# Exercices Classiques — Chapitre 5 Stéréochimie— Modéliser la forme dans l'espace

# Table des matières

1	Représentations de Newman et de Cram	2
2	Configuration absolue (R/S) d'un carbone asymétrique	6
3	Configuration Z ou E d'une liaison éthylénique	10

# 1 Représentations de Newman et de Cram

## Niveau de difficulté : 🛊 🛊 🛊 Compétences visées :

- Analyser une conformation à partir d'une représentation de Cram ou de Newman.
- Passer d'une représentation spatiale à une autre en respectant la géométrie locale.
- Utiliser les représentations tridimensionnelles pour interpréter la stéréochimie.

### Énoncé

1. Donner la représentation de **Newman** des molécules suivantes, données en représentation de **Cram** (respecter la conformation) :

2. Donner la représentation de **Cram** (topologique) des molécules suivantes, données en représentation de **Newman** (respecter la conformation) :

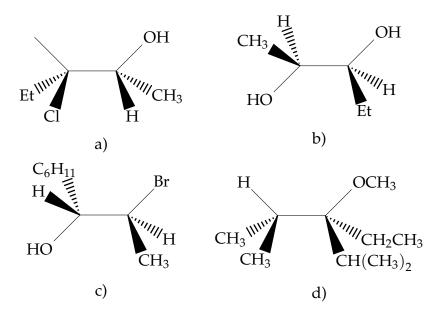
# Corrigé

### 1. Représentations de Newman :

Pour les quatre molécules, j'ai choisi (on peut faire un autre choix) de les regarder par la droite : il suffit ensuite de représenter les groupements face à soi, d'observer si la conformation est décalée ou éclipsée, puis on place les substituants derrière.

## 2. Représentations de Cram:

J'ai ici chois de faire tourner les 4 molécules pour que le carbone derrière soit à gauche. On représente par un trait horizontal la liaison C-C puis on place les substituants.



#### Point Méthode

#### Passer d'une représentation de Cram à une projection de Newman (et inversement)

- 1. **Identifier la liaison observée.** C'est l'axe de projection : on regarde selon une liaison C–C donnée.
- 2. **Distinguer le carbone avant et le carbone arrière.** Le carbone le plus proche de l'œil est représenté par le centre (Cram → Newman) ou par les liaisons sortant du centre. Le carbone derrière est représenté par le cercle (Newman).
- 3. **Placer les substituants du carbone avant.** Ils partent du centre (longs). Leur orientation (haut/bas, gauche/droite) dépend du dessin initial en Cram.
- 4. **Placer les substituants du carbone arrière.** Ils partent du cercle (plus courts). Les aligner selon la conformation donnée (éclipsée, décalée, anti...).
- 5. **Respecter la conformation.** En conformation éclipsée : les groupes avant et arrière sont alignés. En conformation décalée : ils sont déphasés de 60°. En conformation anti : les groupes volumineux sont en vis-à-vis.
- 6. **Vérifier la cohérence stéréochimique.** S'assurer que les positions relatives (avant/arrière) sont respectées et que les groupes encombrants occupent les positions prévues.

**Astuce** : pour ne pas se tromper, repérer d'abord les deux carbones concernés dans la formule de Cram, puis redessiner au brouillon la projection de Newman avant de passer au rendu final.

### ? Foire aux erreurs

#### Erreurs fréquentes à éviter

- **Confondre les carbones avant et arrière** : inverser conduit à une projection incorrecte.
- **Oublier la conformation** : dessiner systématiquement en conformation décalée alors que l'énoncé impose une éclipsée (ou inversement).
- Dessiner les liaisons arrière trop courtes ou partant du centre : elles doivent toujours partir du cercle.
- Chevauchement des substituants : mal choisir les angles conduit à une figure illisible.
- **Perdre la stéréochimie de départ** : ne pas vérifier que le Newman obtenu correspond bien à la configuration initiale de Cram.

Chapitre 5 : Stéréochimie

# 2 Configuration absolue (R/S) d'un carbone asymétrique

## Niveau de difficulté : 🛊 🛊 🛊 Compétences visées :

- **Identifier un carbone asymétrique** dans une molécule organique.
- **Attribuer les priorités** aux substituants selon les règles CIP (Cahn–Ingold–Prelog).
- **Déterminer la configuration absolue (R ou S)** à partir d'une représentation de Cram.
- **Vérifier la cohérence de la configuration** en fonction de l'orientation de la liaison sortante (arrière/avant).

# Énoncé

Pour chaque molécule, identifier les carbones asymétriques et déterminer leur configuration absolue :

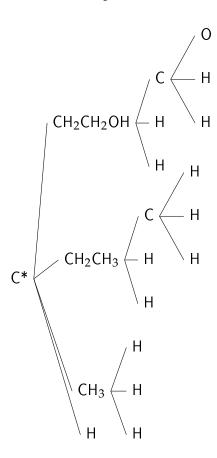
# Corrigé

#### Molécule a :

Pour le carbone stéréogène de la molécule a, les quatre substituants sont :

1. Les atomes directement liés au carbone stéréogène sont : C (pour CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), C (pour CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), C (pour CH<sub>3</sub>), et H (pour l'hydrogène). L'hydrogène a donc la priorité la plus basse (n°4).

- 2. Pour départager les trois substituants commençant par C, on compare les atomes suivants selon les règles CIP :
  - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH: le carbone CH<sub>2</sub> est lié à C, H, H, puis le carbone suivant à O, H, H.
  - CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>: le carbone CH<sub>2</sub> est lié à C, H, H, puis le carbone suivant à H, H, H.
  - CH<sub>3</sub>: le carbone est lié uniquement à H, H, H.



On en déduit l'ordre de priorité :

$$CH_2CH_2OH\ (n^{\circ}1)\ >\ CH_2CH_3\ (n^{\circ}2)\ >\ CH_3\ (n^{\circ}3)\ >\ H\ (n^{\circ}4).$$

On observe la molécule selon l'axe  $C^* \to (n^\circ 4)$  (substituant  $(n^\circ 4)$  en arrière) et on voit :

# Il s'agit d'une configuration R

#### Molécule b :

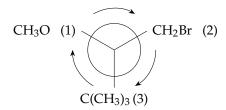
Pour le carbone stéréogène de la molécule  ${\bf b}$ , les quatre substituants sont :

- 1. Les atomes directement liés au carbone stéréogène sont : C (pour CH<sub>2</sub>Br), O (pour OCH<sub>3</sub>), C (pour CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br), C (pour C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).
  - L'oxygène a le numéro atomique le plus élevé : O > C > H. Le substituant  $OCH_3$  a donc la priorité la plus élevée (n°1).
- 2. Pour départager les trois substituants commençant par un carbone, on compare les atomes suivants :
  - CH<sub>2</sub>Br : le carbone est lié à Br, H, H. Le brome (Z=35) confère une priorité élevée  $\rightarrow$  ce groupe est le n°2.
  - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br : le premier carbone est lié à C, H, H.
  - $C(CH_3)_3$ : le carbone est lié à C, C. Pas besoin d'aller au rang supérieur, ce groupe est le n°3. Le groupe  $CH_2CH_2Br$  est donc n°4.

$$OCH_3(1) > CH_2Br(2) > C(CH_3)_3(3) > CH_2CH_2Br(4)$$

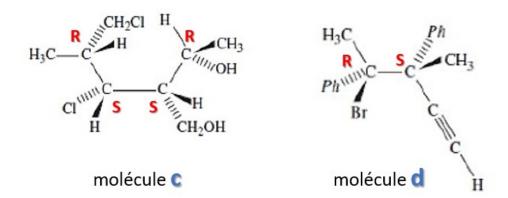
#### Attention

On serait tenté de placer le groupe CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br au rang 3 en raison de l'hétéroatome Br. **C'est un piège classique**! Ici Br n'a pas d'influence car la priorité a été déterminée au rang 2.



### Il s'agit d'une configuration R

Le même raisonnement s'applique pour les carbones stéréogènes des molécules c et d :



## 🔑 Point Méthode

### Déterminer la configuration absolue (R/S) : rappel des règles CIP

- 1. **Identifier les quatre substituants** portés par le carbone stéréogène.
- 2. Attribuer une priorité à chaque substituant selon les règles CIP (Cahn–Ingold–Prelog) :
  - Comparer d'abord les **numéros atomiques** des atomes directement liés : l'atome de numéro atomique le plus élevé a la priorité la plus grande.
  - Si deux substituants commencent par le même atome, comparer les atomes suivants de chacun d'eux. Arborescence CIP : On aligne les atomes par ordre décroissant de masse atomique et on compare rang par rang.
  - Les liaisons multiples sont traitées comme autant de liaisons simples vers des atomes fictifs identiques. Exemple : C=O est considéré comme C-O et C-O (deux liaisons à O).
- 3. **Orienter la molécule** : placer le substituant de plus faible priorité (n°4) en arrière.
- 4. Lire la séquence des trois premiers substituants  $(1 \rightarrow 2 \rightarrow 3)$ :
  - Si la séquence est **dans le sens horaire**, la configuration est **R**.
  - Si la séquence est dans le sens antihoraire, la configuration est S.

### ? Foire aux erreurs

## Erreurs fréquentes à éviter dans l'attribution des configurations absolues (R/S)

- Oublier de comparer tous les substituants du premier rang. Exemple : s'arrêter à  $CH_2CH_2Br$  vs  $C(CH_3)_3$  après le premier carbone, sans examiner la liste complète des atomes liés.  $\Rightarrow$  C'est l'erreur classique de « passer trop vite au rang suivant ».
- **Mal appliquer la comparaison séquentielle.** Les ensembles doivent être classés par ordre décroissant de numéro atomique (par exemple CH<sub>2</sub>Br se compare en (Br, H, H)).
- **Oublier le traitement des liaisons multiples.** Une double liaison C=O doit être interprétée comme C lié à deux O fictifs (et une triple liaison à trois).
- Confondre rotation horaire/antihoraire. Attention : le sens de rotation se lit en regardant depuis le carbone stéréogène, avec le substituant de plus faible priorité en arrière.
- **Se fier uniquement à l'intuition de l'encombrement.** Un groupe « gros » (comme C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) n'est pas forcément prioritaire s'il ne contient pas d'atomes à numéro atomique élevé.

**Astuce** : toujours dresser une *arborescence CIP* lorsque deux substituants commencent par le même atome. Cela évite de passer trop vite et d'introduire des inversions de priorité.

# 3 Configuration Z ou E d'une liaison éthylénique

## Niveau de difficulté : 🛊 🛊 🛊 Compétences visées :

- Identifier les doubles liaisons C = C susceptibles de donner lieu à une isomérie de configuration (Z/E).
- Attribuer les priorités aux substituants selon les règles CIP.
- **Déterminer la configuration Z ou E** à partir d'une formule semi-développée ou topologique.
- **Vérifier la cohérence de la représentation** : une molécule ne peut avoir qu'une seule configuration par double liaison donnée.

# Énoncé

Déterminer la configuration Z ou E des molécules suivantes :

a. 
$$H_3C$$
  $C = CCH_2OH$  b.  $H_3C$   $C = CCH_2CH_2CI$   $CCH_2CH_2CH_3$  c.  $CCH_2CH_2OH$   $CCH_3CCH_3$ 

#### Molécule a

On note les deux carbones de la double liaison  $C_1 = C_2$ . Les quatre substituants portés sont :

$$sur C_1$$
: CH<sub>3</sub> et H  $sur C_2$ : CH<sub>2</sub>OH et CH<sub>3</sub>.

- 1. Attribution des priorités CIP sur  $C_1$ . Atomes directement liés : C (pour CH<sub>3</sub>) et H.  $\Rightarrow$  priorité 1 à CH<sub>3</sub>, priorité 2 à H.
- 2. Attribution des priorités CIP sur  $C_2$ . Les deux substituants commencent par C. On compare alors le rang suivant (liste triée des atomes liés à ce C) :

$$CH_2OH : (O, H, H)$$
  
 $CH_3 : (H, H, H)$ 

Comme O > H (numéro atomique plus élevé),  $CH_2OH$  est prioritaire.  $\Rightarrow$  priorité 1 à  $CH_2OH$ , priorité 2 à  $CH_3$ .

3. **Lecture Z/E.** Les deux substituants **prioritaires** sont donc :  $CH_3$  sur  $C_1$  et  $CH_2OH$  sur  $C_2$  Sur la figure fournie, ils sont placés **du même côté** de la double liaison.

Configuration Z

#### Molécule b

Double liaison  $C_1 = C_2$ . Substituants :

- sur  $C_1$ : H, CH<sub>3</sub> → priorité à CH<sub>3</sub>. - sur  $C_2$ : CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Premier atome = C dans les deux cas. Second rang: CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl → (C, H, H) puis Cl plus loin; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> → (C, H, H) puis seulement C, H, H. Comme Cl a un Z plus élevé que C, priorité à CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl.

Les deux substituants prioritaires (CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl) sont du côté opposé.

Configuration E

#### Molécule c

Double liaison  $C_1 = C_2$ . Substituants :

- sur  $C_1$ : H,  $CH_3 \rightarrow priorit\'e$  à  $CH_3$ . - sur  $C_2$ :  $CH_2CH_2OH$ ,  $C(CH_3)_3$ . Premier atome = C dans les deux cas. Second rang:  $CH_2CH_2OH \rightarrow (C,H,H)$ , puis O plus loin.  $C(CH_3)_3 \rightarrow (C,C,C)$ . Comparaison:  $(C,C,C) > (C,H,H) \rightarrow priorit\'e$  à  $C(CH_3)_3$ .

Les deux substituants prioritaires ( $CH_3$  et  $C(CH_3)_3$ ) sont du **même côté**.

Configuration Z

## Point Méthode

# Déterminer la configuration Z/E d'une double liaison

- 1. **Identifier la double liaison** C = C. Vérifier que chaque carbone de la double liaison porte deux substituants différents (sinon la notion de Z/E ne s'applique pas).
- 2. **Attribuer les règles CIP sur chaque carbone** et repérer les deux substituants prioritaires (un sur chaque carbone).
- 3. Lire la configuration.
  - Si les deux groupes prioritaires sont **du même côté** de la double liaison : configuration **Z**.
  - S'ils sont **opposés** : configuration **E**.

## ? Foire aux erreurs

Erreurs fréquentes dans la détermination Z/E

- Confondre cis/trans et Z/E.
- **Mélanger Z/E avec R/S.** Z/E concerne uniquement les doubles liaisons C = C, tandis que R/S concerne les carbones tétraédriques asymétriques.