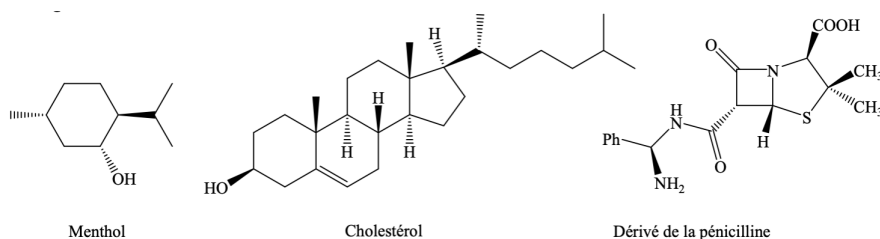


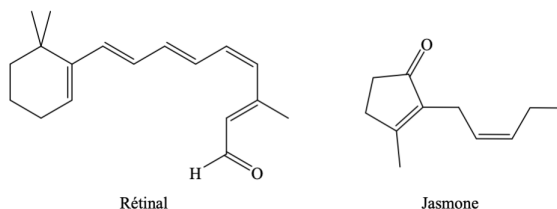
# Exercices : STÉRÉOCHIMIE

## Exercice 1 :

1. Indiquer le nombre de carbones asymétriques de chacune de ces molécules, et déterminer leur configuration absolue.

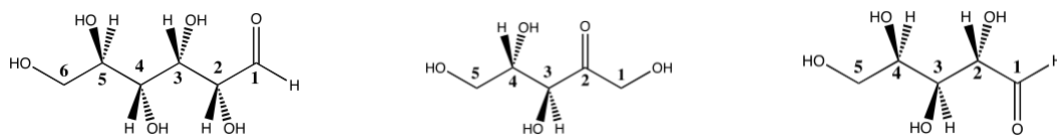


2. Donner la configuration Z ou E des liaisons doubles des molécules suivantes :



## Exercice 2 :

Donner la représentation de Fischer des molécules suivantes en donnant les configurations absolues des stéréocentres et indiquer leur configuration D ou L.



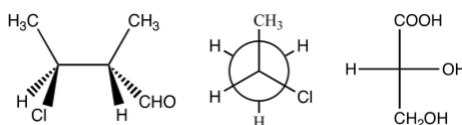

---

2,3,4,5,6-pentahydroxyhexanal    1,3,4,5-tetrahydroxopenta-2-one    2,3,4,5-tetrahydroxypentanal

---

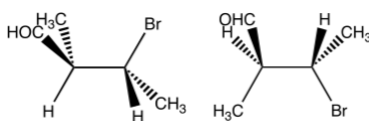
## Exercice 3 :

1.
  - (a) Préciser quel est le mode de représentation (Fischer, Cram, Newman) des composés du tableau ci-dessous.
  - (b) Indiquer, s'il y en a, le nombre de carbone(s) asymétrique(s) présent(s) dans ces composés ainsi que leur configuration absolue.
  - (c) Préciser, pour chaque composé, s'il est chiral ou achiral.



2.
  - (a) Déterminer la configuration absolue des carbones asymétriques des isomères suivants.

- (b) Préciser quelle est la relation stéréochimique entre eux.  
 (c) Indiquer si le mélange équimolaire de ces isomères est ou non optiquement actif.



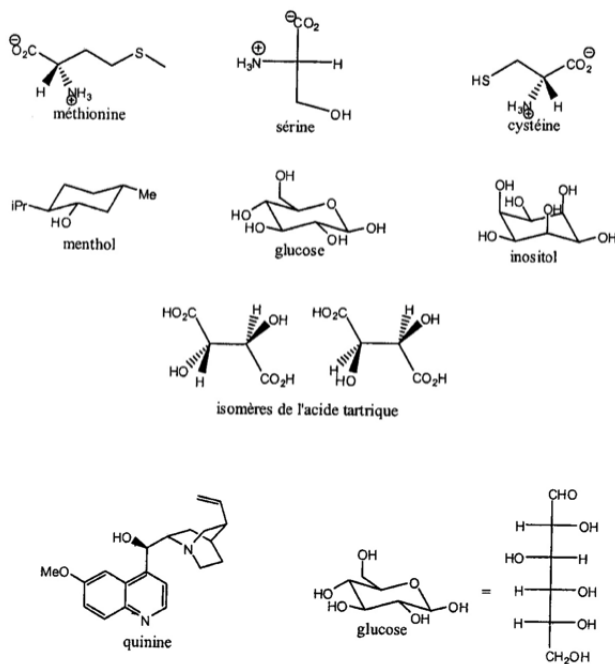
#### Exercice 4 :



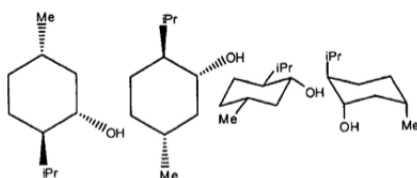
1. Cet époxyde est-il chiral ? Préciser le nombre de stéréoisomères de **A** et leur relation de stéréoisomérisation.
2. Représenter ces stéréoisomères en projection de Newman suivant l'axe de la liaison C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> défini sur la figure en représentation de Cram.
3. Donner la configuration absolue du (ou des) atome(s) de carbone(s) asymétrique(s) de chaque isomère, en justifiant.
4. Si on remplace sur l'époxyde **A** un H du carbone 2 par un groupement phényle, la molécule obtenue est-elle chirale ? Préciser le nombre de stéréoisomères de **A** et leur relation de stéréoisomérisation.

#### Exercice 5 :

1. Pour chacune des biomolécules suivantes, dites si la molécule est chirale puis indiquez les centres asymétriques présents en donnant leur configuration absolue selon la nomenclature CIP.



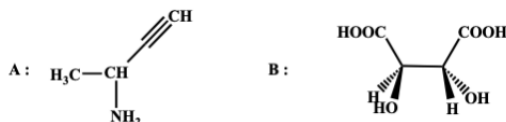
2. (a) Les trois acides aminés (méthionine, sérine et cystéine) appartiennent-ils tous à la même série ?  
 (b) Donner la relation stéréochimique du menthol avec les quatre molécules suivantes :



- (c) Dessiner le mannose, l'allose et le galactose qui sont les épimères du glucose en positions 2, 3 et 4 respectivement.
- (d) Toujours à propos du glucose, rappelez le nom trivial habituellement donné à ses deux épimères vis-à-vis du carbone en position n°1.
- (e) Précisez les relations existantes entre les trois stéréoisomères de l'acide tartrique. Donnez également le nom attribué au stéréoisomère achiral.

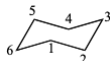
### Exercice 6 :

1. Deux énantiomères sont-ils séparables par distillation ?
2. Donner les configurations absolues des carbones asymétriques du (+)-acide tartrique **B**. Cette molécule admet-elle un énantiomère ? Si oui, le représenter.
3. Il existe un troisième stéréoisomère de l'acide tartrique. Le dessiner. Quelle est sa relation avec **B** ? Que dire de son activité optique ?
4. On fait réagir le mélange racémique de but-3-yne-2-amine **A** avec un équivalent du (+)-acide tartrique **B**. Dans ces conditions l'acide ne réagit que par une seule fonction. On forme deux sels différents que l'on représentera. Est-il a priori pensable qu'un seul des deux sels recrystallise ? Pourquoi ?
5. Le sel dérivé de l'amine de configuration R recrystallise spontanément et a pour pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]_D = +22,4^\circ$ . L'autre sel, resté en solution, a un pouvoir rotatoire spécifique de  $-24,1^\circ$ . Quel commentaire vous inspire la comparaison de ces deux valeurs ?
6. Le sel recrystallisé est traité par une solution de carbonate de potassium ( $K_2CO_3$ ). Montrer que ce traitement permet de récupérer l'amine de configuration R que l'on représentera.
7. Qu'obtient-on par traitement des eaux mères par  $K_2CO_3$  ?

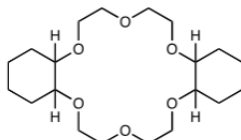


### Exercice 7 :

1. Représenter le (1R,2R)-1,2-diméthoxycyclohexane dans la conformation chaise suivante : (méthoxy =  $-OCH_3$ ).



2. Montrer qu'il existe un autre conformère de cette molécule assez stable et représenter l'équilibre conformationnel. Quel est le conformère le plus stable ? (dans la suite, on ne considèrera qu'un seul conformère pour les molécules décrites).
3. Montrer qu'il existe deux autres stéréoisomères pour le 1,2-diméthoxycyclohexane. Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre ces trois stéréoisomères ? Utiliser une nomenclature de type *cis/trans* pour les décrire.
4. Déterminer les stéréoisomères du dicyclohexyl-18-couronne-6. Préciser si les molécules sont chirales et les relations de stéréoisomérisie entre elles.



5. En pratique, seuls deux isomères sont obtenus à la suite d'une réduction : les atomes d'hydrogène de jonction de cycles sont en position *cis*. L'isomère possédant un centre de symétrie est noté **A**, l'autre est noté **B**. Identifier les isomères **A** et **B** dans les représentations qui ont été données.

**Exercice 8 :**

Le diagramme d'énergie potentielle du 2-fluoroéthan-1-ol en fonction de l'angle dièdre  $\theta$  (angle entre le plan  $OC_1C_2$  et le plan  $FC_1C_2$ ) possède les points remarquables suivants :

$\theta$ ( $^\circ$ )	$E_p$ (kJ.mol $^{-1}$ )	Position
0	17	maximum
60	0	minimum
120	17	maximum
180	5	minimum
240	17	maximum
300	0	minimum

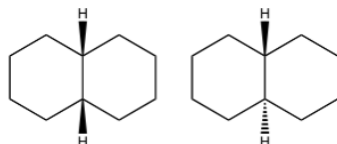
1. Attribuer les valeurs minimales d'énergie potentielle aux différentes conformations du 2-fluoroéthan-1-ol. Représenter ces conformations en utilisant la projection de Newman.
2. Quelle interaction stabilisante permet d'expliquer que le conformère de plus basse énergie est celui pour lequel l'angle  $\theta$  vaut  $60^\circ$  ?
3. Dans le cas de l'éthanoate de 2-fluoroéthyle, le conformère de plus basse énergie est celui pour lequel l'angle  $\theta$  vaut  $180^\circ$ . Déterminer quelles interactions sont responsables des différences entre l'éthanoate de 2-fluoroéthyle et le 2-fluoroéthan-1-ol.

**Exercice 9 :**

1. Préciser les conformations particulières du 2-méthylbutane et situer leurs énergies relatives.
2. Représenter l'allure de la courbe de variation de l'énergie potentielle de la molécule en fonction de l'angle de torsion pour des rotations autour de l'axe  $C_2-C_3$ .

**Exercice 10 :**

Quand deux cycles cyclohexaniques en conformation chaise sont accolés le long d'une liaison C-C, deux structures bicycliques sont obtenues : les décalines ou bicyclo[4,4,0]décanes **A** et **B**, correspondant aux formules topologiques suivantes :



1. Donner la représentation en conformation chaise de ces deux molécules. Expliquer pourquoi la première peut donner lieu à un équilibre entre deux conformères, alors que la seconde ne le peut pas.
2. Préciser, dans chaque cas, la nature axiale ou équatoriale des liaisons C-C issues des atomes de carbone de la jonction. En déduire la désignation *cis* ou *trans* des structures **A** et **B**. Ces deux structures sont-elles des conformations ou des configurations ?
3. Quelle est la plus stable des structures **A** et **B**. Justifier.