

# Stéréochimie & Spectroscopie I.R.

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-01-16

## Question de cours :

Spectroscopie I.R. : origine physique, allure des spectres et position de quelques bandes caractéristiques.

## Exercice 1.A : Mutarotation du glucose

À 25 °C, lorsqu'on dissout 1.0 g d' $\alpha$ -D-glucopyranose cristallisé dans un litre de solution aqueuse acidifiée, on observe une évolution du pouvoir rotatoire de la solution jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre à 52.5 ° (la mesure étant effectuée dans une cuve de longueur  $l = 1.0$  dm). L'analyse spectroscopique montre l'isomérisation de la molécule en  $\beta$ -D-glucopyranose (fig. 1)

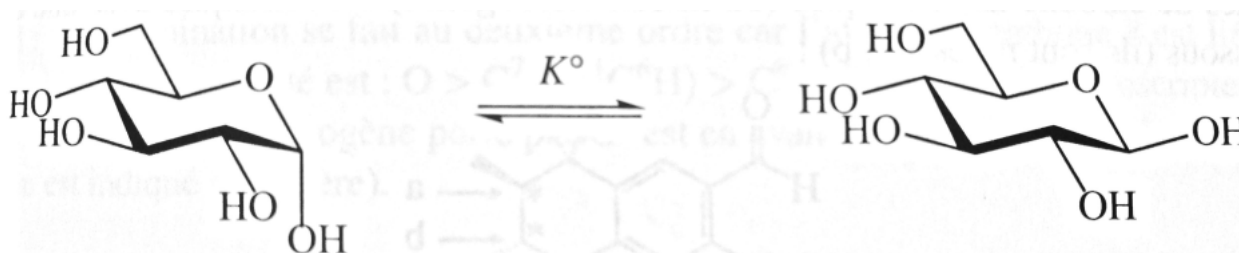


FIGURE 1 – Équilibre de mutarotation du glucose.

- 1 Quel est le stéréodescripteur du carbone anomérique du  $\beta$ -D-glucopyranose (le carbone anomère est celui relié à deux atomes d'oxygène) ? En déduire le descripteur stéréochimique du carbone anomère de l' $\alpha$ -D-glucopyranose . Quelle relation de stéréochimie relie les deux molécules ?
- 2 Calculer la concentration massique des deux espèces à l'équilibre thermodynamique. En déduire la constante standard  $K^\circ$  de cet équilibre.  
*Données :* Pouvoir rotatoire spécifique, à 25 °C et pour la raie D du sodium.  
—  $\alpha$ -D-glucopyranose :  $[\alpha]_D^{25^\circ\text{C}} = +112.2^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ L}$  noté ici  $[\alpha]$ .  
—  $\beta$ -D-glucopyranose :  $[\alpha]_D^{25^\circ\text{C}} = +18.7^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ L}$  noté ici  $[\beta]$ .
- 3 Par une analyse conformationnelle, pouvait-on prévoir quelle serait l'espèce majoritaire ? La valeur de la constante standard permettrait-elle de prévoir l'existence d'une autre interaction que l'interaction 1,3-diaxiale ?

On indique qu'il existe une relation approchée entre la constante standard d'équilibre  $K_T^\circ$  et la variation d'énergie potentielle molaire  $\Delta E_p$  :

$$\Delta E_p = -RT \ln K_T^\circ \quad (1)$$

## Exercice 2.A : Identification de composés hydrogénocarbonés par I.R.

Les spectres infrarouges ci-après correspondent aux molécules représentées ci-dessous.  
Affecter chacun des spectres à une des molécules.

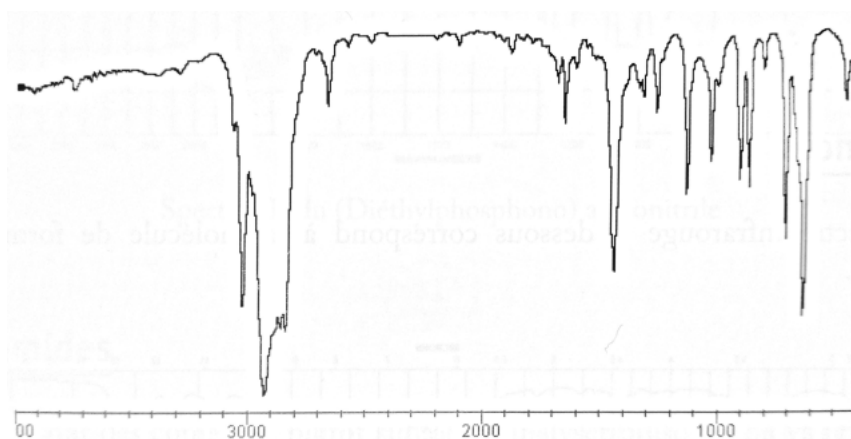


FIGURE 2 – Spectre A

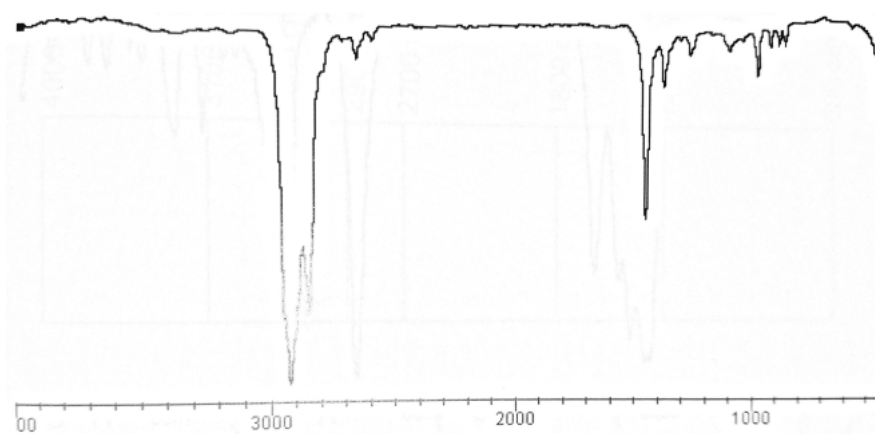


FIGURE 3 – Spectre B

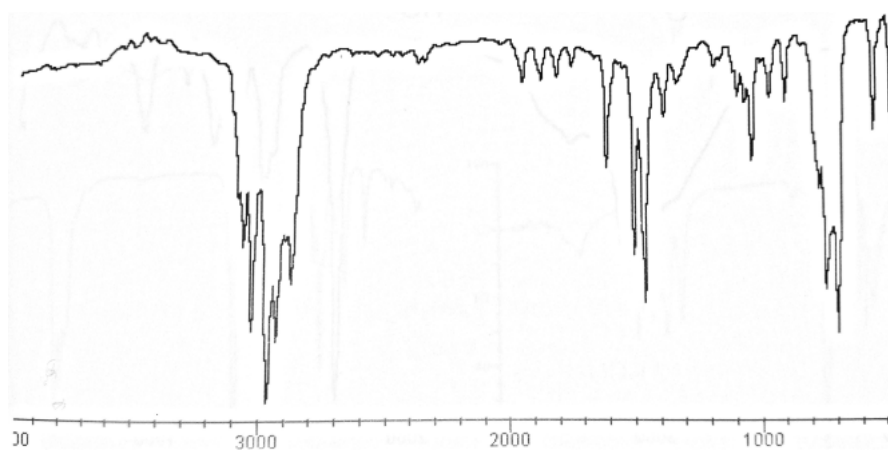


FIGURE 4 – Spectre C

2019-01-16

## Question de cours :

Analyse conformationnelle : principe général ; exemples : courbes d'analyse conformationnelle  $E_p = f(\phi)$  du butane, cyclohexane et du cyclohexane monosubstitué.

## Exercice 1.B : Analyse stéréochimique

- 1 Représenter le (1R, 2R)-1,2-diméthoxycyclohexane dans la conformation chaise suivante : Pour



FIGURE 5 – Convention

des raisons de clarté sur le cycle, outre les substituants méthoxyle notés sous la forme condensée  $-\text{OCH}_3$ , ne seront représentés que les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone 1, 2, 3 et 6.

- 2 a Montrer qu'il existe un autre conformère de cette molécule.  
b Représenter l'équilibre conformationnel.  
c Quel est le conformère le plus stable ? Justifier la réponse.

Dans tout ce qui suit, un seul conformère sera considéré pour chacun des composés qui seront décrits.

- 3 a Montrer qu'il existe deux autres stéréoisomères pour le 1,2-diméthoxycyclohexane.  
b Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre ces trois stéréoisomères ?  
c Utiliser une nomenclature de type « cis-trans » pour décrire ces trois isomères.  
4 a Déterminer les stéréoisomères du dicyclohexyl-18-couronne-6 :

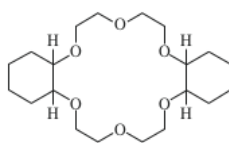


FIGURE 6 – Structure du dicyclohexyl-18-cou- ronne-6

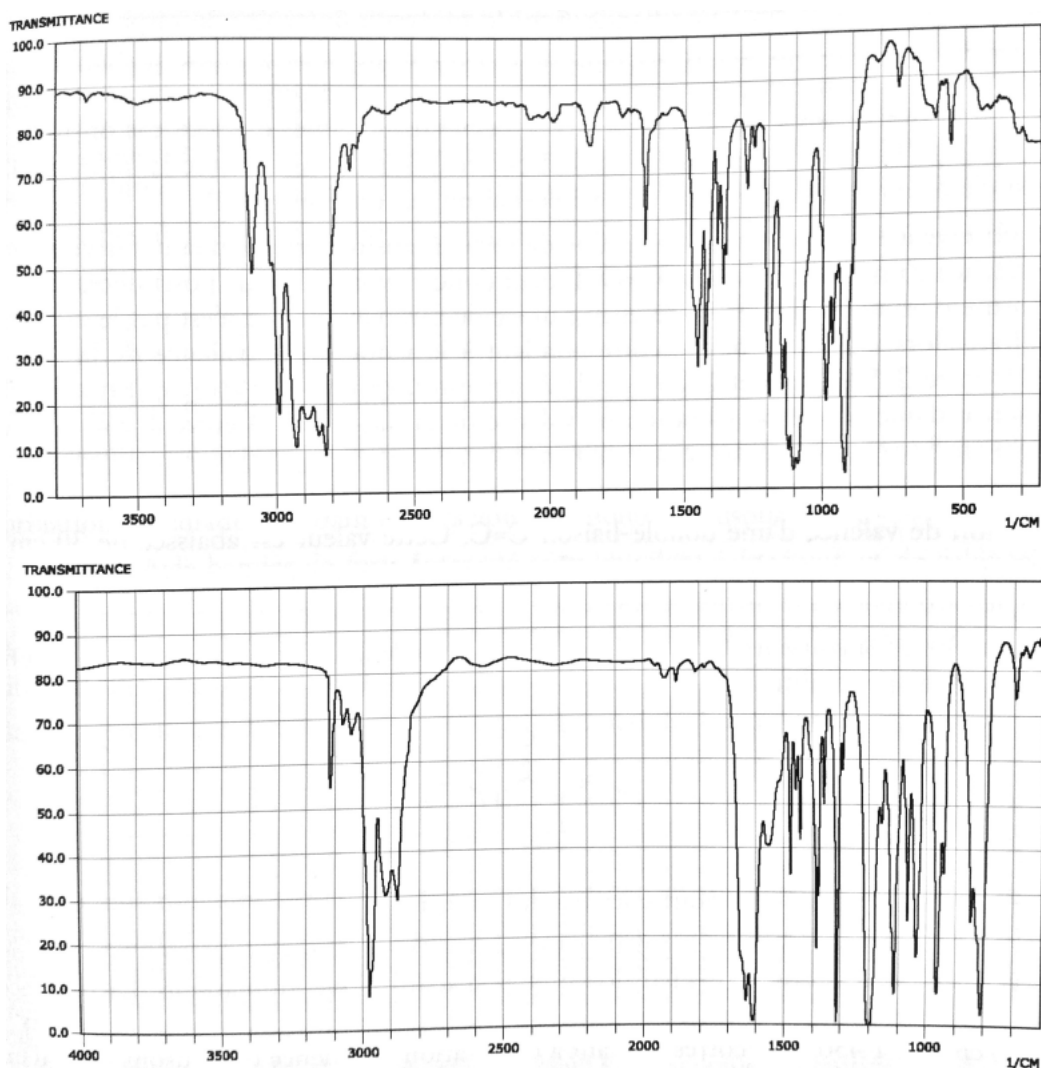
Préciser si les molécules sont chirales et les relations de stéréoisomérisie entre elles.

- b En pratique, seuls deux isomères sont obtenus à la suite d'une réaction de réduction : les atomes d'hydrogène de jonction des cycles (c'est-à-dire ceux qui sont représentés ci-dessus) sont en position cis (au sens de la question 3.c.). 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 2.B : Identification de molécules par I.R.

Attribuer, en justifiant votre choix, les spectres ci-après à chacune des deux molécules suivantes.





## Stéréochimie & Spectroscopie I.R.

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

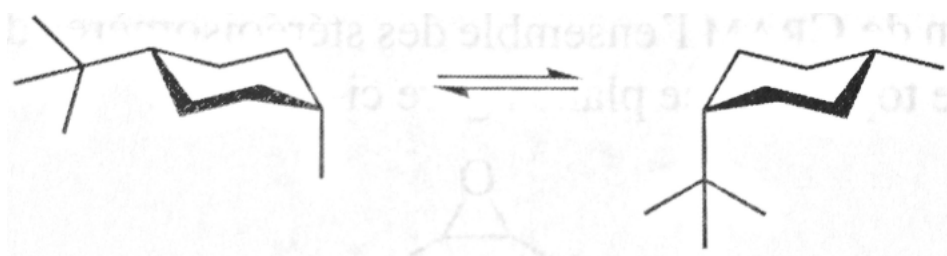
2019-01-16

### Question de cours :

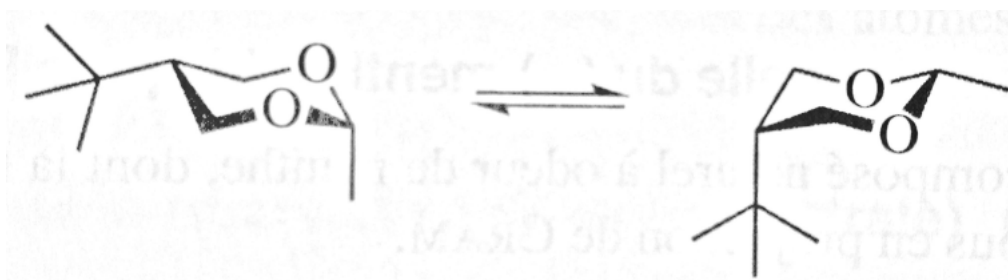
Énantiométrie (définition, exemples), propriétés comparées de deux énantiomères, mélange racémique, propriétés comparées de deux diastéréoisomères; exemple de séparation d'un mélange d'énantiomères (résolution de l'amphétamine par l'acide tartrique).

### Exercice 1.C : Système 1,3-dioxane

- 1 Prévoir l'énergie molaire de la réaction d'inversion conformationnelle chaise-chaîsse du 1-tert-2-méthylcyclohexane, présentée figure ci-dessous. On précise pour cela que la valeur A d'un groupe méthyle est de  $7.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  et d'un groupe tert-butyle de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Lequel de ces deux conformères est le plus stable ?

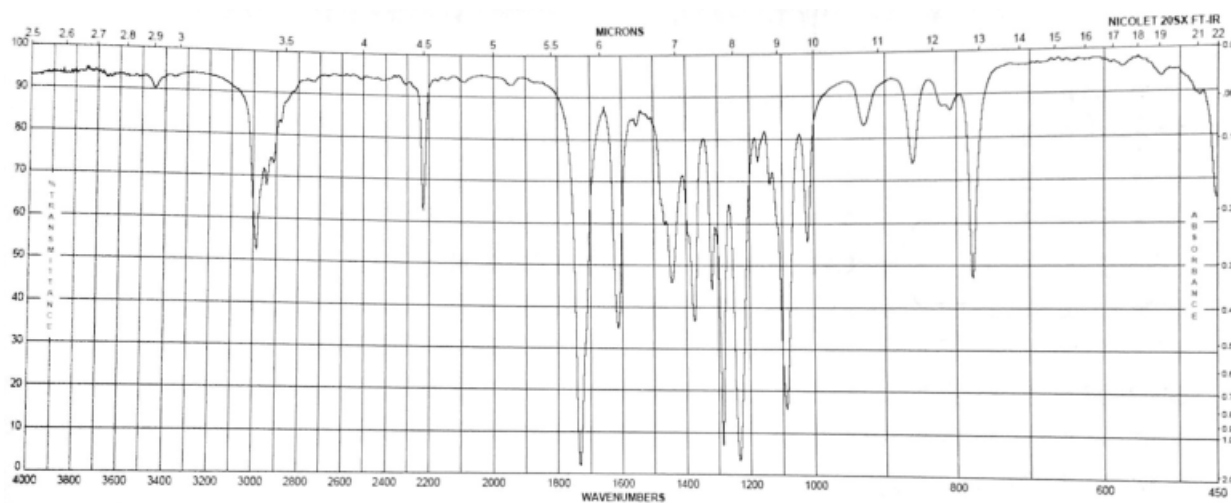


- 2 Dans le cas du composé dérivé du 1,3-dioxane présenté figure ci-dessous, on mesure expérimentalement une énergie de  $-5.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Le signe négatif signifie que le conformère de droite est le plus stable. Interpréter la différence avec le résultat précédent.



## Exercice 2.C : Identification de molécules par I.R.

Le spectre infrarouge ci-dessous correspond à la molécule de formule brute  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ .



Analyser le spectre de cette molécule et donner la structure développée en choisissant parmi les composés qui sont présentés ci-après et en justifiant votre choix.

