

Ce qu'il faut connaître :

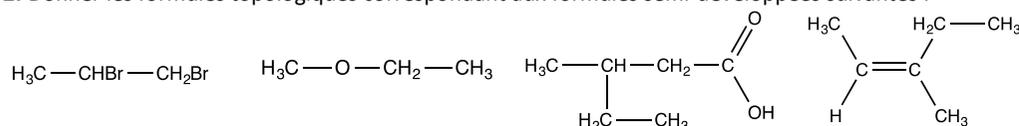
- Notions d'isomérisation (isomérisation de constitution et stéréoisomérisation), de centre stéréogène, de chiralité.
- Stéréoisomérisation de configuration : définitions d'énantiomères, diastéréoisomères, mélange racémique.
- Notion de conformation d'une molécule.
- Ordre de grandeur de la barrière énergétique conformationnelle.
- Activité optique, pouvoir rotatoire, loi de Biot.

Ce qu'il faut savoir faire :

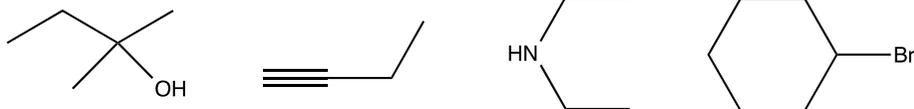
- Maîtriser les différents modes de représentation des molécules organiques : topologique, de Cram, de Newman, perspective
- Représenter une molécule à partir de son nom, fourni en nomenclature systématique, en tenant compte de la donnée d'éventuelles informations stéréochimiques, en utilisant un type de représentation donné.
- Déterminer la relation d'isomérisation entre deux structures.
- Utiliser les règles de Cahn, Ingold et Prelog pour attribuer les descripteurs stéréochimiques (*R*, *S*, *Z*, *E*) aux centres stéréogènes.
- Trouver tous les stéréoisomères d'un composé (et repérer un éventuel composé méso).
- Effectuer l'analyse conformationnelle de l'éthane, et du butane
- Comparer la stabilité de plusieurs conformations, interpréter la stabilité d'un conformère donné (répulsion électrostatique, gêne stérique).
- Pratiquer une démarche expérimentale utilisant l'activité optique d'une espèce chimique.
- Relier la valeur du pouvoir rotatoire d'un mélange de stéréoisomères à sa composition.

APPLICATIONS DU COURS**Exercice 1 : Représentation plane des molécules**

1. Donner les formules topologiques correspondant aux formules semi-développées suivantes :



2. Donner les formules semi-développées correspondant aux formules topologiques suivantes :

**Exercice 2 : Représentation spatiale des molécules**

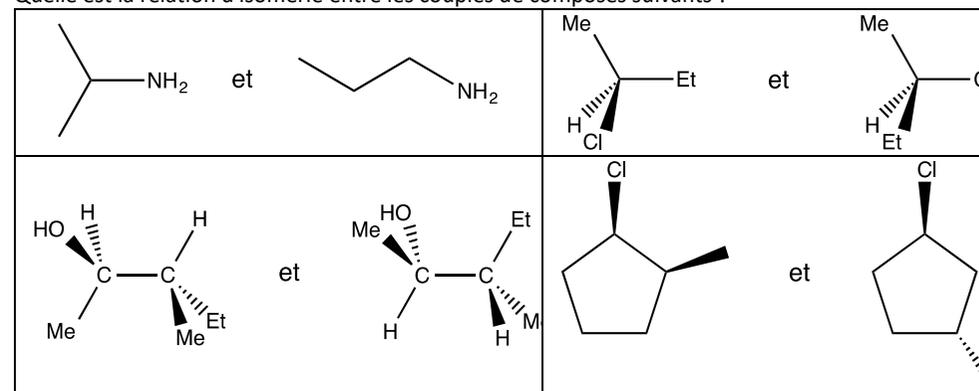
1. Donner, en respectant la conformation, la représentation de Newman suivant la liaison C₂-C₃ et le nom des molécules suivantes :



2. Donner, en respectant la conformation, la représentation de Cram et le nom des molécules suivantes :

**Exercice 3 : Relations d'isomérisation**

Quelle est la relation d'isomérisation entre les couples de composés suivants ?

**Exercice 4 : Recherche d'isomères de constitution**

Représenter tous les isomères de constitution du composé de formule brute suivante :

1. C₅H₁₀
2. C₃H₈O

Exercice 5 : Nomenclature et C*

Ecrire les formules topologiques des composés suivants et indiquer les éventuels atomes de carbone asymétriques.

1. 2-méthylbutan-1-ol
2. pentan-3-ol
3. acide 2-aminobutanoïque
4. 3-méthylcyclopentane-1-ol
5. 1-méthylcyclohexane-1-ol

Exercice 6 : Analyse conformationnelle du 1,2-dibromoéthane

1. Représenter le 1,2-dibromoéthane en représentation topologique puis en représentation de Newman suivant la liaison C-C.
2. Représenter (et justifier) l'allure de la courbe d'énergie potentielle du 1,2-dibromoéthane en fonction de l'angle dièdre de torsion α défini entre les deux liaisons C-Br dans la représentation de Newman.
3. Sous la courbe précédente, représenter en projection de Newman les conformations particulières de cette molécule en précisant leur nom.

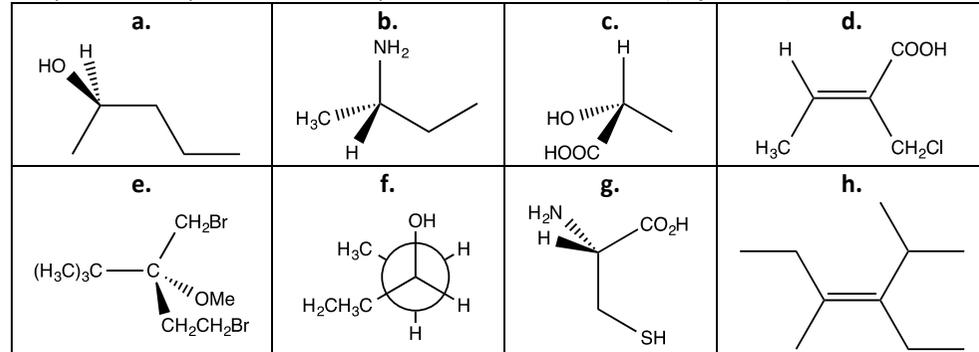
EXERCICES BILAN

Exercice 7 : Conformations d'un dérivé du butane

1. Représenter le (2*R*)-1,1,1-trichloro-2-méthylbutane en représentation de Cram.
2. Représenter les trois conformations décalées du composé précédent en projection de Newman selon la liaison C₂-C₃.
3. Classer ces conformations par ordre croissant d'énergie potentielle, en justifiant.

Exercice 8 : Descripteurs stéréochimiques

Indiquer les descripteurs stéréochimiques des molécules suivantes (en justifiant).



Exercice 9 : Recherche de stéréoisomères de configuration

Représenter tous les stéréoisomères de configuration de chacun des composés suivants et préciser la relation de stéréoisomérisation qui existe entre eux.

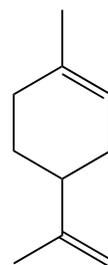
1. Acide hexa-2,4-diénoïque
2. 2-méthylcyclopropan-1-ol
3. 1,3-dichlorocyclopentane

Exercice 10 : Etude du limonène par polarimétrie

1. Combien de stéréoisomères de configuration présente exactement la molécule de limonène ? Les représenter en plaçant le cycle carboné dans le plan de la feuille, et préciser leur relation de stéréoisomérisation.

2. Le limonène se trouve dans la peau des oranges et des citrons. On réalise deux solutions de limonène à 0,5 g dans 100 mL de méthanol. Pour la première, le limonène est extrait de peaux d'oranges et pour la seconde, le limonène est extrait de peaux de citrons. On mesure le pouvoir rotatoire des deux solutions avec une cuve de longueur $\ell = 1 \text{ dm}$, pour la raie D du sodium à 20 °C. On obtient pour la première solution $\alpha_1 = +53^\circ$ et pour la seconde $\alpha_2 = +34^\circ$.

- a. Avec quel appareil mesure-t-on le pouvoir rotatoire d'une solution ?
- b. Rappeler la loi de Biot pour une solution constituée d'un mélange.
- c. Le pouvoir rotatoire spécifique du (+)-limonène vaut $[\alpha]_D^{20} = +10,60^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ dans les conditions de l'expérience. Que signifie le signe (+) ? Définir précisément ce terme.
- d. Combien vaut le pouvoir rotatoire spécifique du (-)-limonène ?
- e. Calculer la composition (en pourcentage) en (+) et (-)-limonène de chacune des deux solutions précédentes.
- f. Peut-on prévoir lequel des deux stéréoisomères de configuration du limonène (*R* ou *S*) est le (+)-limonène ?



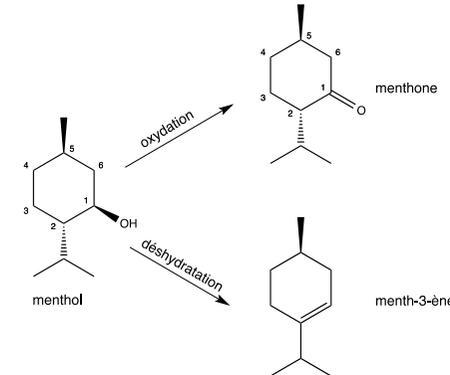
limonène

Exercice 11 : Autour du menthol (toute réponse doit être justifiée)

Le menthol est un composé organique obtenu soit par synthèse, soit par extraction à partir de l'huile essentielle de menthe poivrée ou d'autres huiles essentielles de menthe. Le menthol est doué de propriétés anti-inflammatoires et antivirales. Le stéréoisomère le plus courant du menthol est représenté sur le schéma ci-dessous en convention de Cram topologique.

I. Stéréoisomérisation de configuration

Le menthol peut être oxydé par les ions dichromate en menthone. En milieu acide, le menthol peut également se déshydrater en menth-3-ène comme le montre le schéma ci-dessous.

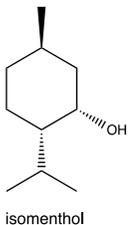


Le stéréodescripteur de l'atome de carbone 5 du menthol est *R*.

1. Quelle est la formule brute de la menthone ?
2. La molécule de menthol est-elle chirale ?
3. Déterminer le descripteur stéréochimique des atomes de carbone asymétriques 1 et 2 du menthol. L'arborescence permettant de déterminer l'ordre de priorité selon les règles C.I.P. doit apparaître sur la copie.
4. Déterminer le stéréodescripteur de la double liaison C=C du menth-3-ène. Justifier. Peut-on envisager une autre configuration pour cette même double liaison ? Pourquoi ?
5. Dessiner l'énantiomère de la menthone. Comment appelle-t-on un mélange contenant deux énantiomères dans les mêmes proportions ?
6. On considère la molécule d'isomenthol ci-contre :

- a. Quelle relation de stéréoisomérisation lie le menthol et l'isomenthol ? Justifier.
- b. Préciser le stéréodescripteur de chacun des atomes de carbone asymétriques de l'isomenthol en utilisant la question 3. et les données de l'énoncé. Une justification très brève est attendue, sans développer les arborescences.

7. A combien de stéréoisomères du menthol doit-on s'attendre au total (y compris ceux représentés ici) ? Justifier.



isomenthol

II. Polarimétrie

1. Le menthol représenté ici est souvent noté (-)-menthol. Que signifie (-) ? Donner précisément la définition de ce terme.

Le pouvoir rotatoire spécifique du (-)-menthol vaut $[\alpha]_D^{20} = -49,7^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$

2. Peut-on déterminer le pouvoir rotatoire spécifique de l'isomenthol à partir de celui du menthol ? Si oui, donner sa valeur.

3. On dispose d'une solution contenant le (-)-menthol et son énantiomère, de concentration totale 0,5 g · L⁻¹. On a mesuré le pouvoir rotatoire de cette solution à l'aide d'un polarimètre avec une cuve de longueur $\ell = 1 \text{ dm}$, pour la raie D du sodium à 20 °C. On a obtenu un pouvoir rotatoire $\alpha = -23,4^\circ$. Calculer la proportion de (-)-menthol et de son énantiomère dans cette solution.