

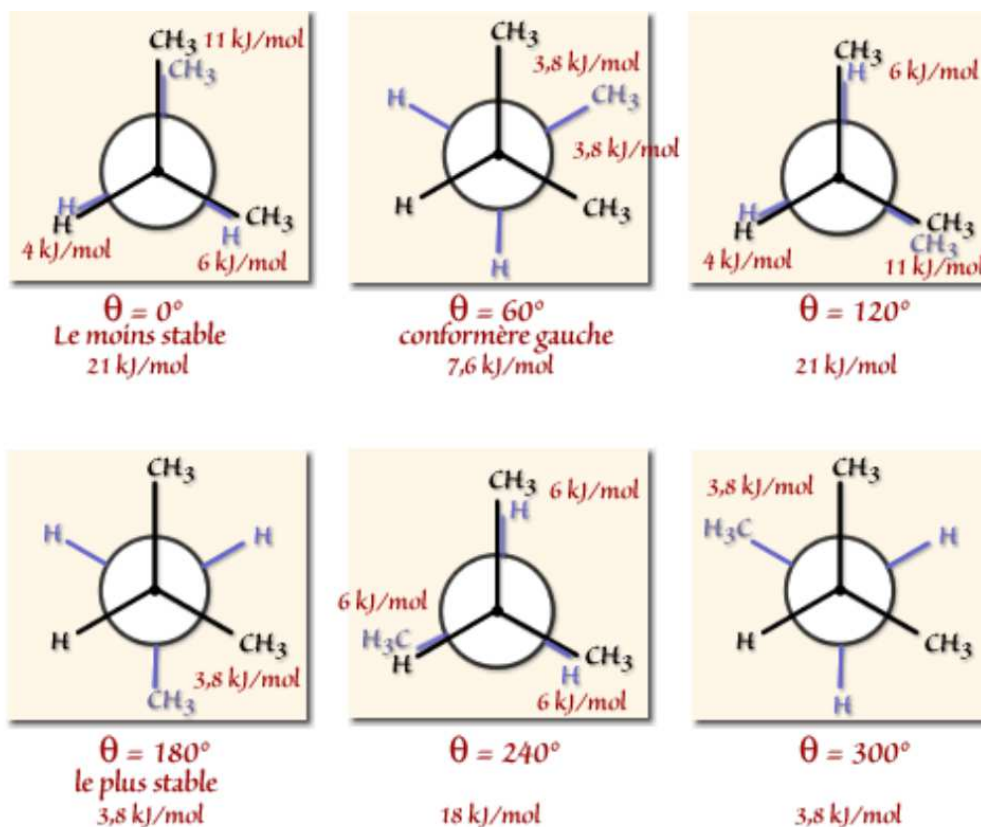
DM de Chimie n°2- correction

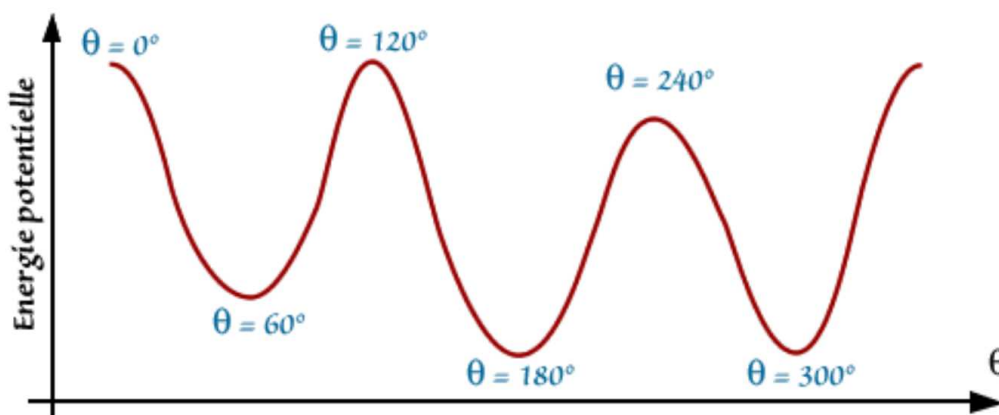
PROBLEME n°1 : Stéréochimie du Linderol A

- 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 :
- C₇ : -O > -C₈-O > -C₁₂-(CCH) > -H
 - C₈ : -O > -C₇-O > -CH₂C > -Me
 - C₁₁ : -C₁₂ > -CH(CH₃)₂ > -CH₂C > -H
 - C₁₂ : -C₇-O > -C₁₃-CC(C) > -C₁₁-(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.

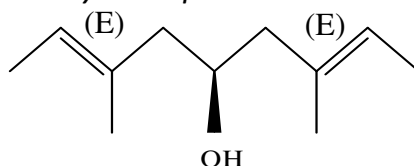
PROBLEME n°2 : Stéréochimie de trois composés

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. $-\text{Me} > -\text{H}$ et $-\text{CH}_2\text{R} > -\text{Me}$.

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 $-\text{OH}$ 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'énantiomère de l'une (groupe $-\text{OH}$ vers l'arrière), on retrouve l'autre après rotation.

Ainsi (E,S,Z) et (Z,R,E) forment une paire d'énantiomères, 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 :

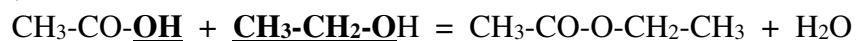
C_1 est (R) car d'après les règles de C.I.P. $-\text{C}_{(2)}(=\text{O})\text{C} > -\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C} > -\text{C}_{(6)}\text{H}_2\text{C} > -\text{CH}_3$

C_4 est (R) car $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C} > -\text{C}_{(3)}\text{CH}_2\text{C}=\text{O} > -\text{C}_{(5)}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} > -\text{H}$

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'énantiomères.

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 :

