rapidement et que les études mécanistiques ont prouvé que lors de la réaction de l'hydrure sur la cétone, les atomes d'hydrogène et d'aluminium se fixent du même côté. Par exemple, sur le schéma ci-dessous, si l'on envisage une approche de l'hydrure par le demi-espace au dessus du plan local de la cétone, on obtient :



16) Faire une projection de Newman « locale » (on ne cherche pas à représenter l'intégralité de la molécule) de la molécule de camphre le long de l'axe de la liaison  $\text{C}_2\text{-C}_3$  (même numérotation qu'au début du problème).

17) A l'aide des diverses représentations proposées de la molécule de camphre, déterminer le demi-espace le plus accessible pour l'hydrure lors de l'attaque du groupe cétone.

18) Vérifier que ce résultat est cohérent avec la composition du mélange bornéol/isobornéol obtenu expérimentalement.

- Fin de l'énoncé -