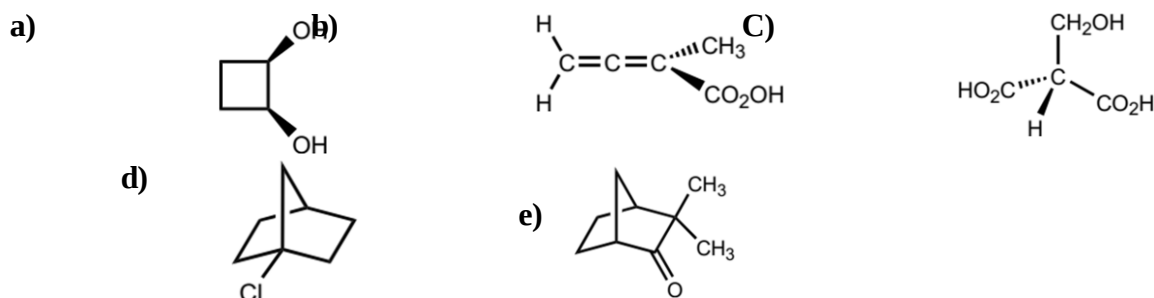


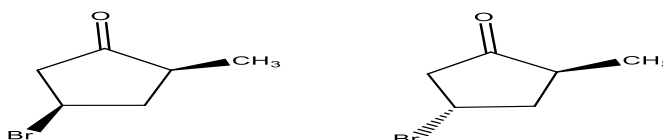
Contrôle en synthèse asymétrique

Question 1(7pts):

1. Les molécules indiquées ci-dessous sont-elles chirale ou achirale.



2. Est-il théoriquement possible de séparer la paire de composés ci-dessous par distillation ? Expliquer brièvement.



Question 2(5pts):

1-Dans les conditions S_N2 , lors de la réaction avec NaOH, le (S) -2-bromo octane donne le (R) -2octanol. Ceci est un exemple de

- a) Dynamique sélectif b) Stéréosélectif c) Régiosélective d) Stéréospécifique.

2-La pureté optique est définie comme le

- a) Rapport de rotation de l'énantiomère pur à la rotation du mélange
b) Rapport de rotation du mélange à la rotation de l'énantiomère pur
c) Produit de la rotation du mélange et de la rotation de l'énantiomère pur
d) Somme de la rotation du mélange et de la rotation de l'énantiomère pur

3-R - C = C - R réagit en présence de catalyseur au lindlar (H_2 / Pd / $CaCO_3$) pour donner un produit syn. Ceci est un exemple de

- a) Dynamique sélectif b) Stéréosélective c) Régiosélective d) Stéréospécifique.

4-La réaction qui produit principalement un énantiomère d'une paire possible est appelée

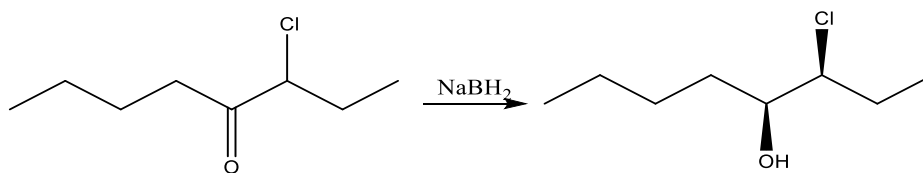
- a) Dynamique sélectif b) Stéréosélective c) Régiosélective d) Stéréospécifique

5-Si une cétone prochirale était convertie de manière énantiosélective en un alcool chiral avec un réactif de Grignard dans des conditions asymétriques, laquelle des affirmations suivantes serait fausse?

- a) La cétone prochirale a différents groupes liés au groupe carbonyle.
b) Un produit chiral serait obtenu quel que soit le réactif de Grignard utilisé.
c) Le centre de réaction est un carbone hybride sp^2 .
d) L'attaque nucléophile par le réactif de Grignard sera sélective pour une face énantiotopiques par rapport à l'autre.

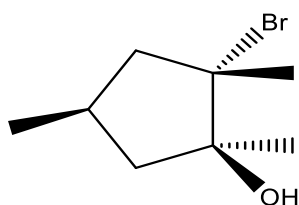
Problème 01(4pts) :

Expliquez la stéréosélectivité de cette réaction. Quel isomère de l'époxyde serait produit par traitement du produit avec une base ?



Problème 02 (4pts) :

On considère le bromoalcool cyclique suivant :



- Déterminer les descripteurs stéréochimiques R ou S des carbones asymétriques de cette molécule.
- Combien cette molécule possède-t-elle de stéréoisomères de configuration ? Justifier.

Correction de contrôle

Question 1 :

1)

- a) La molécule possède un plan de symétrie (dans certaines de ses conformations) : elle est donc **achirale**.

Une molécule possédant deux atomes asymétriques et un plan de symétrie entre eux est qualifiée de composé méso **(1pt)**.

- b) Cette molécule possède un plan de symétrie, celui de la feuille : elle est donc achirale. Elle possède aussi un plan de symétrie perpendiculaire à la feuille, contenant les trois atomes de carbone de la fonction allène et les deux hydrogènes, mais il suffit de mentionner un seul plan de symétrie pour prouver que la molécule **n'est pas chirale (1pt)**.
- c) La molécule possède deux substituants identiques et un axe de symétrie n_2 donc la molécule est achirale (1pt).
- d) La molécule est achirale, car elle possède une image superposable dans le miroir **(1pt)**.
- e) La molécule est chirale possède un atome asymétrique **(1pt)**.

2) Les deux molécules sont des énantiomères et possédant les mêmes caractéristiques physiques (P.E .P.F), donc on ne peut pas les séparer par la distillation ; les méthodes de séparation des énantiomères sont la chromatographie HPLC et la RMN) **(2pts)**.

Question 2(5pts):

1-Dans les conditions S_N2 , lors de la réaction avec NaOH, le (S) -2-bromo octane donne le (R) -2-octanol. Ceci est un exemple de

- a) Dynamique sélectif b) Stéréosélectif c) Régiosélective d) Stéréospécifique.

Réponse: d Explication: Dans les conditions S_N2 , lors de la réaction avec NaOH, le (S) -2-bromo octane donne le (R) -2-octanol. Ceci est un exemple de réaction stéréospécifique. Dans le mécanisme S_N2 , une liaison est rompue et une liaison est formée de manière synchrone (1pt).

2-La pureté optique est définie comme le

- a) Rapport de rotation de l'énantiomère pur à la rotation du mélange
- b) Rapport de rotation du mélange à la rotation de l'énantiomère pur
- c) Produit de la rotation du mélange et de la rotation de l'énantiomère pur
- d) Somme de la rotation du mélange et de la rotation de l'énantiomère pur Question.

Réponse: b Explication: La pureté optique est définie comme le rapport de la rotation du mélange à la rotation de l'énantiomère pur. Il est exprimé en pourcentage. Si l'échantillon ne tourne que la lumière polarisée dans le plan de moitié autant que prévu, la pureté optique est de 50% (1pt).

3-R - C = C - R réagit en présence de catalyseur au lindlar ($H_2 / Pd / CaCO_3$) pour donner un produit syn. Ceci est un exemple de

- a) Dynamique sélectif b) Stéréosélective c) Régiosélective d) Stéréospécifique.

Réponse: b Explication: La réaction mentionnée ci-dessus est un exemple de réaction stéréosélective. La stéréosélectivité est la propriété d'une réaction chimique dans laquelle un seul réactif forme un mélange inégal de stéréo-isomères lors de la création non-stéréo-spécifique d'un nouveau centre stéréo(1pt).

4-La réaction qui produit principalement un énantiomère d'une paire possible est appelée

- a) Dynamique sélectif b) Stéréosélective c) Régiosélective d) Stéréospécifique

Réponse: b Explication: La réaction qui produit principalement un énantiomère d'une paire possible est appelée réaction stéréosélective. La stéréosélectivité est la propriété d'une réaction chimique dans laquelle un seul réactif forme un mélange inégal de stéréo-isomères lors de la création non-stéréo-spécifique d'un nouveau centre stéréo ou lors de la transformation non-stéréo-spécifique d'un préexistant (1pt).

5-Si une cétone prochirale était convertie de manière énantiosélective en un alcool chiral avec un réactif de Grignard dans des conditions asymétriques, laquelle des affirmations suivantes serait fausse ?

- a) La cétone prochirale a différents groupes liés au groupe carbonyle.
b) Un produit chiral serait obtenu quel que soit le réactif de Grignard utilisé.
c) Le centre de réaction est un carbone hybride sp^2 .
d) L'attaque nucléophile par le réactif de Grignard sera sélective pour une face énantiotopiques par rapport à l'autre.

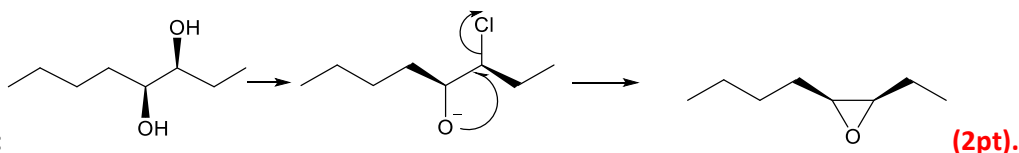
b) Un produit chiral serait obtenu quel que soit le réactif de Grignard utilisé (1pt).

Problème 01(4pts) :

Solution suggérée

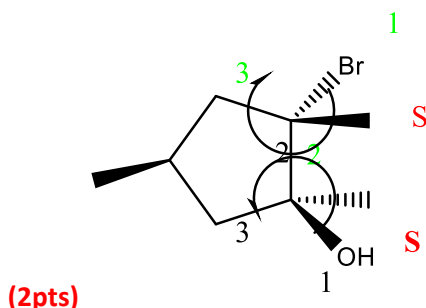
Dans ce cas, le substituant chloro domine car il a une interaction électronique avec le groupe carbonyle. Les deux chaînes alkyles sortent l'une en face de l'autre, il est donc facile de dessiner le produit de manière raisonnable en vous imaginant en train d'observer la projection de Newman en haut à droite

Pour dessiner la stéréochimie de la formation d'époxyde, il est judicieux de placer les groupes réactifs dans le plan du papier et disposés de manière à ce que l'oxyanion puisse effectuer un déplacement SN_2 . **(2pt).**



Problème 02(4pts) :

a)



b) La molécule possède deux atomes asymétriques et aucune autre source d'asymétrie. On peut donc a priori prévoir au maximum $2^2 = 4$ stéréoisomères de configuration. Comme, de plus, aucun plan ou centre de symétrie ne peut apparaître dans aucun de ces stéréoisomères puisque les substituants des atomes asymétriques sont tous différents, il ne peut exister de composé méso, donc : il existe exactement 4 stéréoisomères de cette molécule **(2pts).**