

Stéréochimie

Avant la séance, il est essentiel de relire et travailler un cours de chimie organique correspondant aux notions traitées.

Bibliographie :

- Traité de chimie organique, P. Vollhardt et al. ou J. Clayden et al. traduction française, De Boeck
- tout traité de chimie organique de niveau CPGE

Exercice 1 : Donner les définitions suivantes et les illustrer en utilisant l'exemple de C_4H_8O : isomère, isomérisation de constitution (chaîne, position de fonction, nature de fonction, insaturation) et stéréoisomérisation.

Exercice 2. Donner la formule de Lewis des molécules suivantes. Utiliser la théorie de Gillespie (VSEPR) pour prédire leur géométrie. Les dessiner dans l'espace :

Méthane ; méthanal ; éthène ; $PhCHNPh$; diméthylformamide ; CH_3CN

Exercice 3 : Analyse conformationnelle

- Tracer la courbe d'énergie potentielle du butane en fonction de l'angle de torsion entre les 3 liaisons C—C. Dessiner les conformations les plus stables en projection de Newman. En déduire la conformation privilégiée des chaînes hydrocarbonées.
- Dessiner en perspective les conformations principales du cyclohexane. Les représenter sur un diagramme énergétique.
- Dessiner en perspective les deux conformères les plus stables du méthylcyclohexane. Lequel est privilégié ?
- On considère l'équilibre conformationnel entre les deux formes du méthylcyclohexane. Soit $\Delta G^\circ = 7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ l'enthalpie libre standard associée à cet équilibre. Calculer les pourcentages des deux conformères en équilibre à 20°C . En utilisant les résultats de l'analyse conformationnelle du butane, interpréter cette valeur de ΔG° .
- On considère maintenant les 1,2-diméthylcyclohexanes. Combien de stéréoisomères répondent à cette formule ? Les représenter en perspective.

Exercice 4 :

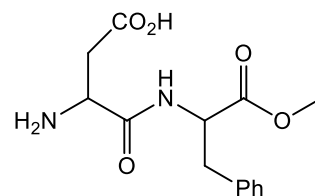
L'aspartame est un édulcorant très répandu dont la formule plane est dessinée ci-contre. Il est préparé à partir de la (L)-(-)-phénylalanine et l'acide (L)-(+)-aspartique.

1) Donner une définition courte de : molécule chirale, énantiomère, activité optique, mélange racémique, excès énantiomérique. Qu'est ce que le pouvoir rotatoire ? Comment le mesure-t-on ?

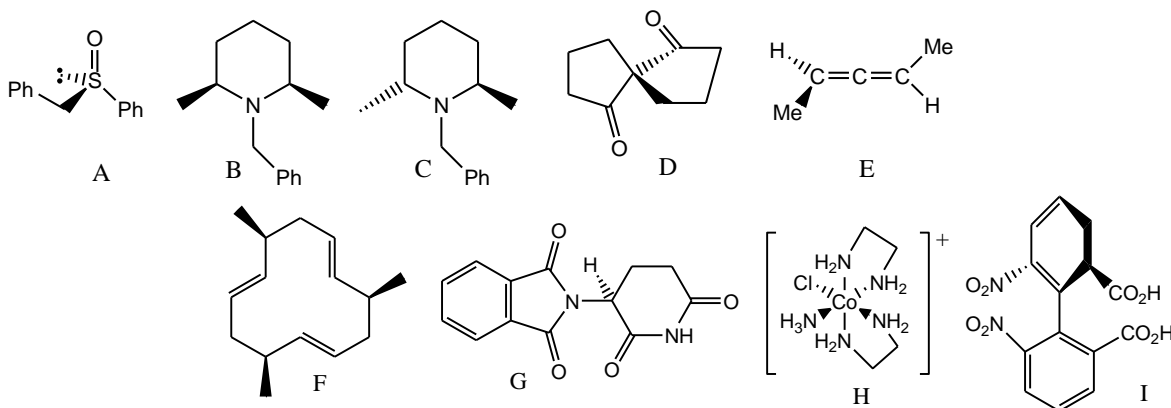
2) Que signifient (L)-(-) ; (L)-(+)? Dessiner la formule de la (L)-phénylalanine en projection de Cram et de Fischer. Spécifier la configuration du carbone asymétrique selon les règles CIP.

3) Dénombrer les stéréoisomères de l'aspartame. Les dessiner en indiquant lequel est l'aspartame et les relations de stéréoisomérisation qui les lient.

4) Deux énantiomères ont-ils les mêmes propriétés ? Deux diastéréoisomères ont-ils les mêmes propriétés ? Illustrer par des exemples concrets dans chaque cas.



Exercice 5 : Les molécules suivantes sont-elles chirales ?



Exercice 6 : extrait annales 2014

Première partie. Étude du L-rhamnose.

Le rhamnose entre dans la composition de certaines crèmes anti-rides pour lutter contre le vieillissement de la peau. Le L-rhamnose est la forme naturelle de ce monosaccharide. La forme ouverte du L-rhamnose est représentée Figure 1.

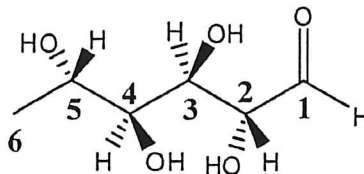


Figure 1. Formule de la forme ouverte du L-rhamnose

1. Donner le nom en nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) de la molécule de L-rhamnose, sans tenir compte des descripteurs stéréochimiques.
2. Identifier les atomes de carbone asymétriques. Préciser combien de stéréoisomères de configuration possède cette molécule. Déterminer le descripteur stéréochimique des atomes de carbone asymétriques ; expliciter succinctement la démarche retenue.

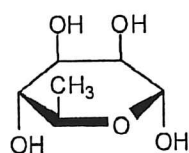
Dans le cas des composés d'intérêt biologique, tels les sucres et les acides aminés, une représentation particulière a été introduite par Emil Fischer. Une projection de Fischer est un mode standardisé de représentation d'atomes de carbone tétraédriques et de leurs substituants, en deux dimensions. Selon cette méthode, la molécule est construite en forme de croix, avec le carbone central situé au point d'intersection. Par un trait plein vertical, on représente la chaîne carbonée la plus longue, qui se trouve dans le plan ou vers l'arrière du plan. On place en haut le carbone de plus petit indice (le cas échéant le plus oxydé). Par des traits plein horizontaux sont représentés les liaisons dirigées vers l'avant du plan. Une rotation de 180° dans le plan ne change pas la représentation de la molécule.

Les lettres D ou L sont attribuées à tous les sucres dont le groupe OH situé sur l'avant-dernier atome de carbone se trouve respectivement à droite ou à gauche.

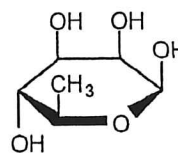
Document 1. Conventions adoptées pour la représentation de Fischer

3. A l'aide du document 1, représenter la molécule de L-rhamnose en projection de Fischer.
4. Représenter le D-rhamnose en projection de Fischer. Indiquer le nom de la relation de stéréoisomérisie existant entre le D-rhamnose et le L-rhamnose.

En réalité, le L-rhamnose existe principalement sous deux formes cycliques, α -L-rhamnopyranose et β -L-rhamnopyranose représentées Figure 4 selon la représentation de Haworth.



α -L-rhamnopyranose



β -L-rhamnopyranose

Figure 4. Formule des formes cycliques du L-rhamnose

19. Identifier les différents groupes caractéristiques présents sur l'une ou l'autre de ces formes cycliques. Préciser la nature de la transformation chimique permettant de passer de la forme ouverte à la forme cyclique du L-rhamnose.

20. Expliquer à l'aide d'un mécanisme réactionnel comment ces deux composés sont obtenus en solution aqueuse acide à partir de la forme ouverte du L-rhamnose.

21. Indiquer la relation stéréochimique qui lie ces deux formes cycliques. Argumenter sur la prévision de la température de fusion de ces deux composés.

22. Représenter le β -L-rhamnopyranose dans sa conformation la plus stable, en faisant figurer tous ses substituants.

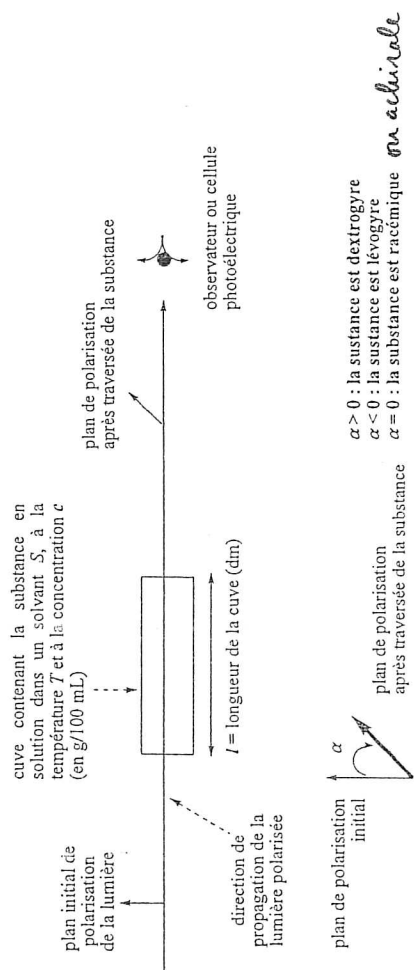
Le pouvoir rotatoire spécifique du α -L-rhamnopyranose est égal à $+7,5^{\circ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{dm}^{-1}$.

23. Donner la définition du pouvoir rotatoire, préciser comment celui-ci est mesuré (on pourra s'aider d'un schéma de principe).

24. Connaissant le pouvoir rotatoire spécifique du α -L-rhamnopyranose, préciser si l'on peut prévoir celui de β -L-rhamnopyranose.

Généralités sur l'activité optique

Principe de l'expérience de mesure de pouvoir rotatoire :



L'angle entre le plan de polarisation initial de la lumière et le plan après traversée de la substance optiquement active est le pouvoir rotatoire, noté α . Sa valeur, mesurée en degré d'angle, dépend de plusieurs paramètres reliés entre eux par la loi de Biot :

$$\alpha = 0,01 * [\alpha]_{\lambda, S}^T * l * c$$

$[\alpha]_{\lambda}^T$ est le pouvoir rotatoire spécifique. Il caractérise la substance. Il varie avec la longueur d'onde λ , le solvant S et la température T. Les valeurs sont tabulées, le plus souvent dans le cas de la raie D de la lampe à vapeur de sodium où $\lambda = 589 \text{ nm}$. (NB : il est possible qu'à certaines longueurs d'onde une substance énantiopure ait un pouvoir rotatoire très petit voire nul)

Les unités sont celles utilisées par Biot (voir le schéma, pas de système international ici...)

Quelques définitions :

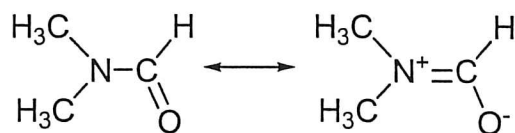
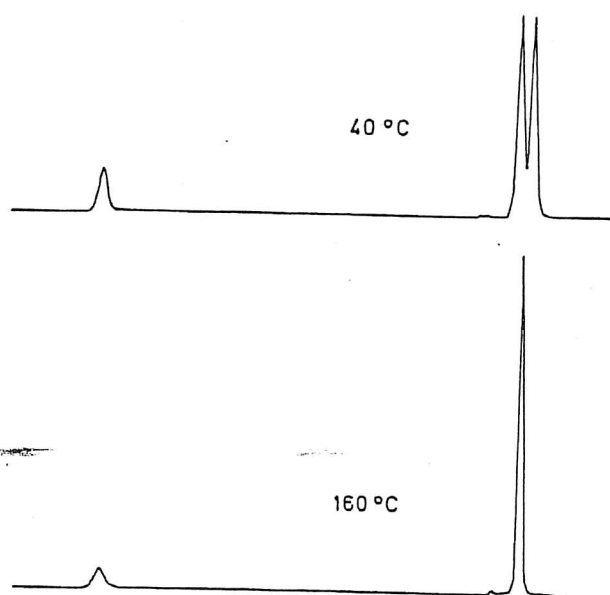
Pureté optique : $po = \frac{[\alpha]_{\text{mesuré}}}{[\alpha]_{\text{substance énantiopure}}}$, Pour une substance énantiopure, $po = 1$ (ou 100 %).

Pour un mélange racémique, $po = 0$.

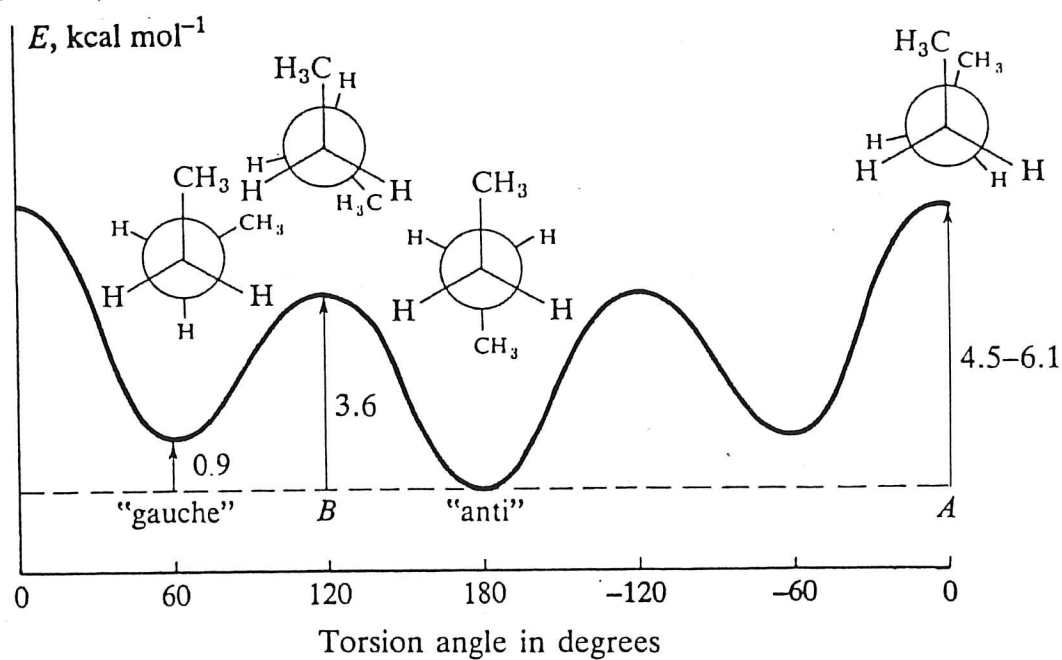
Excès énantiométrique : $ee = \frac{d-l}{d+l}$, où d est la quantité d'énantiomère dextrogyre dans le mélange et l est la quantité d'énantiomère lévogyre. Pour une substance énantiopure, $ee = 1$ (ou 100 %). Pour un mélange racémique, $ee = 0$.

En supposant que le pouvoir rotatoire d'un mélange est la somme des pouvoirs rotatoires des constituants du mélange et en remarquant que pour un couple d'énantiomères, les pouvoirs rotatoires spécifiques sont égaux en valeur absolue et opposés, montrez que $po = ee$

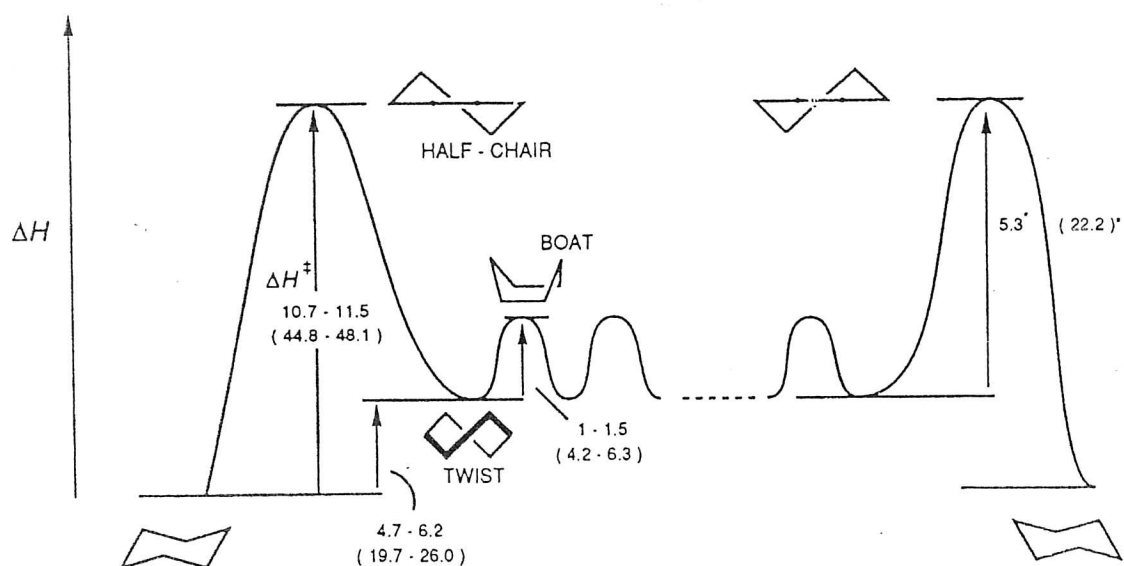
Nombre de liaison	Géométrie de base 0 paires d'électrons non-liants	1 paire d'électrons non-liants	2 paires d'électrons non-liants	3 paires d'électrons non-liants	4 paires d'électrons non-liants
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					



Spectre RMN du proton (60 MHz) du N, N-diméthylformamide



Potential energy of butane as a function of torsion angle.



Energy profile [ΔH^\ddagger kcal mol⁻¹ (kJ mol⁻¹)] for cyclohexane ring reversal. The asterisk (*) indicates that $\Delta S^\ddagger = 0$ is assumed.

