

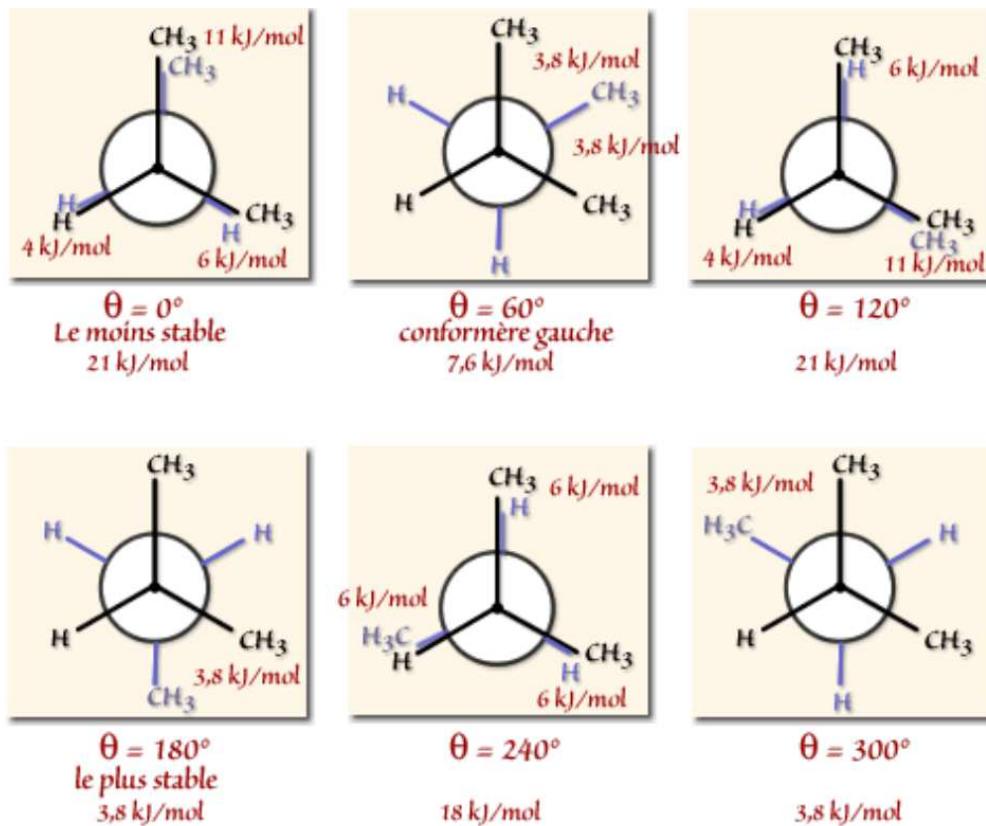
## DM de Chimie n°2- correction

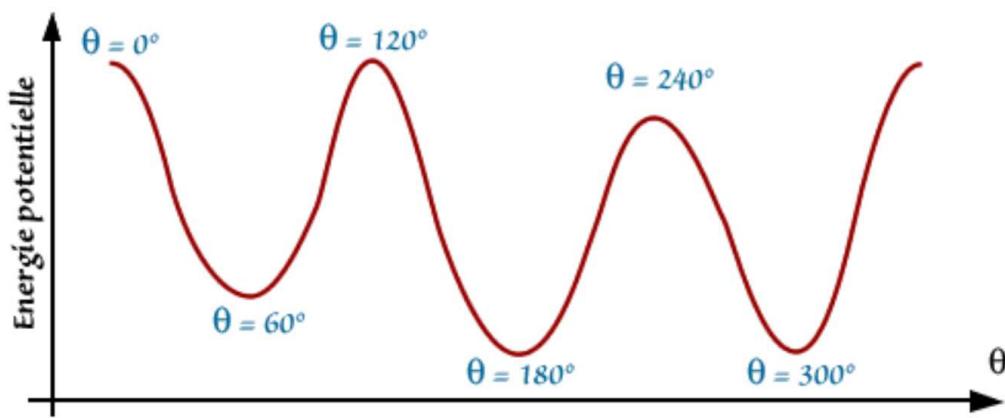
### PROBLEME n°1 : Stéréochimie du Linderol A

- 1) Le *(-)-Linderol A* est une molécule chirale car elle n'est pas superposable à son image dans un miroir (le *(+)-Linderol A*). On peut aussi remarquer qu'elle possède des atomes de carbone asymétriques et pas d'élément de symétrie ce qui suffit à prouver sa chiralité.
- 2) Il y a 5 centres stéréogènes : les carbones asymétriques 7,8,11 et 12, ainsi que la double liaison 2'-3', de configuration (R), (R), (R), (S) et (E) respectivement. Ces configurations sont obtenues en classant les substituants de chaque centre stéréogène d'après les règles de C.I.P :
- C<sub>7</sub> : -O > -C<sub>8</sub>-O > -C<sub>12</sub>-(CCH) > -H
  - C<sub>8</sub> : -O > -C<sub>7</sub>-O > -CH<sub>2</sub>C > -Me
  - C<sub>11</sub> : -C<sub>12</sub> > -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > -CH<sub>2</sub>C > -H
  - C<sub>12</sub> : -C<sub>7</sub>-O > -C<sub>13</sub>-CC(C) > -C<sub>11</sub>-(CCH) > -H
- 3) Les 5 centres stéréogènes ne laissent pas entrevoir de composé méso ni de configuration géométriquement impossible, donc le *(-)-Linderol A* possède  $2^5 = 32$  stéréoisomères de configuration.

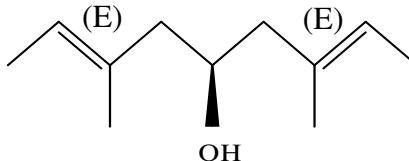
### PROBLEME n°2 : Stéréochimie de trois composés

1)





2) Rq : Le carbone central n'est pas asymétrique



Chaque alcène est de configuration (E) car d'après les règles de C.I.P.  $-Me > -H$  et  $-CH_2R > -Me$ .

3) B est achirale car elle possède un plan de symétrie (plan vertical perpendiculaire à la feuille).

4) Le carbone central de B n'est asymétrique que si les configurations des deux fonctions alcènes sont différentes. Énumérons les configurations où le groupe  $-OH$  reste vers l'avant tel que représenté, on obtient :

- La configuration (E,E), achirale
- La configuration (Z,Z), achirale
- La configuration (E,Z), ou plutôt (E,S,Z) (*remarque : dans les règles C.I.P, un groupe présentant une configuration (Z) est prioritaire devant le même groupe ayant une configuration (E), et de la même façon (R) est prioritaire devant (S) )*
- La configuration (Z,E), qui s'écrit (Z,R,E)

Ces deux dernières configurations sont chirales, et on constate que si on trace l'énanthiomère de l'une (groupe  $-OH$  vers l'arrière), on retrouve l'autre après rotation.

Ainsi (E,S,Z) et (Z,R,E) forment une paire d'énanthiomères, et tous les autres couples possibles sont diastéréoisomères.

#### • Le camphre

5) La molécule de camphre est chirale, car elle a deux carbones asymétriques et ceux ci étant de nature différente il ne s'agit pas d'un composé *méso* : elle n'est donc pas superposable avec son image spéculaire.

6) Les carbones asymétriques sont les carbones 1, 4, de configuration (R) et (R) respectivement :

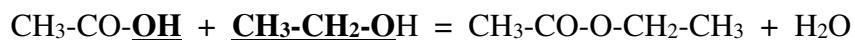
$C_1$  est (R) car d'après les règles de C.I.P.  $-C_{(2)}(=O)C > -C(CH_3)_2C > -C_{(6)}H_2C > -CH_3$

$C_4$  est (R) car  $-C(CH_3)_2C > -C_{(3)}CH_2C=O > -C_{(5)}CH_2CH_2C > -H$

7) On devrait observer  $2^2 = 4$  stéréoisomères, cependant la présence du pont entre les atomes de carbone 1 et 4, bloque les configurations relatives des 2 carbones asymétriques : seules les configurations (R,R) et (S,S) sont possibles, il s'agit d'une paire d'énanthiomères.

**Problème 3 :**

A première vue, en regardant le bilan de la réaction, l'estérification semble être une substitution : échange des deux groupes en gras :



Le mécanisme est en fait plus compliqué qu'une simple substitution :

