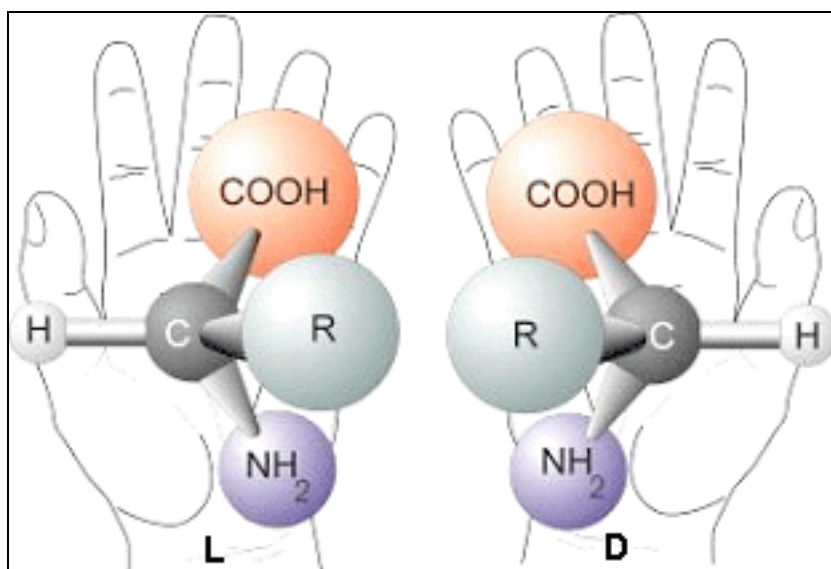


CHAP.01 : STEREOCHIMIE DES MOLECULES ORGANIQUES



Partie A : Rappels de TS

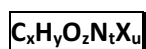
I. REPRESENTATION DES MOLECULES ORGANIQUES

1. FORMULE BRUTE, INSATURATIONS

□ Définition :

La formule brute indique la composition en atomes d'une molécule en précisant leur nature et leur nombre.

Pour un grand nombre de composés, la formule brute peut s'écrire :

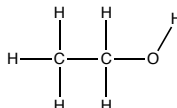


(avec X : halogène)

2. FORMULES DEVELOPPEE, SEMI-DEVELOPPEE, TOPOLOGIQUE**a. Formule développée plane (ou formule de constitution)**

Elle correspond à la formule de Lewis (avec éventuellement omission des doublets non liants).

Exemple : formule développée plane de l'éthanol :

**b. Formule semi-développée**

Elle correspond à la formule de Lewis dans laquelle on omet de représenter les doublets non liants et les traits des doublets des liaisons C-H, O-H, N-H.

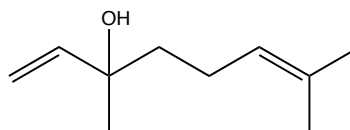
Exemple : formule semi-développée plane de l'éthanol : H_3C-CH_2-OH

c. Formule topologique

La chaîne carbonée principale est représentée par une ligne brisée, portant d'éventuelles ramifications. Chaque extrémité de segment représente un carbone. Les atomes d'hydrogène qui leur sont liés ne sont pas représentés ; ils sont implicitement en nombre tel que la tétravalence du carbone est assurée. Seule l'écriture des hétéroatomes et des atomes d'hydrogène qui leur sont liés est conservée.

Exemple : formule topologique du linalol

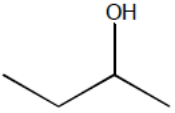
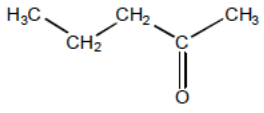
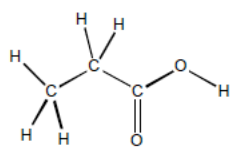
(ou 3,7-diméthyl-octa-1,6-diène-3-ol)



A vous de jouer ! 😊

Le styrène est une molécule constituant l'unité de base d'un polymère de grande importance à l'échelle industrielle : le polystyrène (17 millions de tonnes produites dans le monde en 2003!)	L'Allantoïne est une molécule que l'on trouve dans les crèmes à raser. Elle facilite la cicatrisation lors de coupures.
Formule brute :	Formule brute :

A vous de jouer !☺ : Compléter le tableau :

Nom de la molécule et famille chimique	Formule développée	Formule semi-développée	Formule topologique
Propane (Alcane)			
			
			
			

3.ISOMERIE DE CONSTITUTION

a. Isomères

Définition :

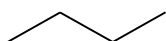
♥ Des isomères sont des composés qui ont la **même formule brute**, mais qui diffèrent :

Par l'ordre ou la nature des liaisons : **isomères de constitution**.

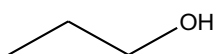
Par la disposition des atomes dans l'espace : **stéréoisomères**.

b. Exemples d'isomères de constitution

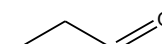
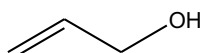
☑ Isomères de chaîne : C_4H_{10}



☑ Isomères de position : C_3H_8O



☑ Isomères de fonction : C_3H_6O

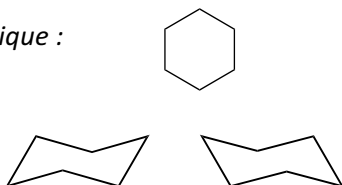


4. REPRÉSENTATION DE L'ARRANGEMENT SPATIAL DES ATOMES**a. Représentation en perspective**

Les liaisons parallèles sont représentées par des segments parallèles.

Exemple du cyclohexane :

Représentation topologique :



En perspective :

Remarque : Ce type de représentation est essentiellement utilisé pour représenter le cyclohexane et ses dérivés.

b. Représentation de Cram

Conventions :

- — Un trait plein représente une liaison entre deux atomes situés dans le plan de la figure. Les angles entre les liaisons ainsi représentées doivent être respectés.
-  Un triangle allongé plein représente une liaison entre un atome situé dans le plan de la figure (à la pointe du triangle) et un atome situé **en avant** de ce plan (à la base du triangle).
- Un triangle allongé hachuré (ou en trait discontinu) représente une liaison entre un atome situé dans le plan de la figure (à la pointe du triangle) et un atome situé **en arrière** de ce plan (à la base du triangle).

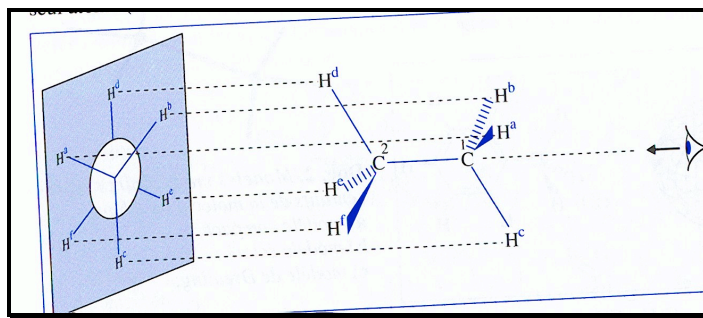
Remarque : Ces conventions s'appliquent aussi bien aux formules développées planes qu'aux formules topologiques.

A vous de jouer ! 😊

Donner la formule topologique du butan-2-ol. Donner une représentation de Cram mettant en évidence l'arrangement spatial des atomes autour de l'atome de carbone 2.

c. Représentation en projection de Newman

La molécule est regardée dans l'axe de la liaison entre deux atomes voisins. L'atome de devant est représenté par un cercle ; l'atome de derrière est masqué par celui de devant. Les liaisons issues des deux atomes sont projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison étudiée comme suit :



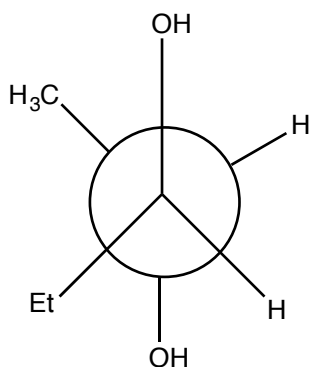
Remarque : Cette représentation s'applique aussi aux dérivés éthyléniques (alcènes...).

A vous de jouer ! 😊

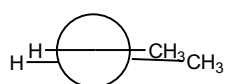
Donner la représentation de Newman des molécules suivantes (la position de l'observateur est indiquée par une flèche) :



Donner la représentation de Cram de la molécule suivante donnée en représentation de Newman :



Identifier l'alcène suivant :



Après avoir vu comment représenter les molécules (de façon plane ou en 3D), ainsi que les isomères de constitution, attachons-nous à étudier les différentes formes de stéréoisoméries.

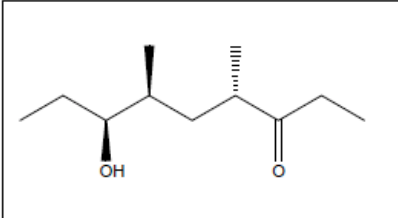
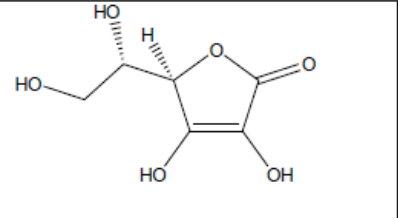
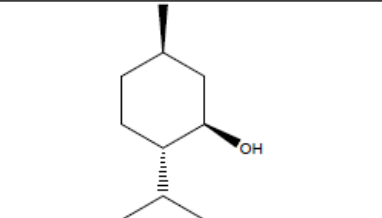
II. CENTRES STEREOGENES ET CHIRALITE

1. ATOME DE CARBONE ASYMETRIQUE

♥ ☑ Un atome est asymétrique quand il est lié à 4 **atomes** ou **groupes d'atomes** différents. Un atome asymétrique est repéré sur une molécule par un astérisque * et est également appelé **centre stéréogène**.

Remarque : Une double liaison donnant lieu à des stéréoisomères Z/E est aussi appelée **centre stéréogène**.

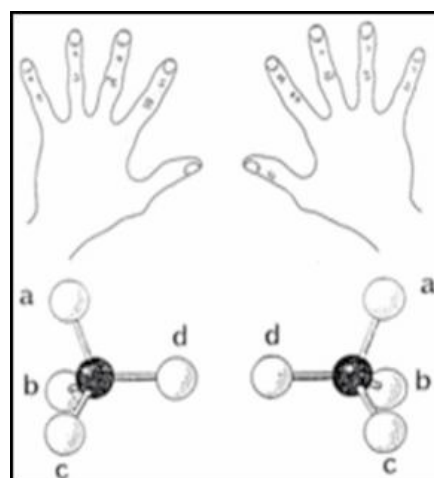
A vous de jouer ! ☺ Repérer les centres stéréogènes sur les molécules ci-dessous :

		
Phéromone sexuelle du scarabée cigarette (<i>Lasioderma serricorne</i>)	Vitamine C	Menthol, extrait de l'essence de menthe.

2. CHIRALITE

Vous êtes-vous jamais regardés dans un miroir un beau matin en vous exclamant : « Mais ce n'est pas moi ! » Et bien, vous avez raison ! Celui ou celle que vous voyez est votre image spéculaire, qui n'est pas identique à vous. Vous et votre image spéculaire n'êtes pas superposables. Si vous tendez votre main droite, votre image spéculaire vous tendra sa main droite !

De nombreuses molécules possèdent cette propriété, à savoir que celles-ci et leur image spéculaire ne sont pas superposables, et dès lors non identiques. On dit de ces molécules qu'elles sont douées de **chiralité**.

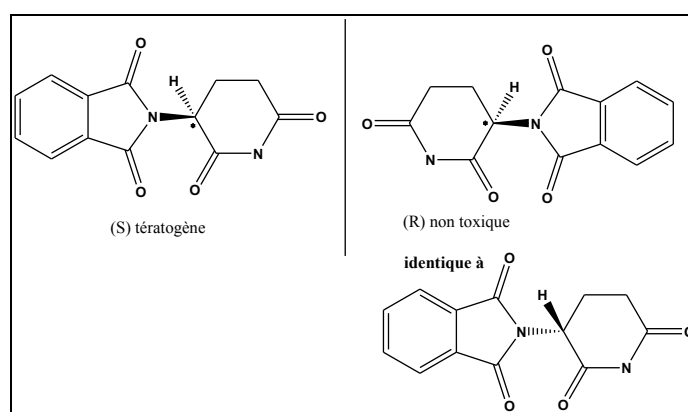


Définition :

♥ ☒ Une molécule **chirale** est une molécule non superposable à son image dans un miroir plan (appelée **image spéculaire**). Une molécule non chirale est **achirale**.

Exemples d'objets chiraux :

- ✧ Nos mains : ✎ ✎ Nos mains sont chirales : la main gauche est l'image spéculaire de la main droite mais elles ne sont pas superposables : elles sont donc **énantiomères** l'une de l'autre.
- ✧ Par contre, deux chaussettes appartenant à la même paire sont achirales car identiques (elles sont indifférenciables)...sauf quand elles commencent chacune à être trouées !

Exemples de molécules chirales : ✧ Thalidomide :

A vous de jouer ! 😊 Parmi les molécules ci-dessous, lesquelles sont chirales ?

Chirale ?	Chirale ?	Chirale ?
Menthol	Acide fumarique	Acide lactique
Chirale ?	Chirale ?	Chirale ?

Généralisation :

- Une molécule qui ne possède **qu'un seul carbone asymétrique** (exemple : l'acide lactique) est toujours.....
- Une molécule qui possède **un plan de symétrie ou un centre de symétrie** (exemple : acide fumarique) est toujours.....
- **Dans tous les autres cas**, pour savoir si une molécule est chirale, il faut dessiner son image par un miroir plan.

III. STEREODISOMERIE DE CONFIGURATION

1. DEFINITIONS

♥ ☒ **Stéréoisomères** : ce sont des isomères de même formule développée plane et qui diffèrent par la disposition des atomes dans l'espace.

On distingue deux types de stéréoisomères : ☒ **Stéréoisomères de configuration**

☒ **Stéréoisomères de conformation**

♥ ☒ **Configuration** : On appelle configuration d'une molécule la disposition spatiale de ses différents atomes sans tenir compte des possibilités de rotation autour des liaisons simples.

♥ ☒ **Stéréoisomères de configuration** : Ce sont deux structures de même constitution et de configuration différente ; ces structures sont séparables ; elles représentent deux corps purs différents.

☼ **Attention** : On ne peut pas passer d'un stéréoisomère de configuration à un autre sans rompre de liaison !!

Voici, par exemple, les stéréoisomères de configuration d'une fleur :



a. Exemple 1 : Cas d'un atome asymétrique

A vous de jouer ! 😊

Donner la représentation de Cram des deux stéréoisomères de configuration du 2-aminobutane.

☐ Ces deux molécules ne sont **pas identiques** car elles ne sont **pas superposables** ; elles ne peuvent pas se déduire l'une de l'autre par des rotations autour de liaisons simples. Elles constituent deux **configurations distinctes** du 2-aminobutane. Celles-ci sont dues à l'atome de carbone n°2, asymétrique.

☀ **Attention** : Il y a **deux façons, et deux seulement** de disposer 4 substituants différents autour d'un carbone asymétrique. Les deux structures constituent deux configurations. A notre niveau, on ne considèrera que des atomes de **carbone** asymétriques.

👉 **Astuce** : pour être sûr de représenter les deux configurations distinctes, il faut en représenter une, puis juste permuter deux groupes. !!!

b. Exemple 2 : Cas d'une double liaison C=C

A vous de jouer ! 😊

Représenter les deux stéréoisomères de configuration du but-2-ène sous forme topologique et en représentation de Newman.

❑ Ces deux molécules ne sont **pas identiques** car elles ne sont **pas superposables** ; elles ne peuvent pas se déduire l'une de l'autre par des rotations autour de liaisons simples (remarque : on ne peut pas effectuer de rotation autour de liaisons multiples). Elles constituent deux configurations distinctes du but-2-ène. Celles-ci sont dues au fait que **les carbones éthyléniques portent des substituants différents**.

2. RELATIONS DE STEREOISOMERIE DE CONFIGURATION

a. L'énantiomérisation

♥ ☒ L'énantiomérisation est la relation entre deux structures images l'une de l'autre dans un miroir plan, et non superposables. Chacune de ces structures est donc chirale. Ces deux structures sont énantiomères l'une de l'autre.

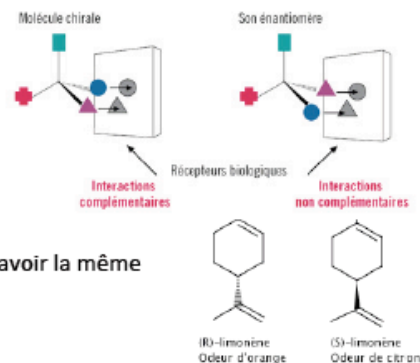
☒ Le passage d'un énantiomère à l'autre implique une **inversion de configuration de tous les carbones asymétriques**.

☒ Une molécule possède un énantiomère si et seulement si elle est chirale.

☒ Un mélange équiolaire d'énantiomères est appelé **mélange racémique**.

Propriétés physiques, chimiques et biologiques de deux énantiomères :

- **Propriétés physiques** : Deux énantiomères présentent des propriétés physiques identiques (T_{fus} , T_{eb} , moment dipolaire...) *sauf en ce qui concerne leur pouvoir rotatoire : leurs pouvoirs rotatoires spécifiques sont opposés (l'un est lévogyre, l'autre est dextrogyre). (Cette dernière propriété sera expliquée ultérieurement).*
- **Propriétés chimiques** : Deux énantiomères possèdent la même réactivité, sauf vis à vis de réactifs eux même chiraux.
- **Propriétés biologiques** : Deux énantiomères ne possèdent pas la même réactivité vis à vis de réactifs chiraux. Cette propriété est illustrée par de nombreux exemples dans le vivant, milieu où de nombreux récepteurs sont chiraux.

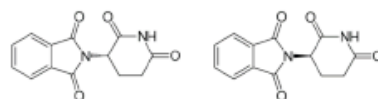


Exemple 1 : Les récepteurs olfactifs sont chiraux. Ainsi, deux énantiomères peuvent interagir différemment avec les récepteurs et ne pas avoir la même odeur ou le même goût.

Exemple 2 : Médicaments

Les récepteurs dans les cellules sont souvent chiraux. Deux énantiomères peuvent donc avoir des effets différents.

Exemple de la thalidomide :



(S)-Thalidomide : Tératogène

(R)-Thalidomide : Analgésique

Ayant les mêmes propriétés, il sera très difficile de séparer deux énantiomères ou de les synthétiser séparément.

b. La diastéréoisométrie

♥ ☒ La diastéréoisométrie est la relation existant entre deux stéréoisomères de configuration non énantiomères. Deux stéréoisomères non énantiomères sont diastéréoisomères. Des structures diastéréoisomères peuvent être chirales ou non.

Propriétés :

Une molécule possède des diastéréoisomères :

- s'il y a **plusieurs carbones asymétriques**
- ou s'il y a **au moins une double liaison** pouvant adopter une configuration Z ou E.

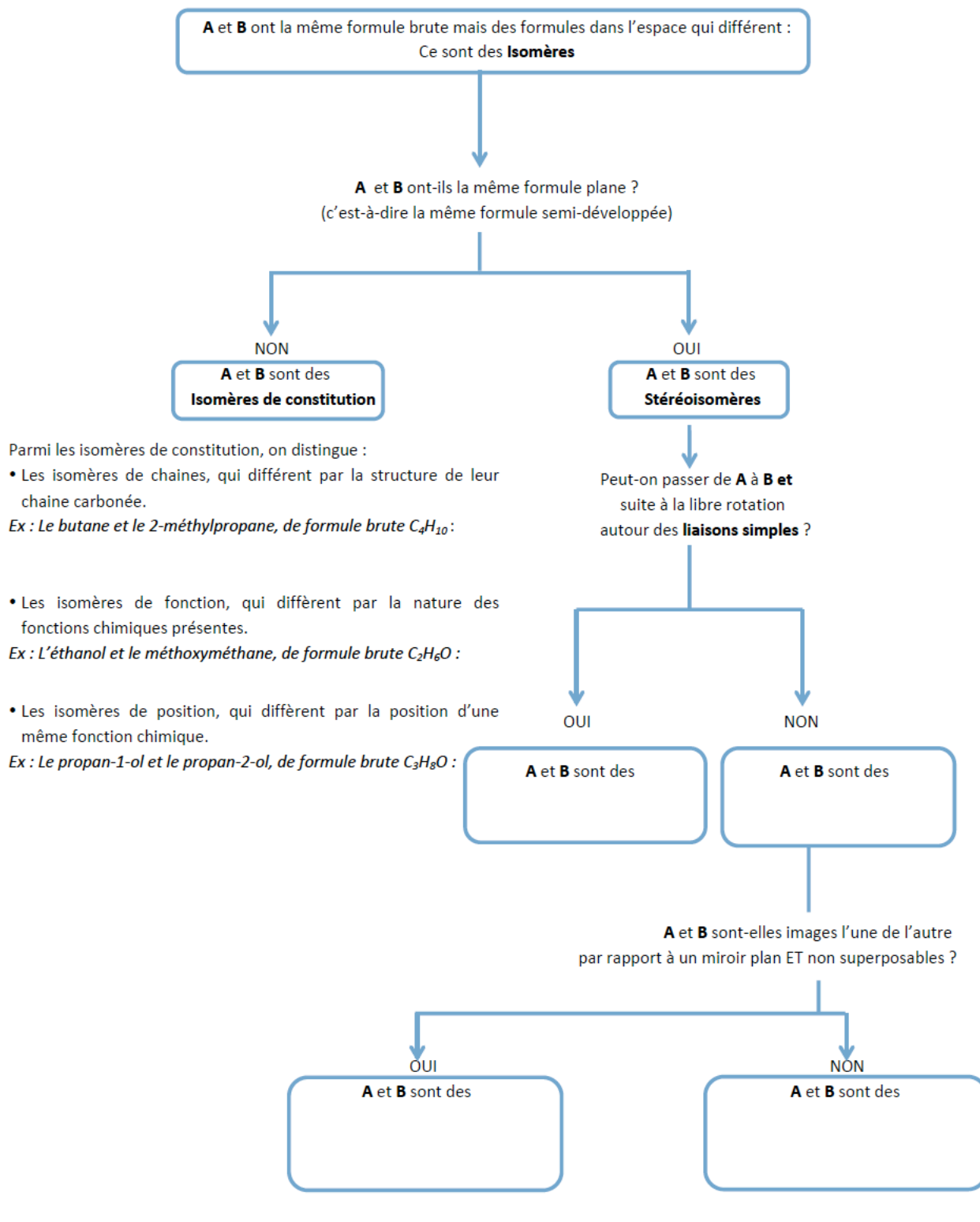
Propriétés physiques, chimiques de deux diastéréoisomères :

Deux diastéréoisomères possèdent des propriétés physico-chimiques différentes. Il sera aisé de les séparer (par distillation, chromatographie...)

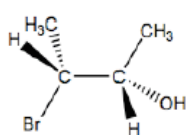
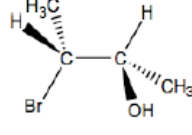
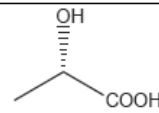
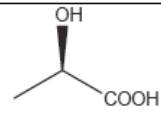
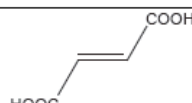
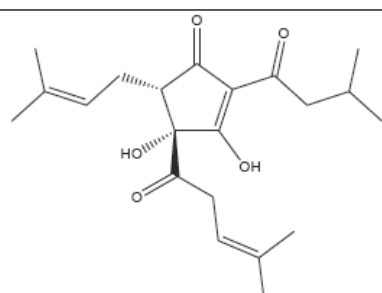
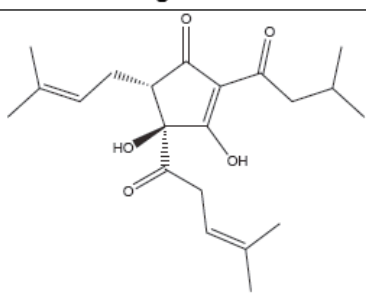
Structure	T_{fus}	Solubilité dans l'eau (à 25°C)	Acidité : pK_{A1} , pK_{A2}
 Acide maléique	131°C	788 g.L ⁻¹	1,9 ; 6,3
 Acide fumarique	287°C	7 g.L ⁻¹	3,1 ; 4,4

Méthode :

Comment trouver la relation d'isomérisie qui lie deux composés A et B ?



A vous de jouer ! ☺

A	B	Relation de stéréoisomérisie
		
 Acide lactique	 Acide lactique	
 Acide maléique $T_{fus} = 140-142^{\circ}C$	 Acide fumarique $T_{fus} = 299-300^{\circ}C$	
Nummer les deux configurations ci-dessus.		
 cis-isohumulone	 trans-isohumulone	

Généralisation :

Si une molécule A possède plusieurs carbones asymétriques et que **tous** changent de configuration (exemple de l'acide lactique), on se trouve face à un de la molécule A.

Si seuls certains carbones asymétriques changent de configuration (exemple de l'isohumulone), on se trouve face à un de la molécule A.

A vous de jouer ! ☺

Dessiner un énantiomère et un diastéréoisomère du menthol.

Menthol	Enantiomère	Diastéréoisomère
