



**Corrections de série d'exercices N°2**  
**Synthèse asymétrique**  
**Master I Chimie Organique**

**Réponse 1 :**

c) Une réaction qui crée un nouveau centre chiral avec sélectivité pour un énantiomère / diastéréoisomère par rapport à un autre.

**Explications :**

Une réaction asymétrique réalisée sur une molécule achirale implique la création d'un nouveau centre chiral avec sélectivité pour un énantiomère par rapport à l'autre. Si une réaction produit un nouveau centre chiral mais aboutit à des quantités égales des deux énantiomères (un racémate), alors la réaction ne peut pas être définie comme asymétrique. Si une réaction est effectuée sur une molécule qui a déjà un centre chiral, alors l'introduction d'un autre centre chiral entraîne deux diastéréoisomères possibles qui ne sont pas des images miroir. La réaction est asymétrique si un diastéréoisomère est préféré à l'autre

Référence de page: 135-6

**Réponse 2:**

d) Le produit contient 97% d'un énantiomère et 3% de l'autre énantiomère.

**Réponse 3:**

b) Un produit chiral serait obtenu quel que soit le réactif de Grignard utilisé

**Explications :**

La déclaration b) est fausse. Si le groupe ajouté par le réactif de Grignard est le même que l'un ou l'autre des groupes présents dans la cétone, alors l'alcool résultant aura deux groupes identiques et ne pourra pas être chiral.

Référence de page: 136-7

**Réponse 4:**

d) Il n'y a pas de centre asymétrique présent

**Explications :**

Il n'y a pas de centre asymétrique présent. Ceci est un exemple de molécule de forme asymétrique mais sans centres chiraux. L'asymétrie est due à une rotation restreinte autour de la liaison reliant



les deux anneaux de naphthalène. Il est impossible que les anneaux de naphthalène soient coplanaires et donc les anneaux sont orthogonaux les uns par rapport aux autres. Cela signifie que deux images miroir non superposables seront possibles.

Référence de la page: 151

### **Réponse 5:**

a) Réponse A

### **Explications :**

Les priorités des groupes attachés au centre chiral sont déterminées par les numéros atomiques des atomes directement attachés. Par conséquent, OH a la priorité 1 puisque l'oxygène a le numéro atomique 8, tandis que l'hydrogène a la priorité 4 puisqu'il a le numéro atomique 1. Il y a deux groupes où le carbone est attaché au centre chiral. Pour les distinguer, les atomes liés aux atomes de carbone sont comparés dans l'ordre du numéro atomique le plus élevé jusqu'à ce qu'une distinction puisse être faite. Une fois les priorités déterminées, la position relative des groupes prioritaires 1, 2, 3 est déterminée. Si c'est dans le sens des aiguilles d'une montre, l'affectation est R. Si c'est le sens inverse, l'affectation est S. Cependant, cela suppose que le groupe de priorité la plus basse (H dans ce cas) pointe vers l'arrière. S'il pointe vers l'avant, l'affectation doit être annulée. Par conséquent, les priorités de la structure ont été correctement attribuées. La connexion 1, 2, 3 se fait dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Cependant, le groupe de priorité la plus basse pointe dans le mauvais sens. Si la molécule était retournée, la connexion serait dans le sens des aiguilles d'une montre, et donc l'affectation est R.

Référence de la page: Encadré 5.1

### **Réponse 6:**

b) La réaction est diastéréosélective

### **Explications :**

Le substrat de départ est un aldéhyde achiral. L'addition nucléophile du réactif organolithium conduit à un alcool secondaire et à la création d'un nouveau centre chiral, avec une préférence pour un énantiomère par rapport à l'autre. Par conséquent, la réaction est énantiosélective. Pour que la réaction soit diastéréosélective, il aurait fallu un ou plusieurs centres chiraux déjà présents dans la matière de départ.

Référence de page: 136-9

### **Réponse 7:**

d) Cinchonidine

### Explications :

La bonne réponse est la cinchonidine. Étant donné que le naproxène contient un acide carboxylique, il sera nécessaire d'utiliser une amine pour former un sel. Cela exclut l'acide malique et l'acide tartrique. L'aminé doit également être chiral pour produire le sel diastéréoisomérique, ce qui exclut la quinoléine qui est achirale.

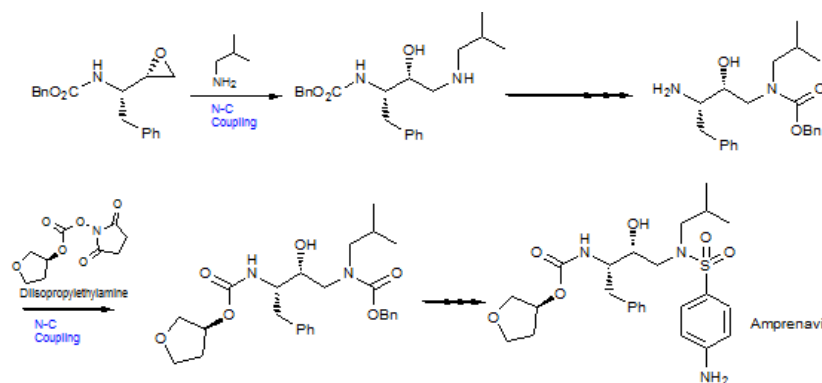
Référence de la page: 127

### Réponse 8:

b) Structure B

### Explications :

La structure B est le meilleur candidat. Il a deux centres chiraux voisins avec la configuration absolue correcte requise dans le produit final. L'époxyde réagirait également avec une amine pour produire l'aminoalcool requis dans le produit final. La réaction au niveau du carbone le moins substitué de l'époxyde formerait l'alcool souhaité à la position correcte et avec la configuration absolue correcte. Le schéma suivant montre deux intermédiaires clés dans la synthèse.



### Réponse 9:

c) Les esters du produit de départ sont énantiotopiques. L'enzyme catalyse l'hydrolyse de l'un de ces groupes en produit la structure II qui contient deux centres chiraux. La réduction avec du borohydrure de lithium montre une chimiosélectivité pour l'ester, et le produit résultant se cyclise pour donner la structure III.

### Explications :

Les groupes sont énantiotopiques car l'hydrolyse d'un groupe donnerait un énantiomère, tandis que l'hydrolyse de l'autre donnerait l'énantiomère opposé (ou image miroir). Ceci en dépit du fait que deux centres chiraux sont produits dans la réaction. Le borohydrure de lithium montre également une sélectivité pour un ester over

### Réponse 10:

b) Diagramme B

### **Explications :**

Les diagrammes C et D sont faux car ils montrent la mauvaise configuration absolue pour le centre chiral existant. Les diagrammes A et B ont la configuration absolue correcte pour le centre chiral. Le diagramme B est le diagramme pertinent car l'approche du nucléophile n'est pas susceptible d'être gênée par un petit proton. L'approche du nucléophile à la conformation représentée dans le diagramme A est plus entravée en raison du plus grand groupe méthyle. Dans les deux cas, le grand groupe isopropyle gêne l'approche de l'autre plan du groupe carbonyle.

