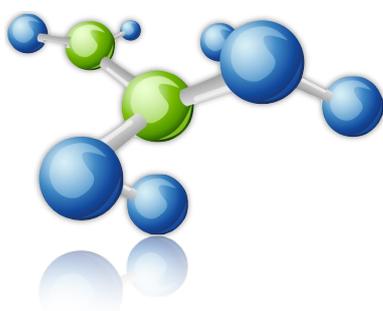

Chapitre 4.1

Premiers exercices de stéréochimie -

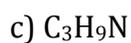
Configuration des molécules en chimie organique



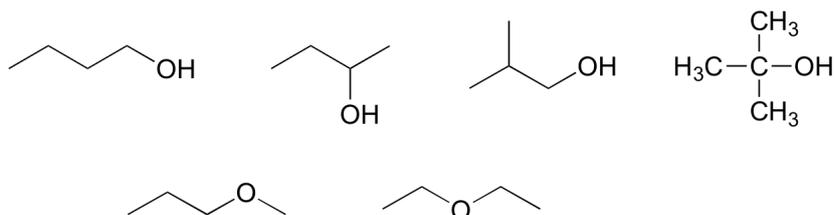
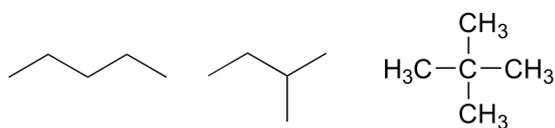
CORRIGE

Exercice 1

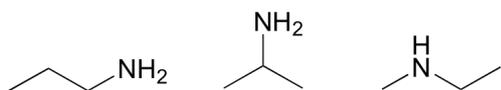
Représenter tous les isomères de constitution de formule moléculaire (ou brute) suivante (calculer le nombre d'insaturation de chaque molécule) :



solution



c) C₃H₉N

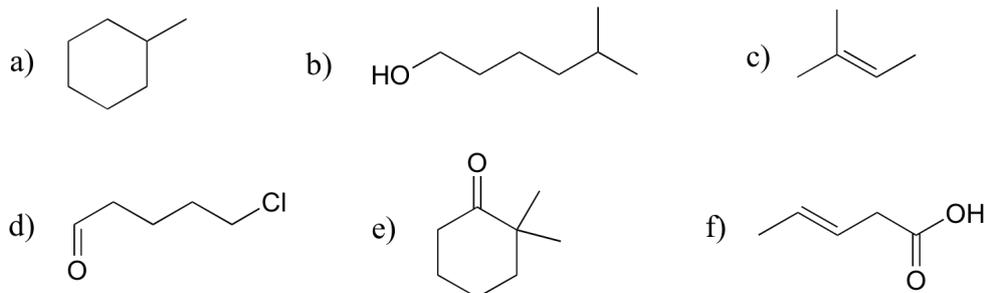


Exercice 2

Dessiner la formule semi-développée (en écriture topologique par exemple) de chacun des composés suivants :

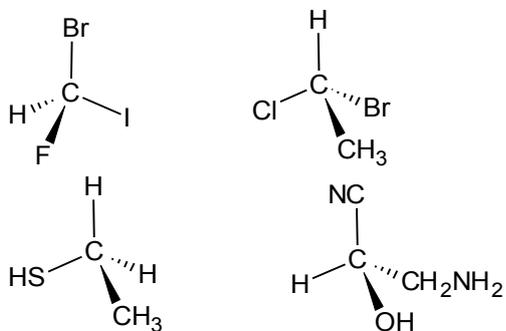
- a) méthylcyclohexane b) 5-méthylhexan-1-ol
c) 2-méthylbut-1-ène d) 5-chloropentanal
e) 2,2-diméthylcyclohexanone f) acide (*E*)-pent-3-énoïque

solution



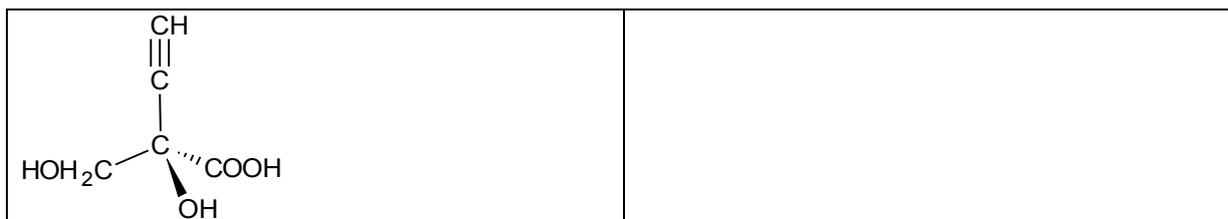
Exercice 3

Indiquer le stéréodescripteur de chacun des 5 composés suivants :



Les numéros atomiques sont les suivants :

H : 1
C : 6
N : 7
O : 8
F : 9
S : 16
Cl : 17
Br : 35



solution

Première molécule : S

Classement des 4 substituants : I > Br > F > H.

Le groupe minoritaire, classé en 4^{ème} position, est bien l'atome d'hydrogène.

Seconde molécule : R

Classement des 4 substituants : Br > Cl > CH₃ > H.

Attention : bien regarder la molécule avec la liaison C-H qui s'éloigne de nous, ce qui n'est pas le cas telle qu'elle est représentée ici.

Troisième molécule : ni R ni S car, c'était un petit piège, il n'y a pas d'atome de carbone asymétrique !!

La molécule est achirale en effet.

Quatrième molécule : R

En effet, nous avons le classement suivant : OH > CN > CH₂NH₂ > H.

Il faut là aussi penser à regarder la molécule avec la liaison C-H qui s'enfuit de l'observateur.

Cinquième molécule : S

Le classement des substituants est le suivant : COOH > CtripleliaisonCH > HOH₂C > H.

Exercice 7

Le pouvoir rotatoire de la (*S*)-carvone liquide pure et sans solvant est + 61° (cuve de longueur l permettant d'avoir cette valeur).

Le pouvoir rotatoire d'un mélange liquide et (sans solvant) de (*S*) et de (*R*)-carvone est égal à -23° (dans la même cuve).

On définit l'**excès énantiomérique**, noté *ee* d'un mélange de deux énantiomères, l'un dextrogyre noté *d*, l'autre lévogyre noté *l*, :

$$ee = 100 \cdot \frac{|n_d - n_l|}{n_d + n_l}$$

Où *n_d* et *n_l* désignent respectivement les quantités de *d* et de *l* dans le mélange.

- 1) La (*S*)-carvone est-elle lévogyre ou dextrogyre ?
- 2) Dans le mélange étudié, quel est l'énantiomère qui est en excès ?
- 3) Calculer l'excès énantiomérique noté *ee* du mélange.
- 4) Quel est le pourcentage de (*R*)-carvone et celui de (*S*)-carvone dans le mélange étudié ?

solution

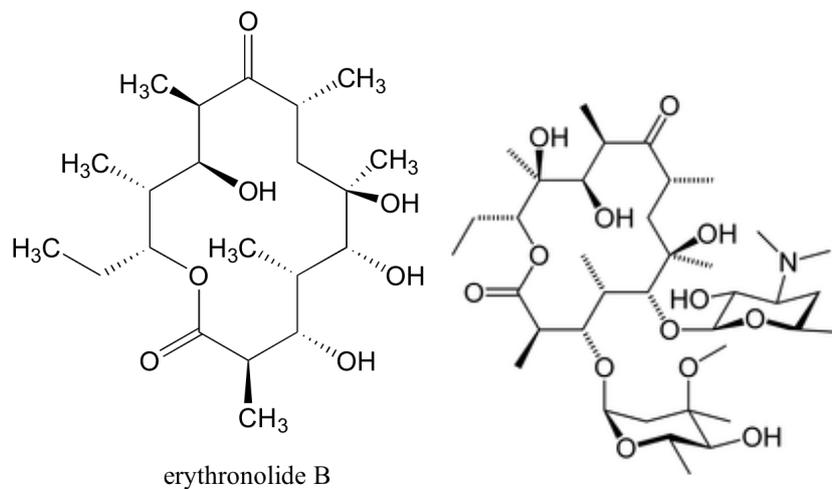
- 1) Le pouvoir rotatoire mesuré étant positif, la (*S*)-carvone est **dextrogyre**.
- 2) Le pouvoir rotatoire mesuré est négatif : l'énantiomère en excès est donc **l'énantiomère R**.
- 3) $ee = (23 \times 100)/61 = 37.8\%$
- 4)

$$\begin{aligned} \% R &= \left(\frac{23}{61} \right) 50 + 50 \\ &= 69 \end{aligned}$$

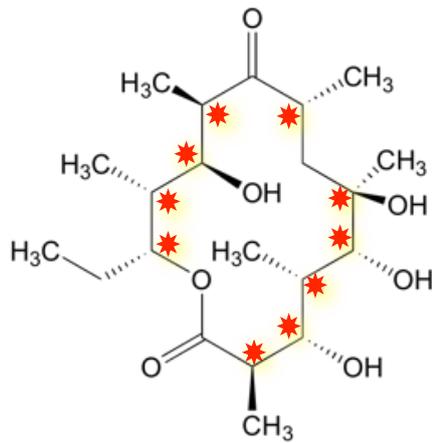
La composition du mélange est donc la suivante : 69% R and 31% S.

Exercice 8

Combien la molécule de l'Erythronolide B (*molécule de gauche*), précurseur de l'antibiotique érythromycine (*molécule de droite*), possède-t-elle d'atomes de carbone asymétriques ?



solution



erythronolide B

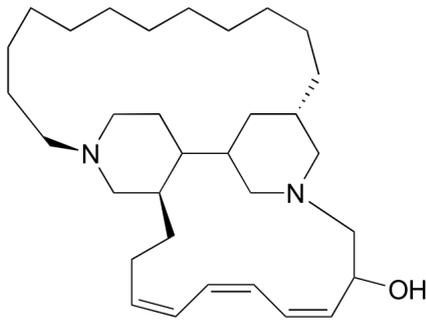
La molécule possède 10 atomes de carbone asymétriques :

Il y a au total $2^{10} = \mathbf{1024}$ stéréoisomères :

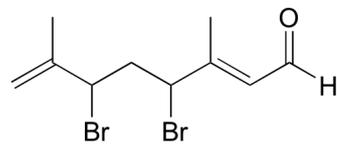
- la molécule représentée effectivement
- l'énantiomère de cette molécule
- et 1022 diastéréoisomères de cette molécule.

Exercice 9

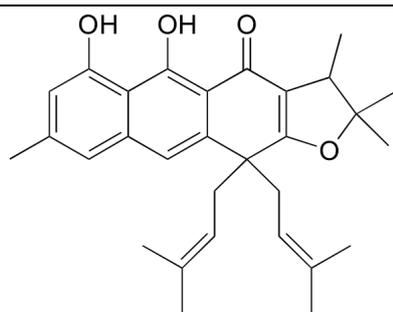
Préciser la configuration *Z* ou *E* des 4 molécules ci-dessous :



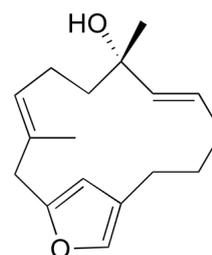
from marine sponge
J. Nat. Prod. **2007**, 70, 538



from alga
J. Nat. Prod. **2007**, 70, 596



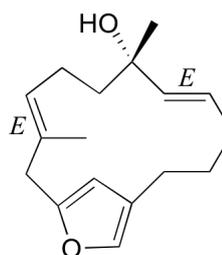
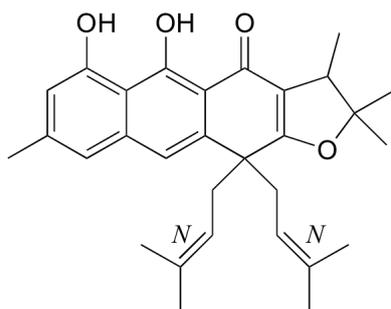
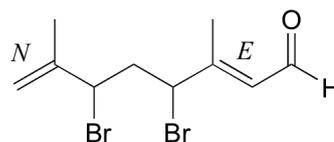
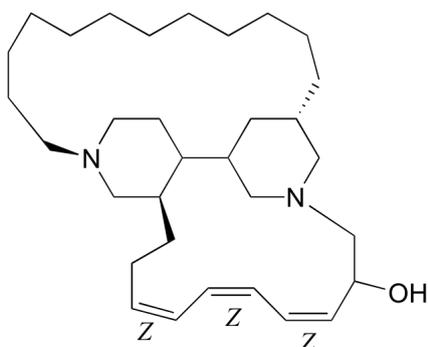
from Nketto plant in Cameroon
J. Nat. Prod. **2007**, 70, 600



from tree bark in Thailand
J. Nat. Prod. **2007**, 70, 659

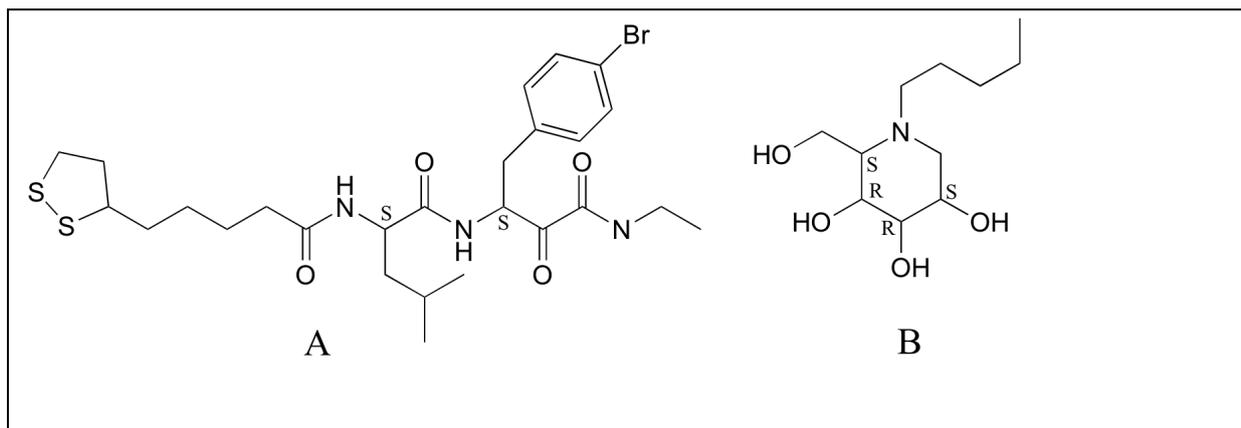
solution

« *N* » est utilisé ici pour indiquer « Ni *Z* ni *E* »

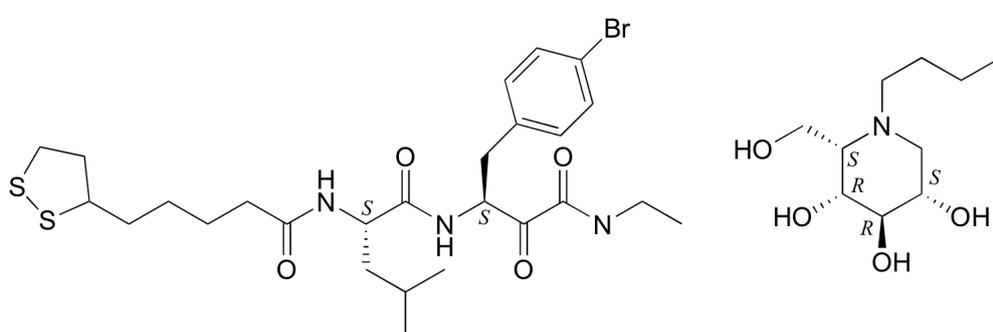


Exercice 10

Redessinez les deux molécules dans l'espace de façon à ce que chaque atome ait la configuration indiquée. C'est la liaison fléchée qui devra être représentée soit en avant soit en arrière du plan de la feuille.



solution

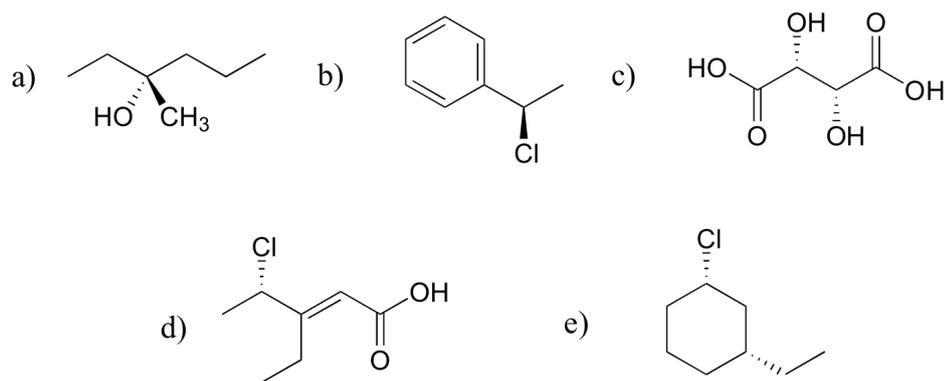


Exercice 11

Dessinez les molécules suivantes :

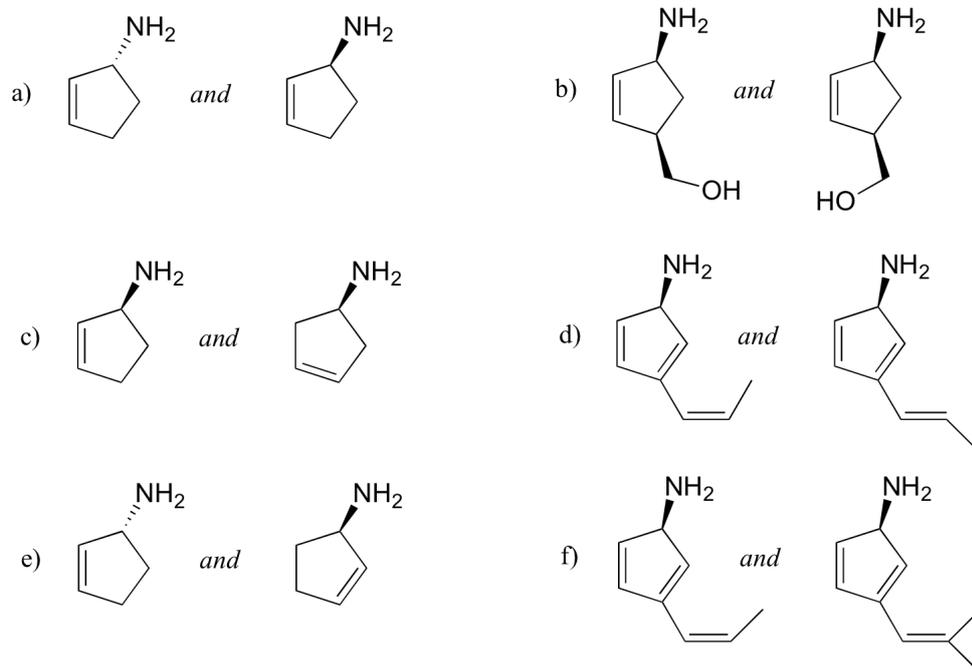
- (*R*)-3-méthyl-3-hexan-3-ol
- (*R*)-1-chloro-1-phényléthane
- acide (*2R, 3R*)-2,3-dihydroxybutanedioïque (acide tartrique)
- acide (*S,E*)-4-chloro-3-éthyl-2-pent-2-énoïque
- (*1S, 3R*)-1-chloro-3-éthylcyclohexane

solution



Exercice 13

Indiquer la relation de stéréochimie qui lie à chaque fois les deux molécules dessinées.



solution

a) énantiomères

b) c'est la même molécule à la libre rotation autour d'une liaison C-C près

c) isomères de position : seule la position du groupe NH_2 est différentes entre les deux molécules

d) diastéréoisomères *Z* et *E*

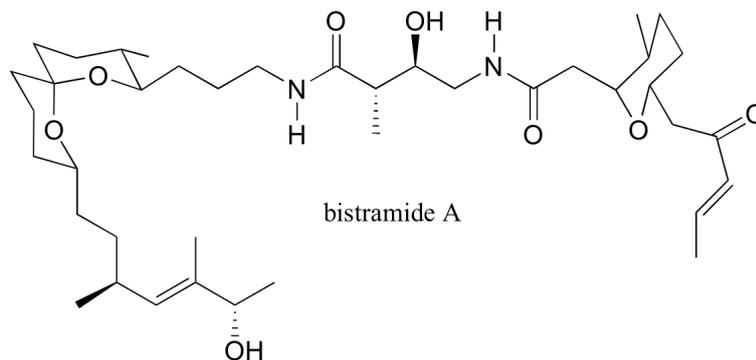
e) c'est la même molécule, mais retournée !

f) deux molécules qui sont totalement différentes, elles n'ont même pas le même nombre d'atomes de carbone !

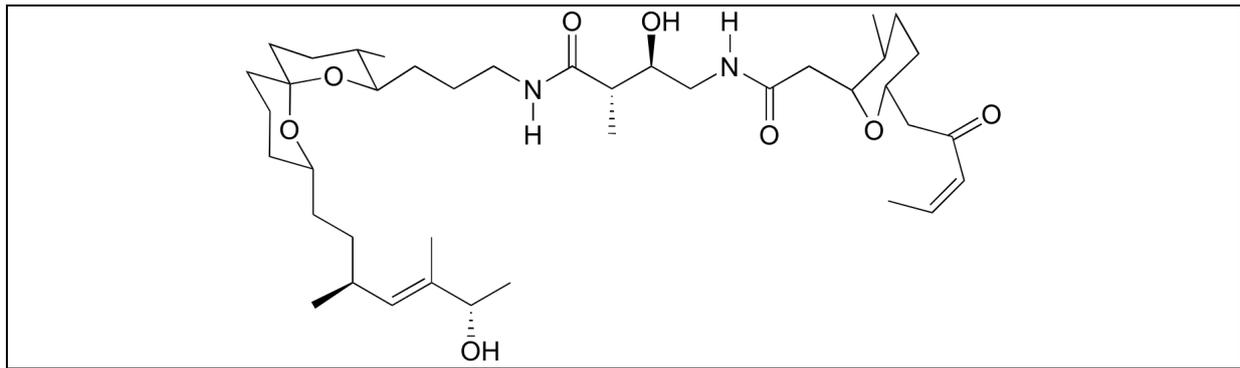
Exercice 14

La **bistramide A** ci-dessous est une molécule dont la synthèse totale est aujourd'hui réalisée. C'est une toxine qui peut entraîner chez la souris des difficultés respiratoires et motrices. Il présente diverses activités biologiques telles que neurotoxique, cytotoxique ou antiproliférative (source : *Chemical and Engineering News* Nov. 21, 2005, p. 10).

Cette molécule est représentée ci-dessous :



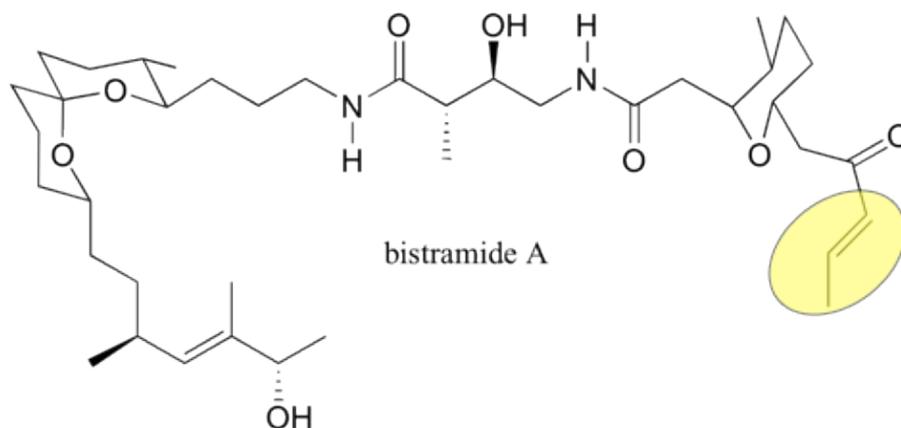
- 1) Indiquer si les doubles liaisons carbone-carbone sont *Z* ou *E*...ou bien ni l'un ni l'autre !
- 2) Théoriquement, combien de stéréoisomères sont possibles pour cette molécule ?
- 3) Quelle relation de stéréochimie lie la molécule de **bistramide A** et celle représentée ci-dessous ?



solution

- 1) Les deux doubles liaisons ont la configuration *E*.
- 2) Il y a 10 atomes de carbone asymétriques ET les deux doubles liaisons. Il y a par conséquent $10+2 = 12$ centres stéréogènes. Cela donne au total 2^{12} stéréoisomères possibles, soit : **4096**. Il y a en effet :
 - la molécule représentée effectivement
 - l'énantiomère de cette molécule
 - et 4094 diastéréoisomères de cette molécule.

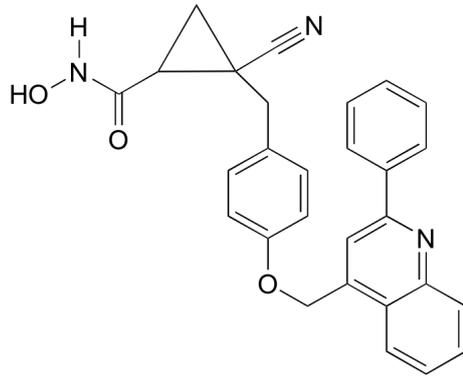
Comme les deux molécules ne diffèrent que par la seule configuration de la double liaison encadrée, ce sont donc des **diastéréoisomères**.



Exercice 15

- 1) Combien la molécule suivante possède-t-elle de stéréoisomères de configuration ?

2) Les représenter et indiquer les relations entre eux.



Solution

Aucun plan de symétrie ; 2 atomes de carbone asymétriques ; aucune double liaison Z ou E : la molécule dessinée possède 4 stéréoisomères :

- 1 couple d'énantiomère RR et SS
- 1 couple d'énantiomères RS et SR