

(Centrale , PC , 2012)

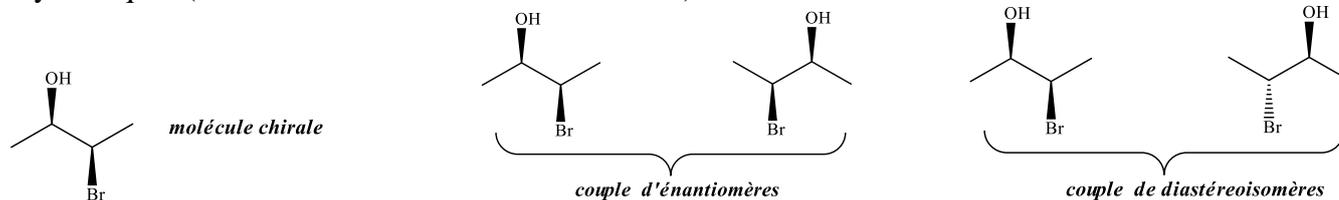
A1)- Une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir .

Deux molécules sont énantiomères si elles sont images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables

Deux molécules sont diastéréoisomères si elles sont stéréoisomères et non énantiomères .

Exemples

Rappel : en chimie organique , l'origine la plus fréquente de la chiralité est la présence d'atomes de carbone asymétriques (carbone lié à 4 substituants différents)



A2

a)- Les cas extrêmes correspondent à

• Un énantiomère pur : ee = 1

• Un mélange racémique (mélange équimolaire de 2 énantiomères alors $n_d = n_l$) : ee = 0

$$0 < e.e. < 1$$

b)- Le pouvoir rotatoire est une grandeur additive et d'après la loi de Biot il s'exprime pour le mélange selon : $\alpha = [\alpha]_d C_d + [\alpha]_l C_l$; or $[\alpha]_d = -[\alpha]_l$ $\alpha = [\alpha]_d (C_d - C_l)$

De plus pour avoir la valeur maximale il faut un énantiomère pur , soit $\alpha_{max} = [\alpha]_d C_m$

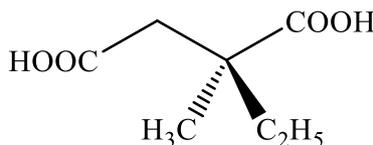
Avec $C_m = C_d + C_l$ d'où $po = \frac{[\alpha]_d (C_d - C_l)}{[\alpha]_d C_m} = \frac{(C_d - C_l)}{(C_d + C_l)} = ee$ **po = e.e.**

L'avantage du po est que c'est une **grandeur accessible expérimentalement** .

c) Le pouvoir rotatoire est positif donc l'acide est **dextrogyre**

Pour le carbone asymétrique , le classement des substituants s'écrit :

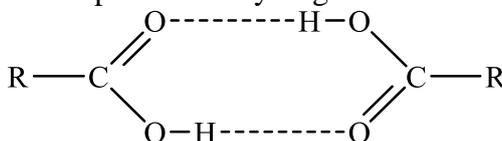
- COOH > - CH₂-COOH > -C₂H₅ > CH₃ d'où la représentation du stéréoisomère S



d)- L'excès énantiomérique se calcule selon $e.e. = \frac{0,75 - 0,25}{0,75 + 0,25}$ **e.e. = 50%**

e)- En revenant à la définition de la pureté optique , on obtient $po = \frac{2,4 \cdot 10^{-2}}{3,0 \cdot 10^{-2}}$ soit **po = 80 %**

f)- écart de valeur entre e.e. et po peut s'expliquer par le fait que pour le mélange d'acide considéré , on ne peut pas écrire $\alpha = \alpha_d + \alpha_l$ à cause d'associations entre les deux énantiomères . En effet les acides carboxyliques donnent lieu à des dimères par liaison hydrogène

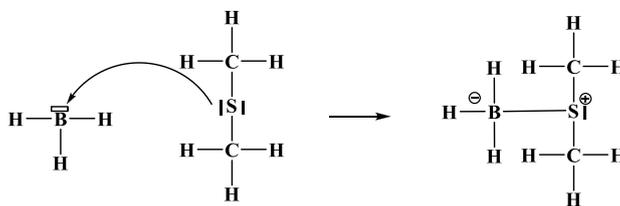


L'énantiomère R peut s'associer aussi bien avec lui-même qu'avec l'énantiomère S : on perd l'information stéréochimique .

B. Augmentation de l'excès énantiomérique

I.B.1) Le bore a trois électrons de valence, pour BH_3 on compte $D = \frac{3+3*1}{2} = 3$ doublets, d'où le schéma de Lewis représenté ci-dessous

Le soufre a six électrons de valence, pour Me_2S , on compte $D = \frac{2*4+2*(3*1)+6}{2} = 10$ doublets



réaction acide base au sens de Lewis

I.B.2)

a) Dans le mélange initial, l'énantiomère majoritaire est l' α -pinène, l'excès énantiomérique s'exprime

alors selon $e.e. = \frac{x - (1-x)}{x + (1-x)}$ **$ee = 2x - 1$**

b) A partir du mélange initial, la probabilité pour que le bore se fixe sur l' α -pinène dextrogyre est $x / (x + (1-x)) = x$. Pour la fixation de la deuxième molécule, supposée indépendante de la nature de la première molécule, on conserve même probabilité; finalement la probabilité de fixer les deux molécules (« 2 événements indépendants ») est $x * x = x^2$.

De même, la probabilité de fixation de 2 molécules l' α -pinène lévogyre est $(1-x) * (1-x) = (1-x)^2$

Et la probabilité de fixer les deux énantiomères est $x(1-x) + (1-x)x$, soit $2x(1-x)$ (on peut le retrouver à partir de $1 - x^2 - (1-x)^2$)

c) On a $2x = ee_i + 1$; on obtient $e.e._p = \frac{x^2 - (1-x)^2}{x^2 + (1-x)^2} = \frac{2x-1}{1+2x^2-2x} = \frac{ee_i}{\frac{(2x-1)^2}{2} + \frac{1}{2}} = \frac{2ee_i}{1+ee_i^2}$

d) On a $ee_i < 1$, on en déduit $1 + ee_i^2 < 2$ et finalement **$ee_p > ee_i$**

Ainsi on observe une augmentation de l'excès énantiomérique.

La probabilité de former l'énantiomère dd (x^2) n'est supérieure à celle de former l'autre ll ($(1-x)^2$) et de plus initialement la quantité de l'énantiomère d est supérieure à celle de l: on peut donc prévoir que l'isomère dd soit en quantité plus importante.

e) A partir de la relation précédente, on peut calculer $e.e._p = \frac{2ee_i}{1+ee_i^2} = \frac{2*0,91}{1+0,91^2} = 0,996$

Cette valeur est tout a fait conforme à celle qui a été annoncée.

D. Chiralité axiale et synthèse asymétrique

D1

a) Détermination des descripteurs stéréochimiques

① Classement des substituants en utilisant les règles de Cahn Ingold Prelog

② Détermination du sens de rotation en observant la molécule dans la direction C – substituant le moins prioritaire.

		$\text{OH} > \text{C}_2 > \text{Ph} > \text{H}$	$\text{NH}_2 > \text{C}_1 > \text{CH}_3 > \text{H}$
	R	R	

b) **K : [Ar] 4s¹** ; le potassium est situé dans la première colonne de la classification , **c'est un alcalin** comme Na , Li

c) **Par analogie à la réaction entre sodium et un alcool qui permet de former un alcoolate (composé protogène , voir synthèse de Williamson) , on obtient** $\text{ROH} + \text{K} = \text{RO}^- + \text{K}^+ + 0,5 \text{H}_2$
Il s'agit d'une réaction redox

La formule du produit B s'écrit



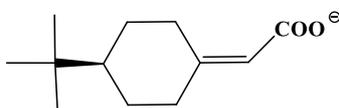
D2.

a) Il s'agit d'une réaction d'**élimination** (perte de « HBr » et formation d'une liaison double)
 L'alcène 3 obtenu est stabilisé par mésomérie (double liaison C=C formée conjuguée à la liaison C=O du groupe acide) , d'où son obtention préférentielle .

b) **B** (de type alcoolate) intervient en tant que **base** .

On ne peut pas éviter la réaction acide base entre la base B et la fonction acide carboxylique , d'où la nécessité d'un excès pour que la réaction d'élimination se produise effectivement .

Après la réaction d'élimination on isole :

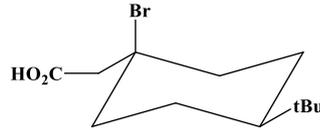
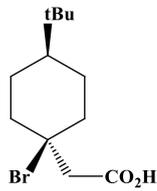


Pour obtenir le composé 13 , il faudra donc régénérer la fonction acide par **hydrolyse acide** .

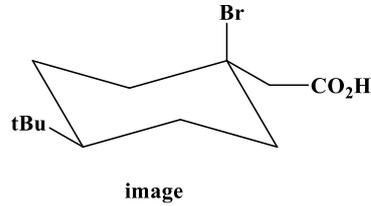
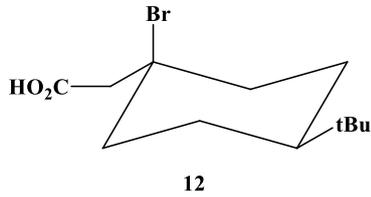
c) Pour savoir si une molécule est chirale , la démarche la plus sûre est de revenir à la définition : une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir .
 Cette définition suppose bien sûr que l'on s'intéresse à la stéréochimie de la molécule , c'est-à-dire à sa géométrie dans l'espace .

⊙ Le composé 12 étant cyclique , La stéréochimie indiquée sur la représentation de l'énoncé permet seulement de déterminer la position relative des substituants .

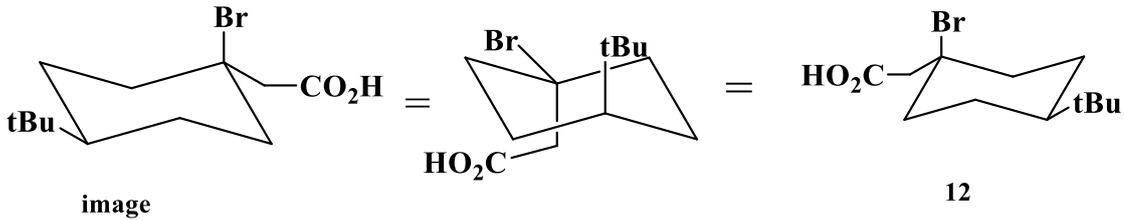
Pour la molécule 12 , en tenant compte de la géométrie tétraédrique des carbone tétraédriques , on obtient finalement



Alors :



Et

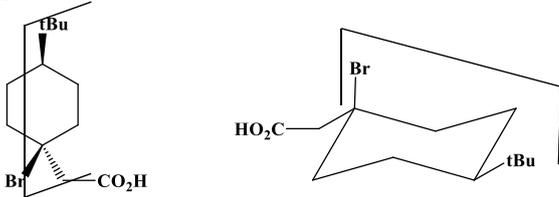


Ainsi l'image est superposable à la molécule de départ :

La molécule 12 n'est pas chirale

Remarques :

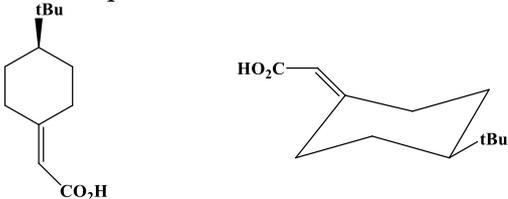
- ⊙ Aucun des carbones de la molécule 12 n'est asymétrique, aucun des carbones n'a 4 substituants différents
- ⊙ La molécule 12 présente un plan de symétrie (contenant tous les substituants) donc forcément elle n'est pas chirale



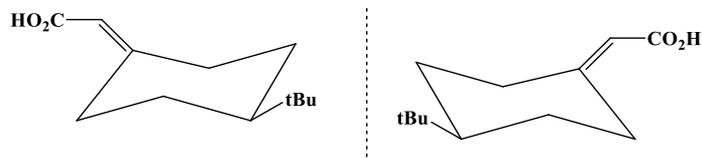
Pour la molécule 13

Il n'y a pas non plus d'atomes de carbone asymétrique.

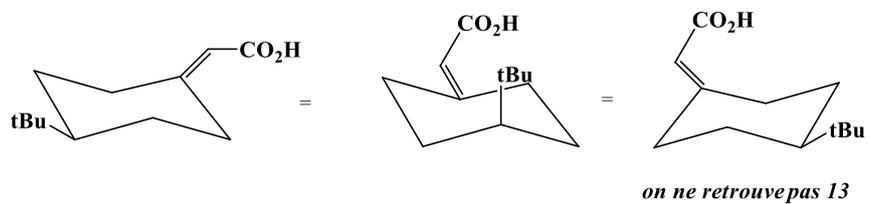
D'autre part, autour d'une double liaison **la rotation est bloquée** et on a une géométrie plane.



Pour l'image dans un miroir



Et



La molécule 13 est chirale

e) L'éthanolate de potassium est moins encombré que le composé B : il aurait pu intervenir en tant que nucléophile ; On aurait pu observer un produit de SN