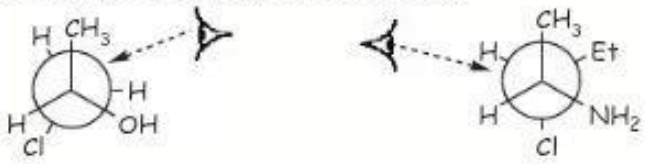
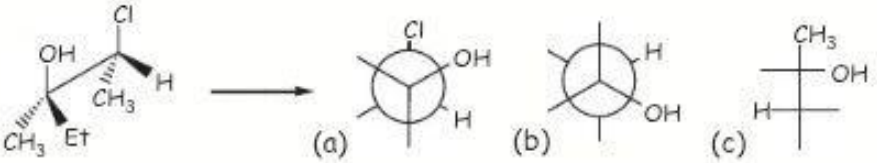
TD-2

Exercice-1 : ***(Cram-Newman-Fisher)***

1. Représenter les molécules suivantes en projection de *Cram*.

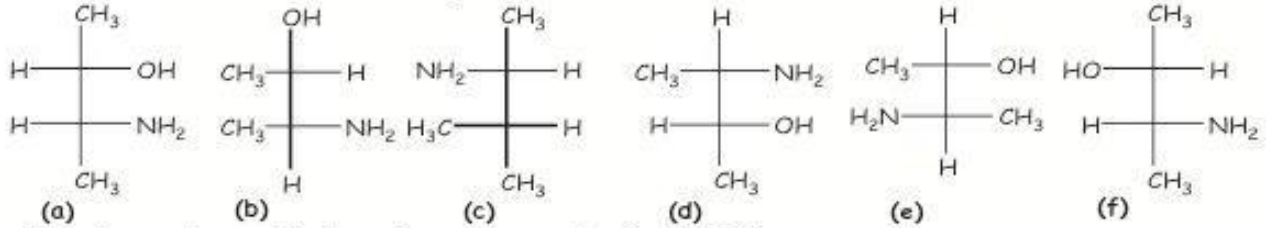


2. Compléter à partir de la représentation de *Cram* de la molécule ci-dessous, les représentations a, b et c :

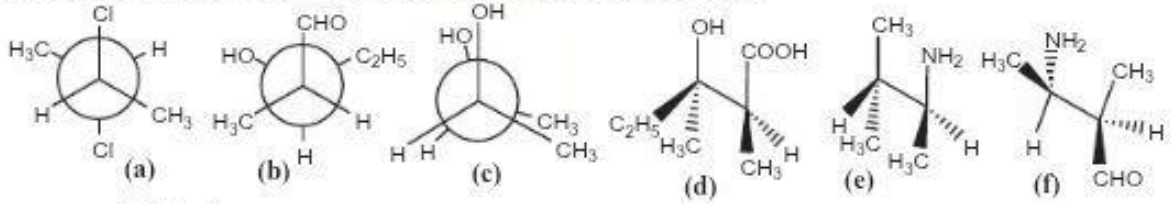


Exercice-2 : ***(Fisher-Cram)***

1. Reconnaître dans les molécules suivantes celles qui représentent une projection de *Ficher* puis les représenter selon Cram. Indiquer la relation d'isomérie entre ces molécules.



2. Représenter les molécules suivantes en projection de Fisher :



Exercice-3 : ***(Fisher)***

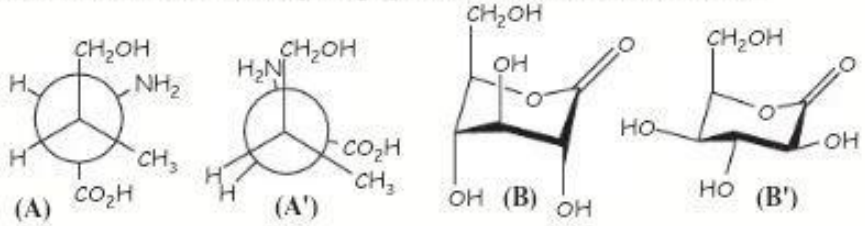
On considère l'hydrocarbure suivant :



1. Donner sa formule semi-développée ;
2. Le nommer selon les règles de l'IUPAC ;
3. Proposer un isomère de position de la molécule et donner son nom systématique
4. Après avoir précisé la rotation dans le sens adéquat, représenter la molécule (A) selon *Fisher*, tout en indiquant par une flèche l'emplacement de l'observateur.

Exercice-4 : ***(Cram topologique et stéréoisomérie)***

1. Donner la représentation de Cram topologique des molécules suivantes :



2. Quelle relation de stéréoisomérie existe-t-il entre les couples de composés : (A, A') et (B, B')

Exercice-5 : ***(Isomérie optique)***

On considère les deux énantiomères de l'alanine nommée selon l'IUPAC :

acide (R)-2-aminopropanoïque et l'acide (S)-2-aminopropanoïque.

1. Représenter selon la convention de *Cram* les deux molécules d'alanine ;
2. Calculer le pouvoir rotatoire α des deux solutions suivantes, contenant un mélange des deux alanines placées dans une cuve de longueur $\ell = 2$ dm :

✓ *Solution-1:*

(R)-alanine ($[\alpha]_D^{20^\circ C} = -8{,}5^0$; $C_1 = 0{,}1 g/mL$) + (S)-alanine ($[\alpha]_D^{20^\circ C} = +8{,}5^0$; $C_2 = 0{,}2 g/mL$).

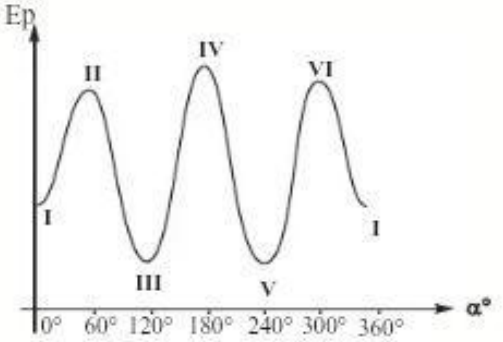
✓ *Solution-2 :*

(R)-alanine ($[\alpha]_D^{20^\circ C} = -8{,}5^0$) + (S)-alanine ($[\alpha]_D^{20^\circ C} = +8{,}5^0$); avec $C_1 = C_2 = 0{,}2\ g/mL$.

Exercice-6 : ***(Diagramme d'énergie potentielle)***

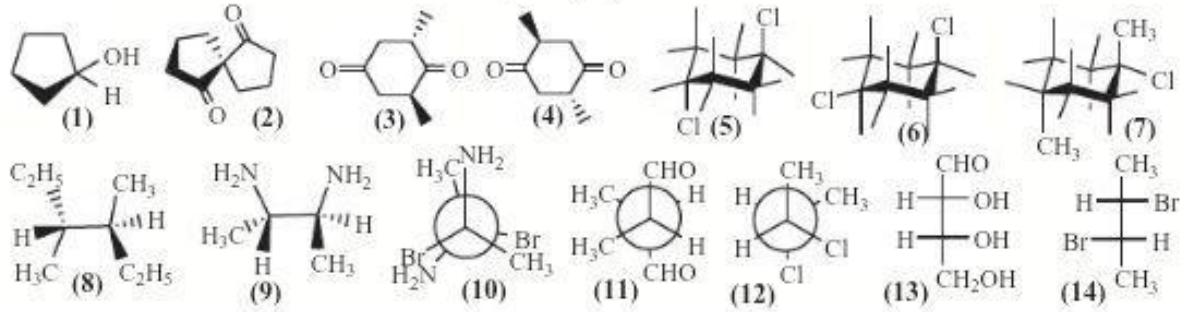
On considère la molécule 2-fluoroéthanol :

1. Donner les trois représentations de Newman de cette molécule, en plaçant les deux atomes de (H) en position anti et les entourer d'un cercle sur chaque conformère.
2. Indiquer le nom particulier de chaque conformère.
3. Quel(s) est(sont) le(s) conformère(s) le(s) plus stable(s) ? justifier votre réponse.
4. Placer ces trois conformères sur le diagramme de l'énergie potentielle du 2-fluoroéthanol, en considérant l'angle α comme angle de rotation.
5. Quelles sont à température ambiante, les deux conformères en proportion significative ?



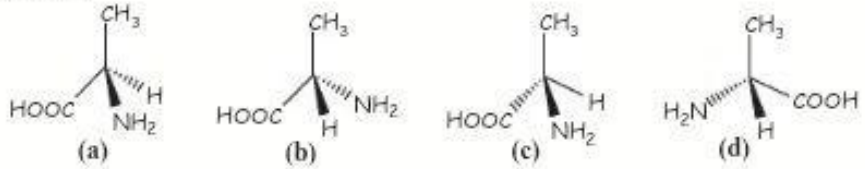
Exercice-7 : ***(Chiralité)***

Les molécules suivantes sont-elles chirales, et optiquement actives ?



Exercice-8 : ***(Stéréoisomérie de conformation et configuration)***

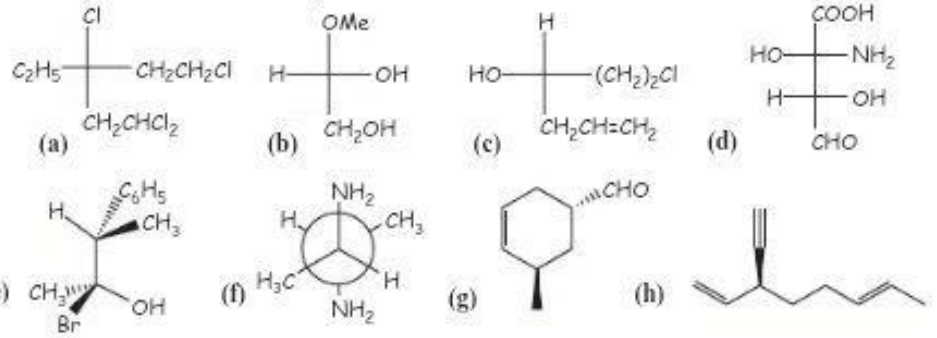
1. Indiquer les opérations suivantes : rotation (en précisant l'angle) ou permutation (en précisant les groupements), effectuées lors du passage de la représentation (a) vers (b), (c) et (d) de la molécule d'alanine.



2. Parmi les représentations (a), (b), (c) et (d), indiquer le couple qui est lié par une relation d'isomérie et donner la nature de cette relation.

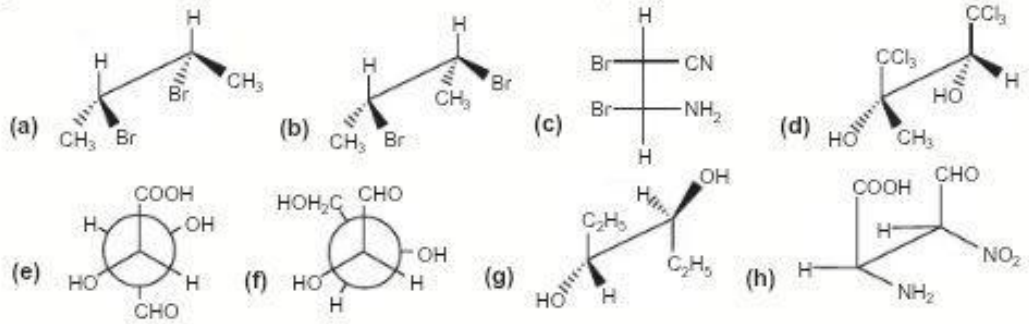
Exercice-9 : ***(Nomenclature et configuration absolue R/S)***

Après avoir déterminé les configurations absolues des carbones asymétriques des molécules suivantes, donner la nomenclature complète de chacune d'elles :



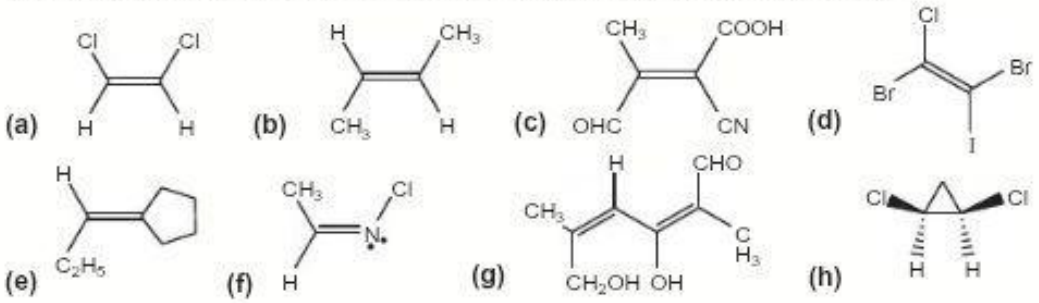
Exercice-10 : ***(Configuration relative)***

Indiquer parmi les structures ci-dessous les formes Méso, Erythro et Thréo.



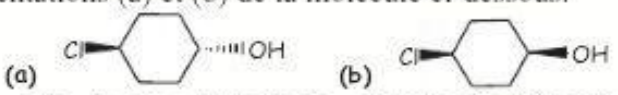
Exercice-11 : ***(Configuration géométrique)***

Donner la configuration géométrique Cis-Trans ou Z-E des composés suivants :



Exercice-12 : ***(Représentation de la conformation chaise)***

1. **a.** Représenter les différentes conformations chaises, en passant par la conformation bateau, en respectant les deux orientations (a) et (b) de la molécule ci-dessous.

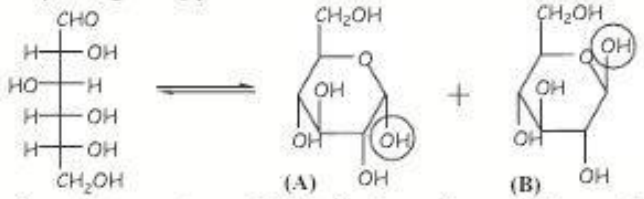


b. Quelle est la conformation la plus stable de la molécule. Justifier votre choix.
c. Indiquer le type d'interaction intramoléculaire dans chacune des conformations bateau.
d. Donner la configuration géométrique de la molécule dans les deux orientations (a) et (b).

2. **a.** Déterminer, s'il y'a lieu, les C* et leurs descripteurs stéréochimiques.
b. La molécule est-elle chirale ? Justifier votre réponse.
c. En déduire le nombre de stéréoisomères de la molécule.
3. Donner le nom complet de la molécule dans les deux cas (a) et (b).

Problème-1 :

La cyclisation du D-glucose en solution aqueuse évolue vers deux isomères :
Le α-D-glucopyranose et le β-D-glucopyranose.



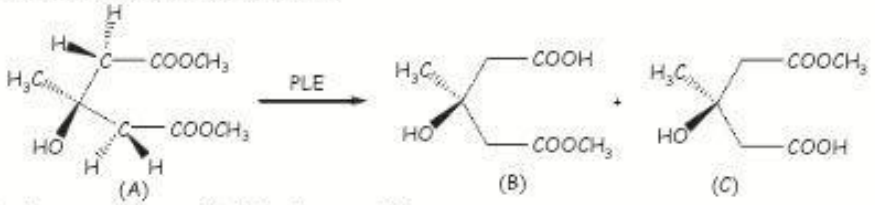
1. Sachant que la nomenclature (α et β) est liée à l'orientation axiale ou équatoriale du groupement OH encerclé dans les deux formes (A) et (B) dans la réaction ci-dessus ; compléter les projections chaises suivantes :



2. Indiquer, s'il y'a lieu, les interactions di-axiales (ID-1,3) par une flèche à deux sens dans les projections chaises ci-dessus :
3. Laquelle des deux conformations (A) ou (B) est plus stable ? Justifier votre réponse :
4. En déduire lequel est le α-D-glucopyranose et le β-D-glucopyranose, sachant que la solution de glucose une fois à l'équilibre est majoritaire en β-D-glucopyranose.

Problème-2 :

On fait réagir l'estérase du foie noté (PLE) d'un animal avec le diester méthylique de l'acide mévalonique (**A**) selon le schéma suivant :



1. Le produit de départ (A) est-il chiral ? Justifier votre réponse.
   a. Donner la formule topologique de cette molécule.
   b. Indiquer l'état d'hybridation de ses hétéroatomes.
2. Donner la formule brute des composés (B) et (C).
   a. Quelle relation lie ces deux composés ?
   b. Donner la configuration du (des) carbone(s) asymétrique(s) de la molécule(B). Justifier votre réponse.
   c. En déduire le nom systématique de chacun des composés (B) et (C).
   d. Donner la représentation de Fisher de ces deux molécules.
3. On cherche à déterminer le rapport des concentrations des composés (B) et (C). Pour cela on sépare le composé de départ (A) du mélange [(B) + (C)], ensuite à l'aide d'un polarimètre on mesure le pouvoir rotatoire optique de ce mélange que l'on notera α_m. On trouve pour α_m une valeur non nulle et positive.
   a. Que peut-on déduire de chacune de ces valeurs
   b. La connaissance des pouvoirs rotatoires spécifiques, permet-elle de prévoir les structures spatiales des deux stéréoisomères ? Justifier votre réponse.
   c. Donner la relation du pouvoir rotatoire optique de ce mélange.
4. Pour un mélange d'énantiomère, on définit l'excès énantiomérique, noté "ee" du mélange par :

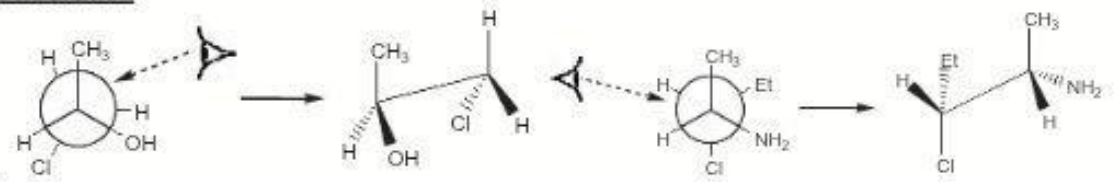
$$ee(\%) = \frac{[B]-[C]}{[B]+[C]} \times 100$$ où (B) est le produit majoritaire.

   a. Que vaut l'excès énantiomérique pour un énantiomère pur ?
   b. Etablir la relation entre le pouvoir rotatoire spécifique du mélange, que l'on notera $[\alpha_m]$ et le pouvoir rotatoire spécifique de l'énantiomère (B), que l'on notera $[\alpha_B]$.
   c. Si l'excès énantiomérique est nulle, en déduire la nature du mélange.

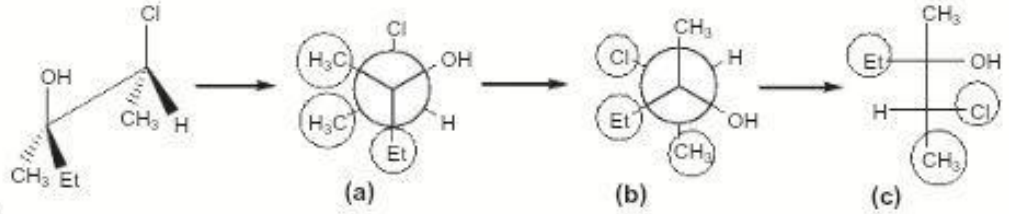
SOLUTIONS

Exercice-1 :

1.



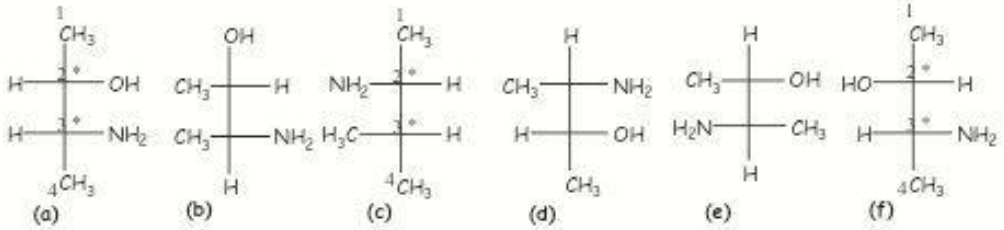
2.



Exercice-2 :

1. Les molécules qui représentent une projection de *Ficher* sont celles dont la chaîne carbonée la plus longue et qui contient les carbones asymétriques est placée sur la ligne verticale, avec le carbone prioritaire en nomenclature, ou le groupement le plus oxydé placés en haut.

NB : *les groupements OH et NH_2 sont toujours placés sur la face gauche ou droite dans la projection de Ficher ; ceci permettra de désigner la série D ou L dans le cas des oses ou des acides aminés.*

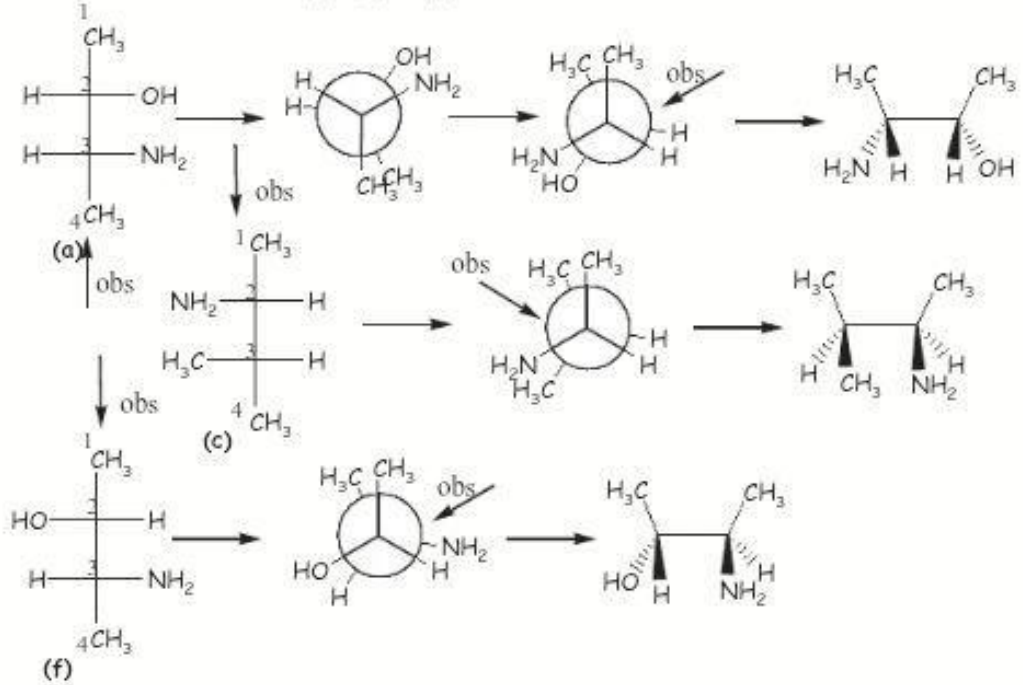


✓ Parmi toutes ces molécules, seules **(a), (c)** et **(f)** représentent une projection de *Ficher*.

✓ Les molécules **(a)** et **(f)** sont de mêmes formules brutes et différentes de la molécule **(c).**

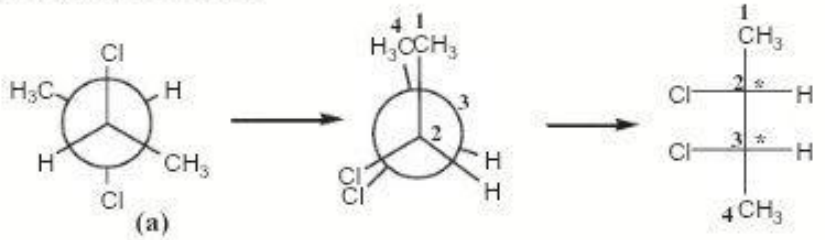
✓ **(a)** et **(f)** sont reliées par une relation de stéréoisomérie, ils ne sont image l'un de l'autre par rapport à un miroir et ne sont pas également superposable. Ce sont par conséquent des diastéréoisomérie.

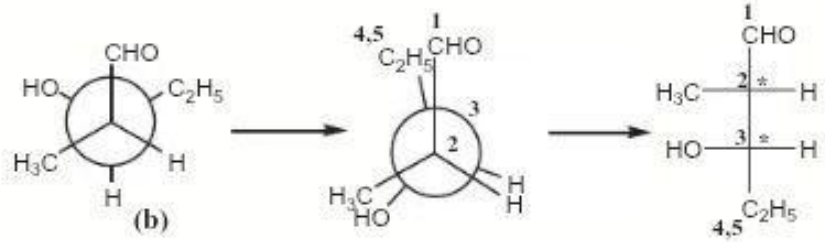
Les représentations de Cram de (a), (c) et (f).

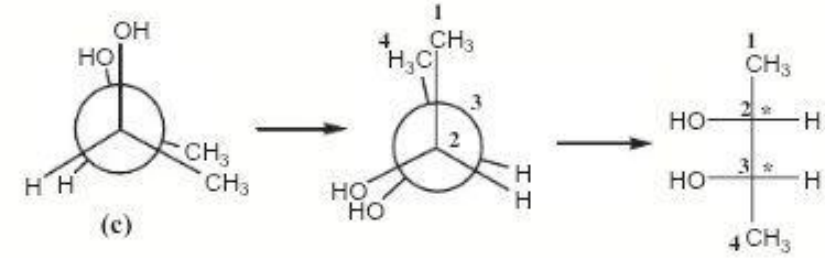


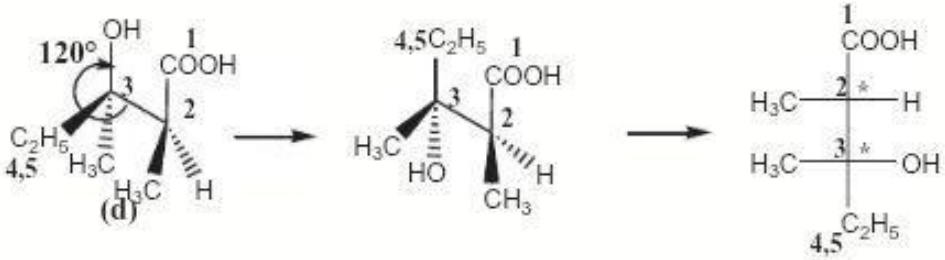
2. Pour passer d'une représentation de **Newman** ou **Cram** vers **Fisher**, il est nécessaire :

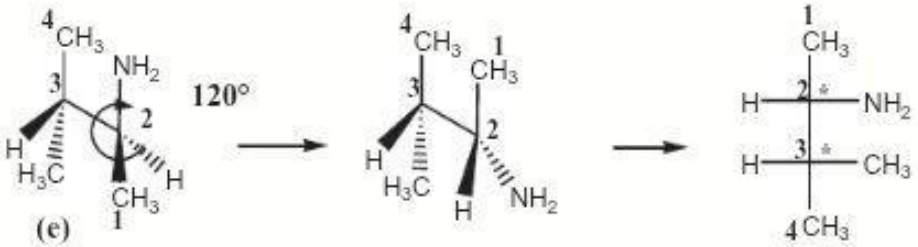
- ✓ Que les projections de Newman et Cram soient éclipsées ;
- ✓ De numéroter la molécule.
- ✓ Dans la projection de Cram, la chaine la plus longue doit être représentée sur le plan. Des rotations de trois groupements autour d'un axe bien défini peuvent s'imposer.
- ✓ En effectuant la projection de Fisher, s'assurer que la chaîne la plus longue qui contient les carbones asymétriques est sur la verticale, avec le groupement le plus oxydé, ou à défaut le carbone indicé N°1, placé en haut.

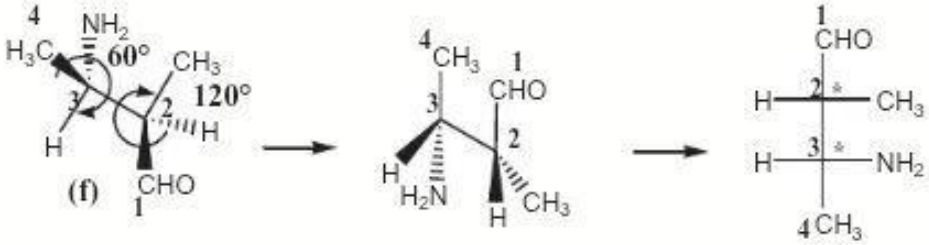






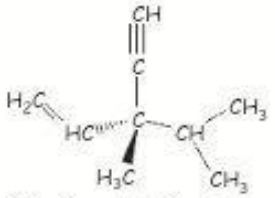






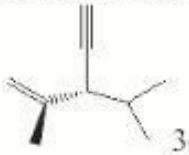
Exercice-3 : *(Fisher)*

1. Formule semi-développée :



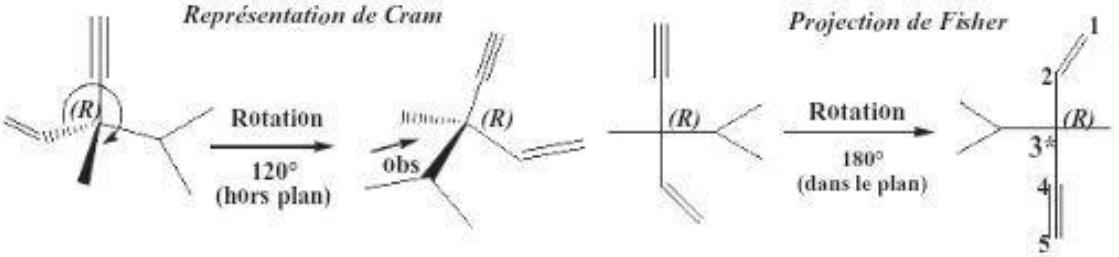
2. Nom systématique : 3-isopropyl-3-méthylpent-1-én-4-yne

3. Isomère de position et nom systématique :



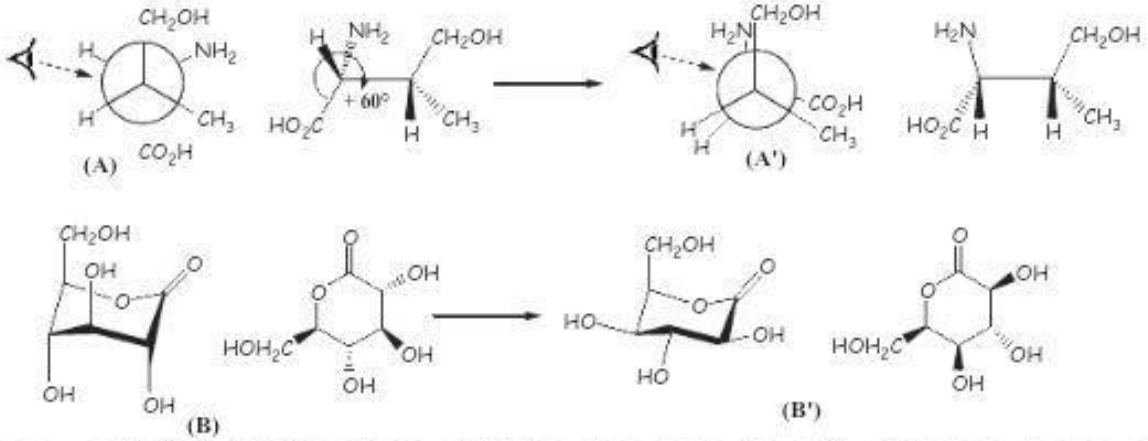
3-isopropyl-2-méthylpent-1-én-4-yne

4. Rotation et projection de Fisher :



Exerciec-4 :

1.

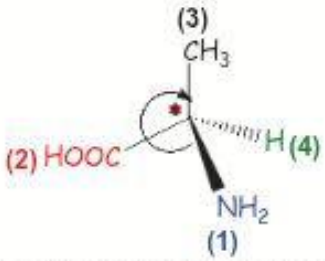


2. Les composés (A) et (A') sont deux stéréoisomères de conformation obtenus après une rotation de +60°.

Quant aux composés (B) et (B') se sont deux stéréoisomères de configuration, obtenus après rupture de liaisons. Ils sont donc différents.

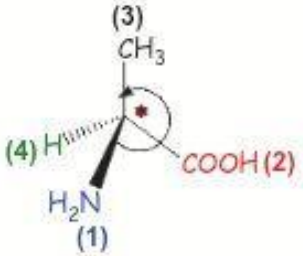
Exercice-5 :

1.



(–)-acide (R)-2-aminopropanoïque

$[\alpha]_D^{20°C} = -8,5°$ ⟶ lévogyre



(+)-acide (S)-2-aminopropanoïque

$[\alpha]_D^{20°C} = +8,5°$ ⟶ dextrogyre (alanine naturelle)

2. De la relation du pouvoir rotatoire spécifique, on déduit le pouvoir rotatoire α selon l'équation :

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha}{l \times C} \Longrightarrow \alpha = [\alpha]_\lambda^t \times l \times C$$

Pouvoir rotatoire du mélange des deux alanines :

$$\alpha_m = ([\alpha]_\lambda^t(-)\textbf{alanine} \times l \times C_1) + ([\alpha]_\lambda^t(+)\textbf{alanine} \times l \times C_2)$$

Pouvoir rotatoire de la solution N°1 :

$$\alpha_1 = [(-8{,}5) \times 2 \times 0{,}1] + [(+8{,}5) \times 2 \times 0{,}2] \; ; \; \boldsymbol{\alpha_1 = +1{,}7°}$$

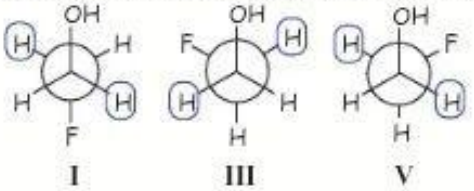
Pouvoir rotatoire de la solution N°2 :

$$\alpha_2 = [(-8{,}5) \times 2 \times 0{,}2] + [(+8{,}5) \times 2 \times 0{,}2] \; ; \; \boldsymbol{\alpha_2 = 0°} \; ;$$

En effet il s'agit d'un mélange racémique.

Exerciec-6 :

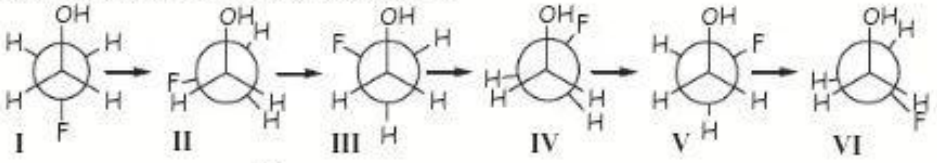
1. Les trois conformères avec les deux atomes d'hydrogènes en position anti sont :

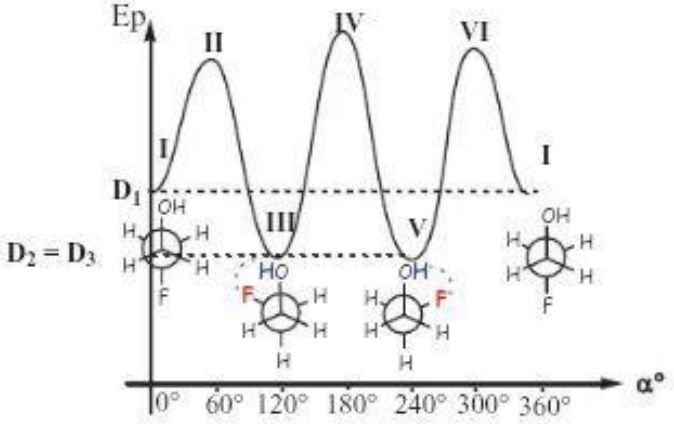


2. **(I)** conformère antipériplanaire "ap" ; **(III)** et **(V)** conformères synclinal "sc".

3. Par la présence d'une interaction stabilisante liée à la liaison hydrogène qui s'établie entre l'atome de fluor et l'hydrogène du groupement hydroxyle, le conformère le plus stable est le synclinal.

4. Les six conformères du 2-fluoroéthanol sont :

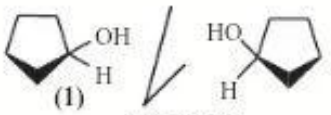




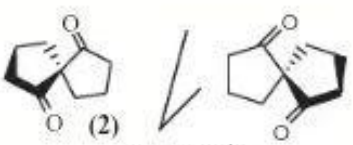
5. Les deux conformères (III) et (V) étant identiques, à température ambiante, ils sont en proportion significatifs.

Exercice-7 :

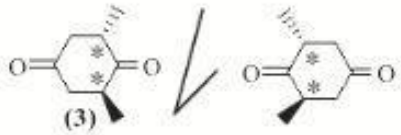
Les lignes en pointillées représentent la trace des plans de symétrie perpendiculaire au plan de figure.



pas de C*
superposable à son image /un plan
plan de symétrie porté par (OH) et (H)
= molécule achirale
= optiquement inactive

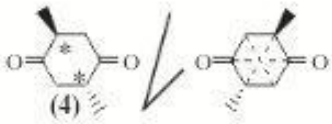


Aucun C* .
Molécule non superposable
à son image /un plan
donc chirale = optiquement active



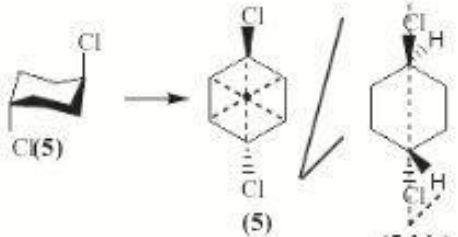
(3)

Deux C* identiques
non superposable à son image /un plan
= molécule chirale
= optiquement active



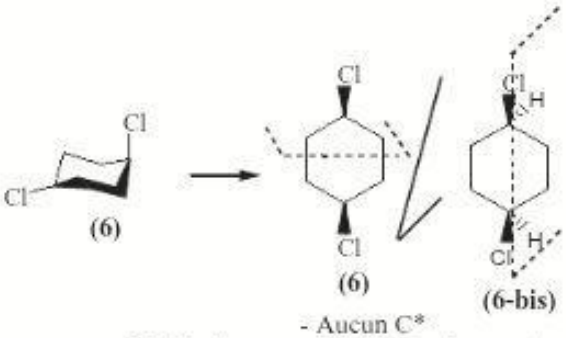
(4)

Deux C* identiques
superposable à son image /un plan
centre de symétrie
molécule méso = molécule achirale
= optiquement inactive



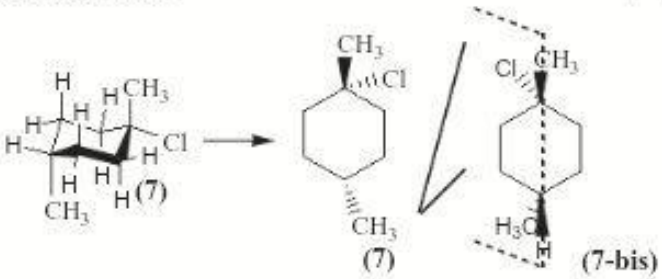
(5) (5-bis)

- Aucun C*
- Molécule superposable
à son image /un plan
-Elément de symétrie : un point, dans (5)
ou le plan porté par CHCl dans (5-bis)
- Molécule achirale = optiquement inative



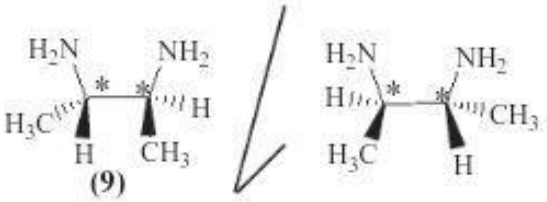
(6) (6-bis)

- Aucun C*
- Molécule superposable à son image /un plan
-Elément de symétrie :
un plan qui oppose tout les groupement deux à deux, dans (6)
ou le plan porté par CHCl dans (6-bis) qui oppose les
groupements CH_2 deux à deux
- Molécule achirale = optiquement inative



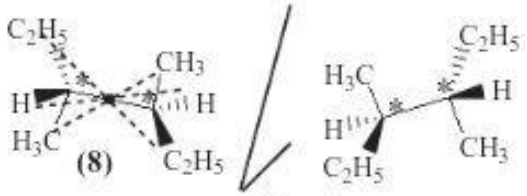
(7) (7-bis)

- Aucun C*
- Molécule superposable à son image /un plan
-Elément de symétrie :
un plan qui porte CH_3Cl et CH_3, H et qui oppose les
groupements CH_2 deux à deux
- Molécule achirale = optiquement inative



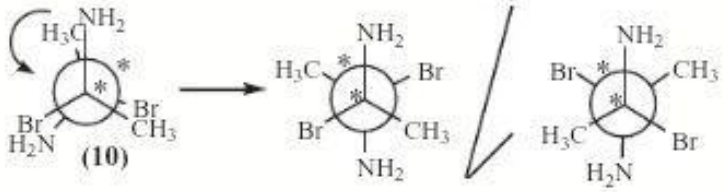
(9)

- Deux C* identiques
- Molécule non superposable à son image / un plan
- Molécule chirale = optiquement ative

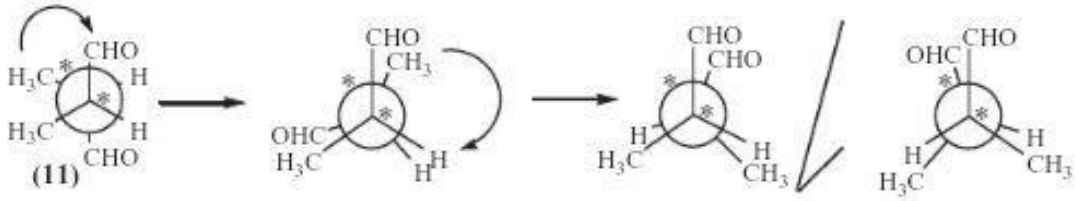


(8)

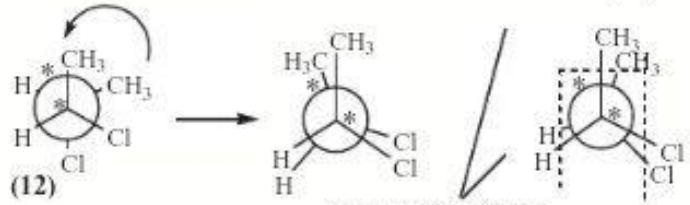
- Deux C* identiques
- Molécule superposable à son image / un plan
- Un point comme élément de symétrie
-Molécule méso
- Molécule achirale = optiquement inative



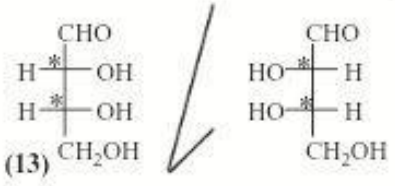
- Deux C* identiques
- Molécule superposable à son image / un plan
-Un centre de symétrie
-Molécule méso
- Molécule achirale = optiquement inactive



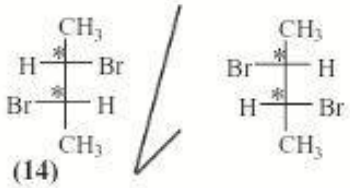
- Deux C* identiques
- Molécule non superposable à son image / un plan
- Molécule chirale = optiquement active



- Deux C* identiques
- Molécule superposable à son image / un plan
-Plan de symétrie
-Molécule méso
- Molécule achirale = optiquement inactive



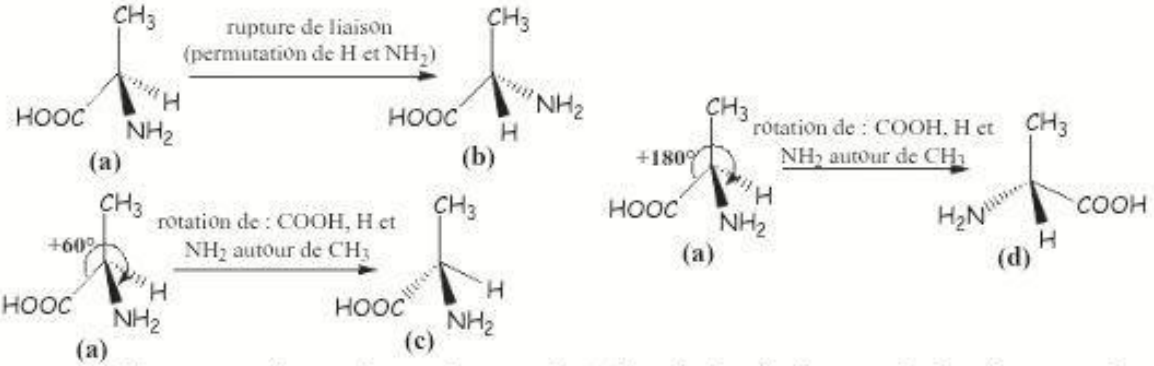
- Deux C* différents
- Molécule non superposable à son image / un plan
-Aucun élément de symétrie
- Molécule chirale = optiquement active



- Deux C* identiques
- Molécule non superposable à son image / un plan
-Aucun élément de symétrie
- Molécule chirale = optiquement active

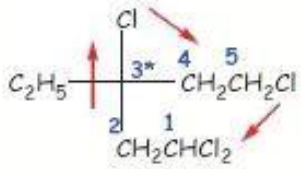
Exercice-8 :

1.

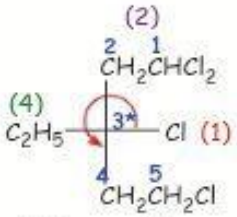


2. Le couple lié par une isomérie est le couple (a,b) ; il s'agit d'une relation de stéréoisomérie configurationnelle.

Exercice-9 :

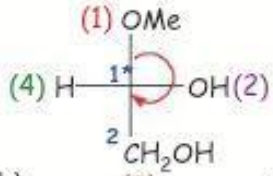


(a)



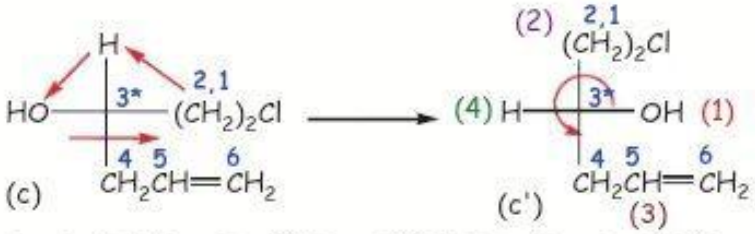
(a') (3) (3*R*)-1,1,3,5-tétrachloro-3-éthylpentane

(a) ne représente pas Fisher, effectuons la permutation circulaire autour du groupement C_2H_5 , qui ne change en rien les propriétés de la molécule.
(a') représente Fisher : effectuons la rotation des trois groupements prioritaires autour du 4ème.
Rotation dans le sens inverse des aiguilles d'une montre ; 4ème sur l'horizontale (en avant du plan intermédiaire) lire S, puis inverser, configuration absolue **R.**



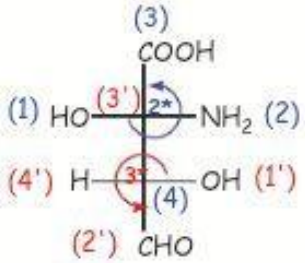
(b) (3) (1*S*)-1-méthoxyéthane-1,2-diol

Rotation dans le sens des aiguilles d'une montre ; 4ème sur l'horizontale (en avant du plan intermédiaire) lire *R*, puis inverser, configuration absolue ***S.***



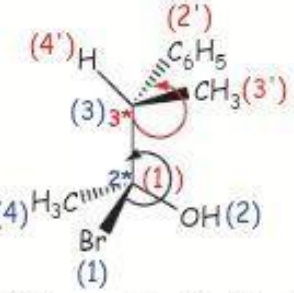
(3*R*)-1-chlorohex-5-én-3-ol

(c) ne représente pas Fisher, effectuons la permutation circulaire autour du groupement $CH_2CH = CH_2$, qui ne change en rien les propriétés de la molécule.
(c') représente Fisher : effectuons la rotation des trois groupements prioritaires autour du 4ème.
Rotation dans le sens inverse des aiguilles d'une montre ; 4ème sur l'horizontale (en avant du plan intermédiaire) lire S, puis inverser, configuration absolue **R.**



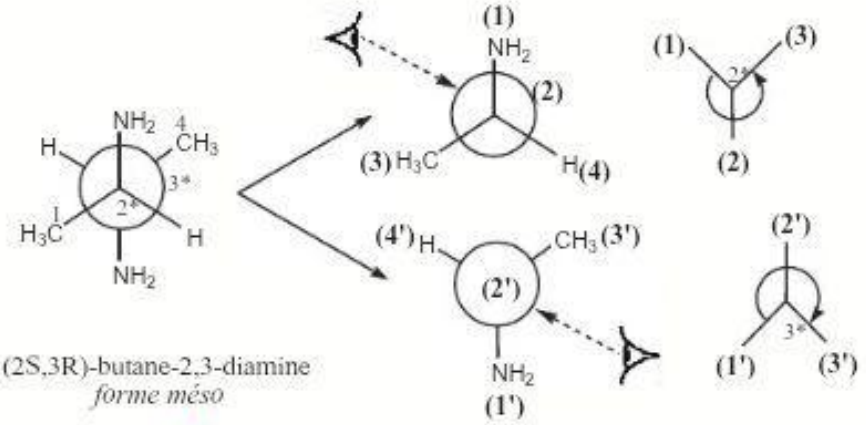
(d)

acide (2*S*,3*S*)-2-amino-3-formyl-2,3-dihydroxypropanoïque

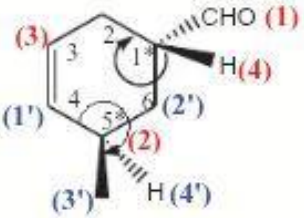


(e)

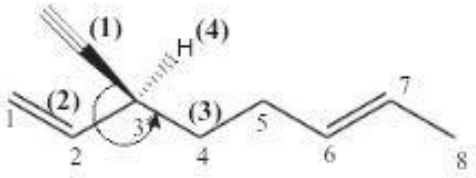
(2*S*,3*S*)-2-bromo-3-phénylbutan-2-ol



(f) (2S,3R)-butane-2,3-diamine
forme méso

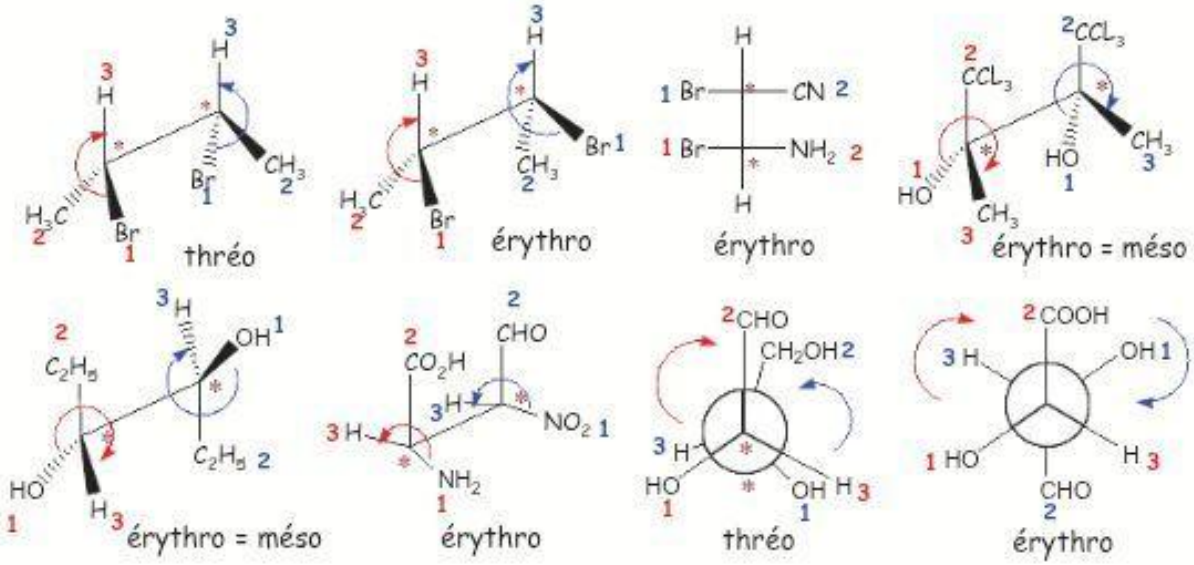


(g) (1*S*,5*R*,3*Z*)-5-méthylcyclohex-3-ène carbaldehyde

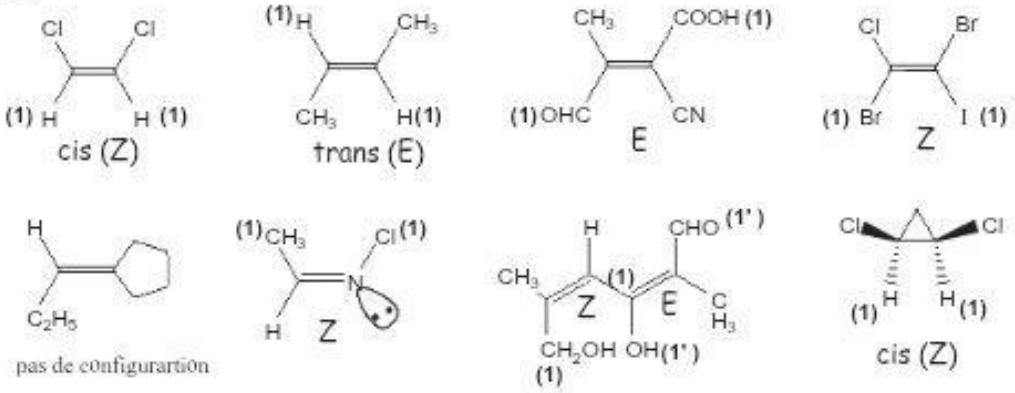


(h) (*S*,*E*)-3-éthynylocta-1,6-diène

Exercice-10 :

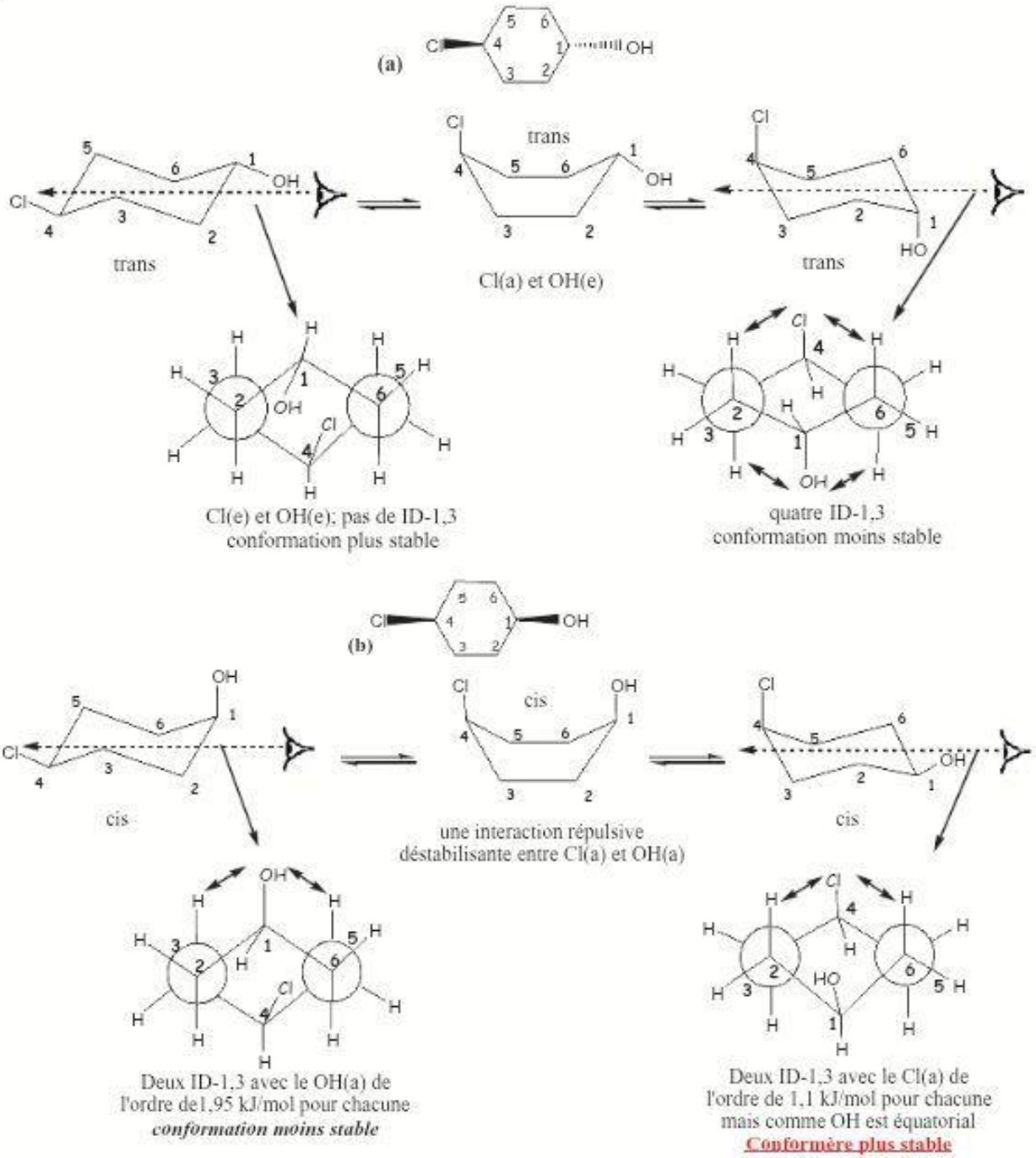


Exercice-11 :



Exercice-12 :

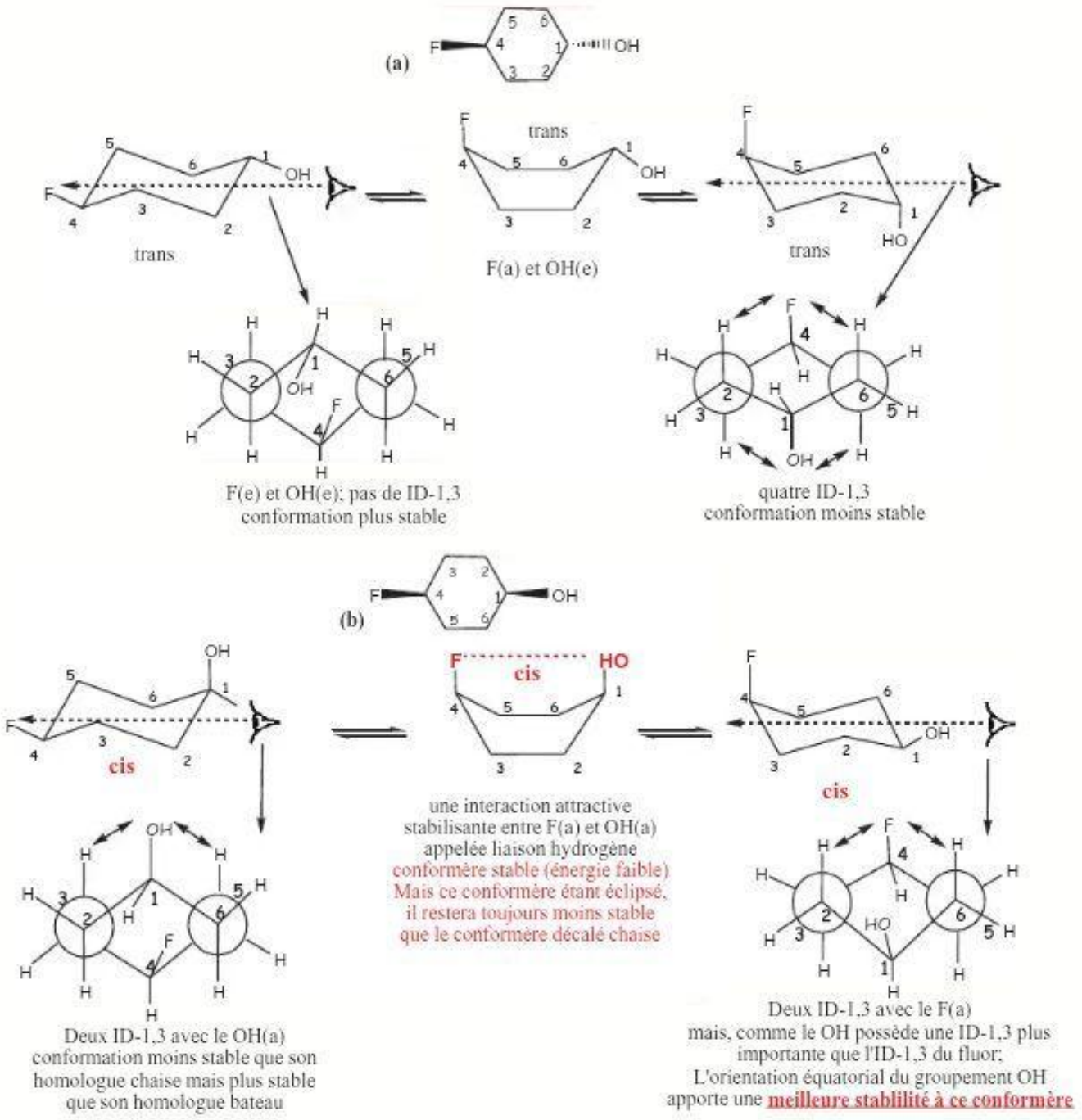
1.



NB : *Dans le cas où l'atome de chlore est remplacé par un atome de fluor, on pourra parler de liaison hydrogène qui s'établira entre l'atome d'hydrogène acide du groupement OH, et le doublet de l'hétéroatome : l'halogène fluor.*

NB : *Si la liaison est effectuée au sein de la même molécule, on parlera, de liaison hydrogène intramoléculaire ; par contre si elle s'établie entre plusieurs molécules, on parlera de liaisons hydrogènes intermoléculaires.*

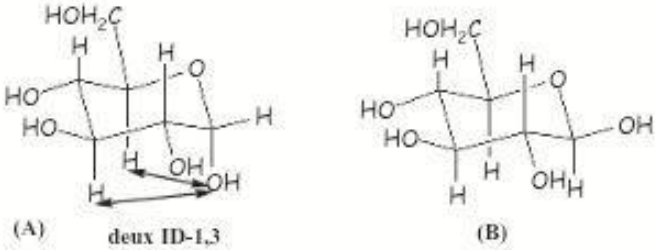
Les hétéroatomes concernés par cette liaison, sont porteurs de doublets libres et appartiennent à la deuxième période donc ne possède pas d'orbitale atomique « d ». Il s'agit de : N ; O et F.



a. Il n'y a pas de carbones asymétriques
b. La molécule n'est pas chirale, car elle présente un élément de symétrie, le plan porté par les atomes de chlore et d'hydroxyle ;
c. Il y'a deux stéréoisomères géométriques : cis et trans.
2. (a) : trans-4-chlorocylohexanol. (b) : cis-4-chlorocyclohexanol.

Problème-1 :

1. Projection chaise :



(A) deux ID-1,3 (B)

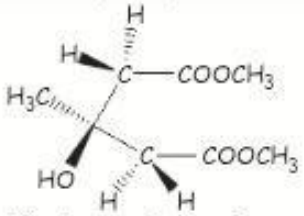
2. Il y'a deux interaction 1,3- diaxiales dans l'isomère (A)

3. L'isomère (B) est le conformère le plus stable, car tous ses groupements volumineux sont en position équatoriale

L'isomère (A) est le : α-D-glucopyranose et l'isomère (B) est le : β-D-glucopyranose, car (B) est majoritaire et plus stable.

Problème-2 :

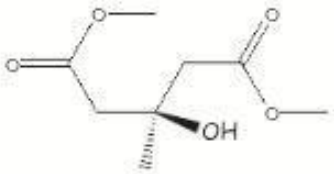
Action de l'estérase du foie noté (PLE) d'un animal sur l'acide mévalonique :

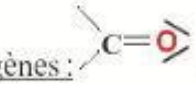
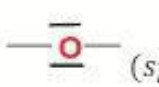
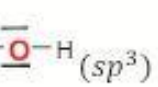


(A) Acide mévalonique

1. La molécule n'est pas chirale, car il n'existe pas de carbone asymétrique.

a. Forme topologique :



b. Hybridation des atomes d'oxygènes :  (sp^2) ;  (sp^3) ;  (sp^3)

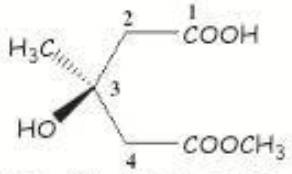
2. Formule brute : $C_7H_{12}O_5$

a. Ce sont des isomères de configuration.

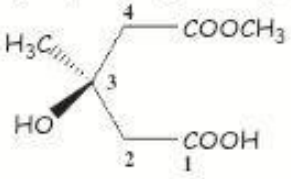
b. Molécule (B) : $OH > CH_2COOCH_3 > CH_2COOCH > CH_3 \Longrightarrow \boldsymbol{C_3^*}:(\boldsymbol{S})$

Molécule (C) : énantiomère de la molécule (B)$\Longrightarrow \boldsymbol{C_3^*}:(\boldsymbol{R})$

c.

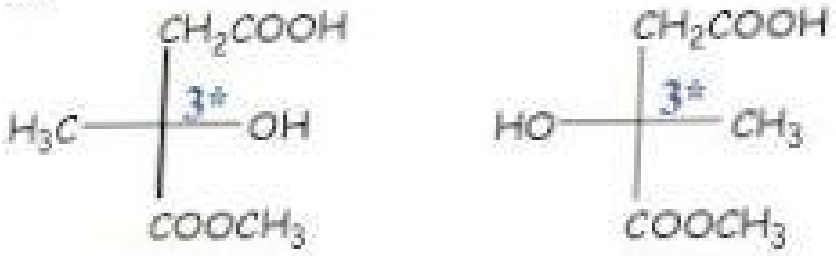


(B) acide (*S*)-3-hydroxy-4-(méthoxycarbonyl)-3-méthylbutanoïque



(C) acide (*R*)-3-hydroxy-4-(méthoxycarbonyl)-3-méthylbutanoïque

d.



(S) **(R)**

3. a. $\alpha_m \neq 0 \Longrightarrow$ le mélange $(B + C)$ est non racémique

$\alpha_m > 0 \Longrightarrow$ dans le mélange le composé dextrogyre est majoritaire

b. Non ; car il n'y a aucune relation entre la configuration *R* & *S* et *d* & *l*

c. $\alpha_m = l([B] \times [\alpha_B] + [C] \times [\alpha_C])$; (B) et (C) étant deux énantiomères, leurs pouvoirs rotatoires spécifique sont égaux mais opposés : $[\alpha_B] = -[\alpha_C]$

Il en ressort la relation : $\alpha_m = l[\alpha_B]([B] - [C])$

4. Pour un énantiomère pur et sachant que l'énantiomère (B) est majoritaire :

a. $[C] = 0 \Longrightarrow ee = 100\ \%$

b. $ee(\%) = \frac{[B]-[C]}{[B]+[C]} \times 100 \Longrightarrow ([B] - [C]) = \frac{ee \times ([B]+[C])}{100}$;

Par ailleurs on a : $\alpha_m = l[\alpha_m]([B] + [C])$ (Loi de Biot) ; en substituant ces deux relations dans celle de la question 3-c, on trouve : $[\alpha_m] = \frac{ee \times [\alpha_B]}{100}$.

c. $ee = 0 \Longrightarrow$ le mélange est racémique.