

## Activité S1.14 : Stéréoisomérisation

### Classement des substituants – règles séquentielles de CAHN, INGOLD et PRELOG (1955) :

Le but est de classer les différents substituants d'un même atome par ordre de priorité à partir de règles purement conventionnelles (« > » veut dire « prioritaire devant »).

**Règle 1 :** la priorité des atomes diminue quand leur numéro atomique Z diminue.

**N.B. :** pour des isotopes on classe par masse atomique A croissante T (3) > D (2) > H (1)

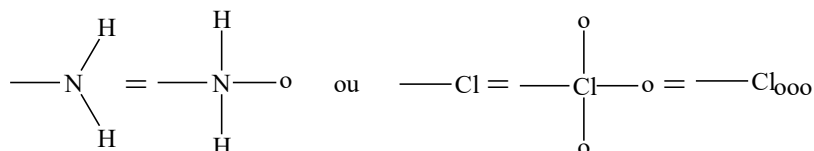
**Exemple :** S (16) > O (8) > N (7) > C (6) > H (1)

**Règle 2 :** pour des chaînes (atomes identiques), on repousse la comparaison aux atomes suivants.

**Exemple :**  $-\text{CH}_2\text{-O}$  (8) >  $-\text{CH}_2\text{-C}$  (6) >  $-\text{CH}_2\text{-H}$  (1)

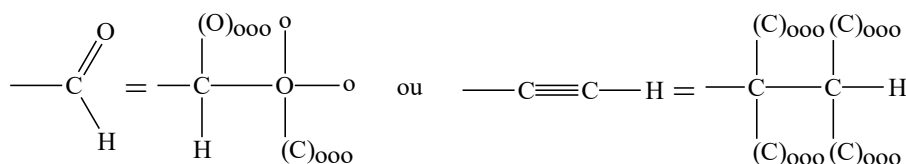
**Règle 3 :** tous les atomes sont considérés tétravalents, donc pour ceux qui font moins de quatre liaisons, on complète avec des liaisons pointant vers des atomes fantômes de Z = 0, noté o.

**Exemple :**



**Règle 4 :** pour les liaisons multiples, celles-ci sont comptées comme autant de liaisons simples. On fait alors apparaître des atomes fictifs, notés entre parenthèse, de même numéro atomique Z que l'atome dont il est issu mais pour lesquels les trois substituants sont des atomes fantômes.

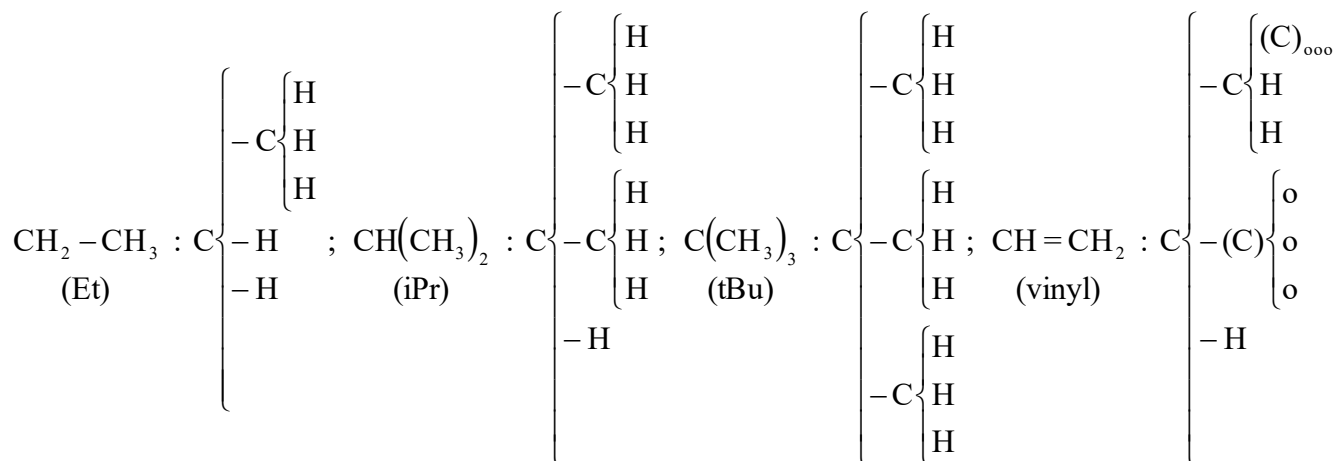
**Exemple :**



**Règle 5 :** si deux substituants ne diffèrent que par leur configuration alors :

- pour une double liaison, (Z) > (E) ;
- pour un atome asymétrique, (R) > (S) ;
- pour deux atomes asymétriques, (R,R) ou (S,S) > (R,S) ou (S,R).

**Application des règles CIP :** Comparons les substituants éthyle, isopropyle, tertibutyle et vinyle.

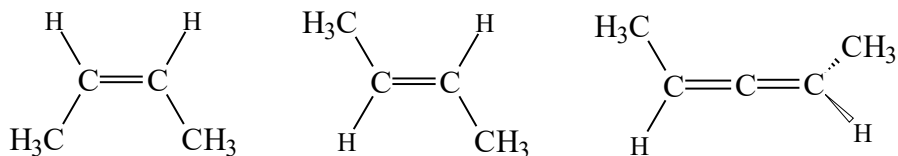


Conclusion, l'ordre de priorité pour ces substituants est le suivant :  $-\text{Et} < -\text{iPr} < -\text{CH}=\text{CH}_2 < -\text{tBu}$

**Question :** où se place le substituant secbutyle ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ) ?

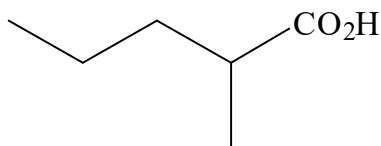
### activité 14.1. Chiralité

Donnez les éléments de symétrie des molécules suivantes. Sont-elles chirales ?



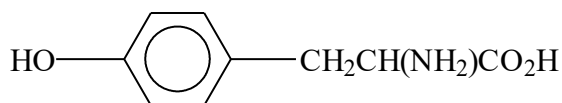
### activité 14.2. Configuration absolue

Représentez dans l'espace l'énantiomère (R) de l'acide 2-méthylpentanoïque :



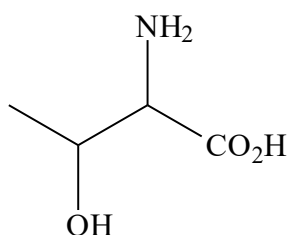
### activité 14.3. La tyrosine

C'est un des acides aminés essentiels. La tyrosine naturelle est lévogyre, on la note (L)-tyrosine, la configuration absolue du carbone asymétrique est ici (S). Trouvez le carbone asymétrique et représentez cette molécule dans l'espace en représentation perspective de CRAM.

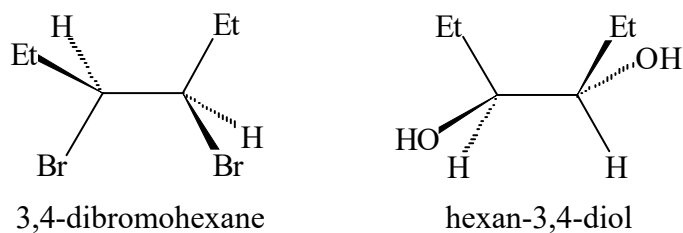


### activité 14.4. Molécule à deux carbones asymétriques

1°) Représentez dans l'espace l'allothréonine de configuration absolue (S,S). Est-elle chirale ?

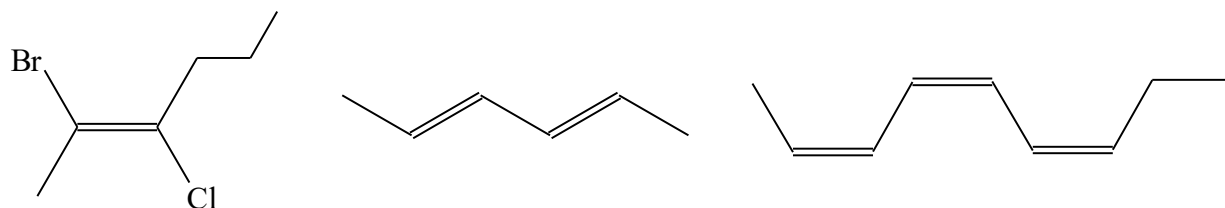


2°) Quelle est la configuration de chacun des composés suivants. Dessinez une conformation qui permet de justifier la présence ou l'absence de plan ou de centre symétrie pour chacun des composés. Sont-ils chiraux ?



### activité 14.5. Configuration Z et E

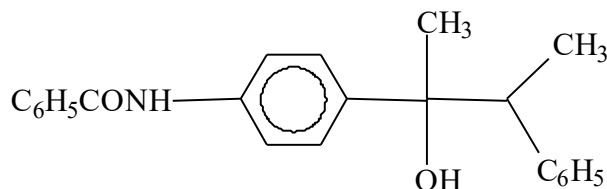
1°) Désignez la configuration des molécules suivantes :



2°) Pour chaque composé, nommez tous les stéréoisomères. Conclure.

### activité 14.6. Stéréoisomérisation

Représentez les stéréoisomères du composé ci-dessous en précisant la configuration absolue des atomes de carbones asymétriques. Quelles sont les relations d'isomérisation existantes entre deux quelconques d'entre eux ?



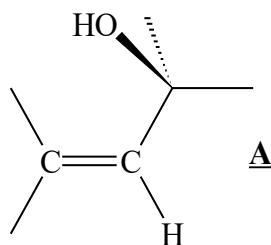
### activité 14.7. Alcool et stéréochimie

1°) Soit la formule brute  $C_3H_6O$  :

a°) Représenter les neuf isomères, classer les par types d'isomérisation.

b°) Préciser ceux qui possèdent des stéréoisomères, représenter les et donner leur configuration.

2°) On s'intéresse à l'alcool éthylénique **A** ( $CH_3-CH=CH-CHOH-CH_3$ ) de stéréochimie **Z** pour la double liaison et **R** pour le carbone asymétrique.



a°) Compléter la formule développée ci-contre en explicitant votre réponse.

b°) Représenter tous les stéréoisomères de **A** et donner leur configuration.

c°) Préciser pour chaque couple leur relation de stéréoisomérisation.

### activité 14.8. Activité optique de molécules chirales

Toutes les mesures ont été effectuées dans des cellules de polarimètre **de longueur égale à 10 cm.**

- 1°) Le pouvoir rotatoire spécifique du saccharose (sucre de table) vaut  $+ 66,4 \text{ } ^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$ . Est-il lévogyre ou dextrogyre ? Quelle serait la rotation optique que l'on observerait pour une solution contenant 3 g de saccharose dans 10 mL ?
- 2°) Une solution de (S)-2-bromobutane optiquement pur dans l'éthanol donne un  $\alpha$  mesuré de  $+ 57,3 \text{ } ^\circ$ . Si  $[\alpha]_D^{25^\circ \text{C}}$ , du (S)-2-bromobutane est de  $+ 23,1 \text{ } ^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}$ , quelle est la concentration de la solution.  $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M(\text{Br}) = 79,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 3°) On mesure au polarimètre pour une substance optiquement pure un  $\alpha$  de  $- 16 \text{ } ^\circ$ . Peut-on affirmer que la substance est lévogyre ?

### activité 14.9. Stéréochimie de l'acide tartrique

L'acide tartrique est un diacide carboxylique (2 groupes  $\text{CO}_2\text{H}$ ) à 4 atomes de carbone comportant en plus 2 fonctions alcools (2 groupes OH).

L'acide tartrique a joué un rôle important dans le développement de la stéréochimie. C'est en effet la première molécule chirale dont le mélange racémique a été dédoublé (séparé) en ses deux énantiomères (travaux de Louis Pasteur).

L'acide (+) tartrique naturel est dextrogyre et il est de configuration (2R,3R).

- 1°) Donner la formule plane de l'acide tartrique compatible avec les informations précédentes.
- 2°) Représenter les trois stéréoisomères de l'acide tartrique en représentation conventionnelle de Cram puis en projection de Newman (selon la liaison  $\text{C}_2\text{--}\text{C}_3$ ). Indiquer s'il s'agit de molécule chirale ou non.
- 3°) Indiquer la configuration absolue des carbones asymétriques en justifiant votre réponse.
- 4°) Parmi les stéréoisomères représentés à la question précédente, quel est l'acide (+) tartrique ? Que pouvez vous dire du pouvoir rotatoire spécifique des autres stéréoisomères ?