

STÉRÉOCHIMIE

I. REPRESENTATION PLANE DES MOLECULES

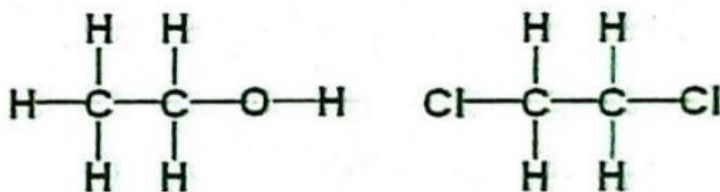
A. Formule brute

Elle ne donne que la composition de la molécule et ne renseigne pas sur l'arrangement des atomes.

Exemple : C_2H_6O

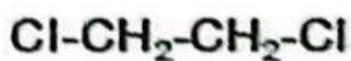
B. Formule développée

La formule développée plane fait apparaître toutes les liaisons de la molécule. Donne une idée des arrangements des H dans la molécule. Peu pratique pour les grosses molécules.



C. Formule semi-développée (pour les molécules de taille intermédiaire)

La formule semi-développée ne fait pas apparaître les liaisons simples avec l'hydrogène.



D. Formule topologique

La formule topologique ne fait apparaître que les hétéroatomes et symbolise les liaisons C-C par un tiret.

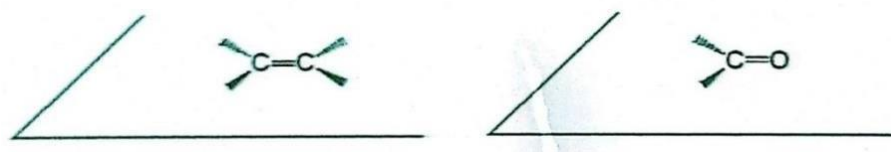
II. REPRESENTATION SPATIALE DES MOLECULES

Il existe des dizaines de méthodes de représentation selon les secteurs... On étudie les principales.

A. Représentation spatiale (procédé coin volant)

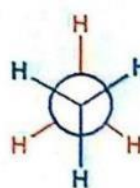
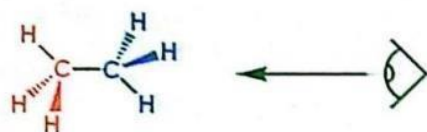
→ Technique la plus utilisée :

- Trait droit : représente une liaison dans le plan de la feuille
- Triangle plein : Représente une liaison orientée en avant de ce plan
- Triangle hachuré : Représente une liaison orientée en arrière de ce plan



B. Projection de Newman

L'observateur doit se positionner dans l'axe de la liaison de 2 carbones voisins



L'atome de devant est représenté par un cercle avec liaison au centre du cercle

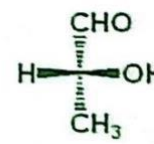
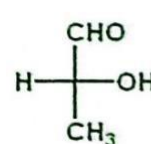
L'atome de derrière est masqué, les liaisons partent du bord du cercle

C. Projection de Fischer

→ Très utilisée en biochimie

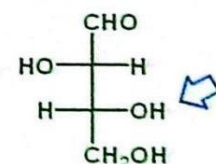
Cette projection est surtout utilisée pour **les oses et les acides aminés**.

- Un trait horizontal représente une liaison en avant du plan
- Un trait vertical représente une liaison en arrière du plan



Pour les oses et les acides aminés :

- La chaîne carbonée la plus longue est verticale
- La fonction la plus oxydée est vers le haut.
- On distingue les séries D ou L en fonction de la position de la fonction OH pour les sucres ou NH₂ pour les acides aminés du dernier stéréocentre (à gauche ou à droite).



Série à droite, donc
série D : D-thréose

III. ISOMERIE

Deux molécules différentes sont isomères lorsqu'elles sont constituées des mêmes atomes en nombre identique, c'est-à-dire qu'elles ont les **mêmes formules brutes**.

On distinguera différentes catégories d'isomérisation :

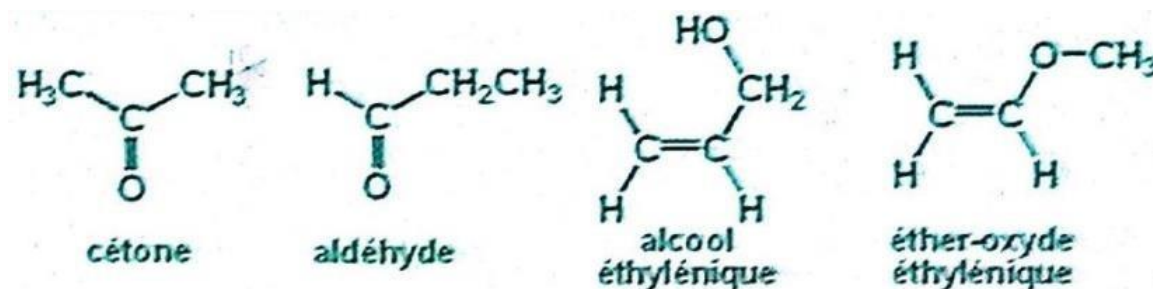
- ⇒ **Isomérisation planes** : par rapport aux formes développées planes
- ⇒ **Isomérisation spatiales** : par rapport aux formes spatiales « stéréoisomérisation »

A. Isomérisation planes

1. Isomérisation de constitution :

Deux molécules isomères de constitution possèdent la même formule brute mais **des groupements fonctionnels différents**.

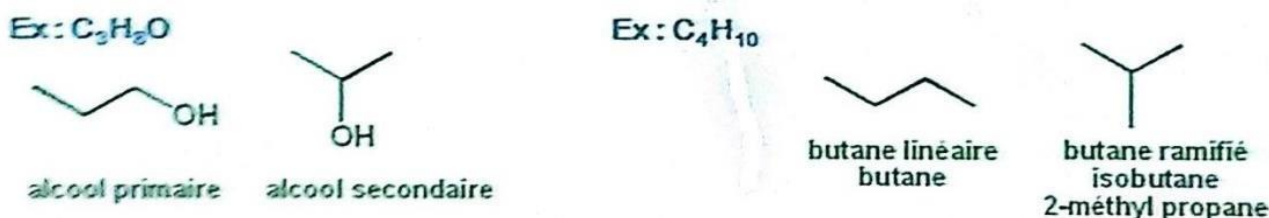
Exemple : C_3H_6O



2. Isomérisation de position :

Deux molécules isomères de position possèdent la même formule brute, même groupement fonctionnel, mais diffèrent par :

- ⇒ Soit une **position différente** du groupement fonctionnel sur la chaîne carbonée
- ⇒ Soit une **ramification différente** de la chaîne carbonée



3. Isomérisation spatiale : stéréoisomérisation

Stéréoisomères : Deux molécules sont stéréo-isomères si elles ont même formule plane (formule brute et enchaînement des atomes dans le même ordre) mais ont une **disposition spatiale de leurs atomes différente**.

Configuration : c'est la « carte d'identité » d'une molécule. C'est la structure **invariable** d'une molécule qui dépend de la nature même de la molécule.

C'est elle qui définit la molécule :

- Toute modification de configuration nécessite une rupture et reformation de liaison.
- Un changement de configuration conduit à un nouveau composé chimique



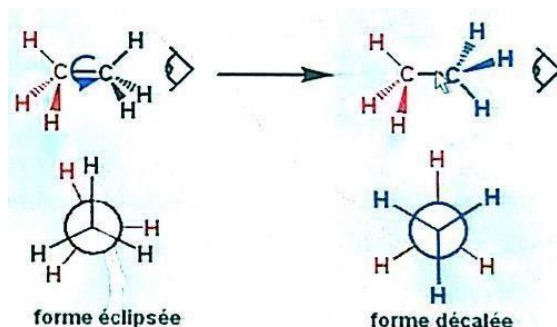
Attention ! Ne pas confondre : configuration et conformation !

Pour passer d'une **configuration** à une autre, il faut casser les des liaisons.

Conformation : La conformation caractérise les différentes formes (conformères) que peut prendre une molécule par simple rotation autour d'une liaison simple carbone-carbone.

Exemple : conformations limites décalées et éclipsées de l'éthane :

- Forme éclipsée : H de l'atome de devant qui sont dans le même axe que les H du carbone de derrière.
 - Forme décalée : H du carbone de devant qui ne seront pas du tout en face des H du carbone de derrière.
- C'est la même configuration, la même molécule avec plusieurs formes différentes de par la libre rotation.



1 molécule = 1 configuration = plusieurs conformères si simple rotation

FIN DU COURS DU 11/09/2023

Notion de chiralité :

Le mot *chiral* est dérivé du grec *kheir*, qui signifie « main ».

Un objet pouvant exister sous deux formes, non superposables, images l'une de l'autre, est chiral (main, chaussure...).

Cette notion de chiralité s'applique aux molécules :

- Une molécule chirale est une molécule non superposable à son image dans un miroir.
- Une molécule chirale ne peut posséder ni plan, ni centre de symétrie. (L'absence de plan et de centre de symétrie est une condition à la chiralité.)
- A toute molécule chirale correspond une autre molécule chirale : son image dans un miroir. Ces deux molécules ont une relation d'énantiomérie (ce sont deux énantiomères).

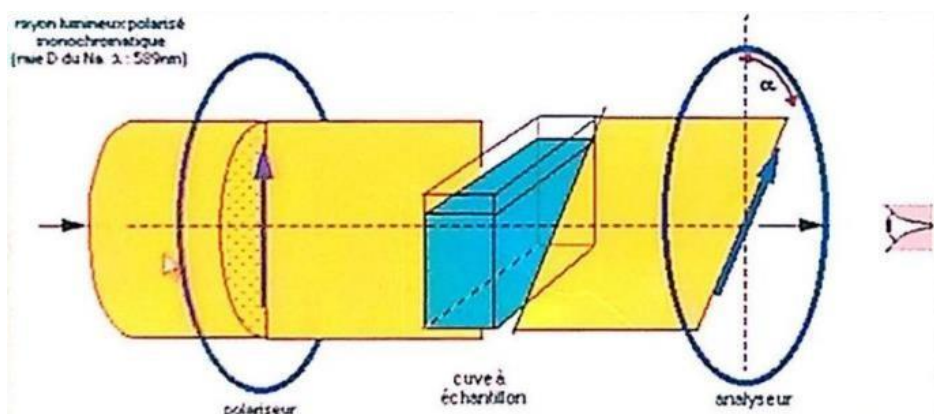
Deux énantiomères ont des propriétés physico-chimiques identiques mise à part leur action sur la lumière polarisée (propriétés optiques opposées). On les appelle donc aussi **des isomères optiques**.

Notion d'activité optique :

L'activité optique est la conséquence de la chiralité.

Définition :

Une molécule polarisée optiquement active fait tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée. On dit aussi qu'elle est douée d'un pouvoir rotatoire.



Si une molécule chirale dévie le plan de polarisation sur la droite : $\alpha > 0$; dextrogyre ; (+);

Son énantiomère déviara le plan de polarisation sur la gauche : $\alpha < 0$; levogyre ; (-); (I)

Un mélange équimolaire (50/50) de 2 énantiomères est appelé mélange racémique.

Il existe des molécules chirales à centre chiral (stéréocentre) ou sans centre chiral (on n'étudiera pas ces molécules-là)

Chiralité à centre chiral :

Le C asymétrique (noté C*) : c'est un carbone tétragonal lié à 4 substituants différents. Il n'y a alors que 2 possibilités de disposition des 4 substituants autour du C, donc 2 configurations différentes.



Deux configurations différentes, images l'une de l'autre par rapport à un miroir et non superposables : on a donc deux molécules chirales (2 énantiomères).

Expression des configurations :

But : pouvoir distinguer et nommer les stéréoisomères

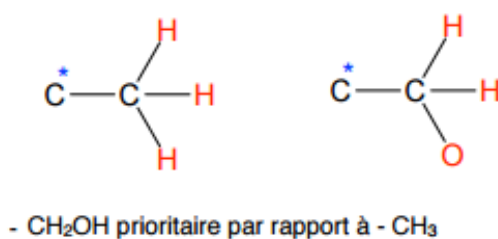
Règles séquentielles de **CAHN, INGOLD, PRELOG (CIP)**

Définir une hiérarchie parmi les substituants d'un C*

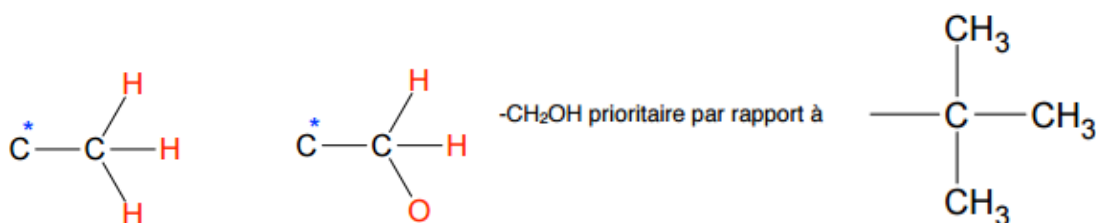
⇒ **Règle n°1** : On accorde la priorité au substituant fixé au centre chiral par l'atome de n° atomique (Z) le + élevé :



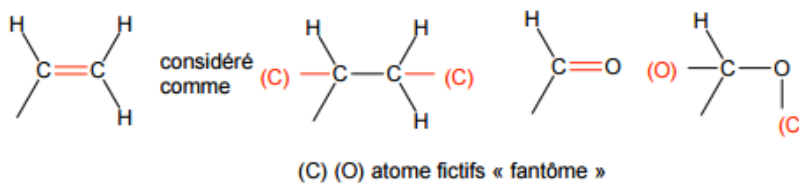
⇒ **Règle n°2** : Lorsque deux substituants différents sont fixés au stéréocentre par 2 atomes identiques, il faut examiner les atomes en 2^{ème} position.



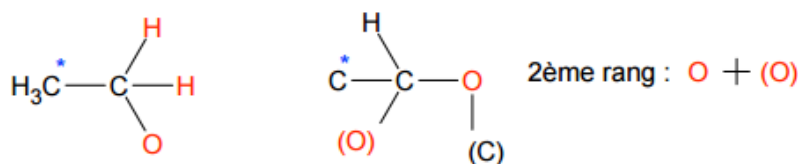
⇒ **Règle n°3** : Il suffit d'un atome de plus grand n° atomique pour que le groupement soit prioritaire



⇒ **Règle n°4** : cas des liaisons multiples : Une liaison multiple avec un atome est considérée comme autant de liaisons simples avec cet atome (Utilisation des atomes « fantômes »)



Exemple : comparaison -CH₂OH et -CH=O

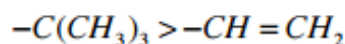
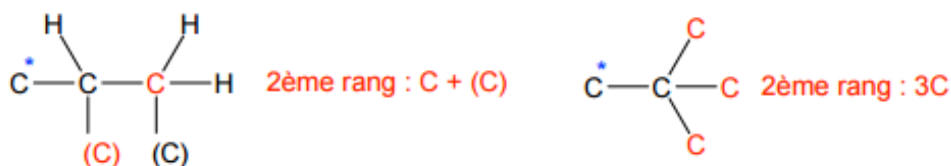


2^{ème} rang : O

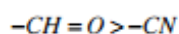
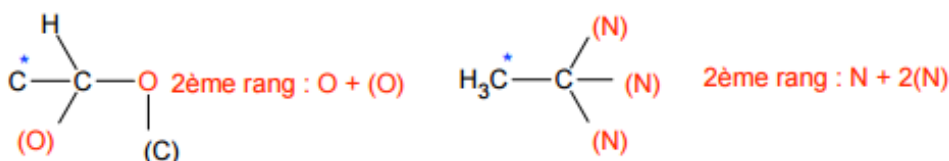
-CH=O > -CH₂OH

Remarque : Si on doit comparer un atome et son fantôme, c'est l'atome qui l'emporte.

Exemple : Comparaison : $-C(CH_3)_3$ et $-CH=CH_2$

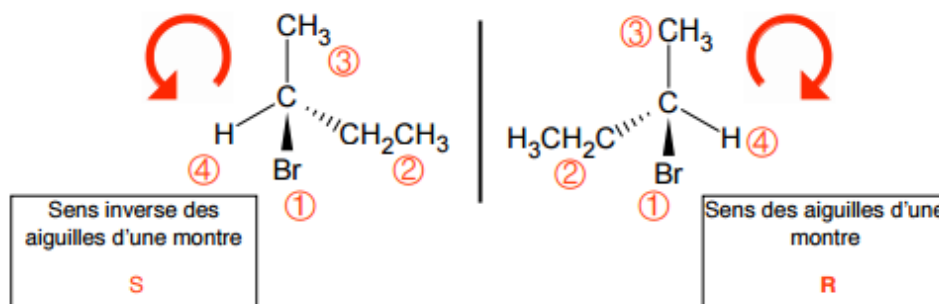


Exemple: Comparaison $-CN$ et $-CH=O$



Détermination de la configuration absolue d'un C*

Exemple : 2-bromobutane :



- On **numérote** les 4 substituants du C* en utilisant les règles de CIP
- On regarde la molécule selon l'axe C*-4, en **plaçant ce substituant 4 en arrière**
- On regarde dans quel sens on passe du numéro 1, au 2, au 3 :
 - Si le sens de rotation est le **sens des aiguilles d'une montre**, le carbone est **Rectus (R)**
 - Si le sens de rotation est le **sens inverse des aiguilles d'une montre**, le carbone est **Sinister (S)**

Molécules à 2 C* :

2^n stéréoisomères 2^{n-1} couples d'énantiomères

Règle générale : $n = C^*$

$N=2$ tétroses : $2^2 = 4$ stéréoisomères, 2 couples d'énantiomères

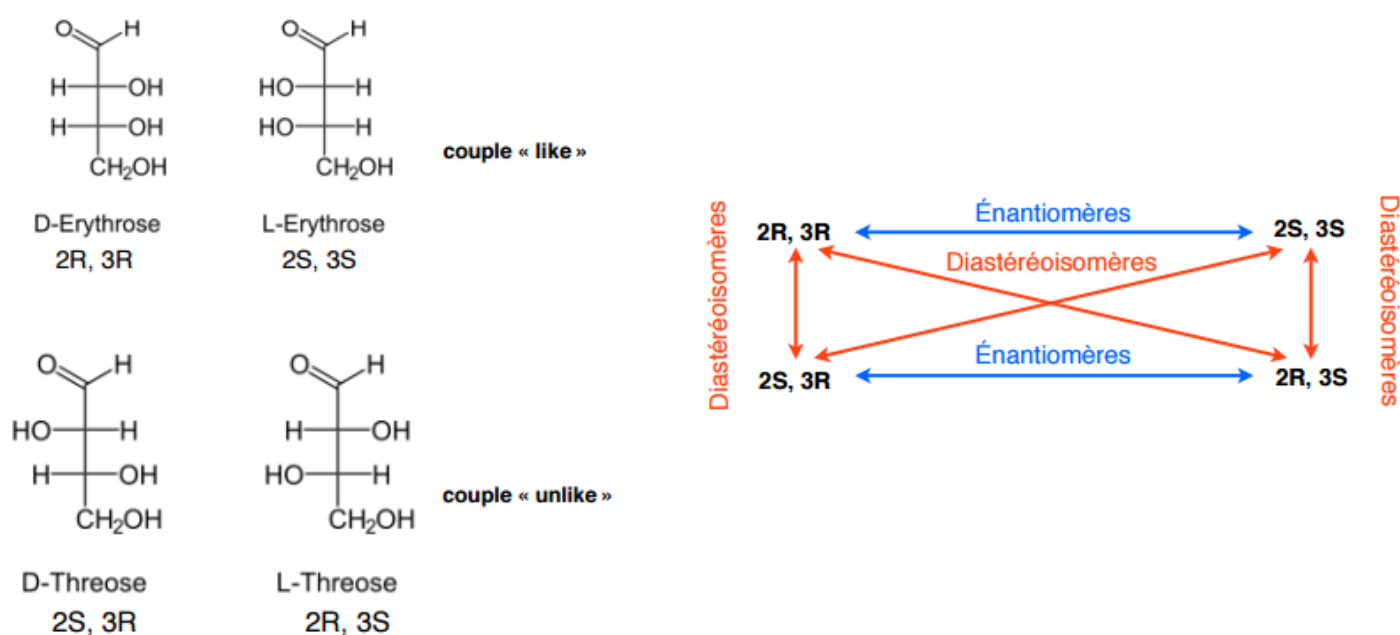
La fonction la plus oxydée est en haut et la fonction aldéhyde est prioritaire donc elle porte le carbone 1, puis suivent les autres 2, 3, 4.

Si le groupement 4 est sur un barreau horizontal (en avant du plan), ça veut dire qu'on a regardé la molécule du mauvais côté et il faut donc inverser.

Si le substituant 4 est cependant dans le plan, alors on ne peut pas savoir, ce raccourci ne marche plus, on doit réécrire la molécule en coin volant et appliquer les règles CIP.

S'il s'agit d'isomères, et que l'un est l'image de l'autre par rapport à un miroir, alors sa configuration sera son opposé (si R alors S et si S alors R). Si on n'est pas à l'aise avec la représentation de Fisher, on peut utiliser la représentation du procédé du coin volant.

Exemple des tétroses :



Pour l'image dans un miroir c'est **l'inverse**. R devient S et inversement...

Le couple d'énantiomère est appelé couple « like », quand la configuration des 2 carbones est la même (les 2 sont R ou les 2 sont S)

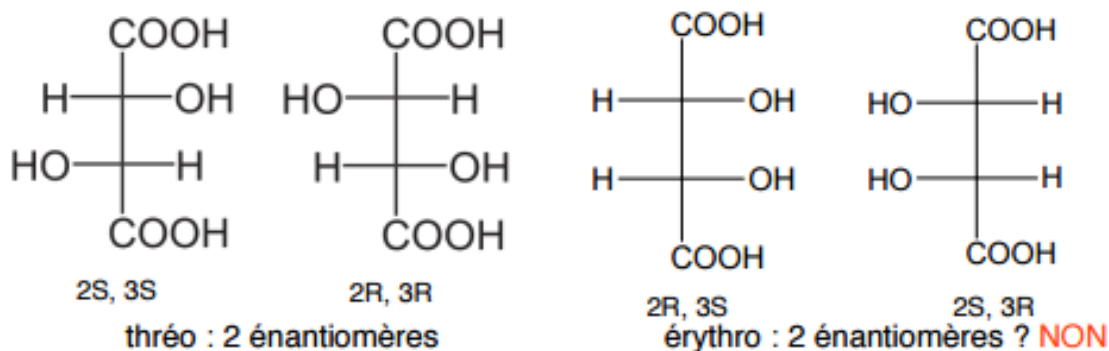
Le couple où la configuration des 2 C* n'est pas la même est appelée couple « unlike »

Diastéréoisomères : stéréoisomères qui ne sont pas des énantiomères

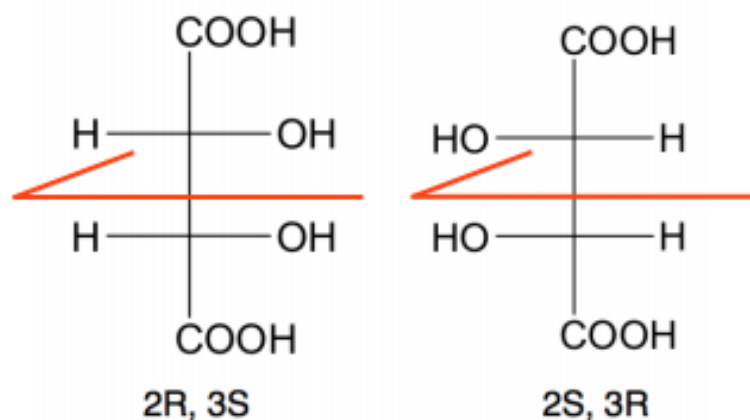
Cas particulier intéressant (pour culture générale, 2022) :

Cas particulier : molécules avec 2 C* mais 3 substituants identiques

Exemple : Acide tartrique :



Plan de symétrie : superposable l'une sur l'autre = même molécule :



→ 1 seul érythro que l'on appelle «**méso**»

Achirale (plan de symétrie) + pas d'activité optique.

2C* mais seulement 3 stéréoisomères : 2 thréo + 1 érythro (**méso**).

Au niveau biologique : 2 énantiomères peuvent avoir **2 activités biologiques différentes** (mêmes propriétés physico-chimiques, activités optiques différentes)

- **Thalidomide** : commercialisation sous forme racémique (R sédatif, S tératogène)
- **Limonène** : R odeur orange/S odeur citron
- **Carvone** : R saveur menthe verte/S saveur cumin
- **Chloramphénicol** : R, R anti-bactérien/S,S inactif
- **Propanolol** : R contraceptif/S bêta bloquant