

Chapitre 6: stéréochimie

Connaissances indispensables :

- ☐ Formules brute, semi-développée, topologique
- ☐ Représentation de Cram, Newmann.
- ☐ Stéréoisomères.
- ☐ Conformations, configurations absolues R, S, Z et E.
- ☐ Règles de Cahn, Ingold, Prélog.

Savoir faire :

- ☐ Ecriture des formules selon les différentes conventions.
- ☐ Représentation des molécules selon les différentes conventions.
- ☐ Trouver les isomères correspondant à une formule brute.
- ☐ Savoir utiliser les différentes représentations des molécules.
- ☐ Déterminer une configuration absolue.

1 Représentation

On peut représenter les molécules de plusieurs façons: elles permettent de donner plus ou moins d'information sur la molécule.

a) Représentations planes

Formule brute: c'est la donnée de la composition de la molécule

ex: le butane C_4H_{10} la propanone: C_3H_6O l'acide 3-hydroxy-butanoïque: $C_4H_8O_3$

Formule semi-développée: On donne l'enchainement de la chaîne principale.

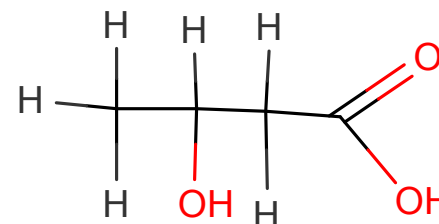
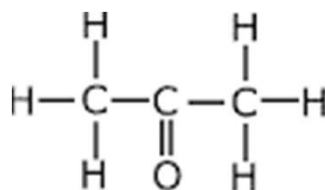
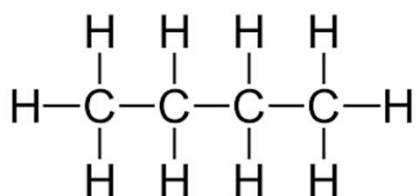
ex: le butane $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ ou $CH_3CH_2CH_2CH_3$

la propanone: CH_3COCH_3

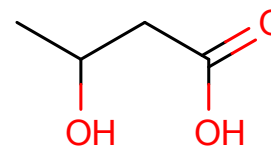
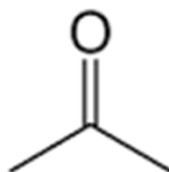
l'acide 3-hydroxy-butanoïque: $CH_3CHOHCH_2COOH$

Formule développée: On représente toutes les liaisons par des traits

ex:

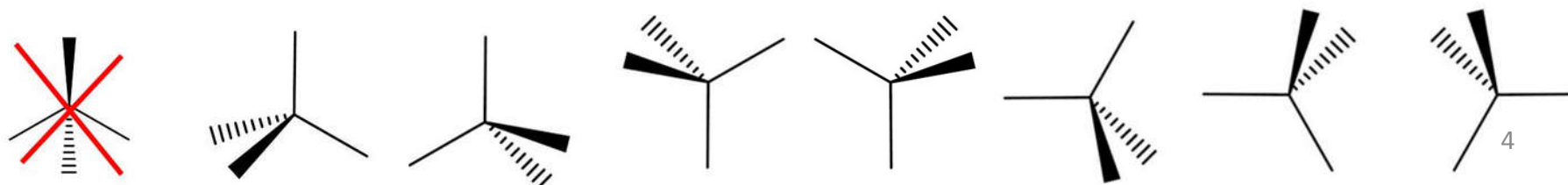
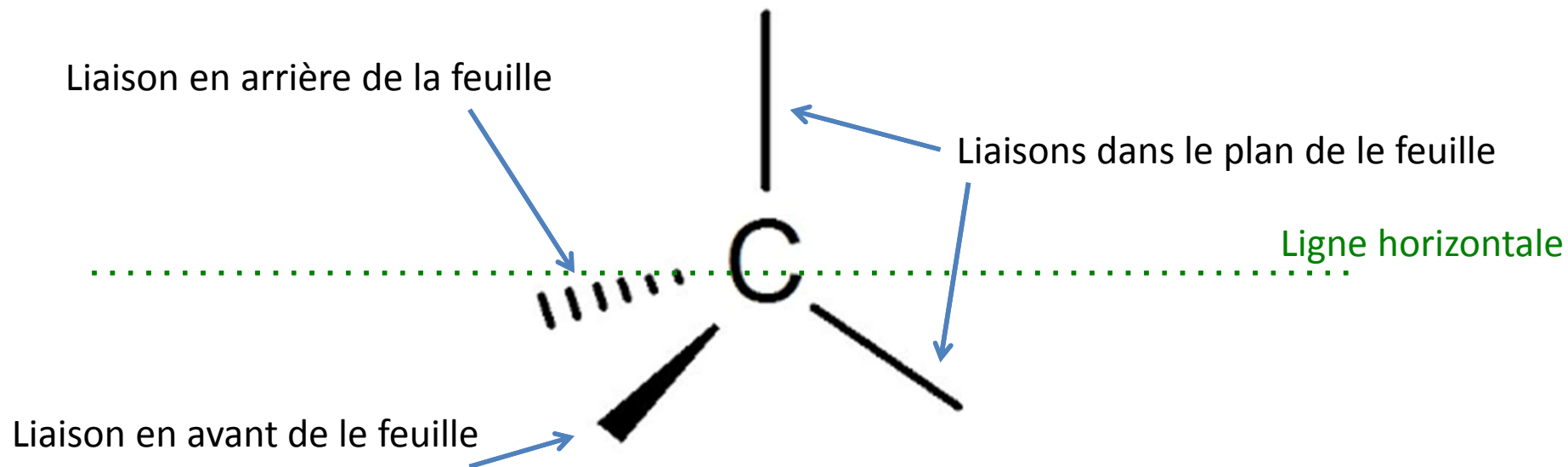


Formule topologique: On ne représente plus les « C » des atomes de carbone. On ne représente plus les « H » des hydrogène liés aux atomes de carbone, ni les liaisons C-H.



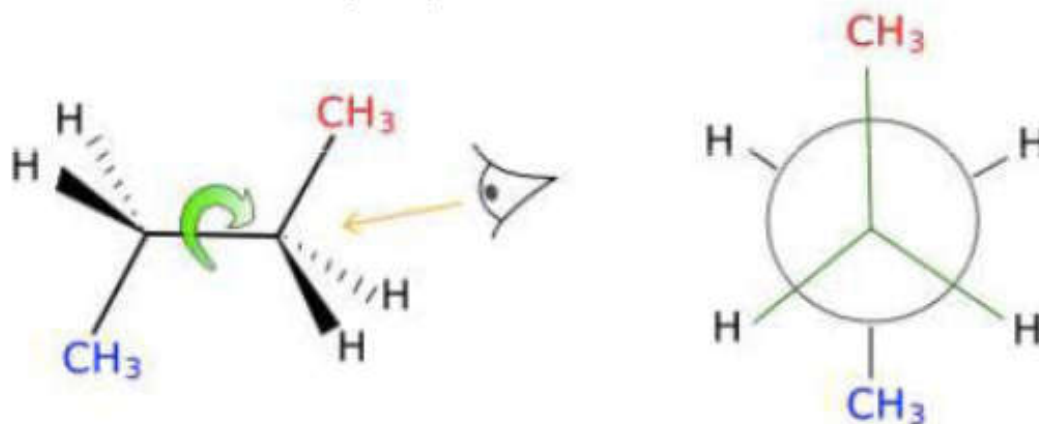
b) Représentations spatiales

- Représentation de Cram:



-Représentation de Newman:

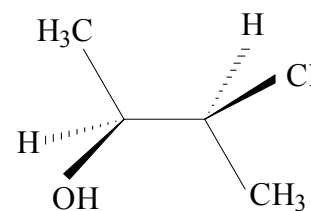
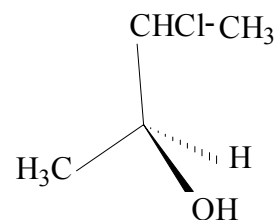
Dans la représentation de Newman, la molécule est regardée dans l'axe d'une liaison simple C-C entre deux atomes de carbone voisins. Les liaisons issues des deux atomes sont projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison étudiée :



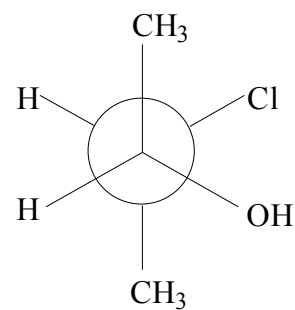
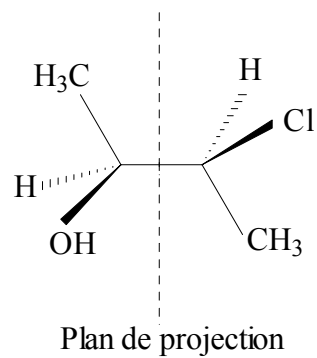
Les liaisons de l'atome le plus proche (de l'observateur) sont représentées par des segments partant du même point, formant des angles de 120° .

Le second carbone (le plus éloigné de l'observateur), éclipsé par le premier, est représenté par un cercle. Les liaisons de cet atome sont représentées par des segments s'arrêtant à la périphérie du cercle.

REPRÉSENTATIONS DE CRAM



REPRÉSENTATION DE NEWMAN

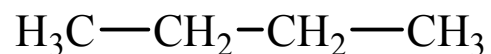


2. Isomérisation

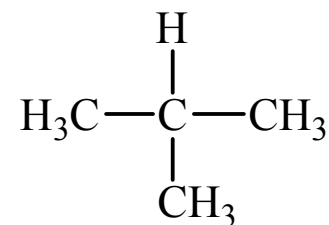
- Def (p22): **Isomérisation** : Des isomères sont des molécules de même formule brute qui ne sont pas superposables. On distingue les **isomères de constitution** (ou isomères plans) et les **stéréoisomères**.
- a) Isomérisation plane:
 - Def (p22): Des **isomères de constitution** présentent des enchaînements d'atomes différents (formules semi-développées planes différentes). Leurs propriétés physiques et chimiques sont différentes.

Isomérisation de chaîne : (poly p20)

L'enchaînement des atomes sur le squelette carbone est différent



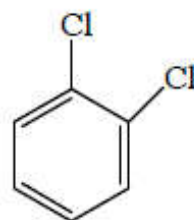
$$T_b = -0,5\text{ }^\circ\text{C}$$



$$T_b = -12\text{ }^\circ\text{C}$$

Isomérisation de position :

Ils ont la même fonction, mais le groupement fonctionnel ou une insaturation (une double liaison entre deux carbones) est porté par des carbones différents de la chaîne carbonée

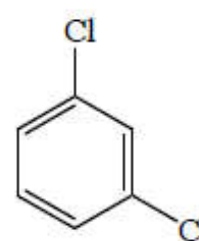


ortho

$$\mu = 2,3\text{ D}$$

$$T_{\text{éb}} = 183\text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{fus}} = -17,5^\circ\text{C}$$

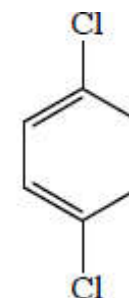


méta

$$\mu = 1,5\text{ D}$$

$$T_{\text{éb}} = 172\text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{fus}} = -25^\circ\text{C}$$



para

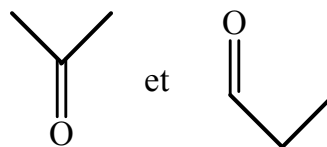
$$\mu = 0$$

$$T_{\text{éb}} = 173\text{ }^\circ\text{C}$$

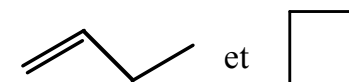
$$T_{\text{fus}} = 53^\circ\text{C}$$

Isomérisation de fonction :

Ils ont des groupements fonctionnels différents



et



et

b) isomérisie spatiale
(définitions p21)

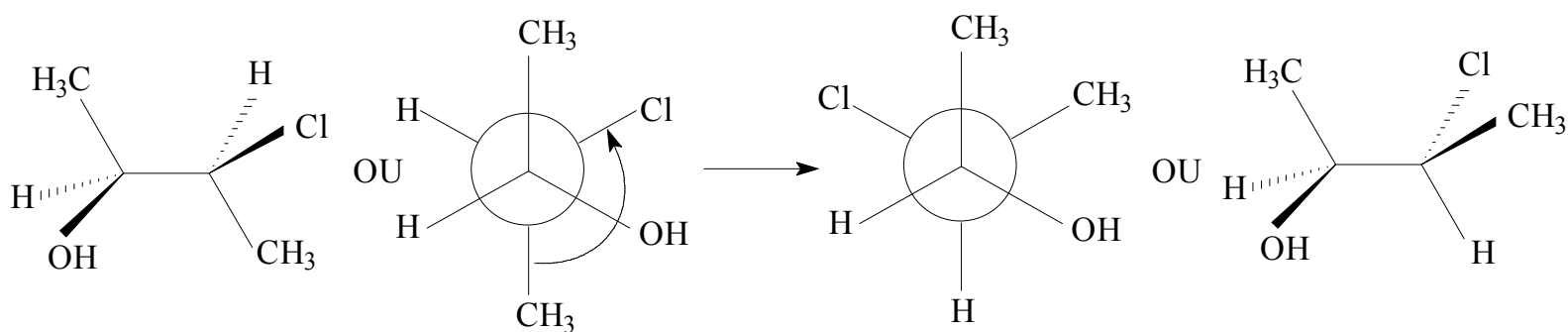
Stéréoisomères : ce sont des molécules de même constitution qui ne diffèrent les unes des autres que par la disposition des atomes dans l'espace. On distingue les isomères de conformation et de configuration.

Isomères de conformation ou conformères : le passage d'une forme à l'autre résulte de rotations autour de liaisons σ .

Isomères de configuration : le passage d'une forme à l'autre nécessite la rupture d'une liaison chimique (σ ou π).

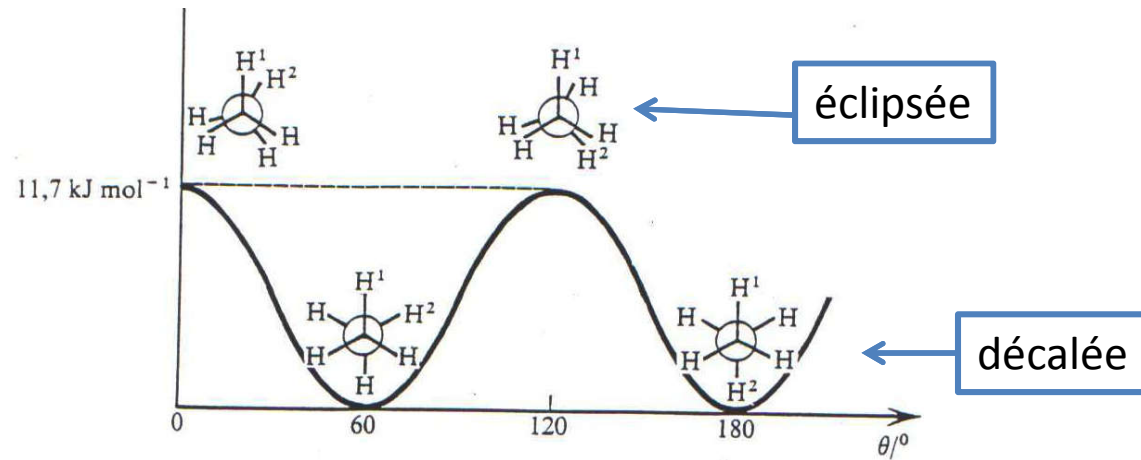
Les isomères de conformation (Poly page 22)

EXEMPLE DE CONFORMATIONS



ANALYSE CONFORMATIONNELLE

ETHANE



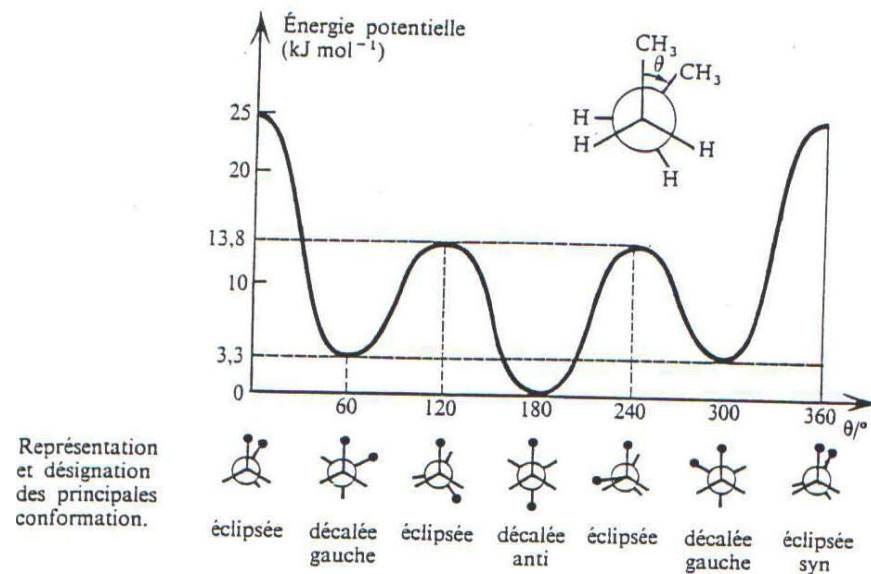
BUTANE

Connaître les termes:

Éclipsée,

Décalée gauche

Décalée anti

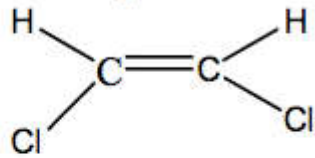


Les isomères de configuration:

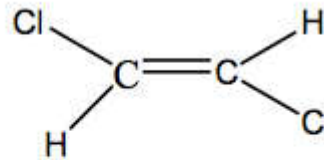
Définitions (p21)

Isomères de configuration : le passage d'une forme à l'autre nécessite la rupture d'une liaison chimique (σ ou π). Il s'agit donc de molécules différentes que l'on peut isoler.

Ex : 1,2-dichloroéthylène



Première configuration
Teb=60°C

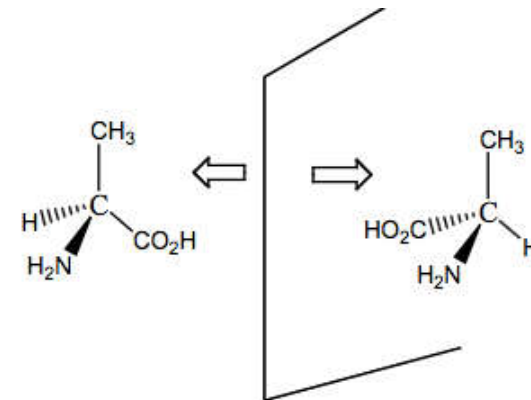


Deuxième configuration
Teb= 47°C

stéréoisomères séparable
par distillation

Cassure d'une liaison π

Ex: cassure d'une liaison σ

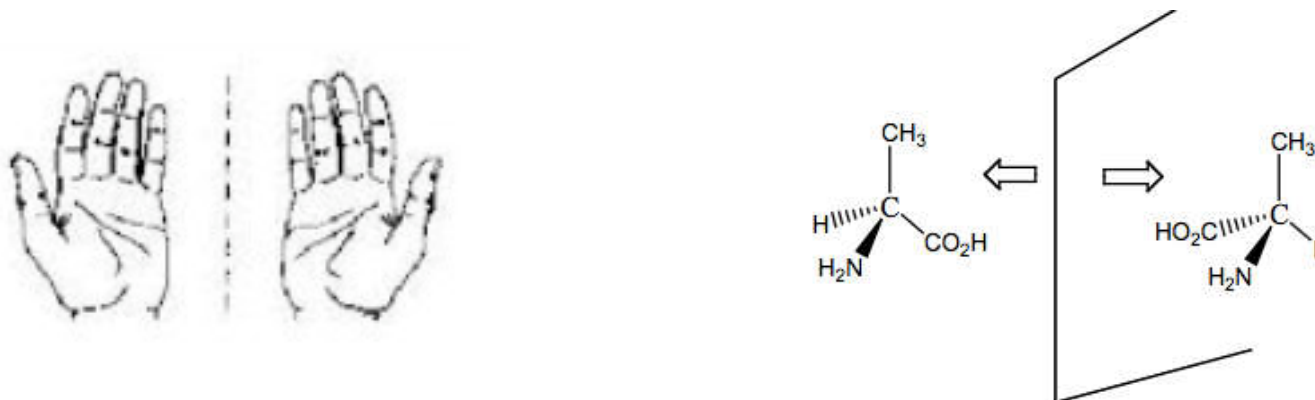


Définitions (p21)

Chiralité : une molécule chirale est une molécule qui n'est pas superposable à son image donnée par un miroir plan.

Les deux configurations correspondantes sont appelées des **énantiomères**.

On admet qu'une molécule possédant un plan ou un centre de symétrie est **achirale**.



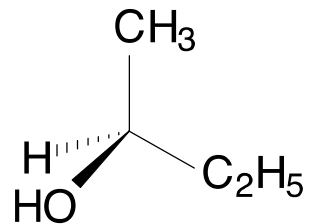
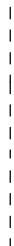
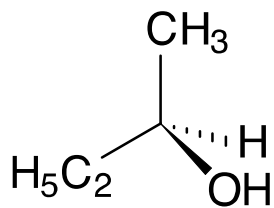
Carbone asymétrique : c'est un atome de carbone lié à quatre substituants différents.

Mélange racémique : c'est un mélange équimolaire de deux énantiomères.

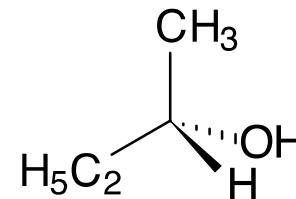
Diastéréoisomères : ce sont des stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères.

EXEMPLES DE MOLÉCULES CHIRALES

MOLECULES POSSEDANT UN CARBONE ASYMETRIQUE



soit



3. Configuration absolue d'un carbone asymétrique

Un carbone asymétrique (C*) a 4 substituants différents. Nous allons les classer grâce aux règles de Cahn, Ingold et Prelog.

- On classe les substituants par valeur **décroissante du numéro atomique Z** de l'atome directement lié au C* (dit le rang 1).

Ex : $\text{CH}_3\text{-CBrClH}$ alors $Z(\text{Br}) > Z(\text{Cl}) > Z(\text{C}) > Z(\text{H})$

Ex : L'acide 2-aminobutanoïque :

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}\text{NH}_2\text{COOH}$ alors $Z(\text{N}) > Z(\text{C}) > Z(\text{H})$

Lorsque deux atomes sont identiques au niveau 1, on développe en écrivant pour chacun les trois atomes de niveau 2. Cela définit trois branches de développement sur chaque atome.

On compare les deux atomes prioritaires de chacune des branches, s'ils sont différents, on en déduit le substituant prioritaire est celui de l'atome de Z le plus grand. S'ils sont identiques, on regarde les autres atomes jusqu'à trouver une différence.

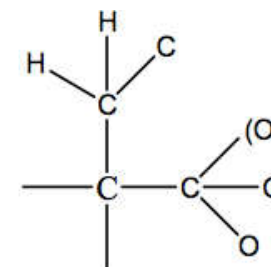
Ex : $-\text{CH}_2\text{Cl}$ prioritaire devant $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Ex : $-\text{CHCl}_2$ prioritaire devant $-\text{CHClCH}_3$

Ex : L'acide 2-aminobutanoïque :

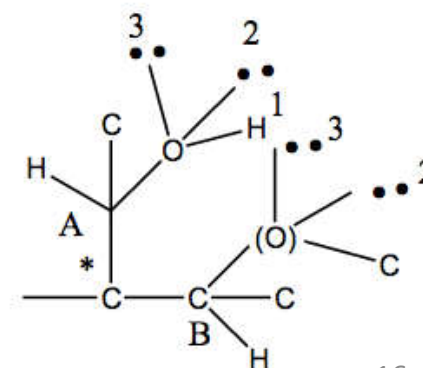
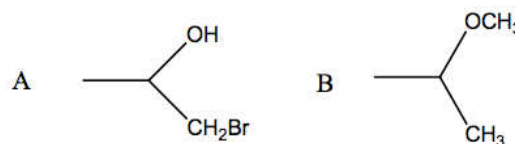
2 des groupements ont un carbone pour le rang 1

Au rang 2 $Z(\text{O}) > Z(\text{C})$ donc $-\text{COOH}$ est prioritaire devant CH_2CH_3

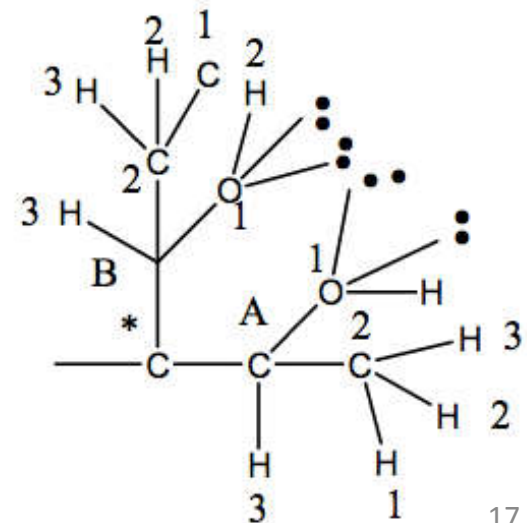
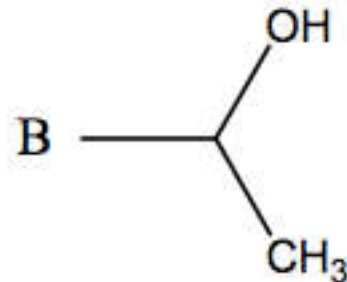
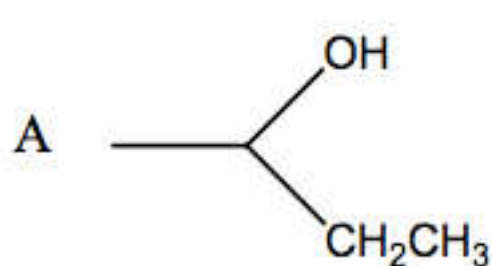


S'il y a égalité des prioritaires d'un rang. On prend la branche prioritaire et on fait de même au rang 3.

Ex: substituants A et B

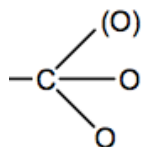


On continue jusqu'à obtenir une différence.
 Si le développement est terminé et identique au niveau n , alors on revient au niveau $n-1$ et on compare entre elles les branches suivantes dans l'ordre de priorité.

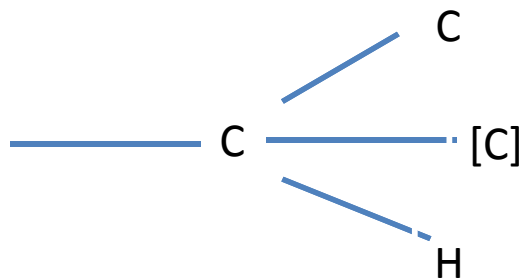


- Lorsqu'il y a une liaison multiple, on met dans le rang suivant autant d'atome que de liaison:

- ex $-\text{COOH}$



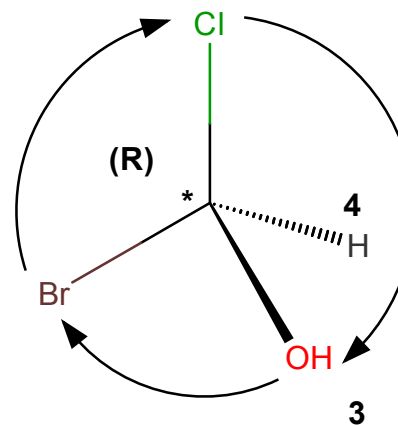
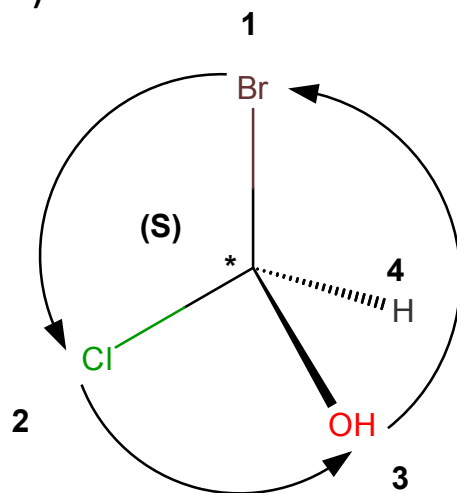
- Ex $-\text{CH}=\text{CH}_2$:



Donner la configuration absolue d'un carbone

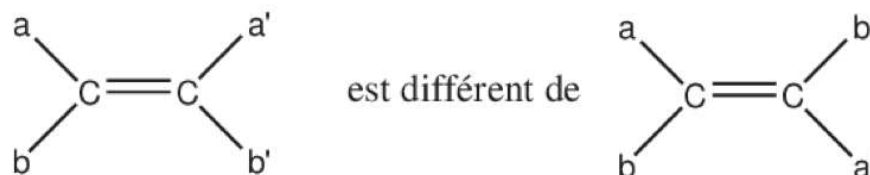
- Maintenant que nous avons l'ordre C.I.P. des substituant du carbone asymétrique, on va pouvoir lui donner **sa configuration absolue**, ou **son descripteur stéréochimique**.
- On a donc le carbone C* et ses 4 substituants: sub1, sub2, sub3, sub4.
- On regarde la molécule dans le sens C* -sub4.
- Pour faciliter cela, on dessine le carbone dans l'espace (représentation de Cram) de façon à avoir le Sub4 derrière la feuille.
- On trace des flèches courbes qui passent de sub1 à sub2 puis sub2 à sub3 puis sub3 à sub1. Cela forme un cercle, comme un volant de voiture (attention qui ne passe JAMAIS ni par C*, ni par sub4, car l'axe C*-sub4 est l'axe du « volant » et le numéro 4 est « dans le moteur »)
- Si les flèches font tourner le volant **vers la droite**, on dit que **C* est (R)**, comme « rectus » en latin.
- Si les flèches font tourner le volant **à gauche**, on dit que **C* est (S)**, comme « sinister » en latin.

$Z(\text{Br}) > Z(\text{Cl}) > Z(\text{O}) > Z(\text{H})$



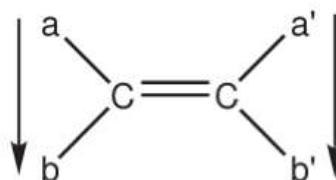
4. Diastéréoisomérisie

- Des diastéréoisomères sont des isomères de configuration qui ne sont pas énantiomères. Les propriétés physiques et chimiques sont différentes.
- Dans les alcènes : diastéréoisomérisie géométrique (Z/E) Cause : blocage en rotation par la liaison π . (les carbones ne sont pas chiraux)

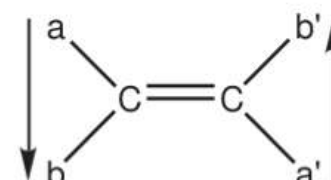


- Nomenclature : classement des substituants avec CIP sur chaque C.

Ex : $a > b$ et $a' > b'$



Configuration Z

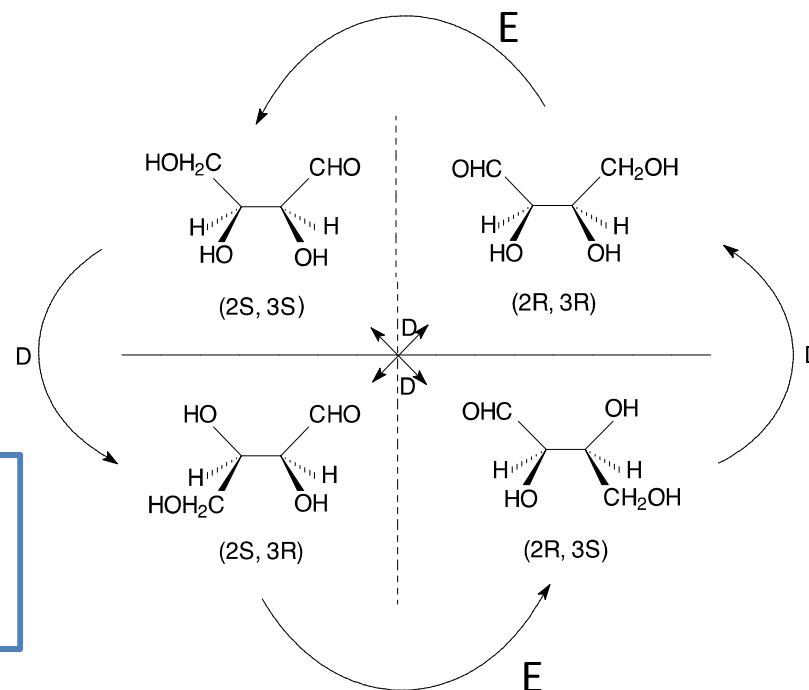


Configuration E

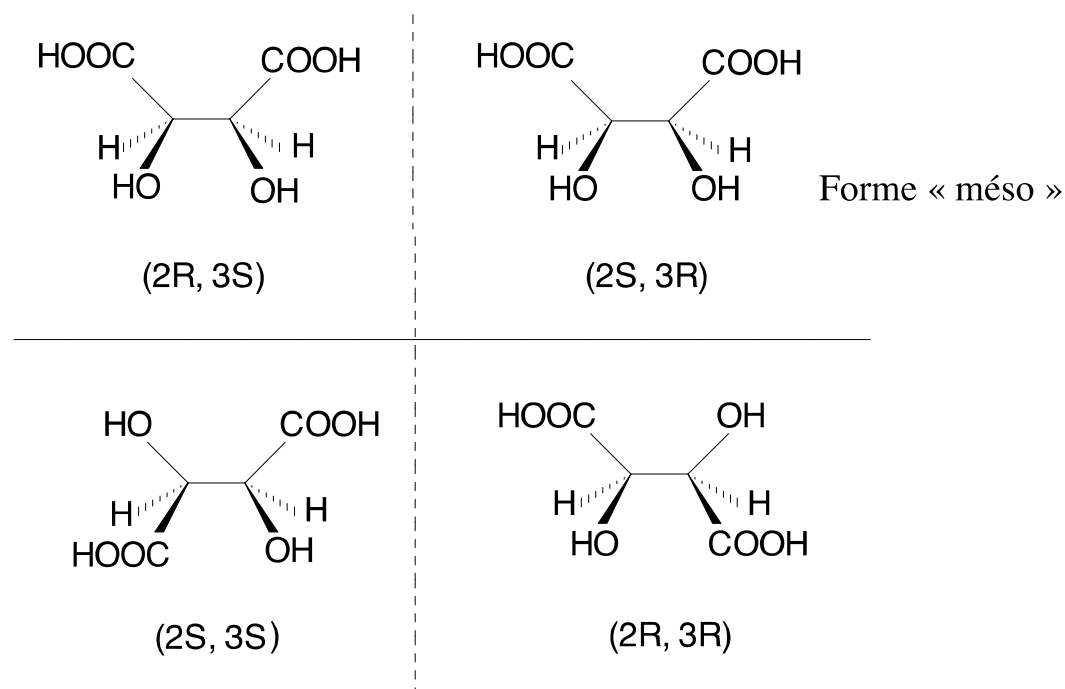
- Autres diastéréoisoméries : molécules possédant plusieurs plus d'un C*.
Cas de 2 C* : chaque C peut être R ou S => 4 combinaisons possibles. On obtient deux groupes d'énantiomères :

E : Enantiomères
D : Diastéréoisomères

Rem : Pour les énantiomères
Les deux C* changent de configuration
Lors de la symétrie dans le miroir.



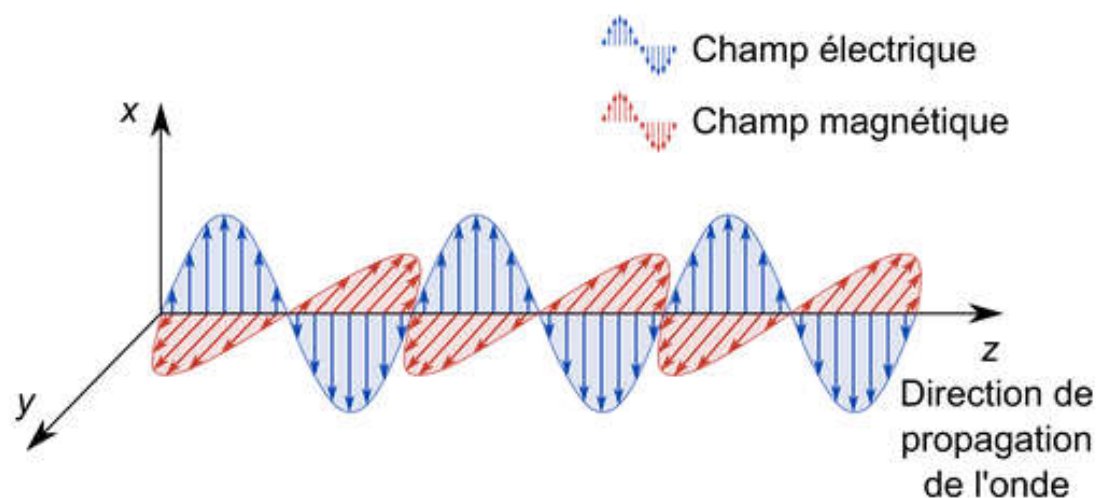
- Cas particulier : si les substituants des 2 C* sont identiques, les molécules (R,S) et (S,R) sont identiques. Il existe un plan de symétrie dans la molécule qui n'est plus chirale. On parle alors de forme **méso**.



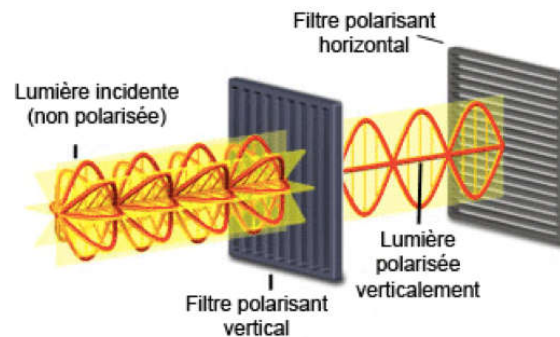
24

4. Enantiométrie: détection expérimentale

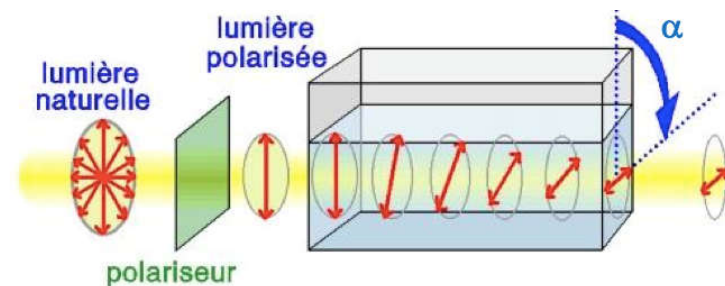
- Expérimentalement, il est possible de différencier deux énantiomères par leur action sur la lumière polarisée rectilignement.
- La lumière naturelle est une onde transversale présentant une symétrie de révolution par rapport à sa direction de propagation (ici z).



- A l'aide d'un polariseur, on peut obtenir **une lumière polarisée rectilignement** du champ électrique E dans une direction fixe.



- Certaines substances, appelées **optiquement actives**, possèdent la propriété de faire tourner d'un angle α la direction du champ électrique.
- si $\alpha > 0$, substance dextrogyre
- si $\alpha < 0$, substance lévogyre



Loi de Biot

- Pour une solution d'une espèce optiquement active :

$$\alpha = [\alpha]_0 l c$$

où :

α : **pouvoir rotatoire de la solution, i.e. angle de déviation**

l : longueur de la cellule en dm

c : concentration massique de la substance optiquement active en g.mL⁻¹

$[\alpha]_0$: **pouvoir rotatoire spécifique** en mL.g⁻¹.dm⁻¹

- Pour une solution d'un mélange d'espèces optiquement actives :

$$\alpha = \sum l [\alpha]_{0i} c_i$$

Loi de Biot (application pour les mélanges racémiques)

- Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés.

Soit 2 énantiomères A et A' :

$$[\alpha]_{0A} = -[\alpha]_{0A'}$$

- Pour une solution d'un mélange d'espèces optiquement actives (somme sur les espèces i) :

$$\alpha = \sum l [\alpha]_{0i} c_i$$

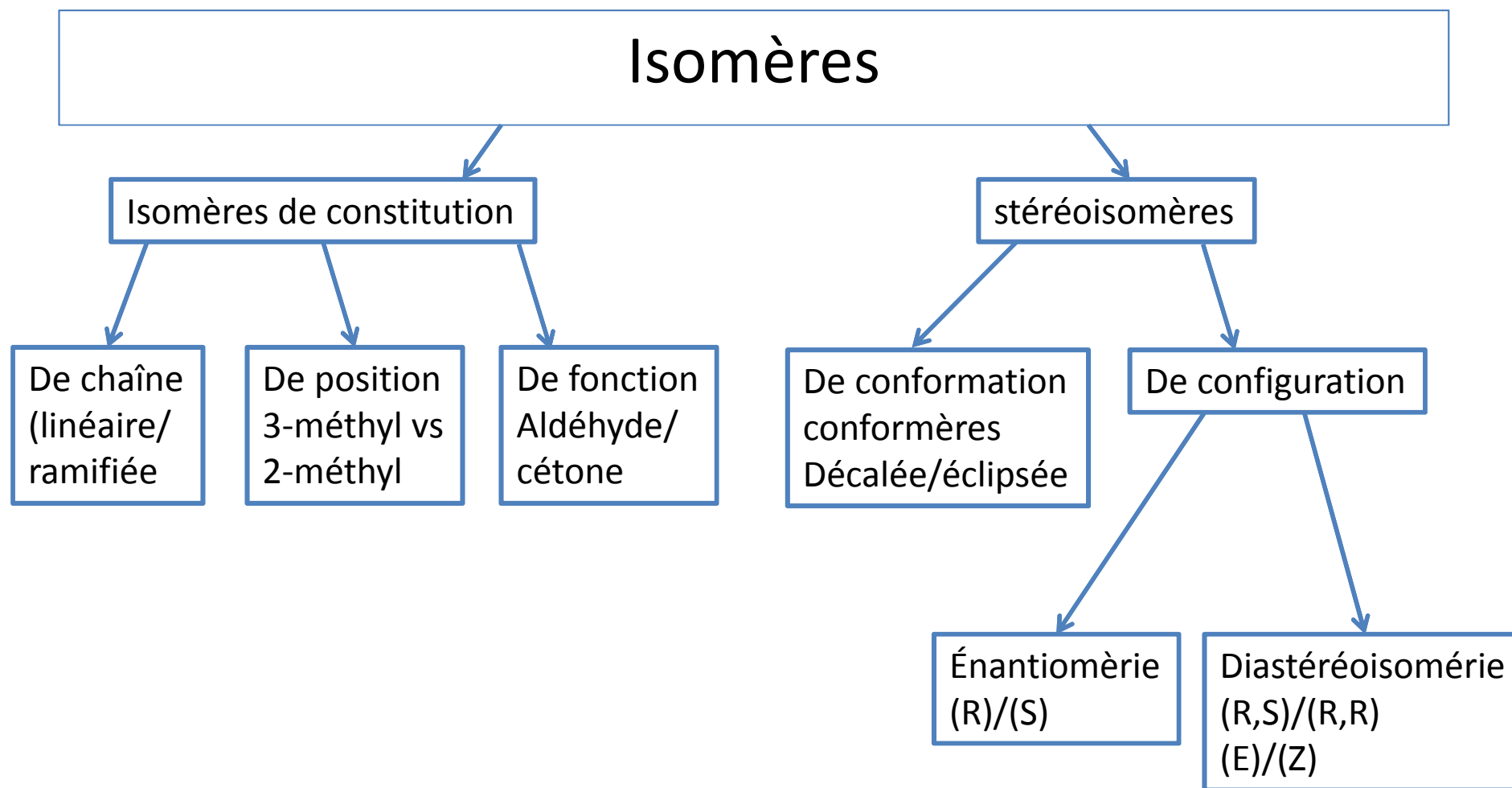
- Donc pour un mélange racémique :

Soit un mélange racémique de 2 énantiomères A et A'. Par définition d'un mélange racémique, les concentrations de A et de A' sont les mêmes : $c_A = c_{A'}$

Donc le pouvoir rotatoire :

$$\begin{aligned}\alpha &= \sum l [\alpha]_{0i} c_i = l [\alpha]_{0A} c_A + l [-[\alpha]_{0A}] c_{A'} = l [\alpha]_{0A} c_A + l (-[\alpha]_{0A}) c_A \\ &= l c_A ([\alpha]_{0A} - [\alpha]_{0A}) = 0^\circ\end{aligned}$$

récapitulatif



Pour aller plus loin:

Polarisation de la lumière

- <https://www.youtube.com/watch?v=PjfK0l13GdY>
- https://www.youtube.com/watch?v=SECfm_2e0Mw

- Conformères : agitation

<http://www.ecoenergiotech.fr/spip.php?article104>

Autre cours en ligne :

<http://slideplayer.fr/slide/11197/>