

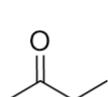
TD M2 – Relations d'isomérie

Application directe du cours

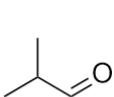
Exercice 1: Repérer des carbones asymétriques



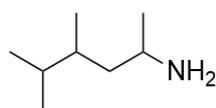
Parmi les molécules suivantes, lesquelles possèdent un carbone asymétrique ? Dessiner le cas échéant les différentes configurations possibles et les déterminer.



(a)



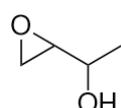
(b)



(c)

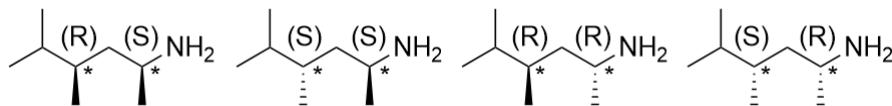


(d)

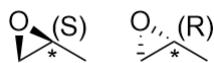


(e)

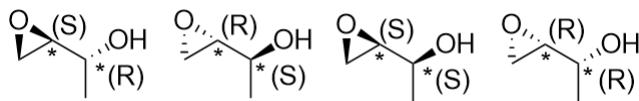
Les molécules a et b ne possèdent pas de carbone asymétrique. Pour les molécules c, d, et e, les carbones asymétriques sont indiqués par une étoile. Pour 3 :



Dans les cas 4,5 et 6, on notera que la géométrie contrainte par le cycle ne permet pas toutes les possibilités. Pour 4 :



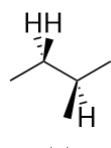
Pour 5 :



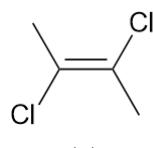
Exercice 2: Dessiner des représentations de Newman



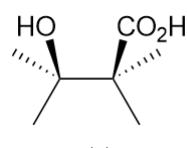
On étudie les molécules suivantes :



(a)



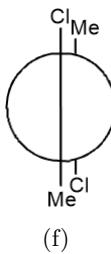
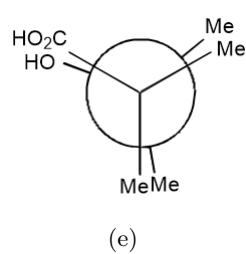
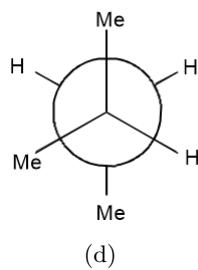
(b)



(c)

- Pour chacune des molécules ci-dessus, dessiner la représentation de Newman selon la liaison C₂–C₃, où la numérotation choisie est celle de la nomenclature.

Les trois représentations de Newman sont :



- 2) Pour chacune des molécules ci-dessus, déterminer leur(s) configuration(s) absolue(s).

Molécule 1 : Elle ne possède aucun carbone asymétrique ni double liaison stéréogénique. Il n'y a rien à faire.

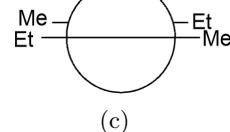
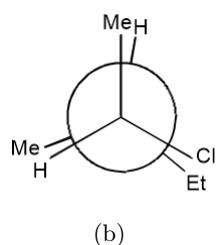
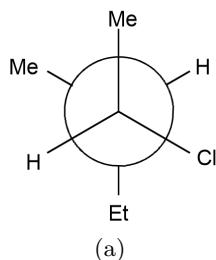
Molécule 2 : La double liaison est (E) car les chlores sont les branches prioritaires et sont à l'opposé.

Molécule 3 : Elle ne possède aucun carbone asymétrique ni double liaison stéréogénique. Il n'y a rien à faire.

Exercice 3: A partir d'une représentation de Newman

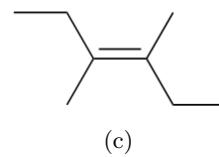
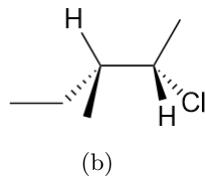
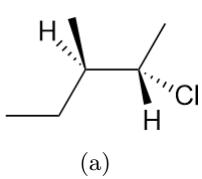


On étudie les molécules suivantes :



- 1) Pour chacune des molécules ci-dessus, dessiner représentation Cram-topologique associée.

Les trois représentations Cram-topologiques sont :



- 2) Pour chacune des molécules ci-dessus, déterminer leur(s) configuration(s) absolue(s).

Molécule 1 : Les carbones C₂ et C₃ sont asymétriques. Pour le carbone C₂, les ordres de priorité sont Cl>C₃>C₁>H. Le sens de rotation associé est horaire mais le moins prioritaire est vers l'avant donc la configuration est (S). Pour le carbone C₃, le sens de priorité est C₂>C₄>Me>H. Le sens de rotation associé est horaire avec le groupe le moins prioritaire vers l'arrière donc la configuration est (R).

Molécule 2 : Les carbones C₂ et C₃ sont asymétriques. Pour le carbone C₂, les ordres de priorité sont Cl>C₃>C₁>H. Le sens de rotation associé est horaire mais le moins prioritaire est vers l'avant donc la configuration est (S). Pour le carbone C₃, le sens de priorité est C₂>C₄>Me>H. Le sens de rotation associé est horaire avec le groupe le moins prioritaire vers

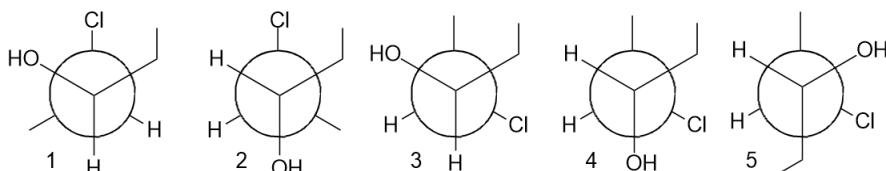
l'arrière donc la configuration est (R).

Molécule 3 : Elle possède une double liaison stéréogénique dont la configuration est (E).

Exercice 4: Utilisation de représentations de Newman



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



On résume les relations dans un tableau avec la légende : E : énantiomères ; D : diastéréoisomères ; C : conformères.

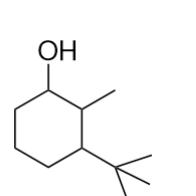
	2	3	4	5
1	E	C	D	C
2		E	D	E
3			D	C
4				D

Exercice 5: Passer d'une représentation à une autre

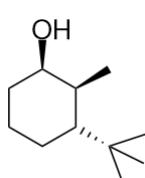


Donner les représentations topologique, cram-topologique du (S,R,R)-2-methyl-3-tertbutyl cyclohexanol. Puis donner la projection de Newman selon la liaison C_1/C_2 .

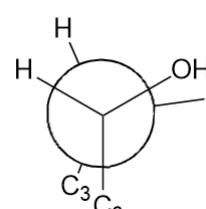
On a :



(a) Formule topologique



(b) Formule Cram-topologique



(c) Représentation de Newman

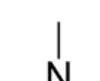
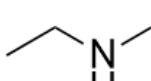
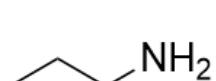
Exercice 6: Dessiner des isomères



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

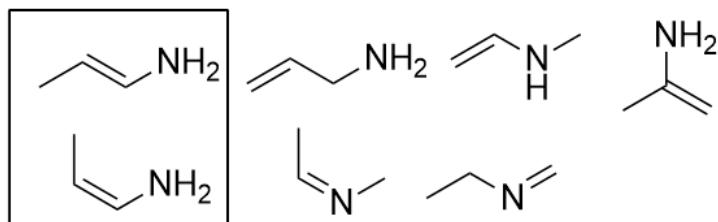
1) C_3H_9N

Les molécules suivantes sont des isomères de constitution :



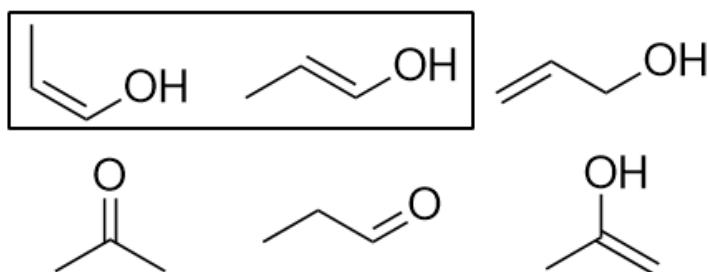
2) C_3H_7N

Les molécules suivantes sont des isomères de constitution sauf les molécules dans les cadres qui sont des diastéréoisomères.



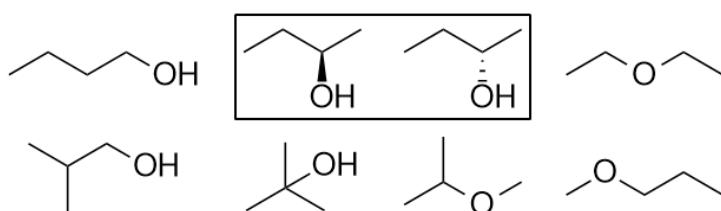
3) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

Les molécules suivantes sont des isomères de constitution sauf les molécules dans les cadres qui sont des diastéréoisomères.



4) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

Les molécules suivantes sont des isomères de constitution sauf les molécules dans les cadres qui sont des énantiomères.



5) C_6H_{14}

Il faut procéder avec méthode :

- Chaine principale à 6 carbones Il n'y a que l'hexane.
- Chaine principale à 5 carbones Il y a donc un substituant méthyle. On peut donc avoir le 2-méthylpentane ou le 3-méthylpentane.
- Chaine principale à 4 carbones On peut placer deux groupements méthyles ou un groupement éthyle. On peut donc imaginer les molécules de 2,3-diméthylebutane, 2,2-diméthylebutane ou de 2-éthylbutane. Cependant cette dernière molécule est la même que le 3-méthylpentane.
- On ne peut plus avoir des chaînes plus petites, car il faudrait alors placer trois méthyles sur un seul carbone non terminal.

6) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$

Il faut procéder avec méthode :

- Chaine principale à 5 carbones Il s'agit du chloropentane. On peut ensuite placer le chlore aux positions 1, 2 ou 3. Pour la position 2, cela créer un carbone asymétrique. Il y a donc : 1-

chloropentane, (R)-2-chloropentane, (S) 2-chloropentane et le 3-chloropentante. Il y a quatre isomères.

- b) Chaine principale à 4 carbones On place alors le chlore et le groupement méthyle. Le chlore peut être en position 1 ou 2. Le méthyle ne peut pas être en position terminale donc il se place en position 2 ou 3. Seul le méthyl en position 2 donne lieu à un carbone asymétrique. En comptant les carbones asymétriques on a donc les molécules (R) 1-chloro-2-methylbutane, (S) 1-chloro-2-methylbutane, (S) 2-chloro-2-methylbutane, (R) 2-chloro-2-methylbutane, (R) 1-chloro-3-methylbutane, (S) 1-chloro-3-methylbutane, (R) 2-chloro-3-methylbutane, (S) 2-chloro-3-methylbutane. Il y a 10 isomères.
- c) Chaine principale à 3 carbones La seule façon de ne pas avoir de méthyl en position terminale est de positionner les deux méthyles sur la position 2. Le chlore est donc nécessairement en position 1. Il y a un seul carbone asymétrique donc on a les (R) 1-chloro-2,2-diméthylpropane et (S) 1-chloro-2,2-diméthylpropane. Cela fait deux isomères.

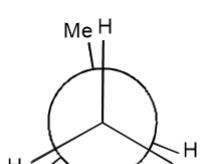
Il y a au total 16 isomères.

Exercice 7: Analyse conformationnelle de la molécule de propane

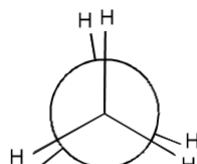


- 1) Préciser les conformations particulières de la molécule de propane que l'on peut obtenir par rotation autour de la liaison C₁–C₂ et donner leur nom.

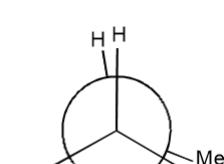
On peut obtenir les six conformations particulières suivantes, définies par l'angle ω entre le méthyle et la verticale :



(a) $\omega = 0^\circ$

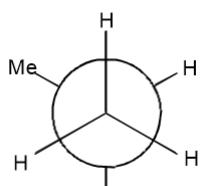


(b) $\omega = 120^\circ$

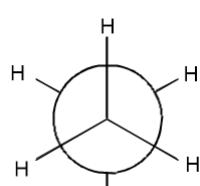


(c) $\omega = 240^\circ$

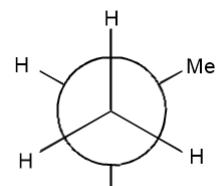
Trois conformations éclipsées



(a) $\omega = 60^\circ$



(b) $\omega = 180^\circ$

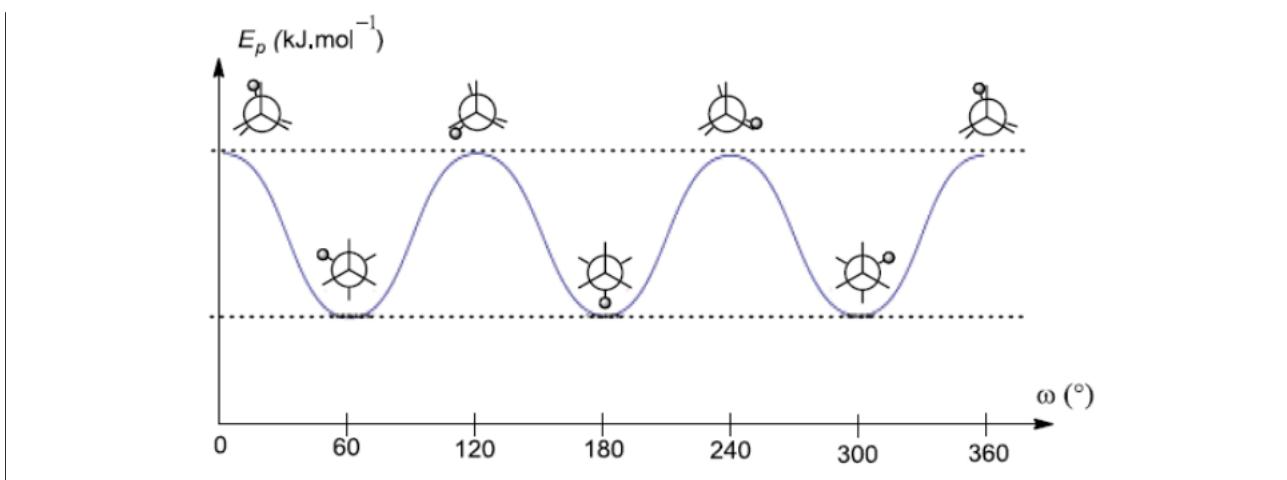


(c) $\omega = 300^\circ$

Trois conformations décalées

- 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.

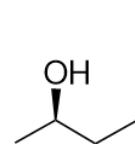
On a :



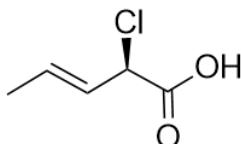
Exercice 8: Stéréoisométrie et chiralité



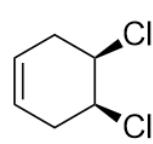
Donner la configuration des centres stéréogéniques dans les composés ci-dessous. Ces molécules sont-elles chirales ? Combien de stéréoisomères de configuration possèdent-elles ? Les représenter le cas échéant et indiquer leur relation d'isomérie.



(a) Molécule 1

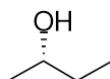


(b) Molécule 2

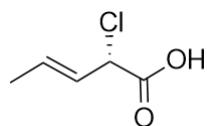


(c) Molécule 3

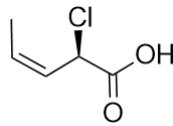
Molécule a) : Le carbone stéréogénique est (R). La molécule est chirale car elle n'est pas superposable à son image dans un miroir. Il y a une configuration et aucune contrainte géométrique, la molécule possède deux stéréoisomères au total, donc un en plus de a). Il s'agit de l'énanthiomère représenté ci-dessous :



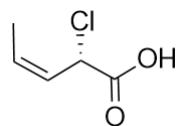
Molécule b) : Le carbone stéréogénique est (R). La double liaison est (E). La molécule est chirale car elle n'est pas superposable à son image dans un miroir. Il y a deux configurations et aucune contrainte géométrique, la molécule possède quatre stéréoisomères au total, donc trois en plus de b). Il s'agit de :



(a) Isomère 1



(b) Isomère 2

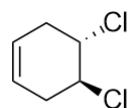


(c) Isomère 3

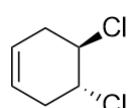
Par rapport à b), l'isomère 1 est un énanthiomère alors que 2 et 3 sont des diastéréoisomères.

Molécule c) : Les carbones stéréogéniques sont (R) et (S). La double liaison est (Z). La molécule est achirale car elle est superposable à son image dans un miroir. Il s'agit d'un composé méso. Il y a trois configurations mais la double liaison est bloquée géométriquement par le cycle (E impossible). Comme la molécule c) est achirale, elle n'a pas d'énanthiomère. Elle a en revanche

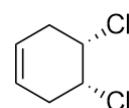
deux diastéréoisomères Il s'agit de :



(a) Diastéréoisomère 1



(b) Diastéréoisomère 2



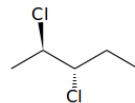
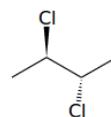
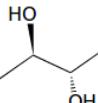
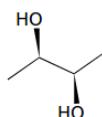
(c) Même molécule

Par rapport à c), la 3e représentation est la même molécule (composé méso) alors que 1 et 2 sont des diastéréoisomères.

Exercice 9: Déterminer une relation d'isomérie



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



Couples de molécules

Dans l'ordre de gauche à droite les molécules se nomment butane, 2-méthylpropane, (R,R) 2,3 butanediol, (R,S) 2,3 butanediol, le (R,S)-2,3-dichlorobutane et le (R,S)-2,3-dichloropentane. Les deux premiers sont des isomères de chaîne, les deux suivants sont des diastéréoisomères et les deux derniers n'ont pas la même formule brute et ne sont pas des isomères.

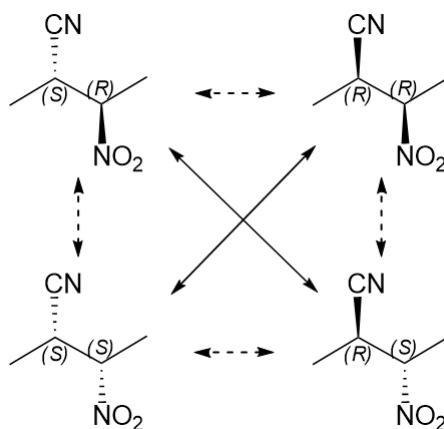
Exercice 10: Stéréoisomères d'une molécule



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

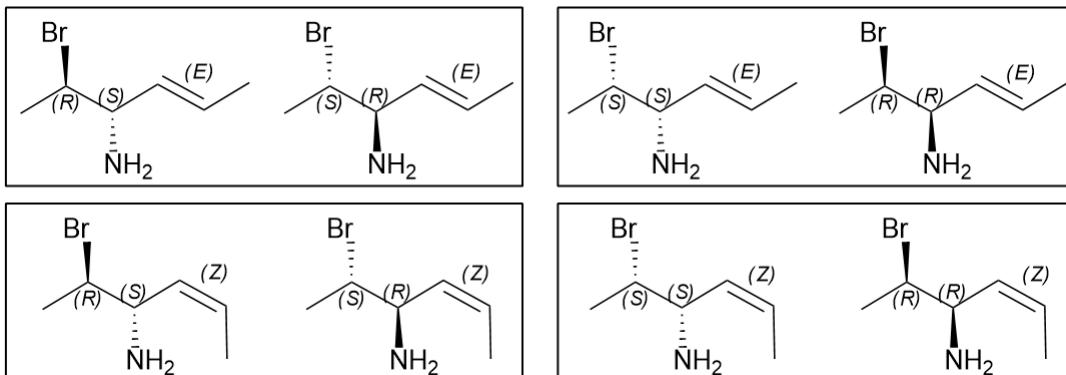
— 3-nitrobutan-2-nitrile

On a :



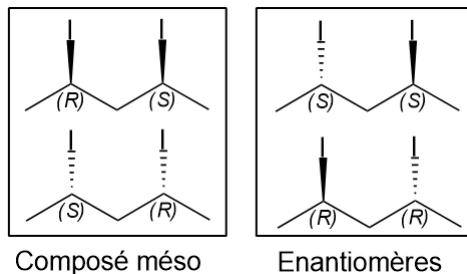
— 2-bromohex-4-èn-3-amine

Ci-dessous les isomères demandés. Les encadrés contiennent des énantiomères. Tout autre choix implique deux diastéréoisomères.



— 2,4-diiodopentane

Ci-dessous les isomères demandés. Il y a un composé méso, c'est à dire deux fois la même molécule même s'il semblerait que ceux sont deux énantiomères. Tout autre choix implique deux diastéréoisomères.



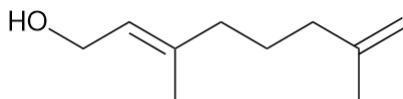
Exercice 11: Etude du géraniol



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-diméthyocta-2,6-diénol.

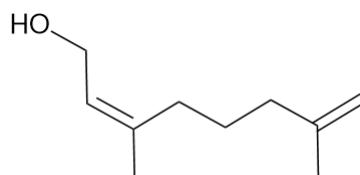
- 1) Donner la représentation topologique du géraniol montrant sa stéréochimie.

La représentation topologique du géraniol est :



- 2) Le nérol est un stéréoisomère du géraniol. Représenter une structure possible du nérol. Préciser le nombre de possibilités.

Il n'y a qu'une possibilité car le géraniol ne possède qu'un seul centre stéréogénique, la double liaison en position 2. La représentation topologique du nérol est donc :

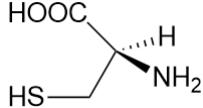


Pour réfléchir un peu plus

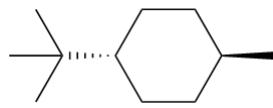
Exercice 12: Configuration et nomenclature



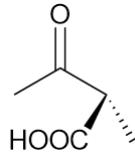
Pour chacune des molécules ci-dessous, déterminer les configurations absolues et donner le nom de la molécule.



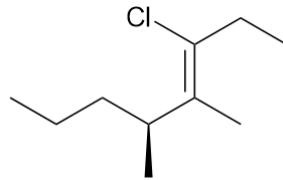
(a)



(b)



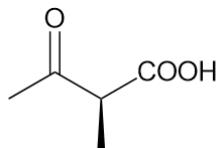
(c)



(d)

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

- Seul le carbone C₂ est asymétrique. L'ordre de priorité associé est N>C₃>C₁>H. Le sens de rotation est horaire et le groupe le moins prioritaire est vers l'arrière. La configuration est donc (R). Cette molécule se nomme acide (R)-2-amino-3-sulfanylpropanoïque.
- Il n'y a aucun carbone asymétrique en raison de la symétrie de la molécule. Il s'agit donc du 3-méthyl-1-tertiobutylcyclohexane.
- C₂ est seul carbone asymétrique. L'ordre de priorité associé est C₁ > C₃ > Me > H. Le sens de rotation est le sens horaire mais le groupe le moins prioritaire n'est ni vers l'avant ni vers l'arrière. Il faut donc changer la représentation pour (par exemple) :



Dans ce cas, le sens de rotation est trigonométrique avec le groupe le moins prioritaire vers l'arrière donc la configuration absolue associée est (S). La molécule est donc l'acide (S)-2-méthyl-3-oxobutanoïque.

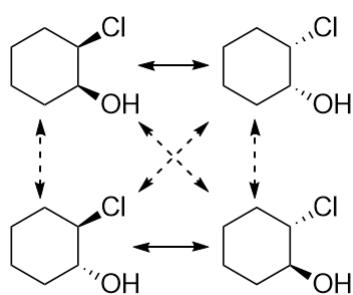
- Seul le carbone C₅ est asymétrique. L'ordre de priorité associé est C₄>C₆>Me>H. Le groupe le moins prioritaire est vers l'arrière et le sens de rotation est le sens trigonométrique. La configuration est donc (S). De plus, la double liaison est (Z). Il s'agit du (S,Z)-3-chloro-4,5-diméthyoct-3-ène.

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

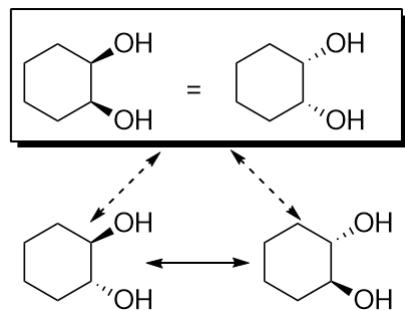


On considère le 2-chlorocyclohexan-1-ol et le cyclohexan-1,2-diol. Représenter ces molécules ainsi que toutes les configurations possibles pour les carbones asymétriques. Préciser les relations d'isomérie entre les différentes propositions.

- Commençons par le 2-chlorocyclohexan-1-ol. Les énantiomères sont indiqués par une flèche pleine alors que les diastéréoisomères sont indiqués par une flèches en tirets.



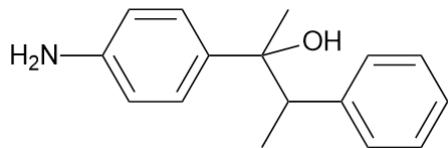
— Dans le cas du cyclohexan-1,2-diol, on voit apparaître un composé méso, représenté dans l'encadré :



Exercice 14: Etude d'une molécule



On étudie la molécule ci-dessous :



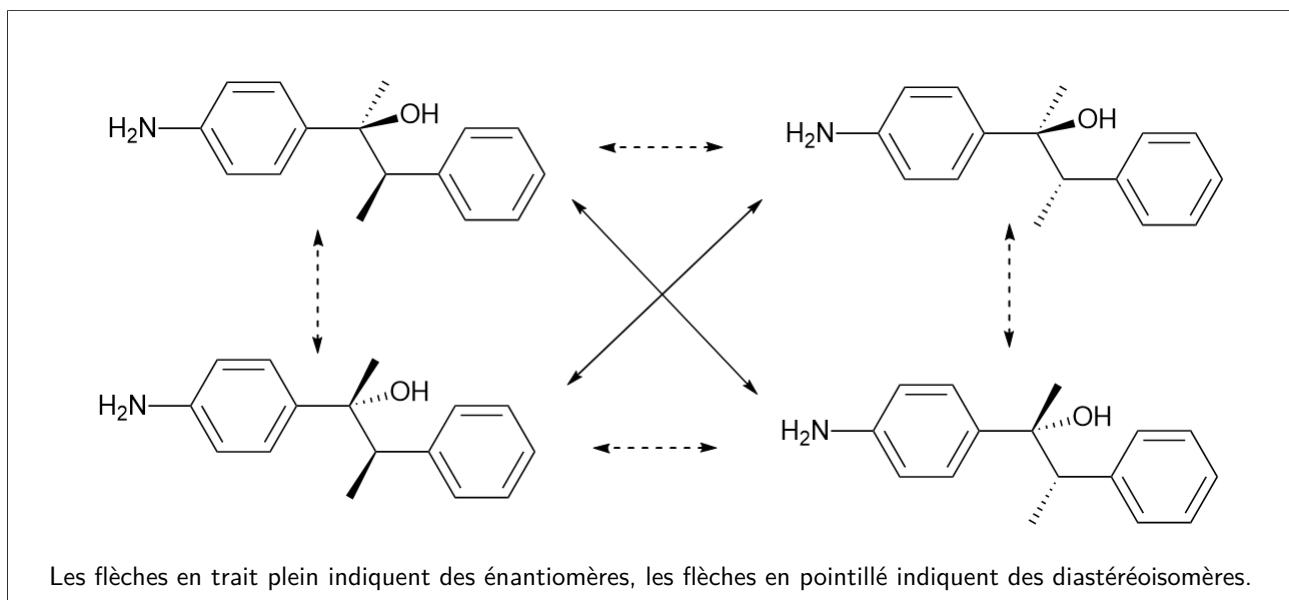
- 1) Nommer la molécule étudiée.

Il s'agit du 2-(3'aminophényl)-3-phénylbutan-2-ol.

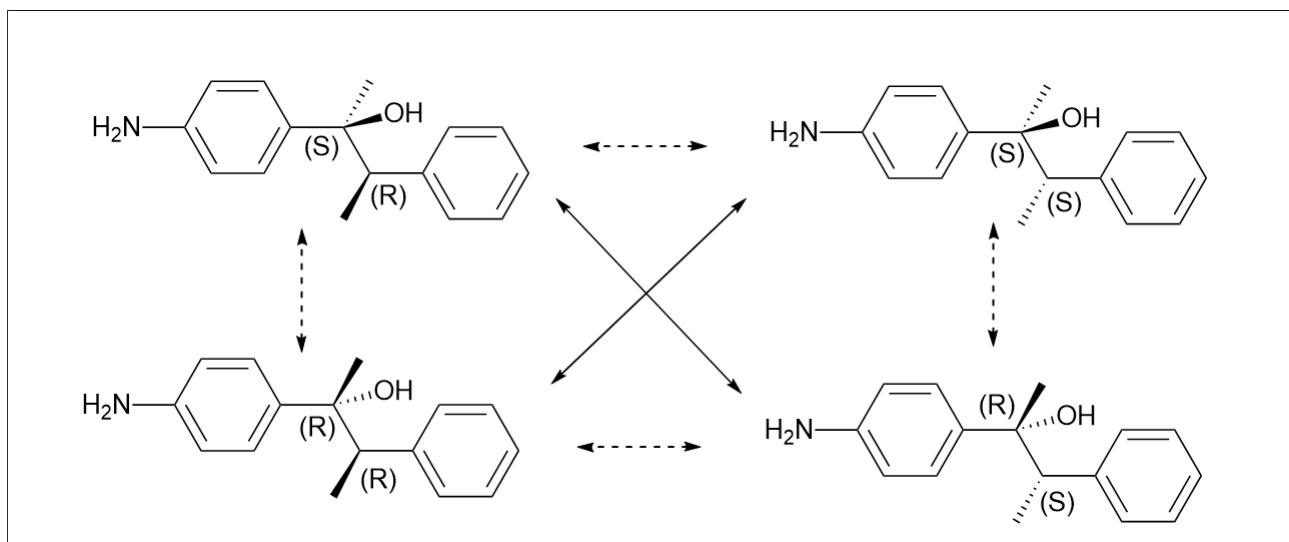
- 2) Préciser le nombre de stéréoisomère de configuration possible.

Il y a deux carbones asymétriques donc 4 stéréoisomères possibles.

- 3) Les représenter en projection de Cram-topologique et identifier les relations existantes entre ces différents stéréoisomères de configuration.



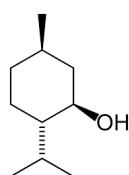
- 4) Préciser les configurations absolues du (ou des) atome(s) de carbone asymétrique(s) pour chaque stéréoisomère de configuration.



Exercice 15: Etude du menthol



On étudie le menthol représenté ci-dessous ci-dessous :

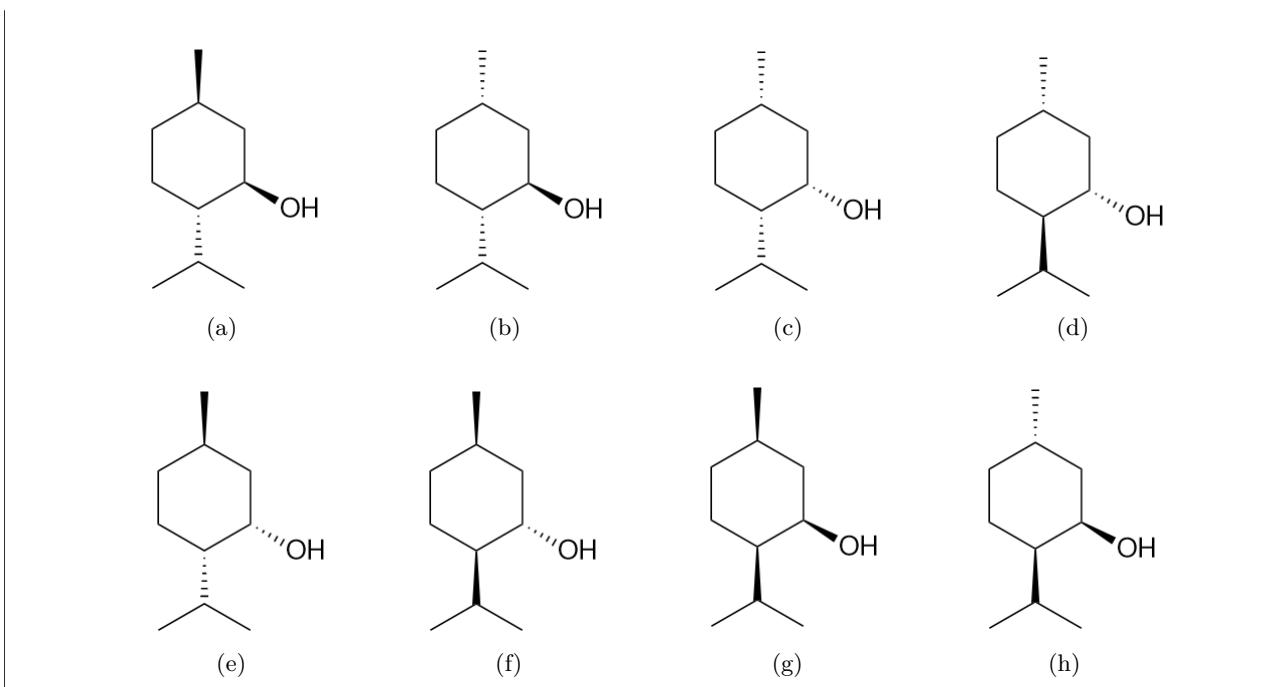


- 1) Nommer le menthol dans la nomenclature officielle.

Il s'agit du 4-méthyl-2-isopropylcyclohexanol.

- 2) Préciser le nombre de stéréoisomères de configuration possibles et les représenter.

Il y a trois carbones asymétriques donc au maximum 8 stéréoisomères :

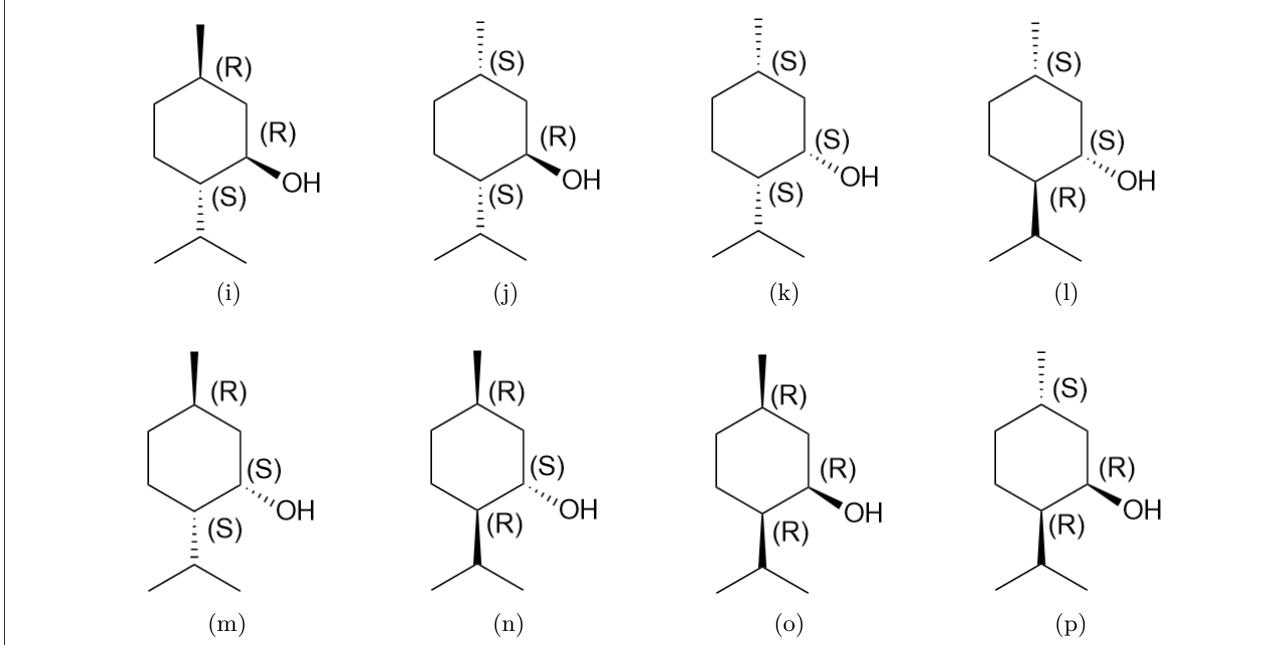


- 3) Identifier les relations existantes entre ces différents stéréoisomères de configuration.

Les couples a/d, b/f, c/g et e/h sont des énantiomères. Toute autre couple est un couple de diastéréoisomère.

- 4) Préciser les configurations absolues du (ou des) atome(s) de carbone asymétrique(s) pour chaque stéréoisomère de configuration.

Pour le 1er stéréoisomère, on a pour le carbone 1, un ordre de priorité selon O>C₂>C₆>H. Le sens de rotation est horaire avec le groupe le moins prioritaire vers l'arrière il est donc (R). On détermine de même pour les deux autres carbones les configuration (S) pour le 2 et (R) pour le 4. Il suffit ensuite d'en déduire les configurations pour les autres stéréoisomères selon :



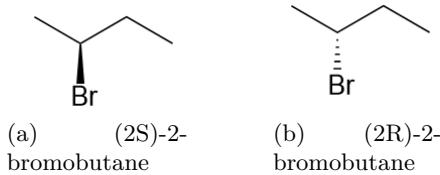
Exercice 16: Détermination d'un excès énantiomérique



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 ?

Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés. On a donc :

$$[\alpha]_L = -[\alpha]_D = -23,1^\circ \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{dm}^{-1}$$

- 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.

On a :

$$\alpha = l \times C_D \times [\alpha]_D + l \times C_L \times [\alpha]_L = l \times [\alpha]_D(C_D - C_L) = l \times [\alpha]_D C_o (\%_D - \%_L)$$

- 4) Déterminer alors la proportion de chaque énantiomère puis l'excès énantiomérique.

On a de plus :

$$\%_D + \%_L = 1$$

Donc :

$$\alpha = l \times [\alpha]_D C_o (2\%_D - 1)$$

Donc :

$$\%_D = \frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2l \times [\alpha]_D C_o} = 83,2\%$$

Et donc :

$$\%_L = 16,8\%$$

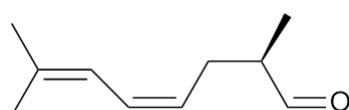
On a donc :

$$e.e. = \%_D - \%_L = 66,4$$

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 :



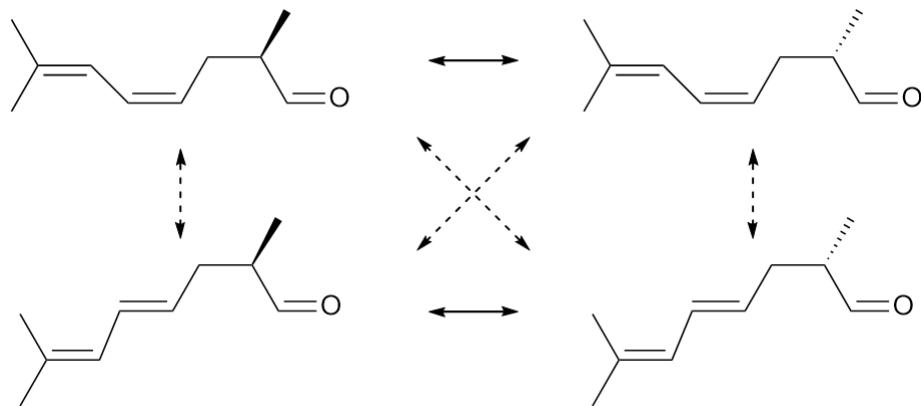
Structure du (+) citronellal

- 1) Déterminer les configurations absolues du citronellal et donner son nom en nomenclature officielle.

Le citronellal possède une liaison C=C stéréogénique de configuration (Z) et un carbone asymétrique, C₂. L'ordre de priorité associé est C₁>C₃>Me>H. Comme le groupe est le moins prioritaire et que le sens de rotation est horaire, la configuration absolue est (R). Il s'agit du (R,Z)-2,7-diméthyl-4,6-dièneal.

- 2) Identifier et représenter les stéréoisomères de configuration possibles à partir du citronella. Préciser les relations d'isoméries. Identifier le (-) citronella.

Il y a quatre stéréoisomères :



Les flèches en trait plein indiquent des énantiomères, les flèches en pointillé indiquent des diastéréoisomères.

Le (-) citronella est l'énantiomère du (+) citronella que l'on peut retrouver sur le diagramme précédent.

- 3) Pour chacune des solution suivantes, déterminer l'angle de déviation associé dans une cuve de 20 cm et déterminer l'excès énantiomérique :

- a) Solution de (+) citronella à 1,0 mol · L⁻¹

On applique la loi de biot :

$$\alpha = [\alpha]_+ l c_+ = [\alpha]_+ l C_+ M = 15 \times 2 \times 1,0 \times 10^{-3} \times 154,3 = 4,6^\circ$$

Il n'y a que de l'énantiomère (+) donc l'excès énantiomérique vaut 1 :

$$\%_+ = 1 \quad \text{et} \quad \%_- = 0$$

On a donc :

$$ee = \%_+ - \%_- = 1$$

- b) Solution de (+) citronella à 1 mol · L⁻¹ et de (-) citronella à 2 mol · L⁻¹

On applique la loi de biot :

$$\alpha = [\alpha]_+ l c_+ + [\alpha]_- l c_-$$

Or comme ceux sont deux énantiomères, on a :

$$[\alpha]_- = -[\alpha]_+$$

Donc :

$$\alpha = [\alpha]_+ l(c_+ - c_-) = [\alpha]_+ l M(C_+ - C_-) = -4,6^\circ$$

On peut calculer l'excès énantiomérique :

$$\%_+ = \frac{C_+}{C_++C_-} = 0,33 \quad \text{et} \quad \%_- = \frac{C_-}{C_++C_-} = 0,66$$

Donc :

$$ee = |\%_+ - \%_-| = 0,33$$

- c) Solution de (+) citronellal et de (-) citronellal à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

On a toujours :

$$\alpha = [\alpha]_+ l(c_+ - c_-) = 0^\circ$$

On a également :

$$\%_+ = \frac{C_+}{C_++C_-} = 0,5 \quad \text{et} \quad \%_- = \frac{C_-}{C_++C_-} = 0,5$$

Donc :

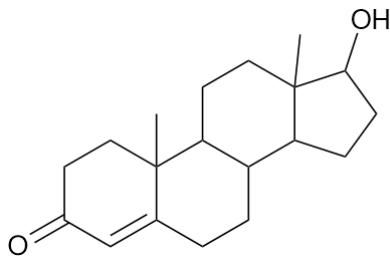
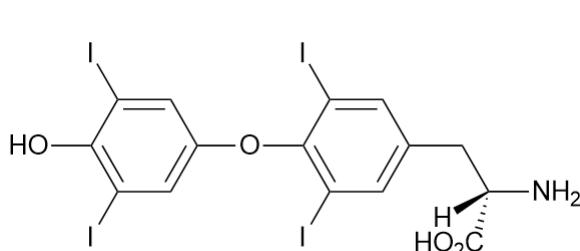
$$ee = |\%_+ - \%_-| = 0$$

Il s'agit d'un mélange racémique.

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.

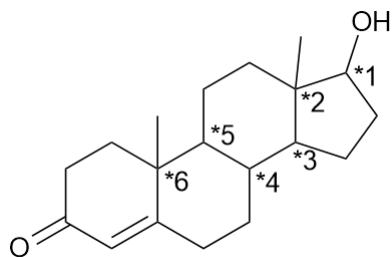
Les formules brutes de la thyroxine et de la testostérone sont respectivement $C_{19}H_{11}I_4NO_4$ et $C_{19}H_{28}O_2$.

- 2) Déterminer nombre d'atome(s) de carbone asymétrique(s) présent(s) pour la thyroxine. Préciser leur configuration absolue le cas échéant.

La thyroxine possède un carbone asymétrique : C₂. L'ordre de priorité associé est N>C₁>C₃>H.
Le sens de rotation est horaire et le groupe le moins prioritaire est vers l'avant donc la configuration est (S).

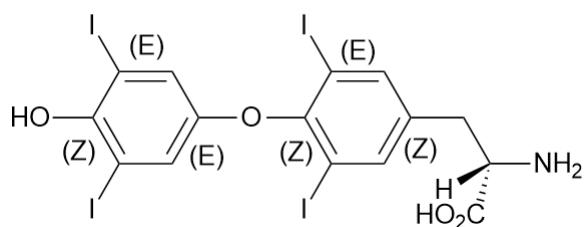
- 3) Déterminer nombre d'atome(s) de carbone asymétrique(s) présent(s) pour la testostérone et les identifier.

Le testostérone possède six carbones asymétriques identifiés par une * sur la représentation ci-dessous :



- 4) Déterminer le nombre de double liaison stéréogénique des deux molécules et préciser leur configuration absolue.

La thyroxine possède six doubles liaisons stéréogéniques dont les configurations sont :



La testostérone possède une double liaison stéréogénique qui est (Z).

- 5) En déduire le nombre maximum de stéréoisomère de configuration pour chaque composé.

Pour la thyroxine comme pour la testostérone, il y a au total 7 configurations possibles donc au maximum $2^7 = 128$ stéréoisomères possibles a priori.

- 6) Déterminer le nombre réel de stéréoisomère de configuration possible sans rompre les cycles des molécules.

Pour la thyroxine, il n'est possible de changer aucune des configurations associées aux doubles liaisons car elles sont toutes dans des cycles que cela briserait. Il y a donc en réalité un seul stéréoisomère pour la thyroxine. Pour la testostérone, la configuration de la double liaison ne peut pas être changée sous peine de rompre le cycle. Quant aux carbones asymétriques, c'est plus compliqué. En utilisant la numérotation de la question précédente, on peut dire que :

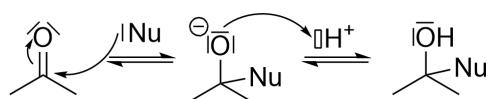
- 1 est libre.
- 2 est libre mais changer sa configuration implique de changer celle de 3 puisque la géométrie du cycle impose que les deux branches soient vers le bas ou vers le haut simultanément.
- Idem pour 4 et 5.
- 6 est libre.

Au total, il y a donc seulement 4 configurations non contraintes pour les carbones asymétriques de la testostérone. Il y a donc $2^4 = 16$ stéréoisomères réellement possibles.

Exercice 19: Modèle de Felkin-Ahn



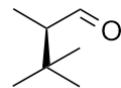
Le modèles de Felkin-Ahn est un modèle qui explique la stéréosélectivité, c'est à dire les stéréodescripteurs du produit, d'une addition nucléophile sur une fonction carbonyle. Une addition nucléophile est une réaction chimique qui se traduit par la disparition d'une insaturation pour insérer un substituant,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

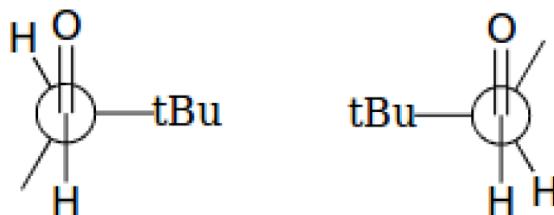
Le R-2-tertbutyl-propanal est ci-dessous.



Si on identifie la chaîne principale, on voit 4 carbones. Ce ne peut donc pas être un propanal. Son nom officiel est (R) 2,3,3-trimethylbutanal.

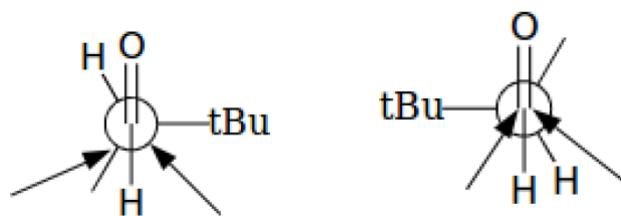
- 2) L'expérience et une théorie plus poussée montrent que les conformations réactives sont celles telles que le groupement le plus encombrant est placé perpendiculairement au groupement carbonyle. Donner la projection de Newman selon la liaison C1-C2 des deux conformations correspondantes à cette remarque.

On a deux possibilités :



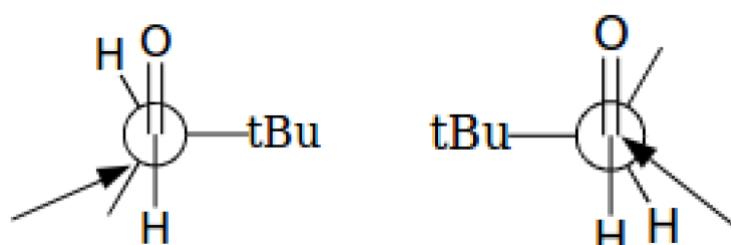
- 3) Sachant que pour des raisons théoriques, le nucléophile |Nu va attaquer (c'est-à-dire s'insérer) à l'opposé de l'oxygène, indiquer sur les projections précédentes les endroits d'attaque possible.

Les lieux d'attaque possibles sont indiqués par des flèches.



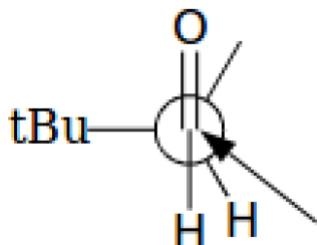
- 4) On considère dans ce modèle un contrôle stérique, c'est à dire que c'est l'interaction entre le gros groupement et le nucléophile qui limite la réaction. Eliminer ainsi les lieux d'attaques trop défavorisés stériquement, c'est-à-dire trop proche du gros groupement.

Il ne restera que les attaques indiquées par les flèches, le plus gros groupement étant le tertbutyle.



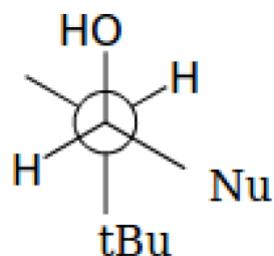
- 5) On constate finalement qu'il reste le choix entre deux conformations, chacune donnant lieu à une attaque possible. Toujours selon des considérations stériques, donner la configuration la plus favorable.

La configuration favorisée est celle qui a lieu à l'opposé des groupements tert-butyle et méthyle.
C'est celle la suivante :



- 6) Dessiner la projection de Newman du produit attendu.

Le produit attendu est :



- 7) Dessiner la représentation topologique du produit attendu.

Et en représentation topologique :

