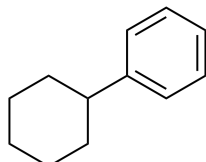


DM1 : Nomenclature, Stéréochimie et S_N2

Exercice 1 :

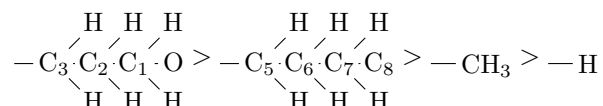
Donner la formule topologique de chacun des composés suivants, préciser si le composé est chiral. Dans le cas où il existe un ou plusieurs centre(s) stéréogène(s) dessiner le(s) stéréoisomère(s) de configuration(s) S.

1. Le composé comporte un plan de symétrie il est donc achiral.



2. Le composé comporte un centre stéréogène : le carbone 4. Il est donc chiral.

D'après les règles de Cahn Ingold et Prelog (CIP) les substituants du carbone 4 sont classés dans l'ordre suivant :

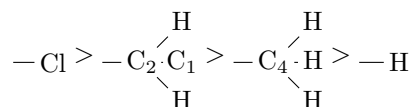


La configuration absolue (S) est donc la suivante :



3. Le composé comporte un centre stéréogène : le carbone 3. Il est donc chiral.

D'après les règles CIP les substituants du carbone 3 sont classés dans l'ordre suivant :

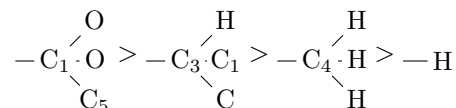


La configuration absolue (S) est donc la suivante :

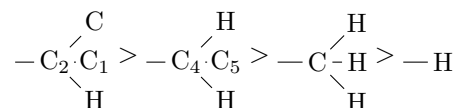


4. Le composé comporte deux centres stéréogènes : les carbones 2 et 3 et pas de plan de symétrie, Il est donc chiral.

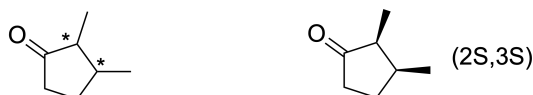
D'après les règles CIP les substituants du carbone 2 sont classés dans l'ordre suivant :



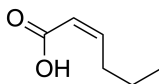
D'après les règles CIP les substituants du carbone 3 sont classés dans l'ordre suivant :



La configuration absolue (S) est donc la suivante :



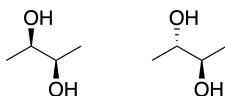
5. Le composé ne comporte pas de centres stéréogènes, il est donc achiral.



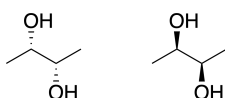
Exercice 2 :

Indiquer la relation qui lie les deux molécules dessinées pour chaque exemple ci-dessous.

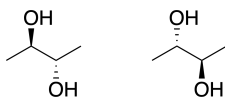
1. Ces molécules ont deux carbones asymétriques, dont un seul de même configuration. Ce sont donc des diastéréoisomères.



2. Ces molécules ont deux carbones asymétriques, les deux configurations sont inversées entre les deux molécules (R,R) et (S,S). Ce sont donc des énantiomères.



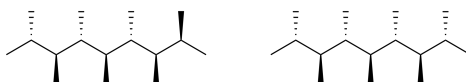
3. Ces molécules ont deux carbones asymétriques, les deux configurations sont inversées entre les deux molécules (R,S) et (S,R). Au vu de la symétrie de la molécule on a donc deux représentations d'une seule molécule.



4. Ces molécules sont des diastéréoisomères



5. Piège : le dernier carbone n'est pas asymétrique : ce sont donc les mêmes molécules.



6. Ces molécules sont des conformères.



Exercice 3 :

Donner les produits majoritairement obtenus dans les conditions suivantes :

1. 2-bromobutane en présence de KOH dans le diéther (KOH se retrouve sous forme ionique dans le diéther : $K^+ \text{ } ^-OH$).

On obtient le butan-2-ol par substitution nucléophile.

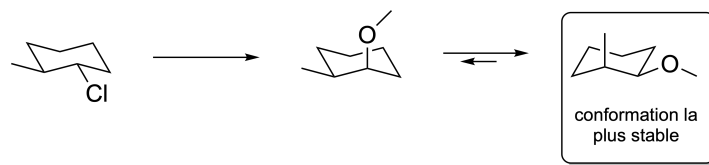


2. (S)-2-iodobutane en présence d'ammoniac dans le cyclohexane.

On obtient le butan-2-amine par substitution nucléophile. Il s'agit ici d'un carbone électrophile secondaire il faut donc regarder la force du nucléophile et le solvant. NH_3 est un bon nucléophile car le doublet non-liant de N est relativement polarisable, de plus le solvant est apolaire et destabiliserai un potentiel carbocation. On penche donc plutôt pour une S_N2 ce qui donnerait le (R)-butan-2-amine :



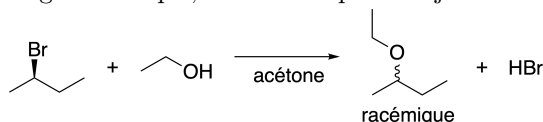
3. (S,S)-2-méthyl-1-chlorocyclohexane, en présence de $Na^+, ^-OCH_3$. On représentera la conformation la plus stable du produit obtenu.



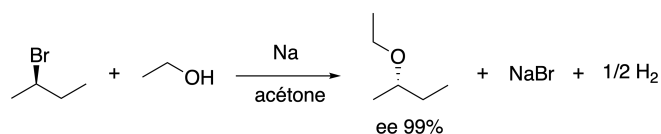
Exercice 4 :

Les observations expérimentales suivantes sont rapportées :

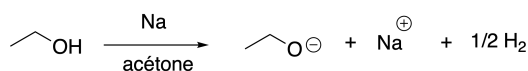
- A. Lorsque l'on mélange l'éthanol et le (2R)-2-bromobutane dans l'acétone on a une réaction d'ordre global 1 et on obtient un mélange racémique, la réaction prend 2 jours.



- B. Lorsque l'on ajoute 1 équivalent de sodium solide au milieu réactionnel on observe un dégagement gazeux immédiat. Le produit de substitution est obtenu en 20 minutes avec un excès énantiomérique de 99%.



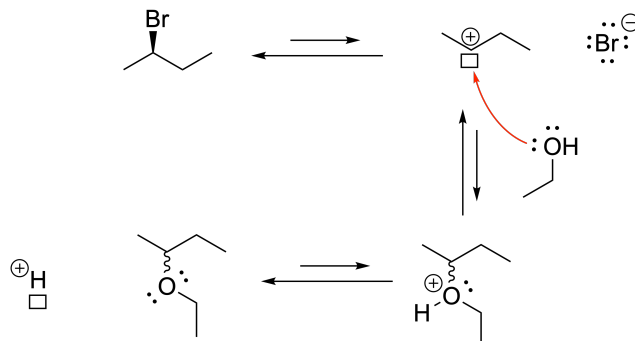
- C. En présence de sodium solide, l'éthanol subit la réaction ci-dessous. Cette réaction est totale et rapide.



1. Identifier le mécanisme dans le cas A. Justifier.

Dans le cas A. On part d'un produit énantiopur pour obtenir un mélange racémique du produit de substitution nucléophile. Il ne s'agit donc pas d'une S_N2 mais d'une S_N1 . Ce qui est confirmé par l'ordre global 1 de la réaction.

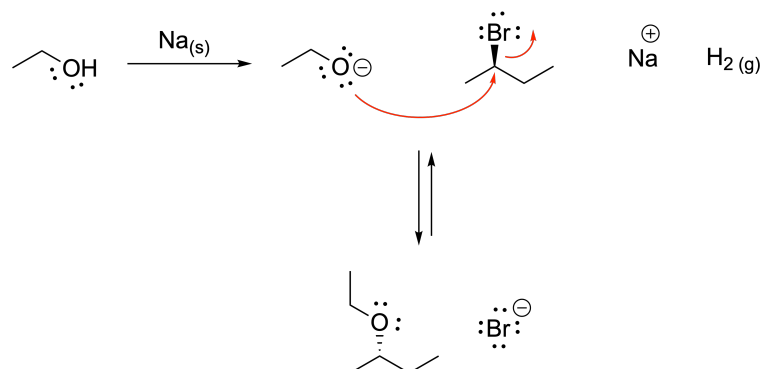
2. Ecrire le mécanisme réactionnel mis en jeu dans le cas A.



3. Donner en justifiant le mécanisme mis en jeu dans le cas B en identifiant le nucléophile mis en jeu.

Dans le cas B. On part d'un produit énantiopur pour obtenir un produit de substitution nucléophile énantiopur. Il ne s'agit donc d'une S_N2 et pas d'une S_N1 . Cela est probablement dû à la formation d'un bon nucléophile *in situ* grâce à la réaction de $\text{Na}_{(s)}$ avec l'éthanol pour former l'étholate. On peut confirmer que cette réaction a bien lieu puisque l'on observe le sous produit gazeux H_2 .

4. Ecrire le mécanisme réactionnel mis en jeu dans le cas B.



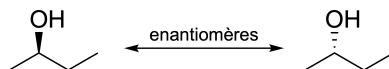
Exercice 5 :

On se propose de faire l'étude conformationnelle du butan-2-ol.

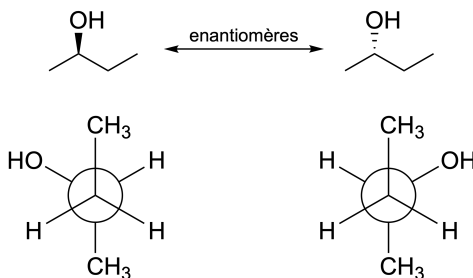
1. Donner sa représentation en formule topologique.



2. Représenter ses différents stéréoisomères et donner leurs relations de stéréoisomérisie.

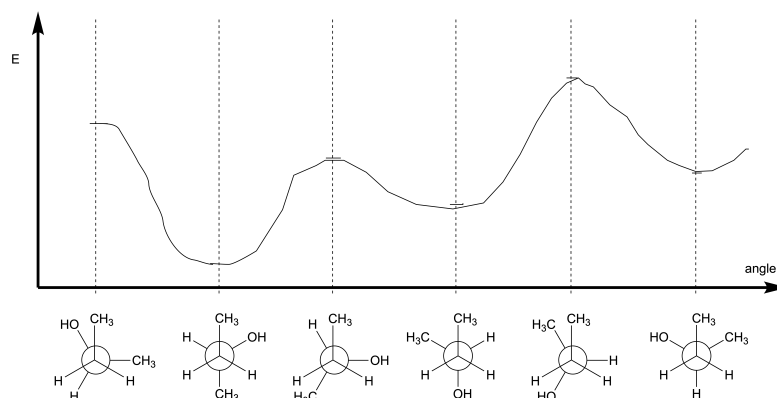


3. Représenter en représentation de Newman la conformation la plus stable pour les différents stéréoisomères. On prendra l'axe C₂-C₃ pour projeter la représentation de Newman.



On considère que l'interaction décalée entre un groupe OH et un groupe CH₃ est moins déstabilisante que l'interaction entre deux groupes CH₃. Les conformations les plus stables sont donc les conformations pour lesquelles les groupes CH₃ sont en *anti*.

4. On se propose de faire l'analyse conformationnelle du (S)-butan-2-ol. Donner l'allure du diagramme d'énergie potentielle en fonction de l'angle dièdre entre les deux groupes -CH₃ mis en évidence question 3. On représentera en Newman les conformations des maxima et minima d'énergie.



5. Est ce que l'allure du diagramme d'énergie potentielle du composé (R) est différente de celle du composé (S), expliquer.

Ce sont les mêmes à la définition de l'angle près puisque ce sont des énantiomères.