

Chapitre STR 03

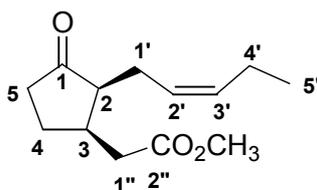
Isoméries

Enoncés

Entraînement 1

CCINP PC 2014

Les jasmonates sont des hormones végétales dont le rôle principal est de réguler la croissance et le développement des plantes. Les jasmonates comprennent l'acide jasmonique et ses esters, tel que le jasmonate de méthyle représenté ci-dessous :



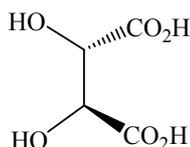
1. Déterminer la configuration des atomes de carbone asymétriques, ainsi que celle de la double liaison C=C du jasmonate de méthyle. Justifier votre réponse.
2. Combien de stéréoisomères de configuration le jasmonate de méthyle possède-t-il ?

Entraînement 2

Inspiré de CAPES Externe 2009

L'utilisation de diphosphines chirales a ouvert la voie à la synthèse industrielle de molécules comme la (L)-dopamine (utilisés dans le traitement de la maladie de Parkinson) dès 1974. Le premier ligand diphosphine chiral a été synthétisé par le français H. Kagan en 1971, il est désigné par le sigle (-)-DIOP. Il peut être obtenu à partir de l'acide tartrique.

1. La molécule d'acide tartrique représentée ci-dessous est-elle de configuration (R, R) ? Justifier la réponse.



2. Représenter tous les stéréoisomères de configuration de l'acide tartrique, préciser leurs relations de stéréoisomérisie, et indiquer si chacun est chiral ou non.
3. Quelle est la signification du "(-)" dans (-)-DIOP ?

Entraînement 3

On s'intéresse à la réaction du bromure d'éthylmagnésium sur la pentan-2-one.

1. Représenter le produit **A** obtenu après hydrolyse, et le mécanisme réactionnel de sa formation.
2. Calculer le nombre de stéréoisomères de configuration du composé **A**.
3. Nommer chacun des stéréoisomères.
4. Etablir un lien entre la face d'approche de l'organomagnésien mixte sur la double liaison carbone-oxygène, et la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique formé.
5. Indiquer si le milieu réactionnel obtenu présente une activité optique ou non.

Entraînement 4

Adapté de Agro-Véto 2018

Le glucose en solution peut exister sous deux formes appelées α et β . Leur pouvoir rotatoire spécifique a été mesuré à 25 °C et à 589,3 nm :

$$[\alpha]_{\alpha} = 112^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3; [\alpha]_{\beta} = 18,7^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3.$$

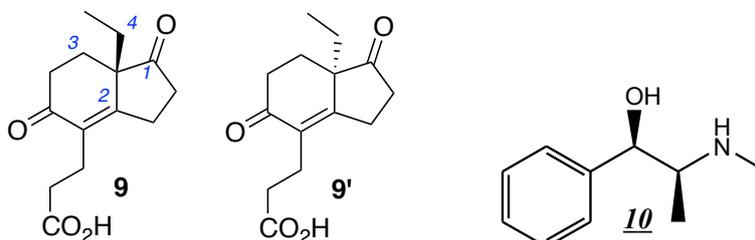
Si on introduit en solution aqueuse des cristaux purs de forme α à la concentration de $1,00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, le pouvoir rotatoire de la solution diminue jusqu'à atteindre la valeur $\alpha_G = 52,7^{\circ}$ dans une cuve de 1,0 dm. La valeur finale du pouvoir rotatoire de la solution est la même si l'on part d'une solution de forme β .

1. La forme α et la forme β sont des stéréoisomères de configuration. S'agit-il d'énantiomères ou de diastéréoisomères ?
2. Rappeler la loi de Biot sur l'exemple de la solution étudiée.
3. La forme α et la forme β peuvent s'interconvertir. Calculer les proportions de ces deux formes α et β à l'équilibre.

Entraînement 5

Adapté de Mines-Ponts PC 2017

Le mélange racémique **9** et **9'** est mis à réagir avec la (-)-éphédrine **10** pour donner les composés **11** et **11'**. Après une cristallisation fractionnée, on isole le composé **11** qui est aisément transformé en composé **9** (descripteur stéréochimique *S*).



1. Représenter les composés **11** et **11'**, par quelle relation de stéréochimie sont-ils reliés ?
2. Expliquer les difficultés pour séparer deux énantiomères et le principe utilisé ici pour y parvenir.
3. Comment le composé **9** est-il régénéré à partir de **11** ?

Données : $\text{p}K_{\text{a}}(\text{R}^1\text{CO}_2\text{H}/\text{R}^1\text{CO}_2^-) \approx 5$; $\text{p}K_{\text{a}}(\text{R}^2\text{NH}_3^+/\text{R}^2\text{NH}_2) \approx 9$.