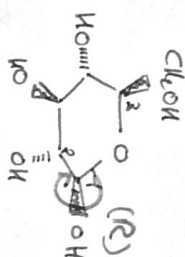
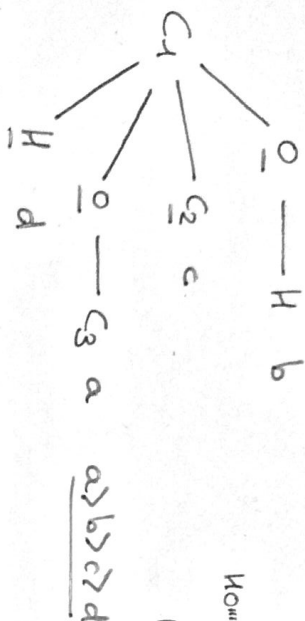


Exercice 1A

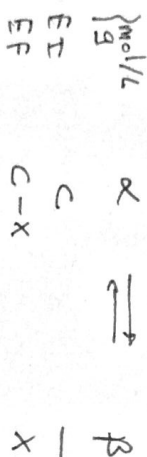
1. D'après les règles de CIP,



Le carbone anomérique a pour stéréodescripteur $\{\beta\}$ dans la β -D-glucose.

Ces composés sont des diastéréoisomères.

2. Avancement



Relativité:

$$\alpha = [\alpha] \rho (c-x) + [\beta] \rho x = [\alpha] \rho c + ([\beta] - [\alpha]) \rho x$$

$$\Rightarrow x = \frac{[\alpha] - [\alpha]_c}{[\beta] - [\alpha]}$$

$$A.N.: x = 0.64 \text{ g.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} C\alpha = 0.36 \text{ g.L}^{-1} \\ C\beta = 0.64 \text{ g.L}^{-1} \end{array} \right.$$

$K^O \hat{=} \frac{\alpha(\beta)}{\alpha(\alpha)}$ d'après la relation de G-W

$$\Rightarrow K^O \approx \frac{C\beta}{C\alpha}$$

$$A.N.: K^O = 1.8$$

3. On peut calculer l'énergie potentielle associée à ce changement configurationnel

$$\Delta G_p = -RT \ln(K^O) = -1.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On remarque que:

- le composé le plus stable est celui avec le plus de substituant en équatorial, ce qui est en accord avec la règle de Baïton

- effet est peu marqué ($\sim 1.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ au lieu des $3,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ usuels). Ceci est dû à des effets de recouvrement entre l'orbitale non liante de l'oxygène et orbitale σ^* . Cet effet stéréoelectronique est appelé effet anomère. de la liaison C_1-OH

Exercice 2A.

Spectre A:

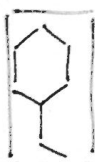
Bandes de vibration d'élongation C-H entre 2900 et 3000 cm^{-1}

Autour de 1600 cm^{-1} , bande fine et moyenne en intensité correspondant à une vibration d'élongation C=C
Autour de 3050 cm^{-1} , bande fine et moyenne en intensité correspondant à une vibration C-H d'un alcène non aromatique (car un seul mode C=C trouvé)



Spectre B:

Massif 2800-3000 cm^{-1} : vibration d'élongation C-H des alcyles
Bande fine de moyenne intensité à 1400 cm^{-1} , vibration de déformation C-C



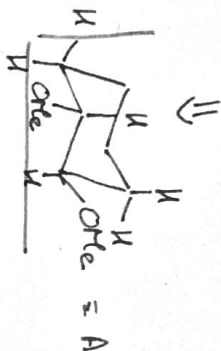
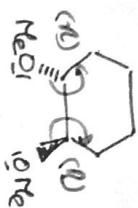
Spectre C:

Massif 2900-3000 cm^{-1} \Rightarrow alkyle
Bandes fines et moyennes à 1600, 1500 et 1450 cm^{-1} \Rightarrow élongation C=C
Bande fine et moyenne à 3050 cm^{-1} \Rightarrow C-H aromatique

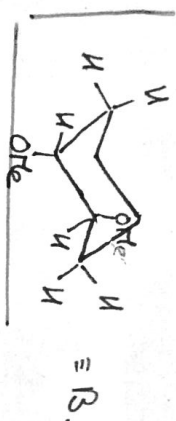


Exercice 1.8

1. En se basant sur la convention de CIP,



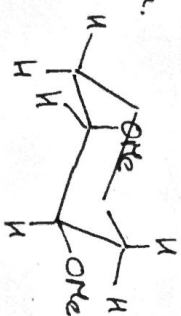
2. a. On inverse la chaise.



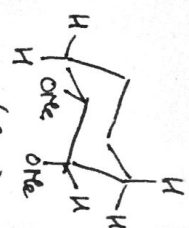
b. $A \xrightleftharpoons{K^0} B$

c. Le conformère le plus stable est celui avec les substituants méthoxy en équatorial d'après la règle de Baile. Il s'agit du composé A.

3. a.

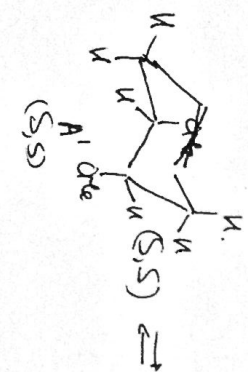


(S, R)

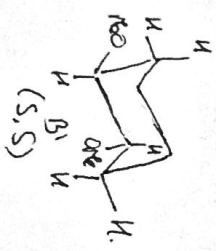


(R, S)

\Rightarrow (S, R) / (R, S)
sont superposables
 \Rightarrow composé méso



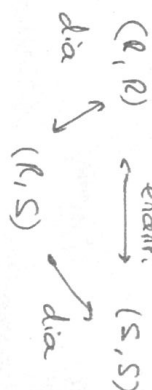
(S, S)



(S, S)

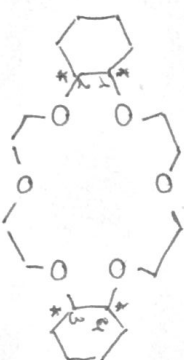
\Rightarrow conformère B
la plus stable

b. Ce sont des stéréoisomères de configuration



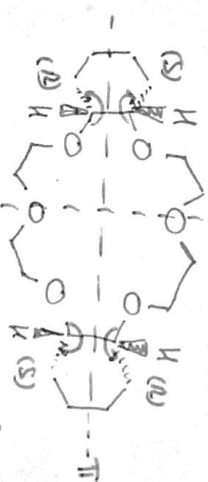
c. Le composé (R, S) est cis
les composés (R, R) et (S, S) sont trans

4. a. Identifier des centres stéréogènes

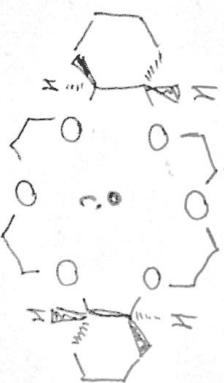


\equiv 4 centres stéréogènes

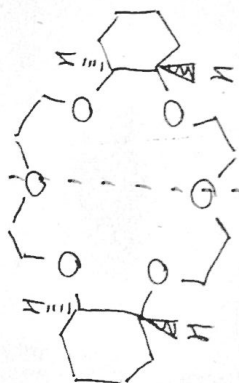
Stéréoisomères possibles: $\frac{2^4}{2^2} = 4$ stéréoisomères alternés



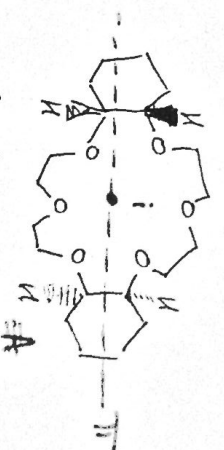
(S, R, S, R)



(S, S, R, R)



(S, S, R, R)



(S, R, R, S)

ces molécules sont non diastères et sont des diastéréoisomères
b. A et B sont identiques c-dans.

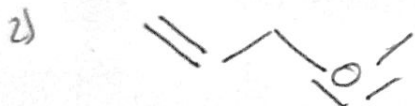
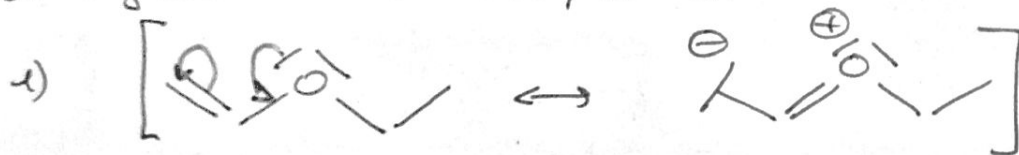
Exercice 2B:

Pour analyser ces molécules, on va se focaliser sur la vibration $C=C$ situé normalement autour de 1650 cm^{-1} (moyenne est fine)

Dans le premier spectre, elle est à $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$.

_____ second _____ à $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$

Si on regarde les structures, on a:



① Possède un caractère double/simple liaison $\Rightarrow \downarrow \Rightarrow \overline{\downarrow}$
d'après la loi de Hooke.

|| Le premier spectre correspond à 2
Le second spectre correspond à 1

Exercice 3.A :

1. On a

$$\Delta E_p = A(t_{B_2}) - A(H_e)$$

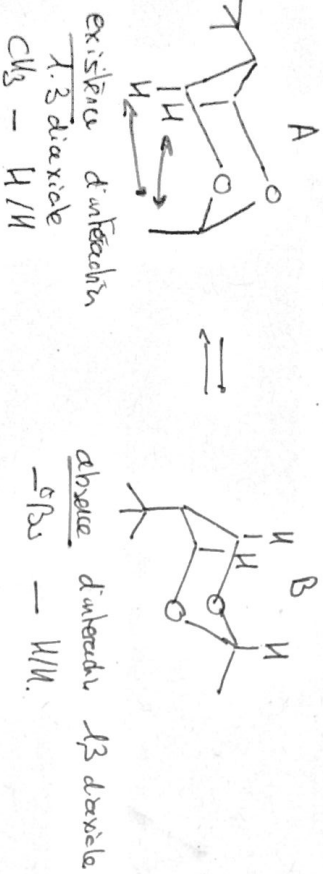
$$= 12.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On peut additionner les contributions en prenant approximativement car les groupements sont éloignés \Rightarrow ils se perturbent peu.

Comme attendu, le composé ~~est~~ plus stable est celui avec les groupements volumineux à équatorial.

2. Dans les systèmes 1,3-dioxanes, on obtient le complètement inverse avec $\Delta E_p = -5.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Soit :



Ce gain de stabilité de la forme B explique la différence avec le composé de Q1.

Exercice 3B :

Calcul du nombre d'insaturation :

$$n_I = \frac{2n_C + 2 - n_H + n_N - n_X}{2}$$

A.N : $\frac{11n_I}{1} = 4$

Spectre :

- Bande fine + intense à 1740 cm^{-1} : vibration d'élongation $\text{C}=\text{O}$ + absence de bande large entre 2500 et 3200 cm^{-1} \Rightarrow ~~OK~~ + présence d'une bande fine et intense autour de 1220 cm^{-1} \Rightarrow $\text{C}-\text{O}$ d'ester
- Bande fine + moyenne à 2220 cm^{-1} : vibration d'élongation d'une triple liaison
- Bande fine + moyenne à 1640 cm^{-1} : vibration d'élongation $\text{C}=\text{C}$ abaissée de $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ \Rightarrow conjuguée à un système π
- Absence de bande fine + moyenne $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ \Rightarrow pas de cycle aromatique

Solucin

