

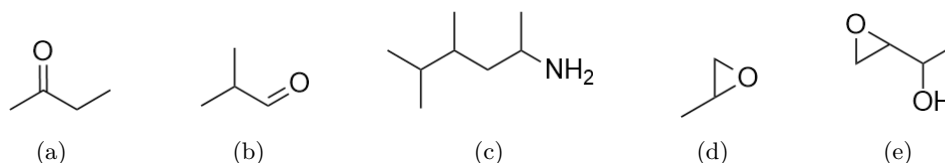
TD M2 – Relations d'isomérisation

Application directe du cours

Exercice 1: Repérer des carbones asymétriques

■□□□

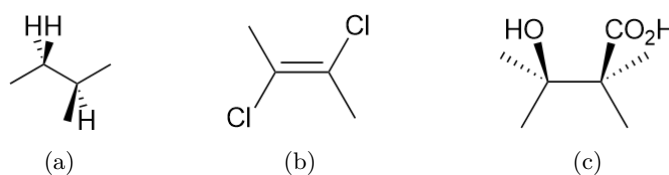
Parmi les molécules suivantes, lesquelles possèdent un carbone asymétrique ? Dessiner le cas échéant les différentes configurations possibles et les déterminer.



Exercice 2: Dessiner des représentations de Newman

■□□□

On étudie les molécules suivantes :

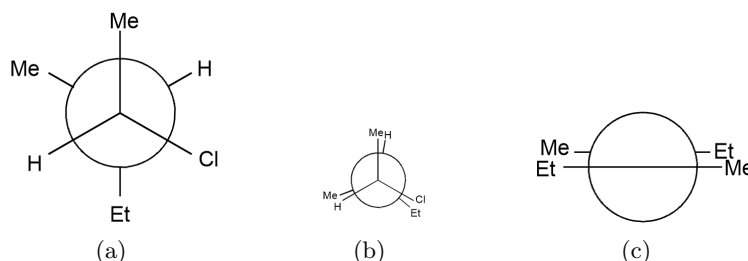


- 1) Pour chacune des molécules ci-dessus, dessiner la représentation de Newman selon la liaison C_2-C_3 , où la numérotation choisie est celle de la nomenclature.
- 2) Pour chacune des molécules ci-dessus, déterminer leur(s) configuration(s) absolue(s).

Exercice 3: A partir d'une représentation de Newman

■□□□

On étudie les molécules suivantes :

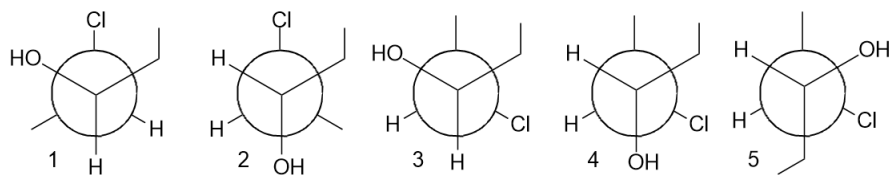


- 1) Pour chacune des molécules ci-dessus, dessiner représentation Cram-topologique associée.
- 2) Pour chacune des molécules ci-dessus, déterminer leur(s) configuration(s) absolue(s).

Exercice 4: Utilisation de représentations de Newman

■□□□

A partir des représentations de Newman suivantes, identifier les relations d'isomérisation entre les structures dessinées.

**Exercice 5: Passer d'une représentation à une autre**

■■□□

Donner les représentations topologique, cram-topologique du (S,R,R)-2-méthyl-3-tertbutyl cyclohexanol. Puis donner la projection de Newman selon la liaison C_1/C_2 .

Exercice 6: Dessiner des isomères

■■□□

Donner tous les isomères de constitution et configuration associés aux formules brutes ci-après. Donner la relation entre les différents isomères proposés.

- 1) C_3H_9N
- 2) C_3H_7N
- 3) C_3H_6O
- 4) $C_4H_{10}O$
- 5) C_6H_{14}
- 6) $C_5H_{11}Cl$

Exercice 7: Analyse conformationnelle de la molécule de propane

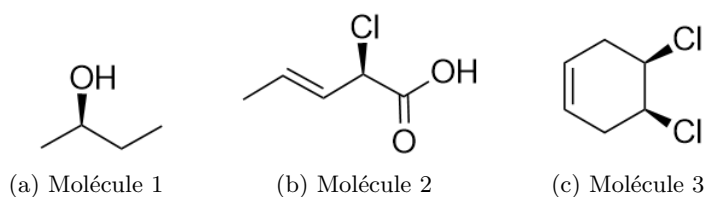
■■□□

- 1) Préciser les conformations particulières de la molécule de propane que l'on peut obtenir par rotation autour de la liaison C_1-C_2 et donner leur nom.
- 2) Situer leurs énergies relatives et représenter l'allure de la courbe de variation de l'énergie potentielle de la molécule en fonction de l'angle de torsion.

Exercice 8: Stéréoisomérisie et chiralité

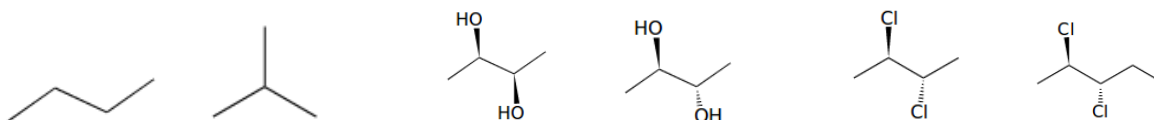
■■□□

Donner la configuration des centres stéréogéniques dans les composés ci-dessous. Ces molécules sont-elles chirales? Combien de stéréoisomères de configuration possèdent-elles? Les représenter le cas échéant et indiquer leur relation d'isomérisie.

**Exercice 9: Déterminer une relation d'isomérisie**

■■□□

Nommer les molécules ci-dessous puis donner la relation d'isomérisie des couples.



Couples de molécules

Exercice 10: Stéréoisomères d'une molécule

■ ■ □ □

Pour chacune des molécules suivantes, dessiner tous les stéréoisomères possibles, identifier leurs relations et déterminer les configurations absolues le cas échéant :

- 3-nitrobutan-2-nitrile
- 2-bromohex-4-èn-3-amine
- 2,4-diiodopentane

Exercice 11: Etude du géraniol

■ ■ □ □

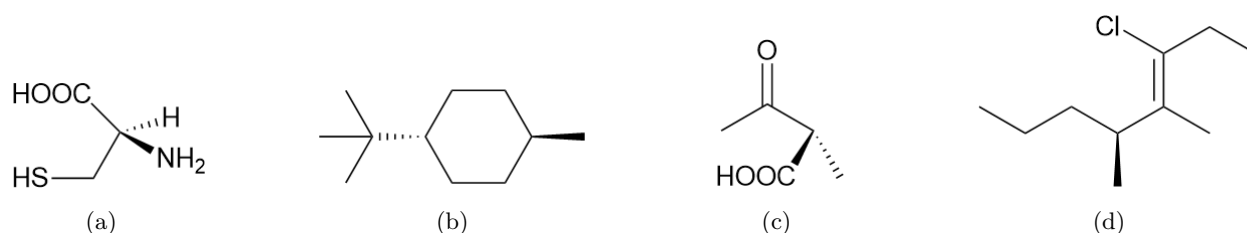
Le géraniol est un constituant de nombreuses huiles essentielles extraites d'un grand nombre de plantes ; il est en partie responsable du parfum de la rose (il est extrait de ces fleurs). Sous forme d'ester, il est présent dans les feuilles de géranium. Le géraniol est l'isomère E du 3,7-diméthyl-octa-2,7-diéno.

- 1) Donner la représentation topologique du géraniol montrant sa stéréochimie.
- 2) Le nérol est une substance stéréoisomère du géraniol. Représenter la structure du nérol.

Pour réfléchir un peu plus**Exercice 12: Configuration et nomenclature**

■ ■ □ □

Pour chacune des molécules ci-dessous, déterminer les configurations absolues et donner le nom de la molécule.



La fonction associée au groupe SH est un thiol. Le préfixe associé est sulfanyl-.

Exercice 13: Déterminer une relation d'isomérisation (bis)

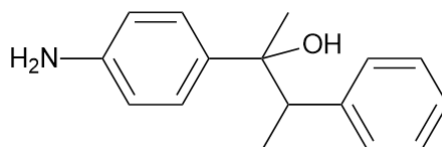
■ ■ □ □

On considère le 2-chlorocyclohexan-1-ol et le cyclohexan-1,2-diol. Représenter ces molécules ainsi que toutes les configurations possibles pour les carbones asymétriques. Préciser les relations d'isomérisation entre les différentes propositions.

Exercice 14: Etude d'une molécule

■ ■ □ □

On étudie la molécule ci-dessous :



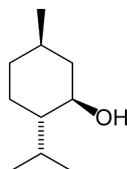
- 1) Nommer la molécule étudiée.
- 2) Préciser le nombre de stéréoisomère de configuration possible.

- 3) Les représenter en projection de Cram-topologique et identifier les relations existantes entre ces différents stéréoisomères de configuration.
- 4) Préciser les configurations absolues du (ou des) atome(s) de carbone asymétrique(s) pour chaque stéréoisomère de configuration.

Exercice 15: Etude du menthol



On étudie le menthol représenté ci-dessous :



- 1) Nommer le menthol dans la nomenclature officielle.
- 2) Préciser le nombre de stéréoisomères de configuration possibles et les représenter.
- 3) Identifier les relations existantes entre ces différents stéréoisomères de configuration.
- 4) Préciser les configurations absolues du (ou des) atome(s) de carbone asymétrique(s) pour chaque stéréoisomère de configuration.

Exercice 16: Détermination d'un excès énantiomérique



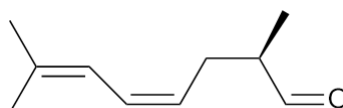
On veut déterminer l'excès énantiomérique associé à un mélange des deux énantiomères du 2-bromobutane. Pour cela, on prépare une solution de l'échantillon à analyser à $C_o = 150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'éthanol. La mesure de l'angle de déviation est de $2,3^\circ$ à 20°C pour une cuve de 10 cm de long. On précise que le pouvoir rotatoire de l'énantiomère dextrogyre est de $23,1^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$.

- 1) Représenter les deux énantiomères.
- 2) Que peut-on dire du pouvoir rotatoire spécifique de l'énantiomère lévogyre ?
- 3) Exprimer, à l'aide de la loi de Biot, l'angle de déviation de la solution en fonction des proportions des deux énantiomères et des autres paramètres utiles.
- 4) Déterminer alors la proportion de chaque énantiomère puis l'excès énantiomérique.

Exercice 17: Etude du citronellal



Le citronellal est une espèce chirale possédant deux énantiomères : le (+)-citronellal et le (-) citronellal. Le pouvoir rotatoire spécifique du (+) citronellal est $[\alpha]_+ = 15^\circ \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$. La masse molaire du citronellal est de $154,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La structure du citronellal est donnée ci-dessous :

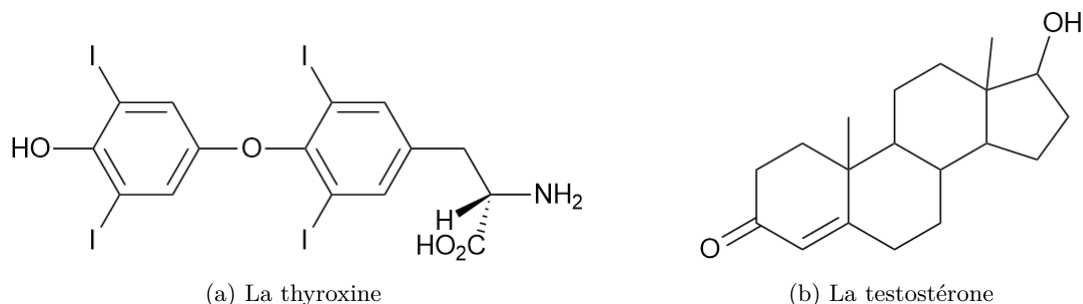


Structure du (+) citronellal

- 1) Déterminer les configurations absolues du citronellal et donner son nom en nomenclature officielle.
- 2) Identifier et représenter les stéréoisomères de configuration possibles à partir du citronellal. Préciser les relations d'isoméris. Identifier le (-) citronellal.
- 3) Pour chacune des solutions suivantes, déterminer l'angle de déviation associé dans une cuve de 20 cm et déterminer l'excès énantiomérique :
 - a) Solution de (+) citronellal à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - b) Solution de (+) citronellal à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de (-) citronellal à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - c) Solution de (+) citronellal et de (-) citronellal à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Exercice 18: Etude de molécules hormonales ■■■□

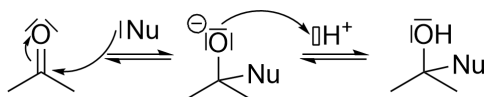
Dans cet exercice, on étudie la thyroxine et la testostérone, qui sont deux hormones humaines.



- 1) Préciser les formules brutes de ces deux molécules.
- 2) Déterminer nombre d'atome(s) de carbone asymétrique(s) présent(s) pour la thyroxine. Préciser leur configuration absolue le cas échéant.
- 3) Déterminer nombre d'atome(s) de carbone asymétrique(s) présent(s) pour la testostérone et les identifier.
- 4) Déterminer le nombre de double liaison stéréogénique des deux molécules et préciser leur configuration absolue.
- 5) En déduire le nombre maximum de stéréoisomère de configuration pour chaque composé.
- 6) Déterminer le nombre réel de stéréoisomère de configuration possible sans rompre les cycles des molécules.

Exercice 19: Modèle de Felkin-Ahn ■■■□

Le modèle de Felkin-Ahn est un modèle qui explique la stéréosélectivité, c'est à dire les stéréodescripteurs du produit, d'une addition nucléophile sur une fonction carbonyle. Une addition nucléophile est une réaction chimique qui se traduit par la disparition d'une insaturation pour insérer un substituant, comme montré ci-dessous :



On considère l'addition d'un nucléophile, noté |Nu, sur le R-2-tertiobutyl-propanal.

- 1) Dessiner le (R) 2-tertiobutylpropanal et justifier que ce nom ne soit pas le nom officiel selon la nomenclature.
- 2) L'expérience et une théorie plus poussée montrent que les conformations réactives sont celles telles que le groupement le plus encombrant est placé perpendiculairement au groupement carbonyle. Donner la projection de Newman selon la liaison C1-C2 des deux conformations correspondantes à cette remarque.
- 3) Sachant que pour des raisons théoriques, le nucléophile |Nu va attaquer(c'est-à-dire s'insérer) à l'opposé de l'oxygène, indiquer sur les projections précédentes les endroits d'attaque possible.
- 4) On considère dans ce modèle un contrôle stérique, c'est à dire que c'est l'interaction entre le gros groupement et le nucléophile qui limite la réaction. Eliminer ainsi les lieux d'attaques trop défavorisés stériquement, c'est-à-dire trop proche du gros groupement.
- 5) On constate finalement qu'il reste le choix entre deux conformations, chacune donnant lieu à une attaque possible. Toujours selon des considérations stériques, donner la configuration la plus favorable.
- 6) Dessiner la projection de Newman du produit attendu.
- 7) Dessiner la représentation topologique du produit attendu.