

stéréochimie II

Youtube
(prépa chimie)

stéréochimie II
1

Isomères : m même formule brute $C_xH_yX_zN_tO_u$

isom. de constitution
pas m même formule développée

stéréoisomères

+ m même formule développée

pas m même disposition des atomes ds l'espace

isom. de fonction

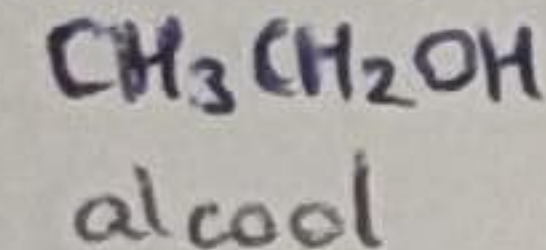
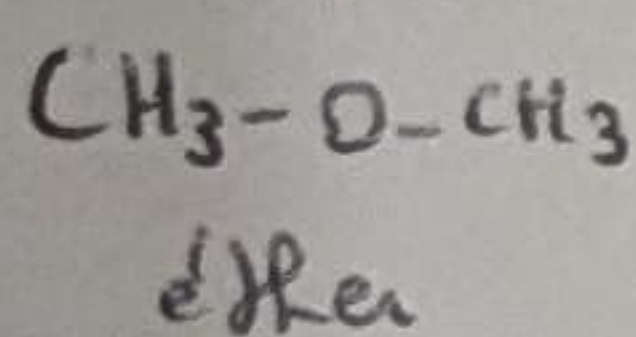
isom. de position

de chaîne (squelette)

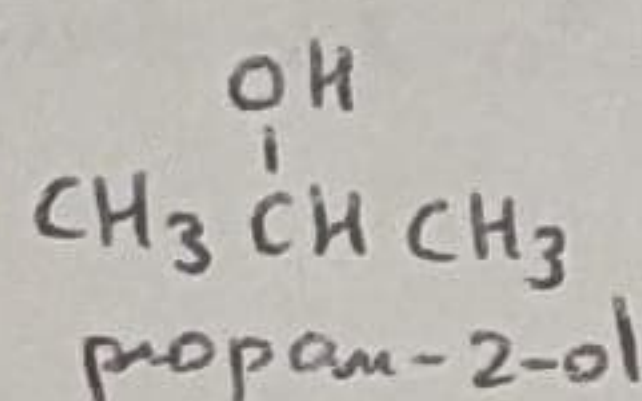
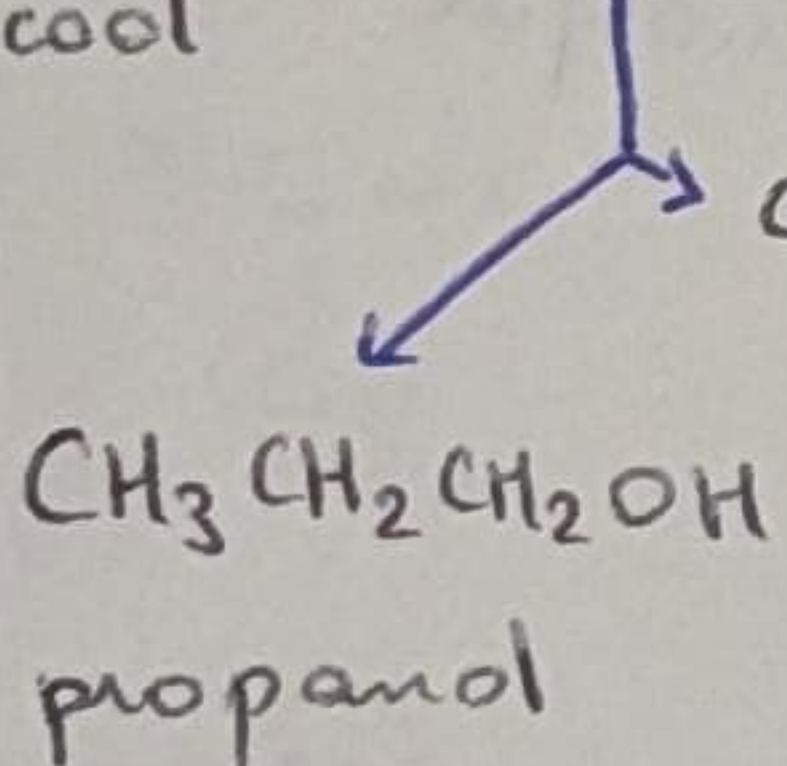
stéréois. de configuration

de conformation

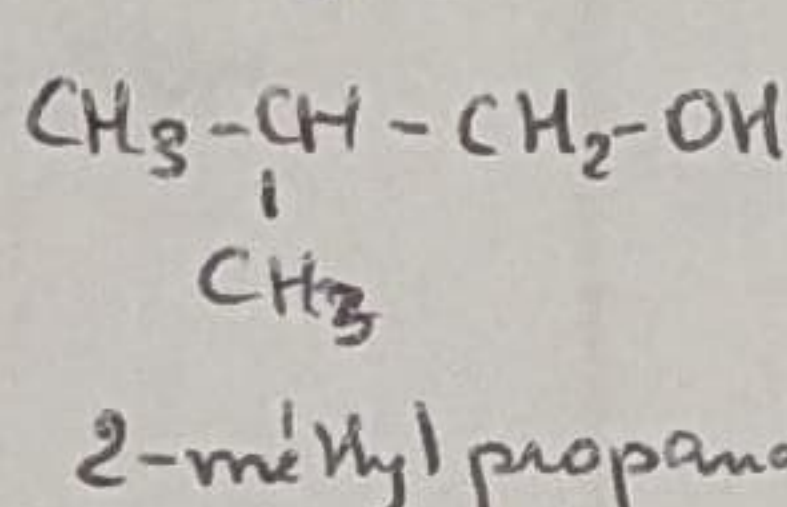
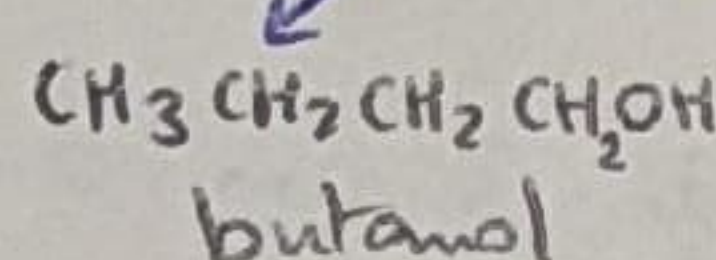
Ex C_2H_6O



Ex C_3H_8O

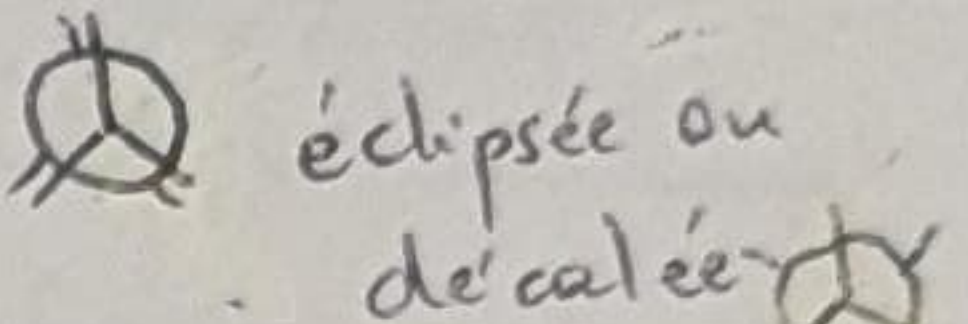
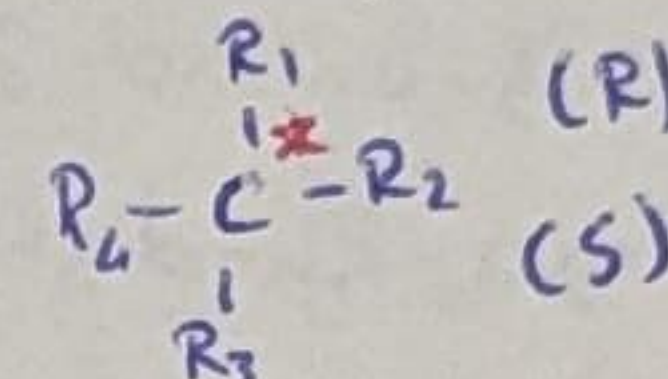


Ex C_4H_8O



génomérique

optique



ici 1 seule configuration

Ex éthane a 1 seule forme

liaison - pour avoir C^*

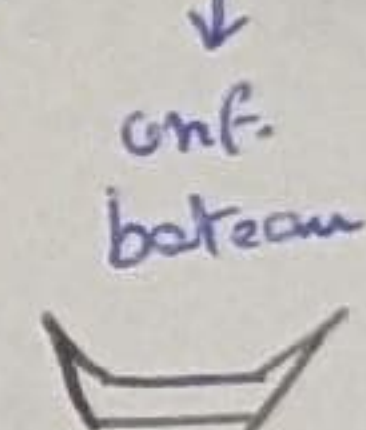
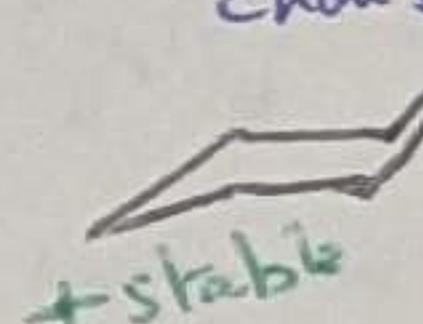
énantiomères m prop phyl/ch

Seule ≠ est (+) et (-)

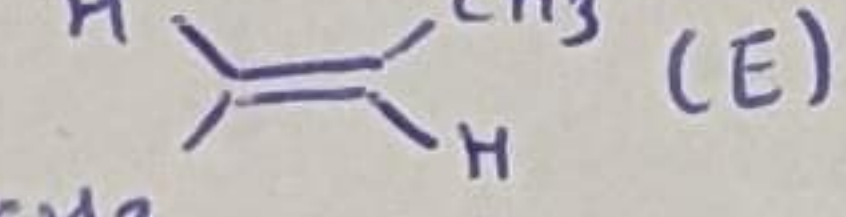
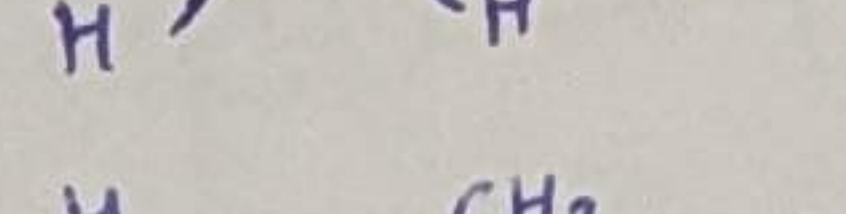
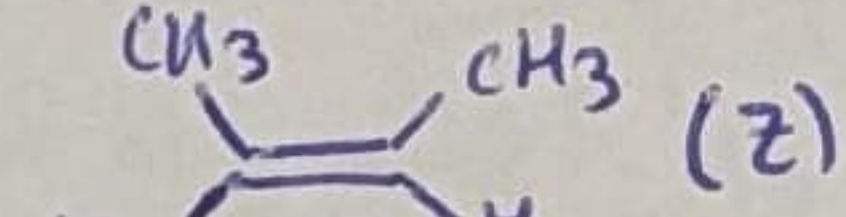
Ex cyclohexane

conformation chaise

conf. bateau



but-2-ène



diastéréoisomère ont prop phyl/ch ≠

Ex : Soit $C_6H_8BrNO_2$

1) Nb d'insaturations ?

Si $C_xH_yX_zN_tO_u \rightarrow N_i = x + 1 + \frac{t - y - z}{2}$

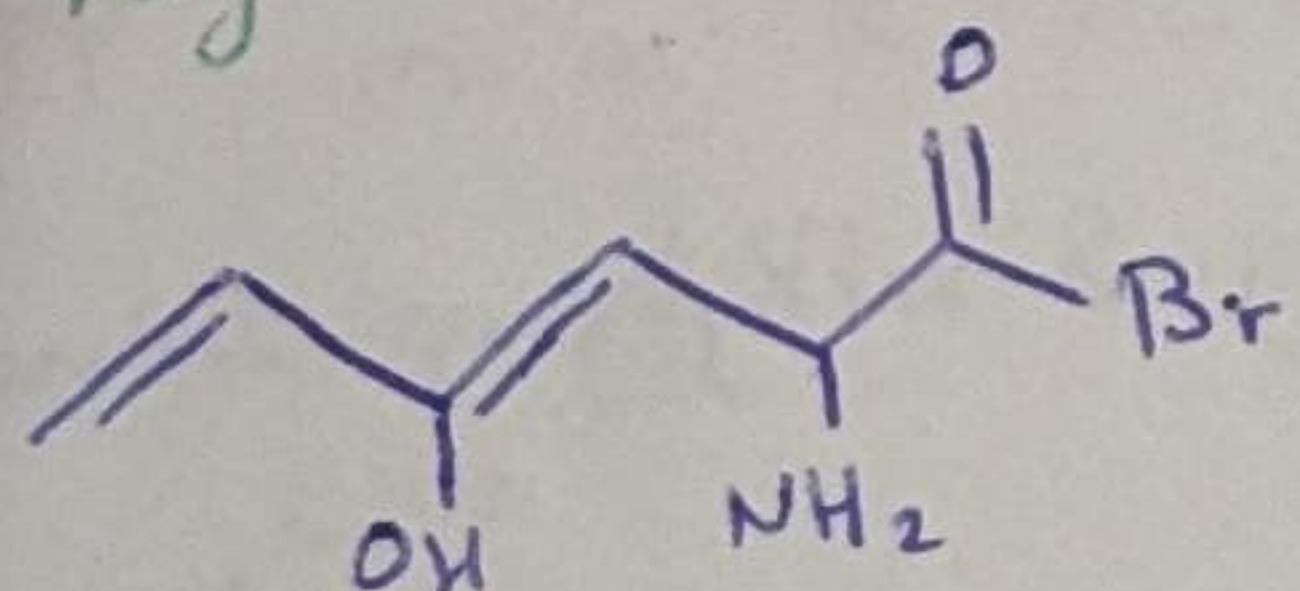
ou $N_i = \frac{2m_C + 2 - m_H - m_X + m_N}{2}$

ou $N_i = m_{IV} + 1 + \frac{m_{III}}{2} - \frac{m_I}{2}$
trivalent monovalent tétravalent

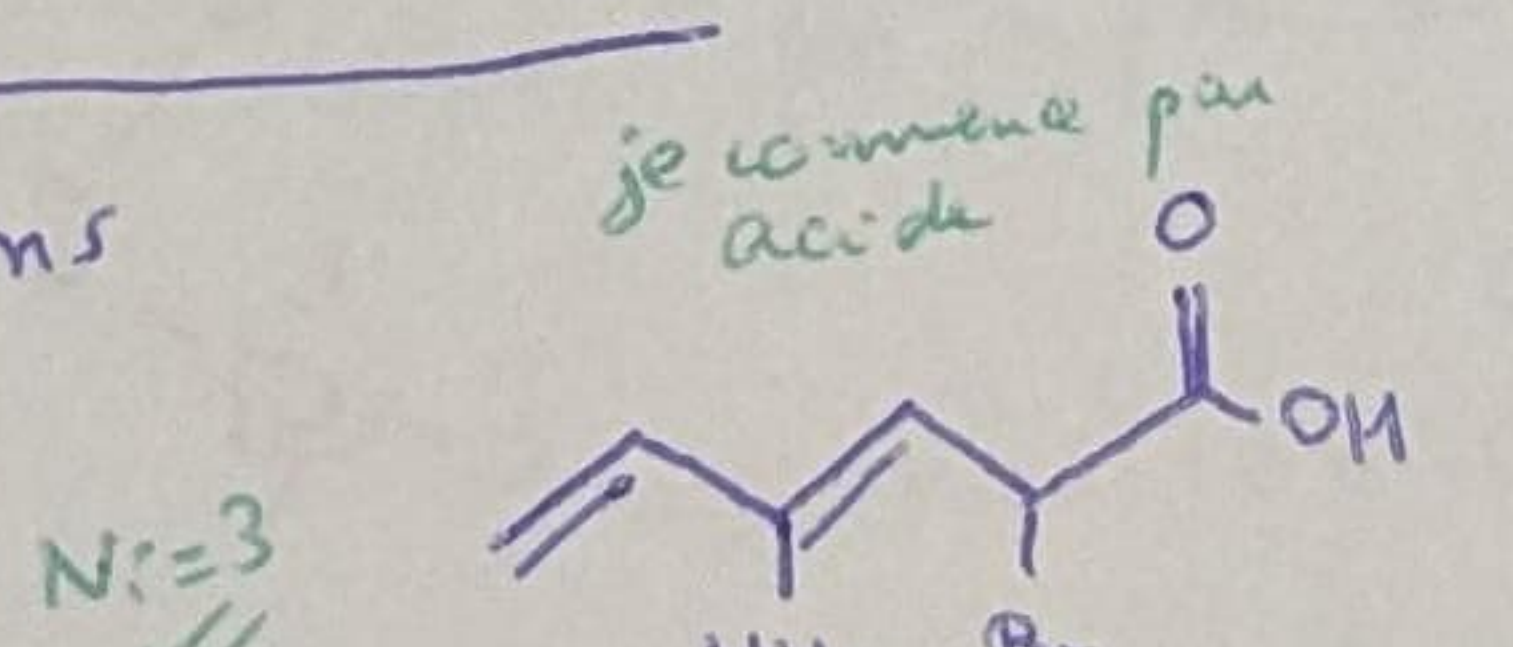
ici $C_6H_8BrNO_2 \Rightarrow 3$ insaturations

2) Donner 4 isomères de fonction

j'échange NH_2/Br
halogénure d'acide

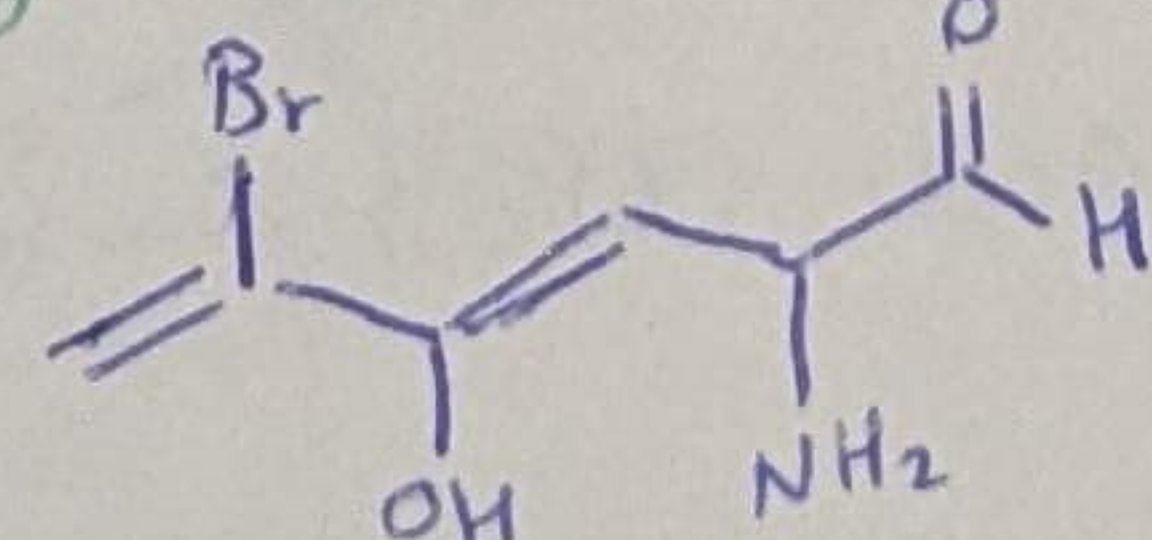


bromure de 2-amino-4-hydroxy hexa-3,5-diénoyle



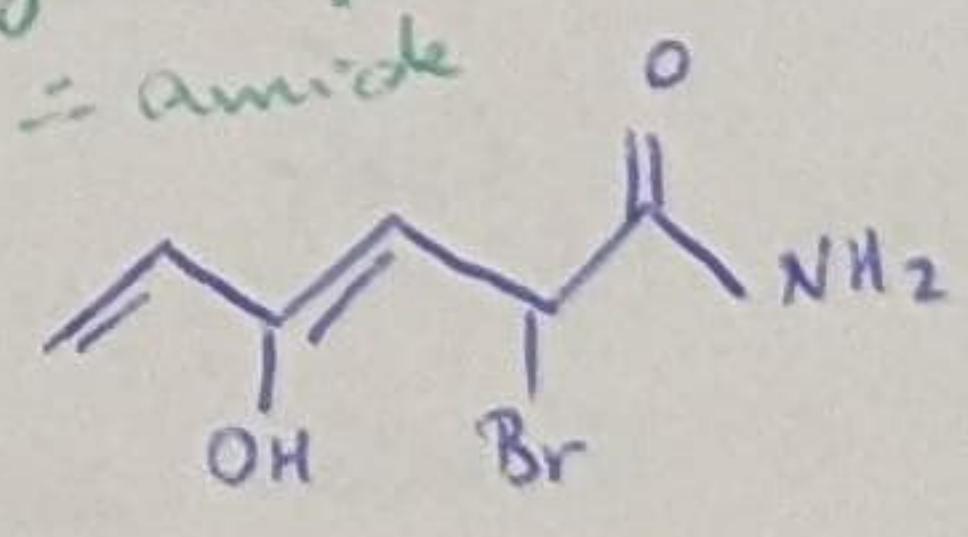
acide 2-amino-2-bromo hexa-3,5-diénoïque

j'échange H/Br = aldéhyde



2-amino-5-bromo-4-hydroxy hex-3,5-diéнал

j'échange OH/NH_2
= amide

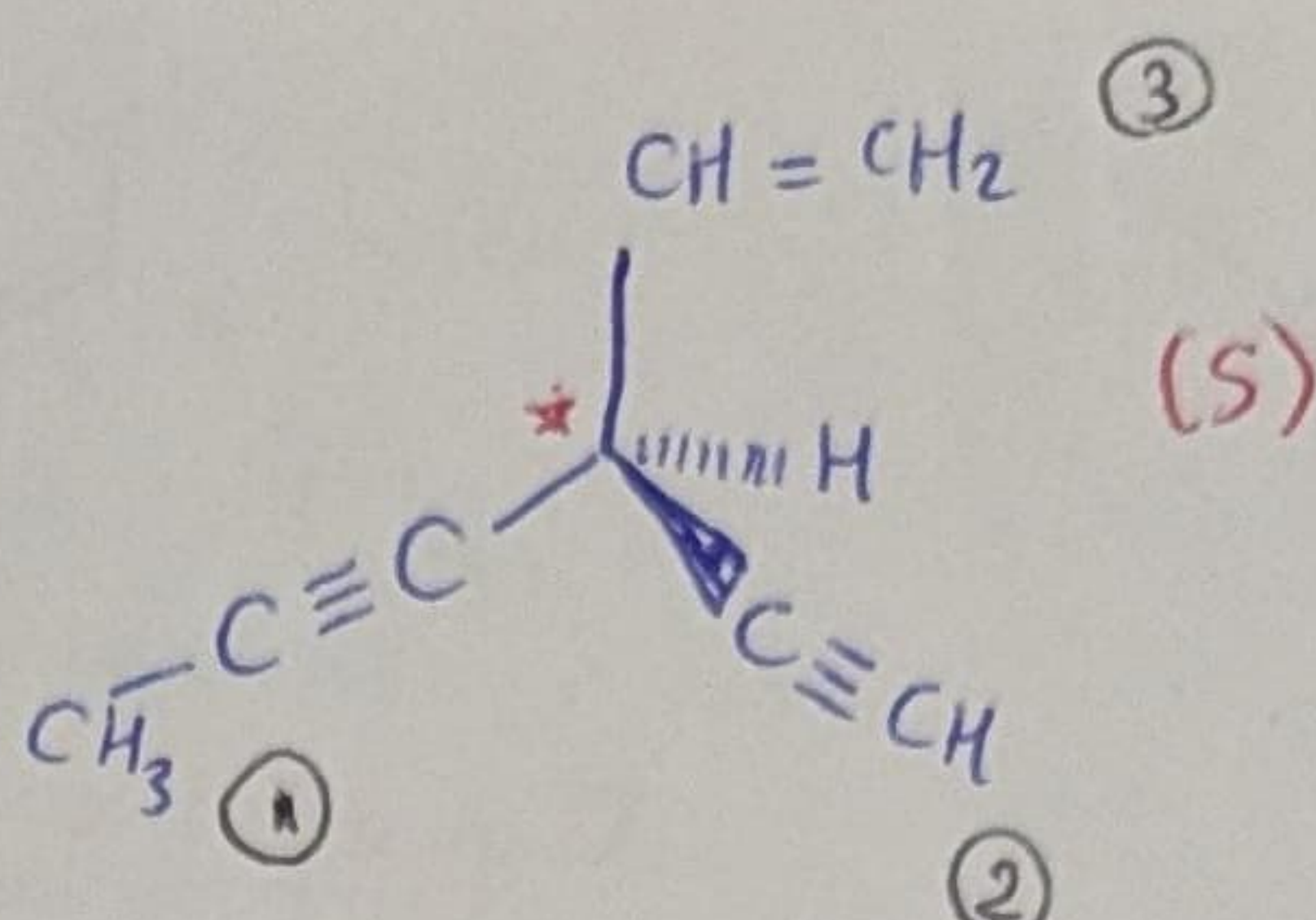
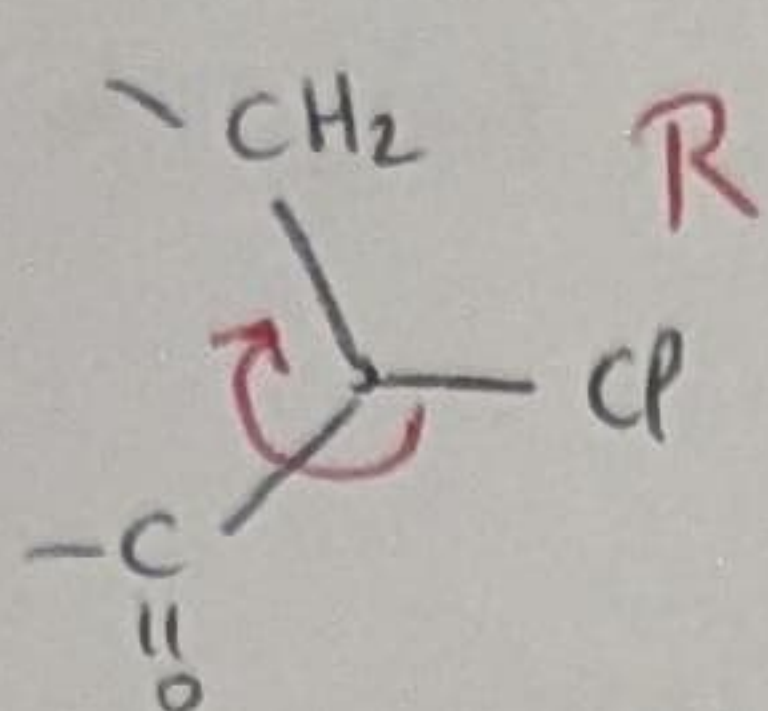
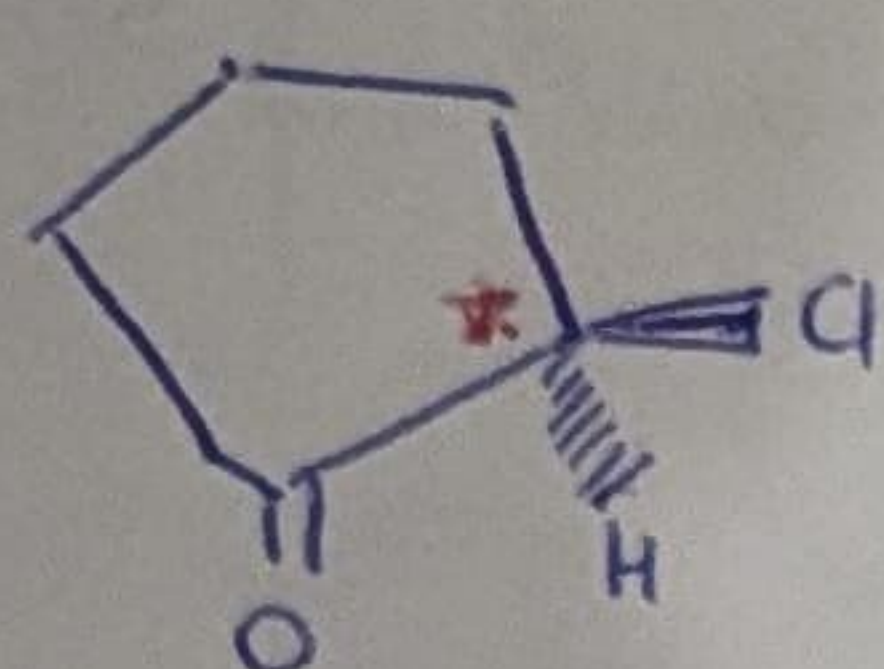


2-bromo-4-hydroxy hexa-3,5-diénamide

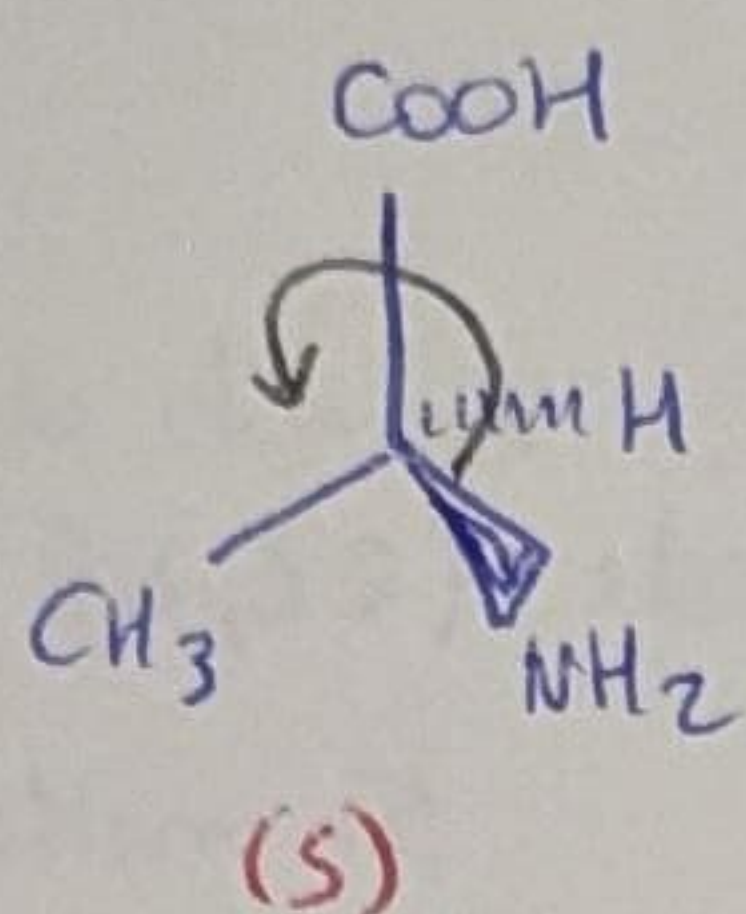
1 insaturation $\rightarrow C=C / C=O / C=N-$
 \rightarrow cycle C1=CCCCC1

C1=CC=CC=C1 = 4 insaturations

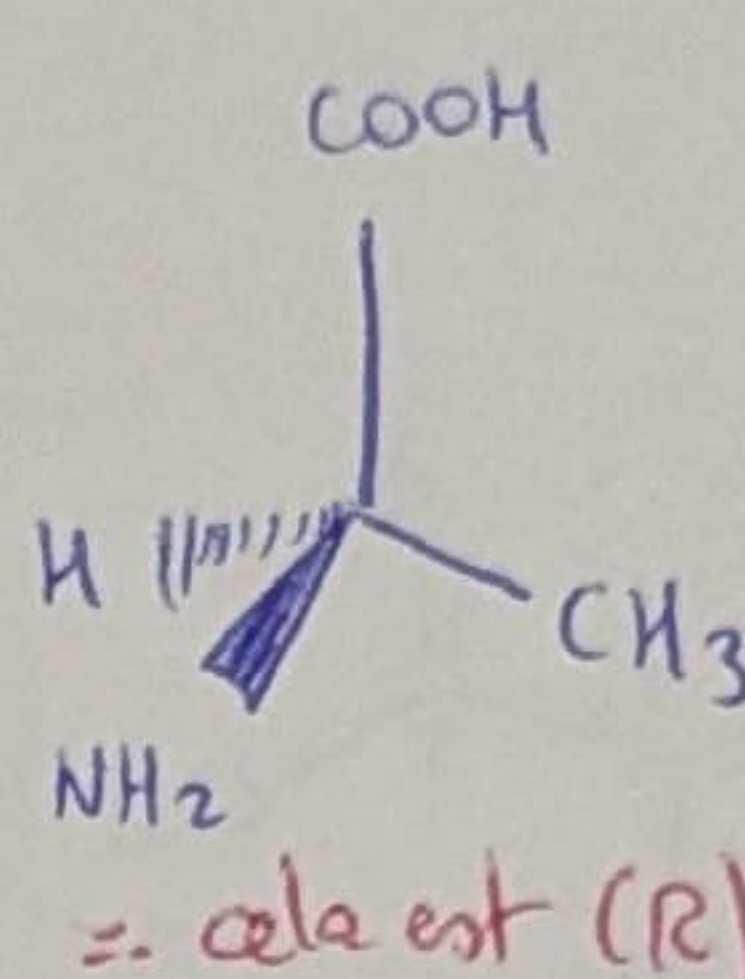
2 insaturations $\rightarrow C \equiv C / C \equiv N$



Activité Optique



enantiom.



Si 3C* R-S-R \Rightarrow S-R-S

acide (S)-2-aminopropanoïque

acide (R)-2-amino---

pouvoir rotatoire
spécifique

$$[\alpha] = -[\alpha]$$

\Rightarrow polarimètre de Laurent

Si $\alpha > 0$ Dextrogyre

Si $\alpha < 0$ Levogyre

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{[\alpha]_{\text{observé}}}{l \times C}$$

Loi de Biot

$$[dm] \quad [g/cm^3 = g/mL]$$

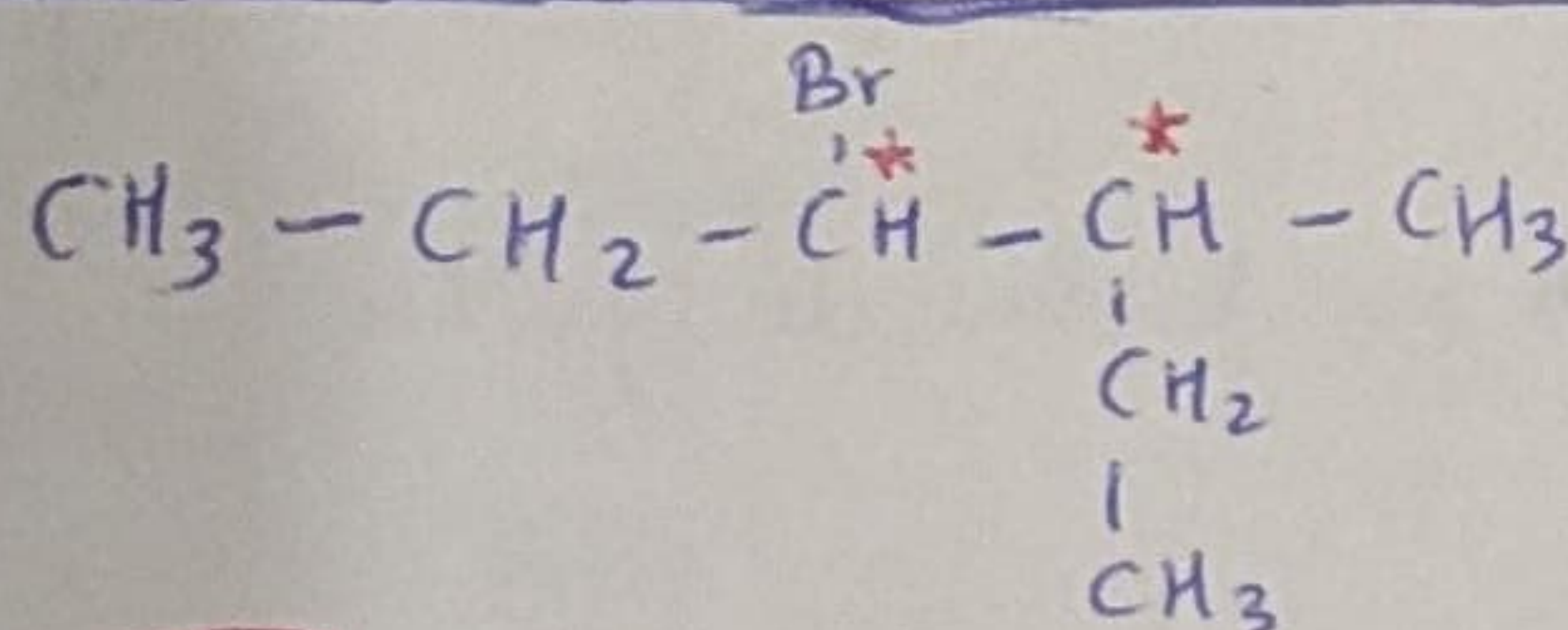
dépend de Temp.
et/ou λ

* Mélange de 2 énantiom.

$$C = C_A + C_B \Rightarrow \alpha_{\text{obs}} = l [[\alpha_A] C_A + [\alpha_B] C_B] \quad C_A? C_B?$$

$$[\alpha_A] = -[\alpha_B] \quad \text{et par } C_B = C - C_A \text{ on trouve } C_A/C_B$$

Si \Rightarrow mélange racémique $\alpha_{\text{obs}} = 0$



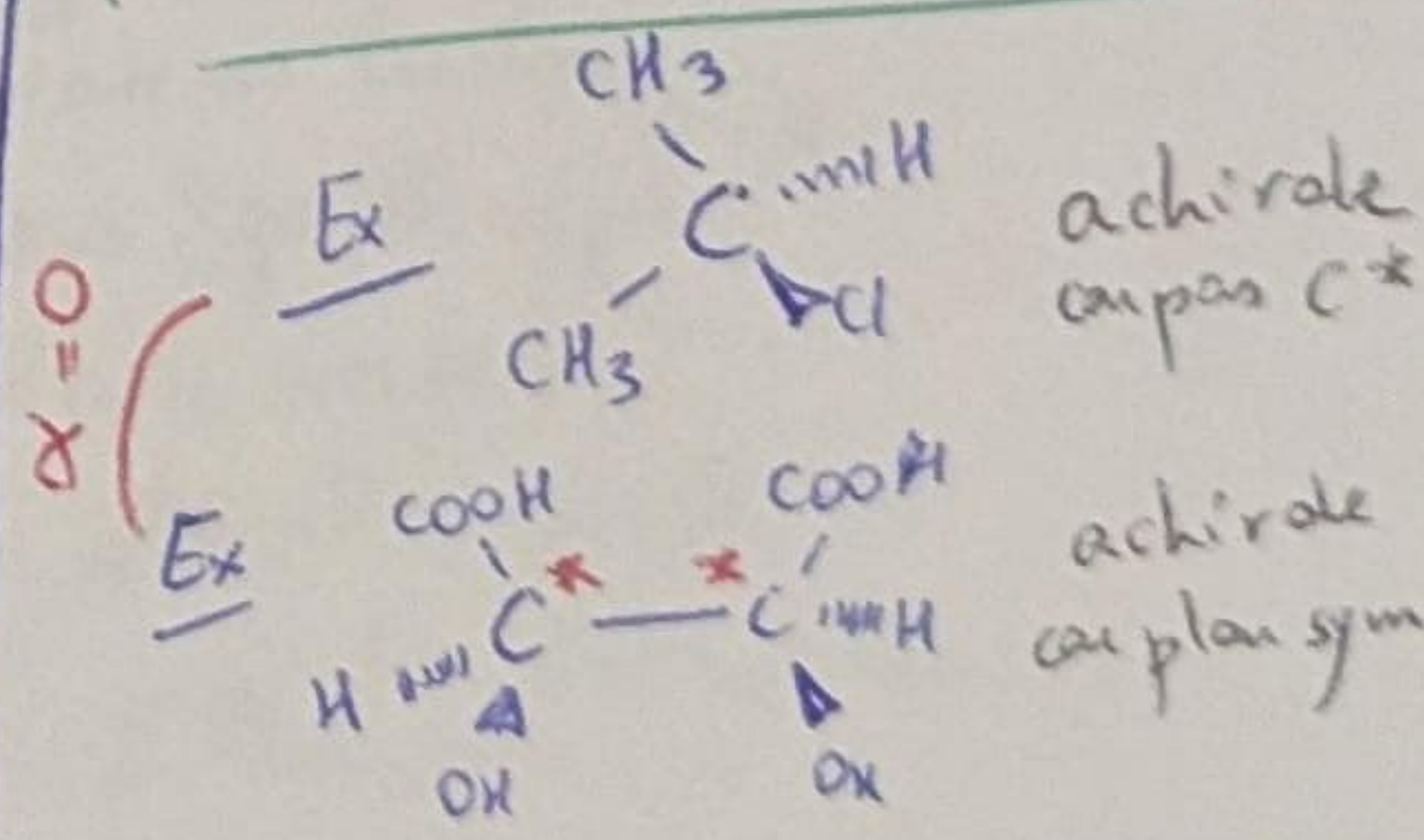
3-bromo-4-méthylhexane

$$\text{Nb stéréoisom} = 2^m$$

$$t_q m = \text{nb } C^*$$

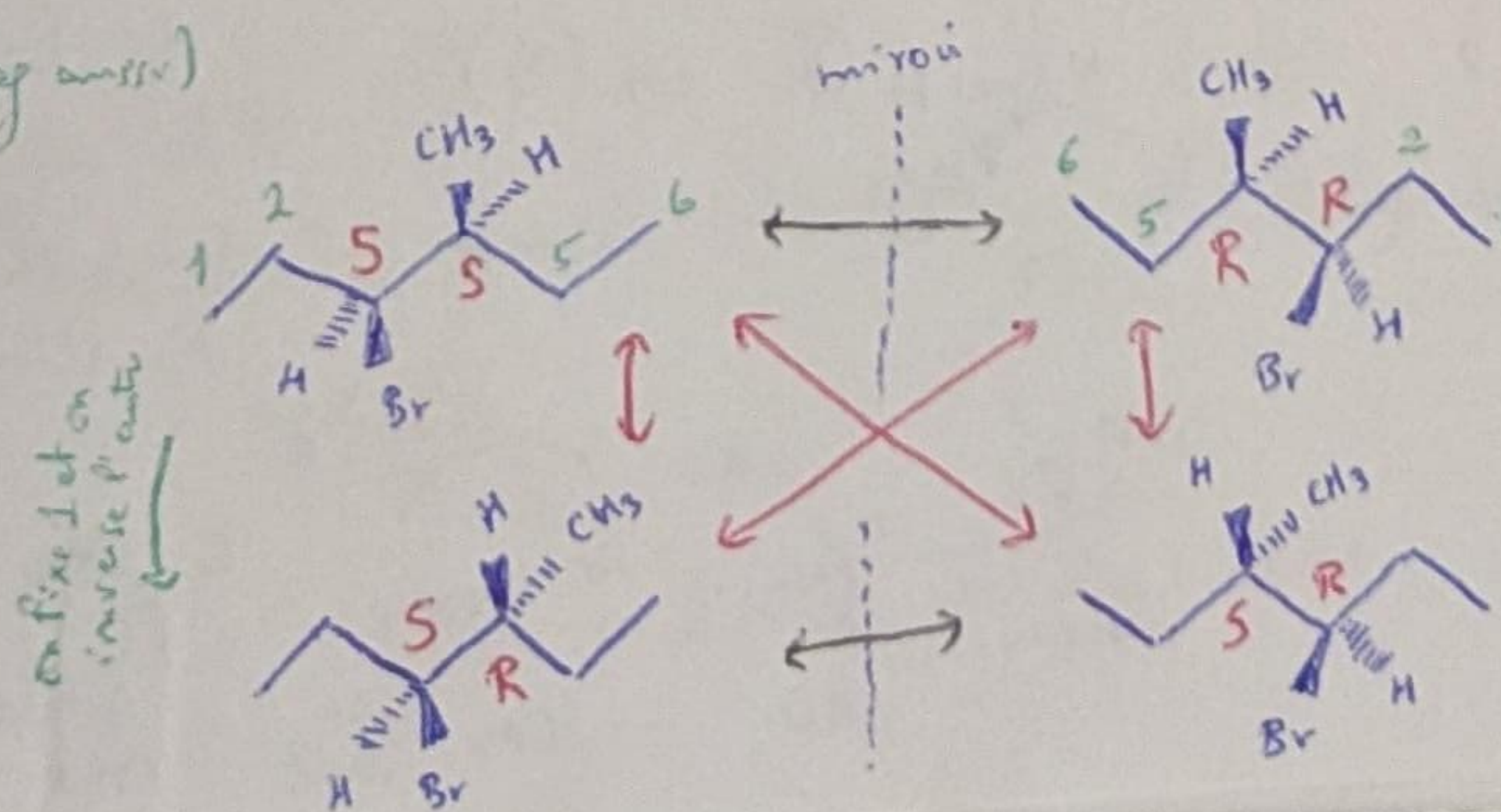
$$\Rightarrow (3S, 4S) \text{ ou } (3R, 4R) \text{ ou } (3R, 4S) \text{ ou } (3S, 4R)$$

Si $\alpha_{\text{obs}} = 0$ = racémique
ou molécule achirale



Rep. Cram (zigzag anti)

Je classe H dernier
pour que se soit facile
à trouver



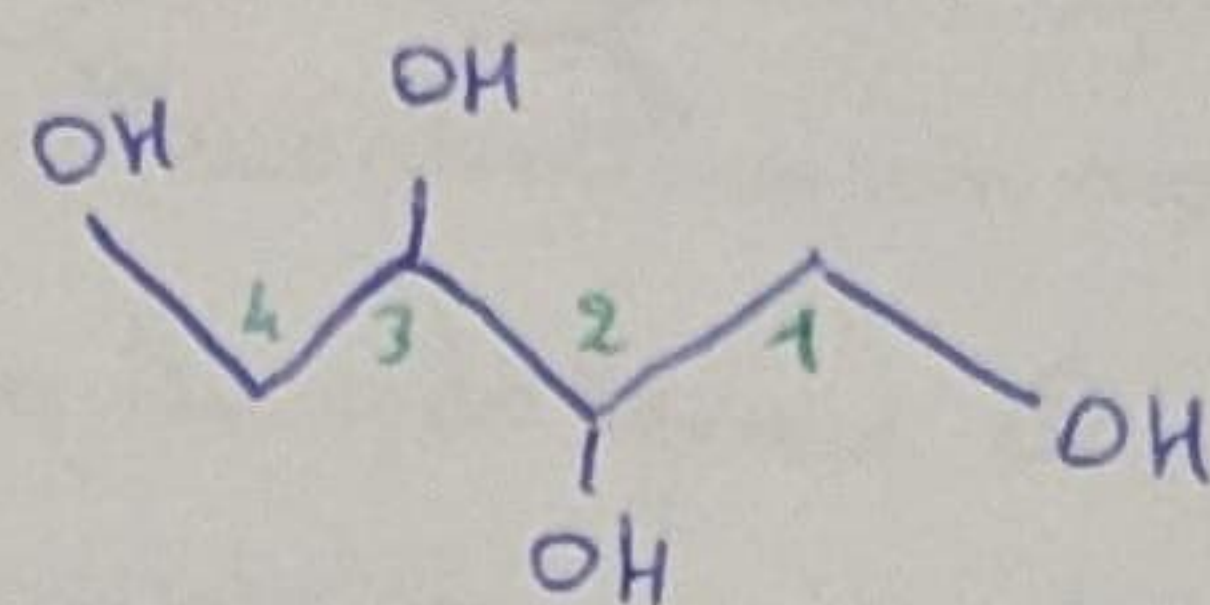
\longleftrightarrow énantiom.

\longleftrightarrow diastérisom.

pas ni prop. ni $[\alpha]$

Exercice : Concours 2012

On considère la molécule de Thréitol



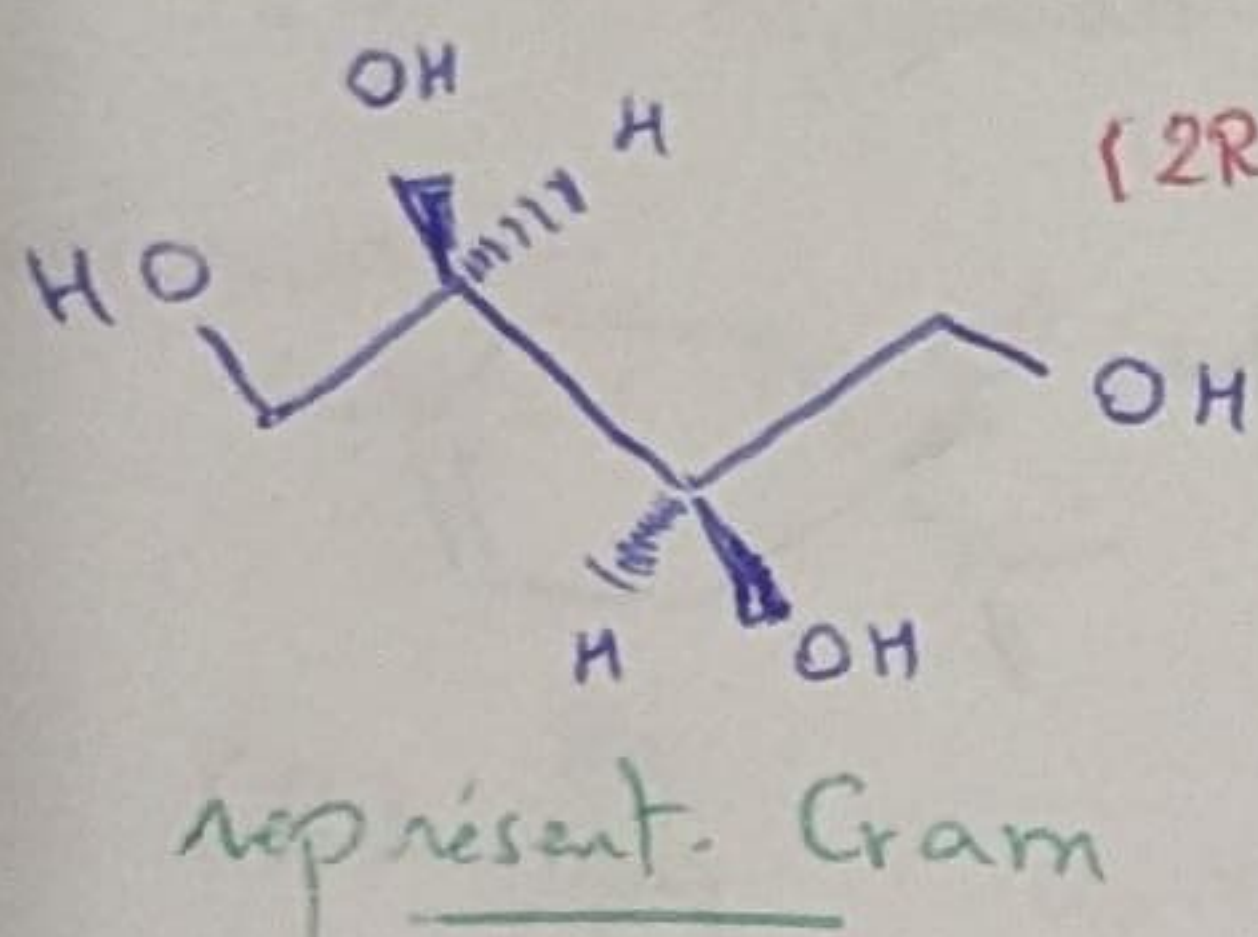
stéréod. II
3

1) Indiquez nb C* ?

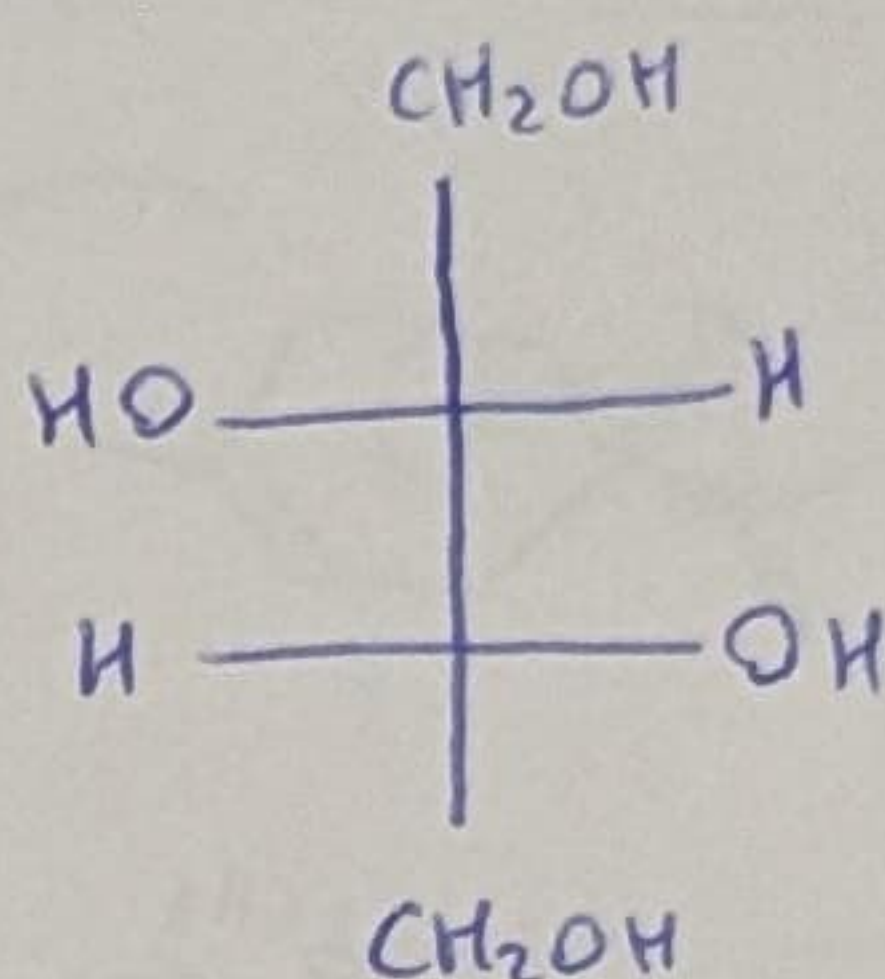
2C* \Rightarrow 2 et 3

2) Nb stéréoisomères et les représenter en Fischer

il y a $2^2 = 4$ stéréo.

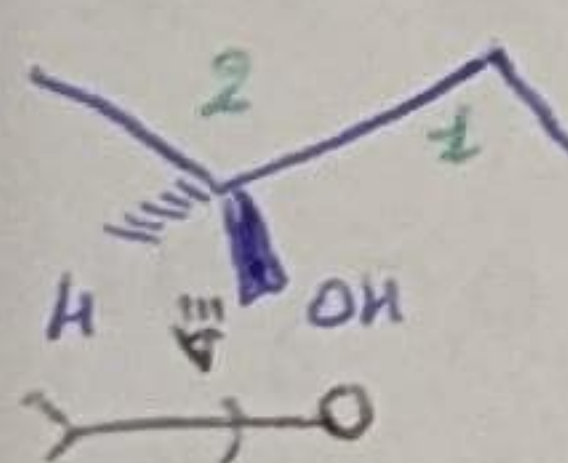


pour aller en Fischer regarder qui est le + oxydé entre les 2 bouts (C1, C4) ici c'est m = C1 par ex



2C* \Rightarrow 2 intersections horizontales

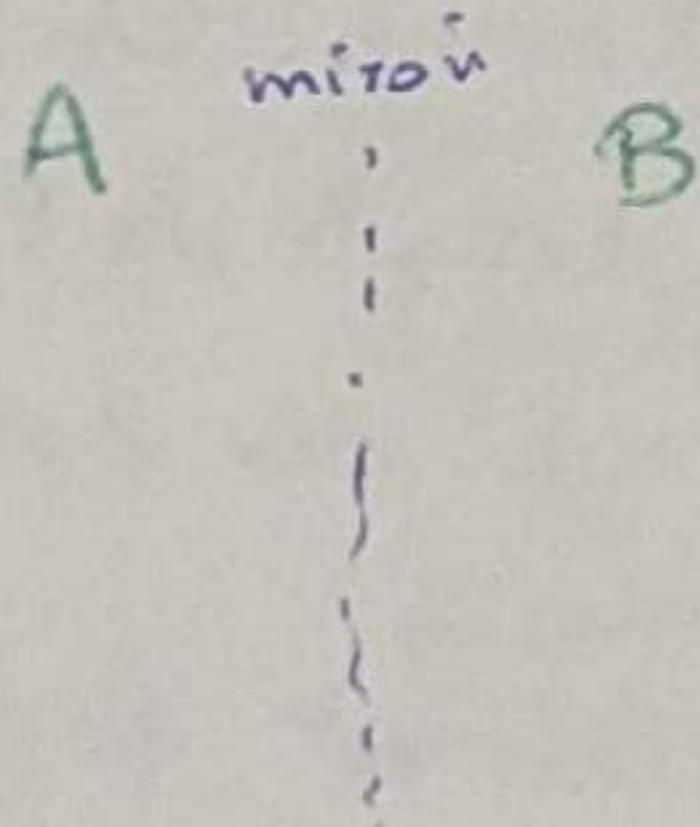
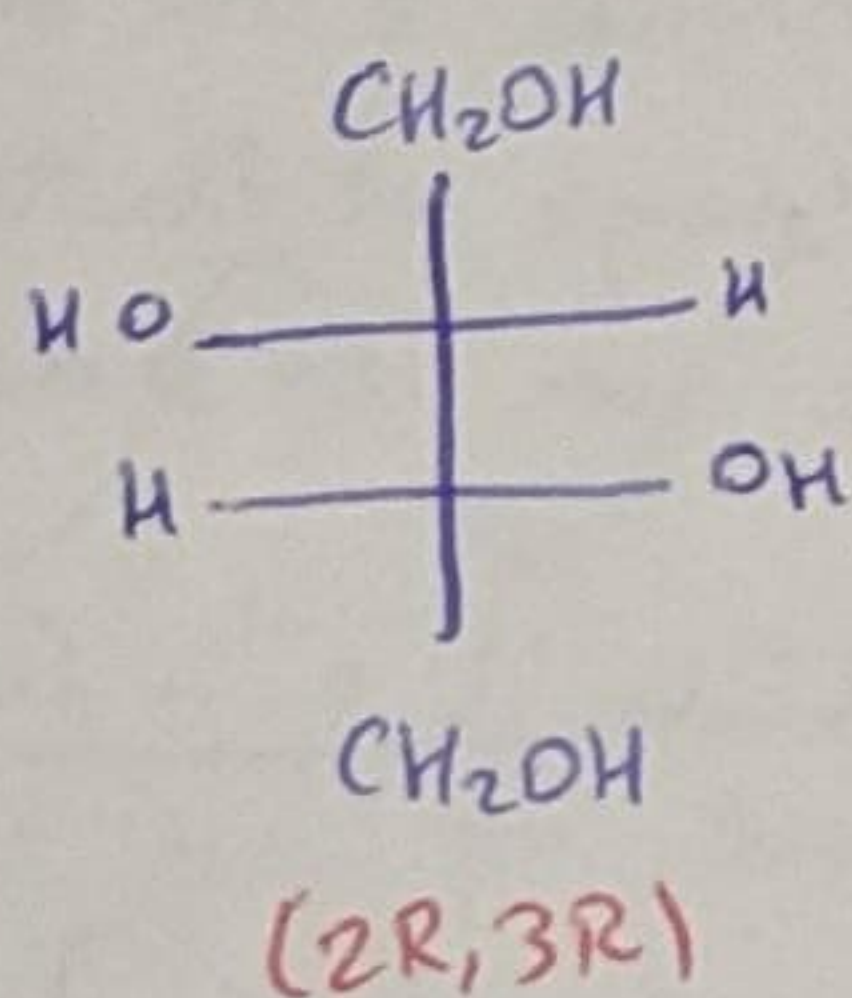
pour trouver en placement sur axe horizontale je mets observateur entre les substituants hors plan et en bonne direction (sans) du + oxydé (ici C1)



OH le + oxydé

donc OH à gauche et H à droite

Maintenant pour dessiner les 3 autres



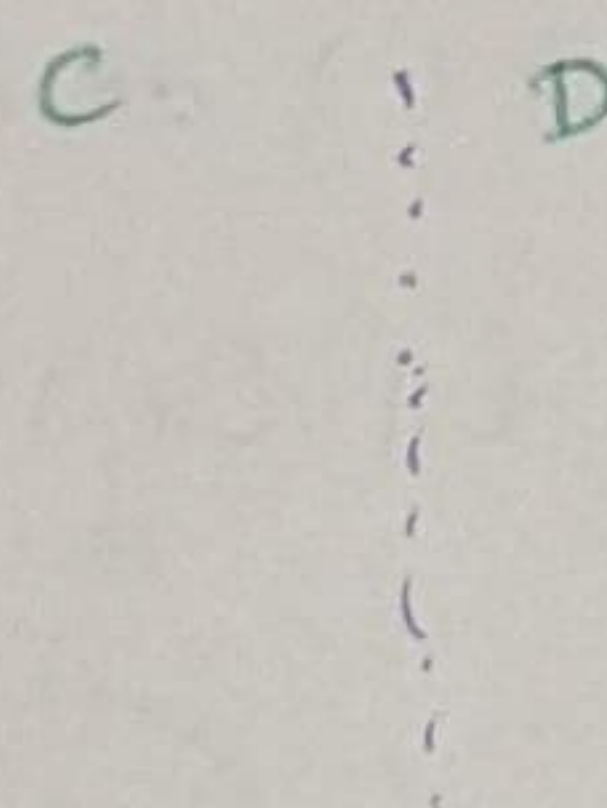
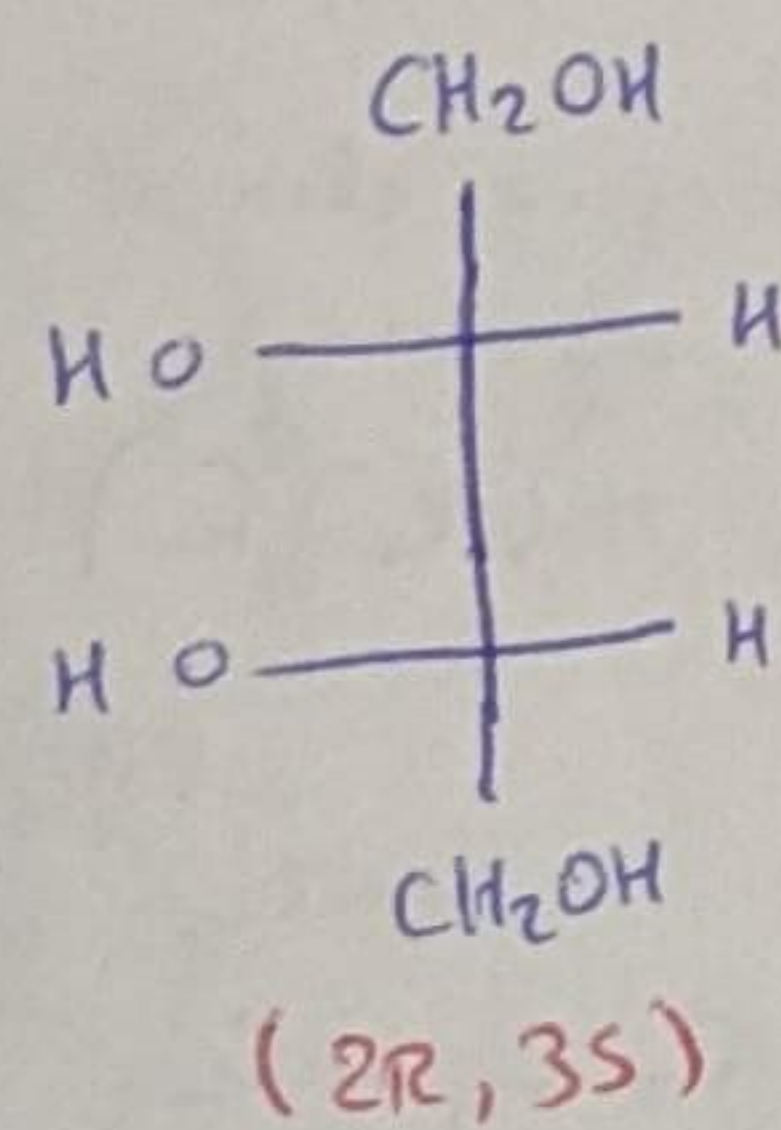
liens entre stéréo

A et B énantiom.

C et D identiques (images superposables) par rotation de m plan

achirale

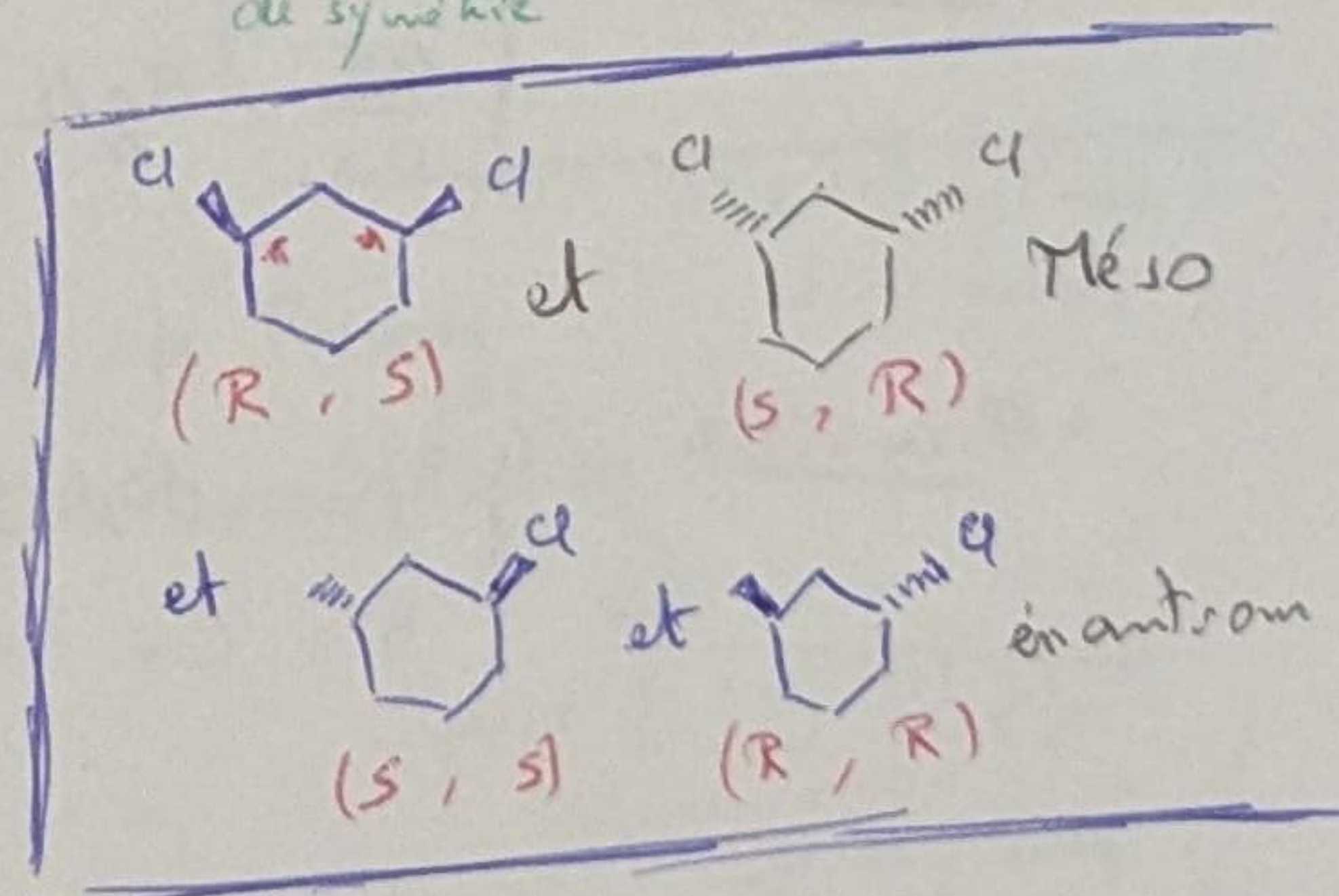
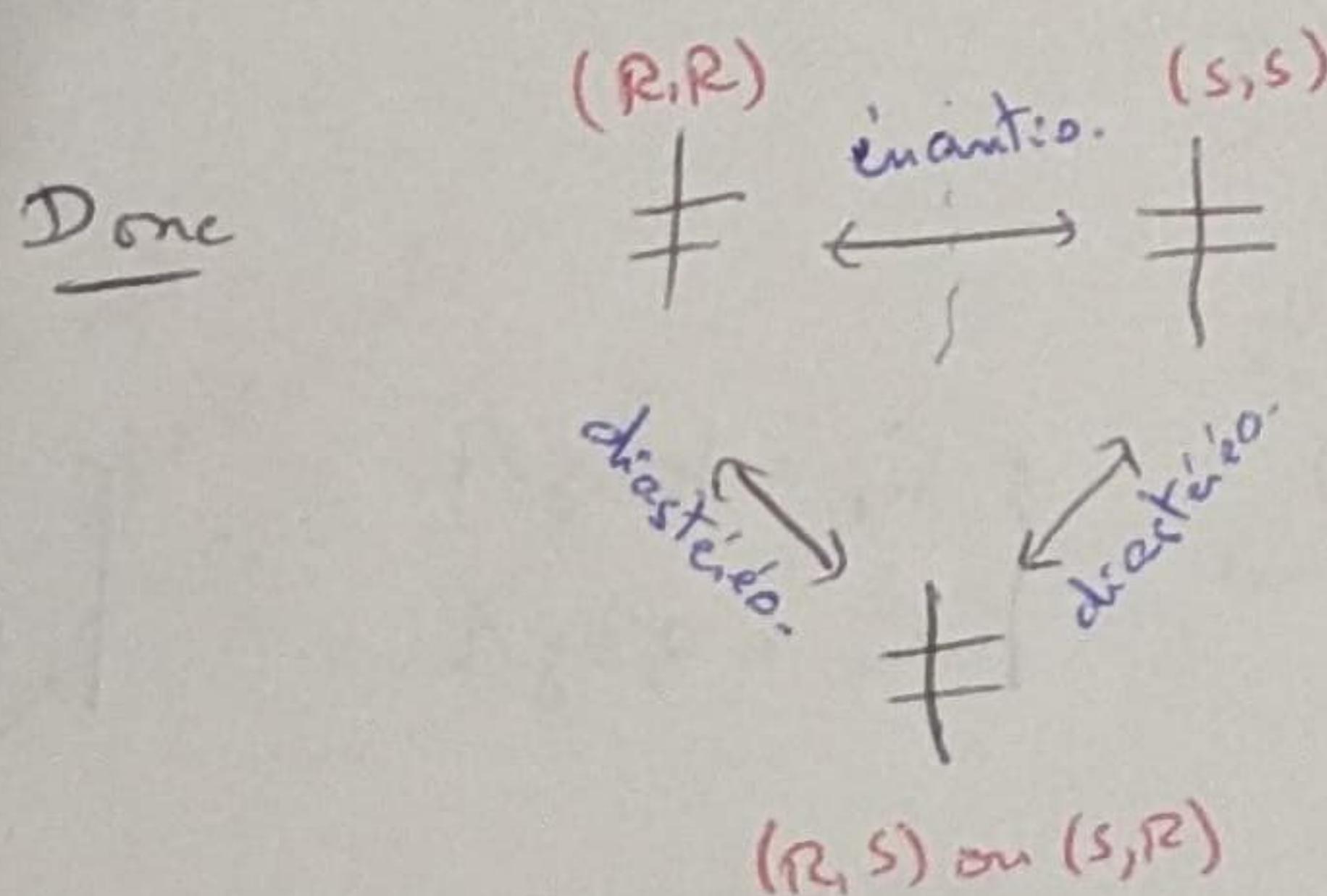
(et pas autour de la verticale)



forme méso

3 stéréoisomères

logique car il y a plan de symétrie



3) Identifier les composés chiraux

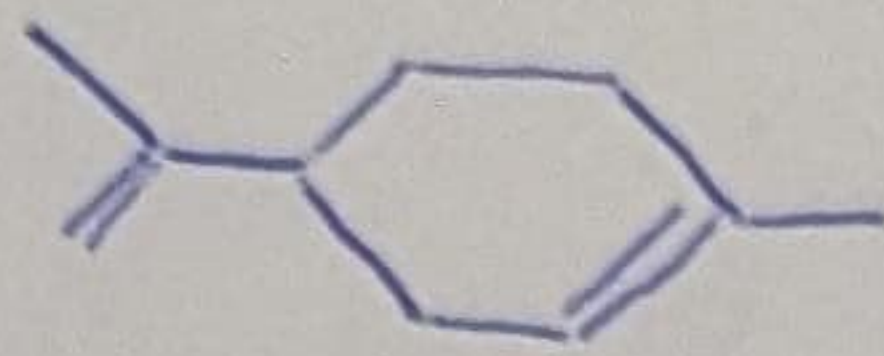
2 \rightarrow (R,R)
 \rightarrow (S,S)

car non superp. et pas de plan sym

h) Pouvoir rot. de (S,S) est -4° , peut-on attribuer α des autres ?

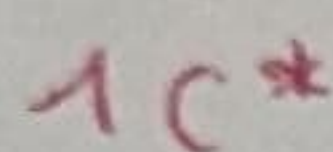
(R,R) $\rightarrow \alpha = 4^\circ$ optiquement
l'autre $\rightarrow \alpha = 0^\circ$ car inactif (achirale)

Exercice 2c



limonène

1) Combien de stéico. ?



regardant aussi les = pour
les \neq conf. (Z, E)

la (=) du cycle
est $m \in \mathbb{Z} \mid m \in E$

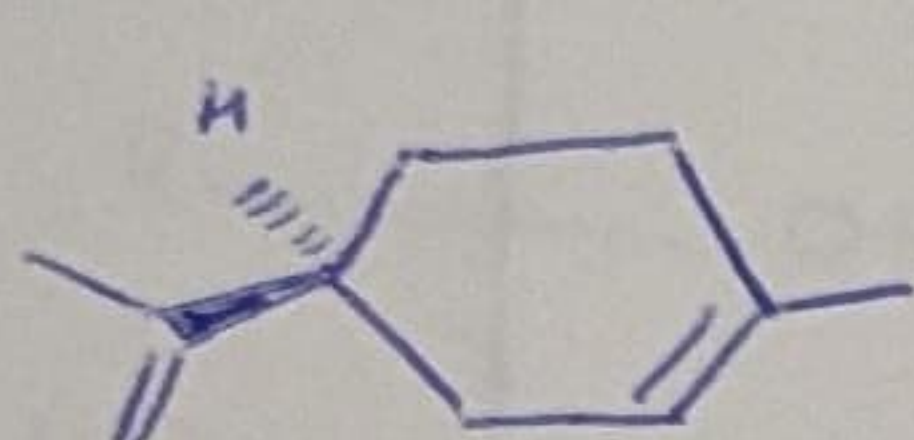
1 l'autre (=)
un des 2 C a
double substituants
identiques (H) = mi Z mi E

$$2^{n+m}$$

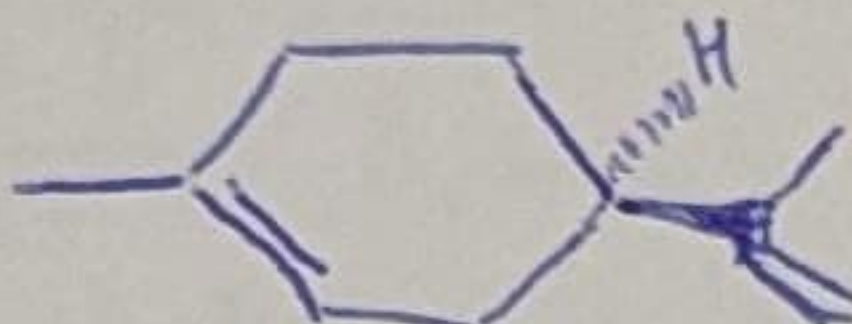
$m = nb (=)$ ayant $z \in E$
 $m = nb \quad c^*$

$$m = mb \cdot c^*$$

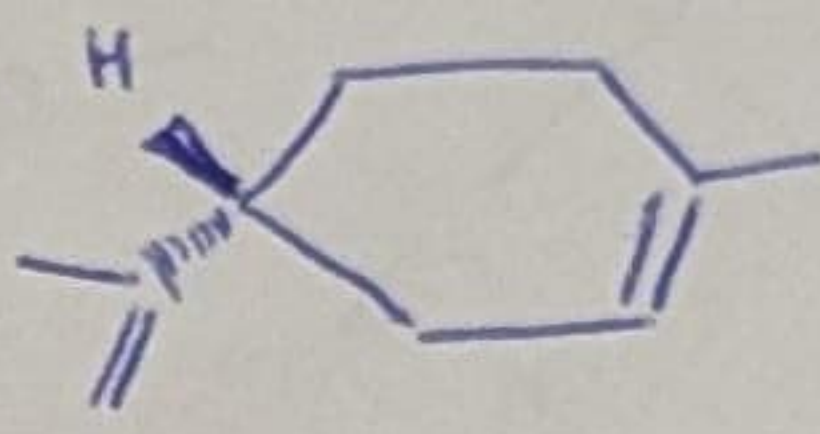
$$\Rightarrow 2^{0+1} = \boxed{2 \text{ steps}} \begin{matrix} \swarrow R \\ \searrow S \end{matrix}$$



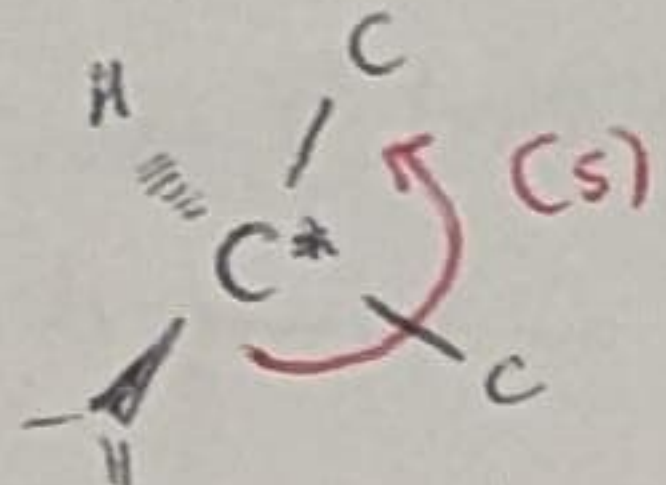
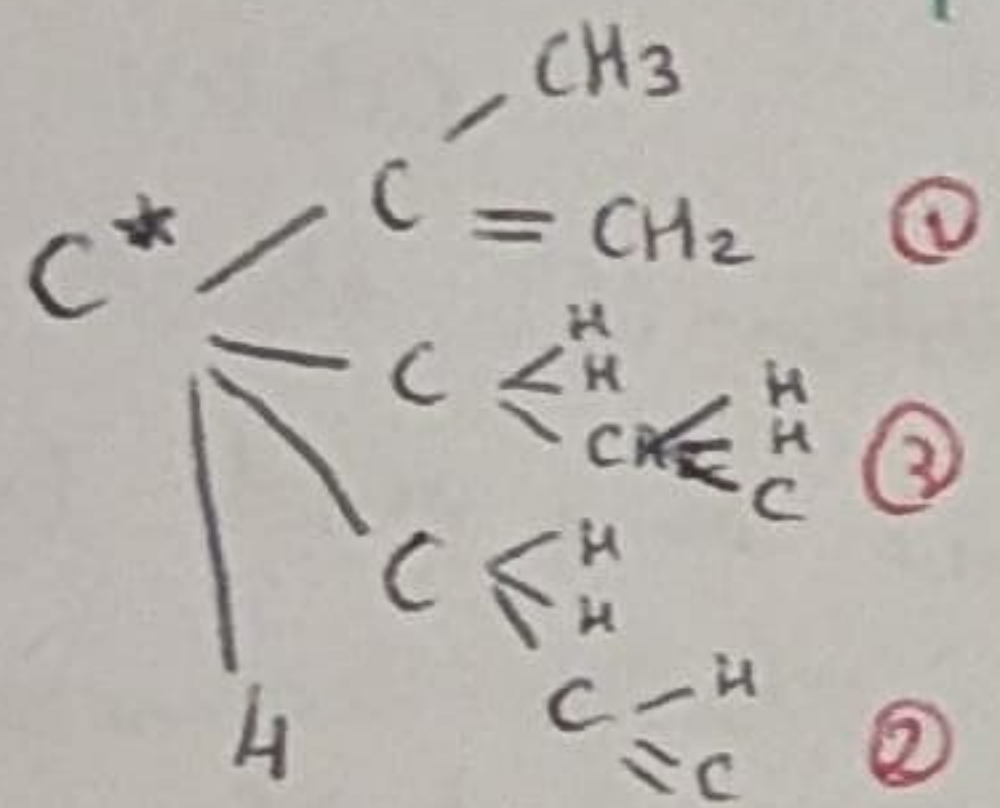
enantiom.



rotation

 $\text{dom}(R)$

pas de plan sym
= chiral



2) Cette molécule se trouve ds peau citron et orange. On réalise 2 sol- de 0,5 g ds 100 mL solvant méthanol. Pour le 1^{er} on utilise celle extraite de l'orange et l'autre du citron.

Par cuve de 1 dm, on mesure pouv. rot. des 2 sol. avec raie D du Na. On a $\alpha_1 = 53^\circ$ et $\alpha_2 = 31^\circ$

a) Le pouv.-rot. spécifique du (+)-limonène est $10,6^{\circ} \text{dm}^{-1} \text{L g}^{-1}$. Combien vaut celui de (-) ?

(+) Dextrogyre et (-) Levogyre sont énantiom- $\alpha_{(-)} = -10,6$

b) Calculer la composition (en %) des (+) et (-) de chacune des 2 solutions.

$$\alpha_{obs} = \ell([a_+]C_+ + [a_-]C_-) = \ell([a_+]C_+ - [a_+]C_-) = \ell[a_+](C_+ - C_-)$$

$$\underline{\text{et}} \quad C_+ + C_- = C_{\text{tot}}$$

énantiomériquement pur ←

Pom Orange

$$\begin{cases} 53^\circ = 1 \times 10,6 [C_+ - C_-] \Rightarrow 5 = C_+ - C_- \\ \frac{0,5}{0,1} = 5 \text{ g/L} = C_+ + C_- \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_+ = 5 \text{ g/L} \\ C_- = 0 \text{ g/L} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 100\% \\ 0\% \end{cases}$$

car ici $[a]$ est
donné en L

Power action

$$\begin{cases} 3h^0 = 10,6 (C_+ - C_-) \\ 5 = C_+ + C_- \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_+ = 4,1 \text{ g/L} \\ C_- = 0,9 \text{ g/L} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 82\% \\ 18\% \end{cases} \Rightarrow \begin{matrix} \text{2 é nantio} \\ \text{é} \\ \text{racémico} \end{matrix}$$

⇒ 2 é nantio
dissimilares

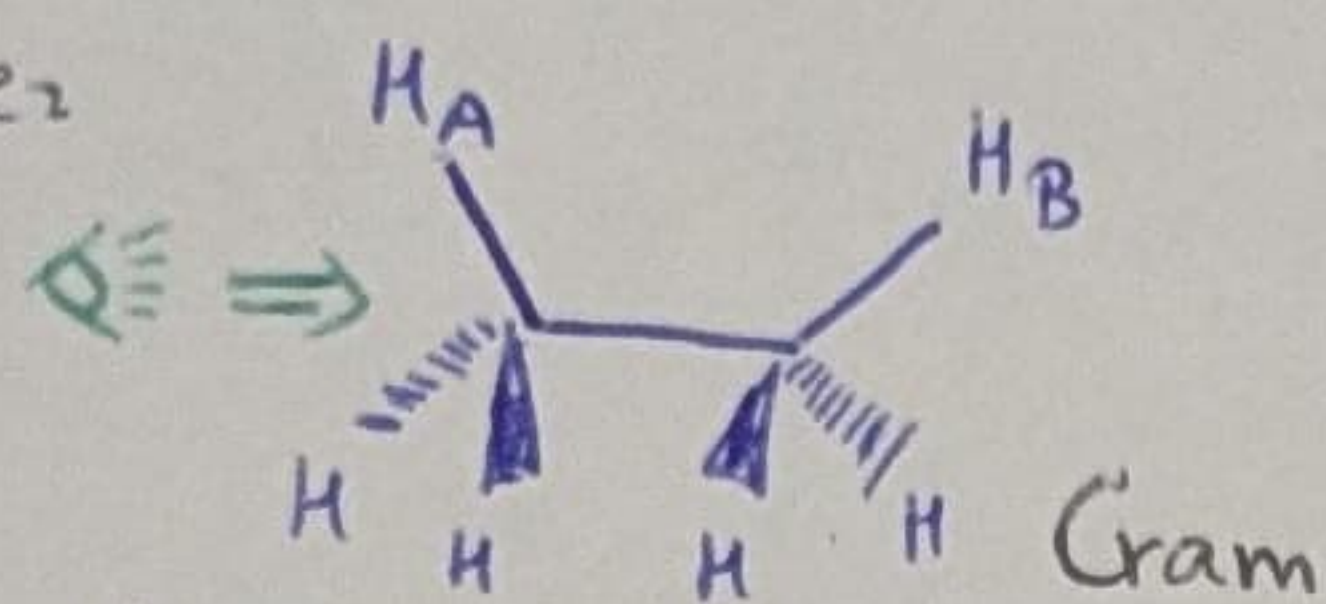
$\alpha > 0 \Rightarrow C_+$ est plus que C_-

c) peut-on prévoir lequel des 2 stéréoisomères de config. (R ou S) est le (+)-limonène?

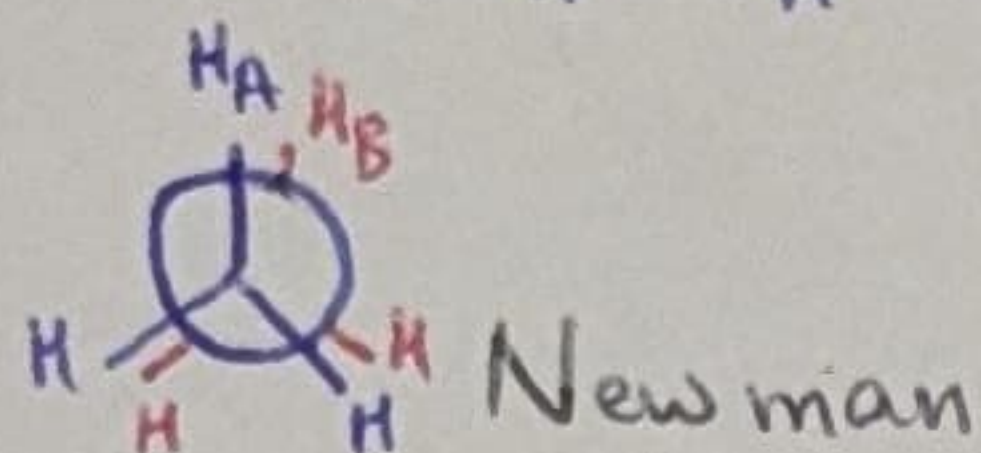
Non, aucune relation entre signe du pouv. rotat. et la configuration absolue (R et S)

Stéréoisom. de conformation

Cas de l'éthane



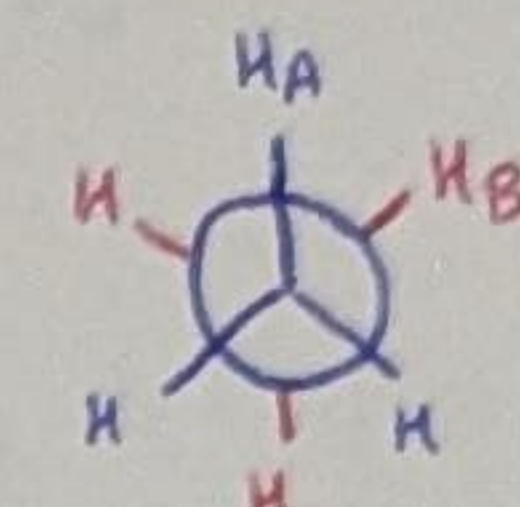
On a donc



Conformation éclipse $\alpha = 0^\circ$ (entre HA et HB)

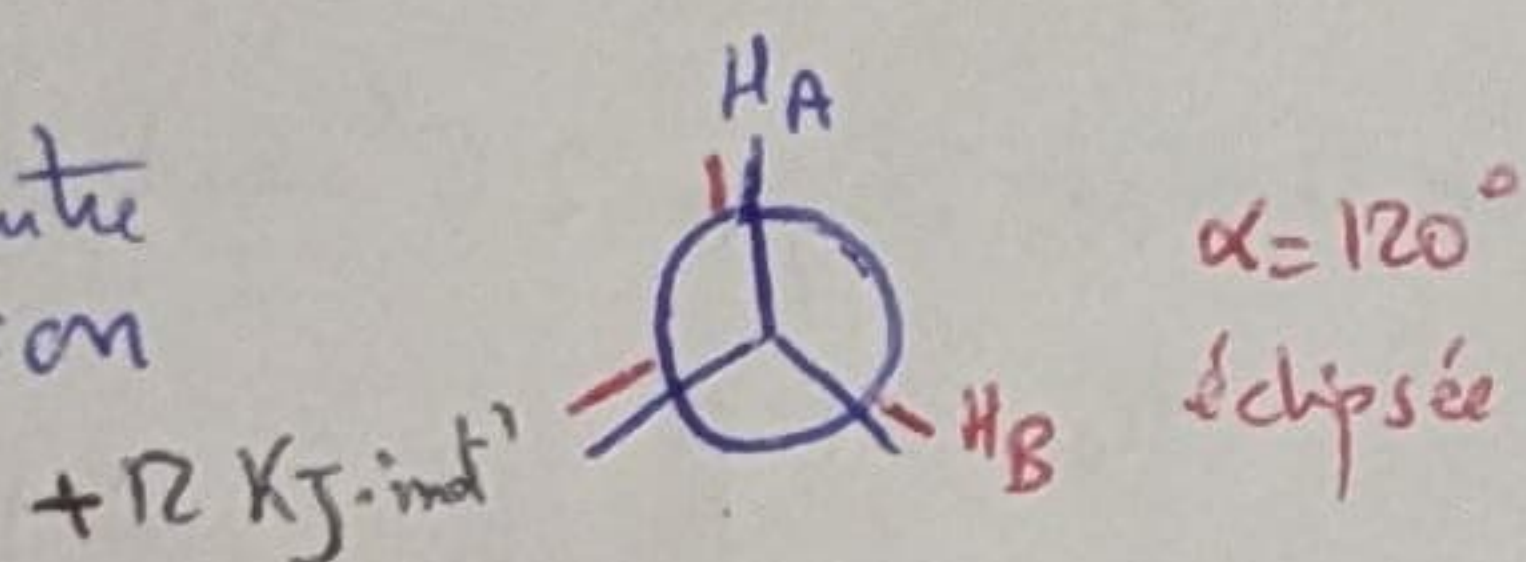
si on fixe C_A et on tourne C_B autour de l'axe C-C

$E_{potentielle} - 12 = E_{pot}$
Donc décalée + stable

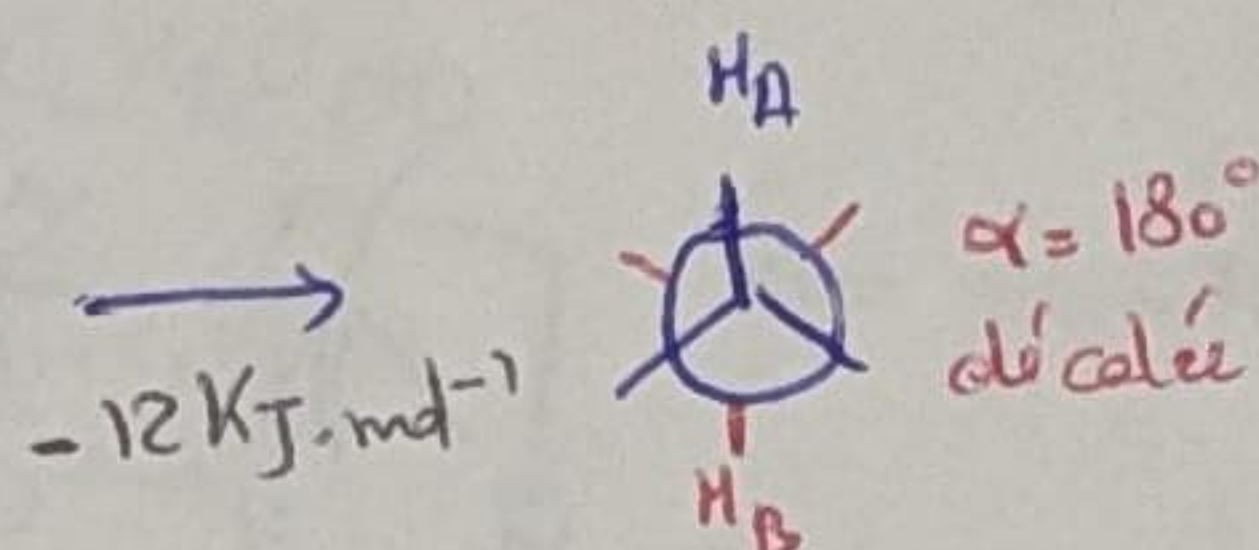


($\alpha = 60^\circ$) conformation décalée

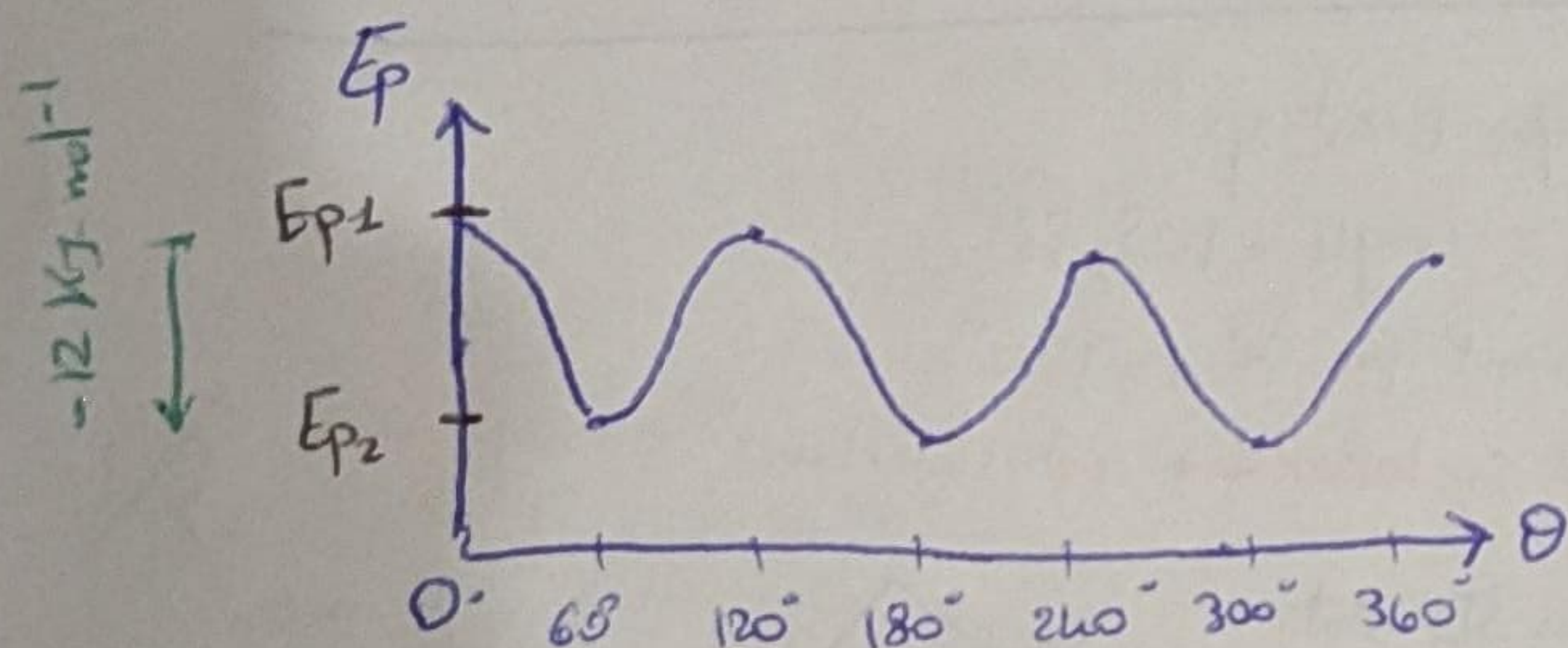
pas autre rotation



même forme que départ car ici on a m même substituants



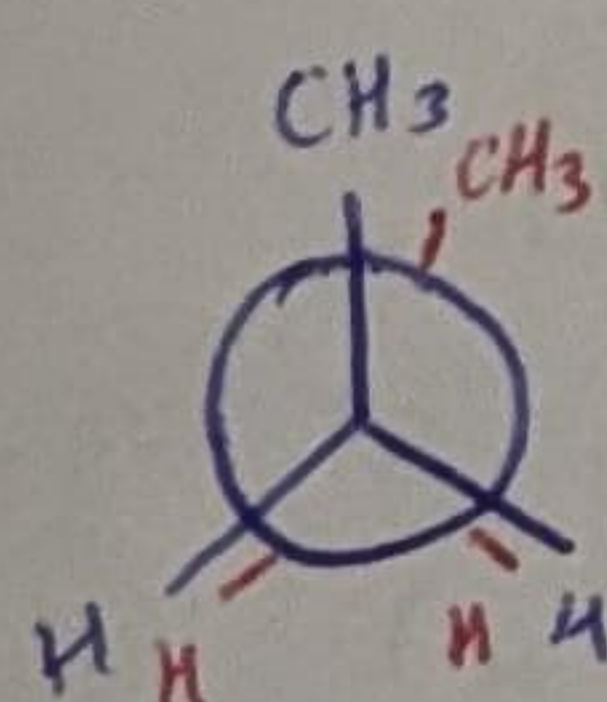
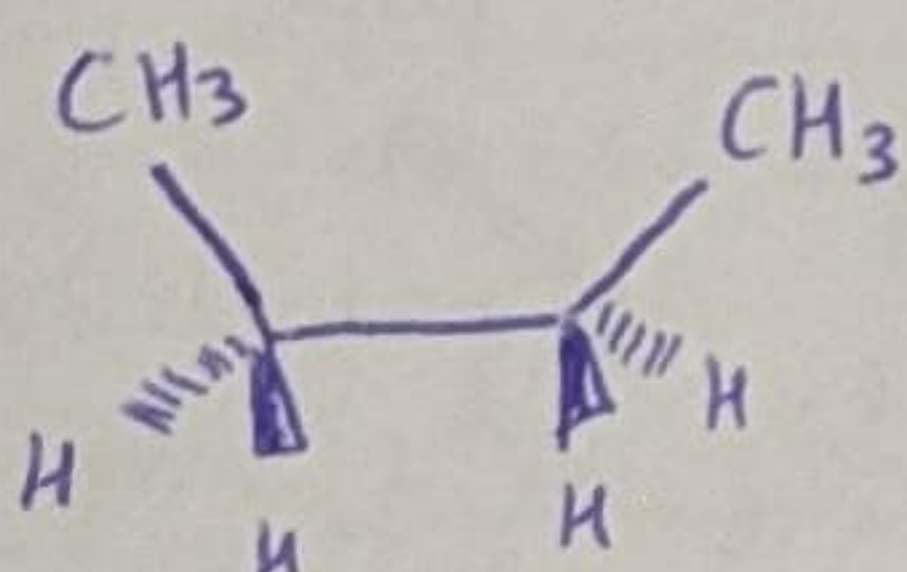
→ éclipse $\alpha = 240^\circ$ → décalée $\alpha = 300^\circ$



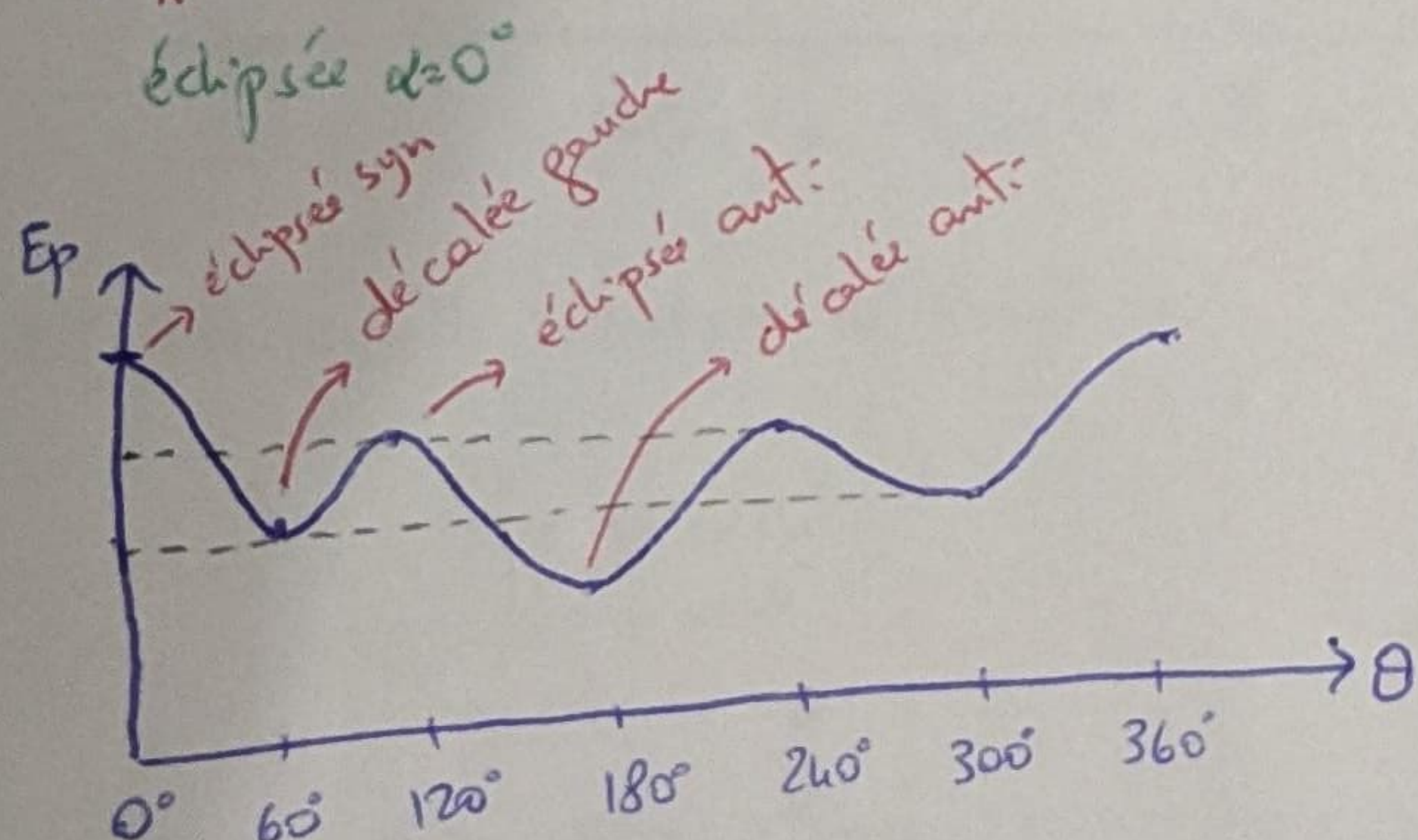
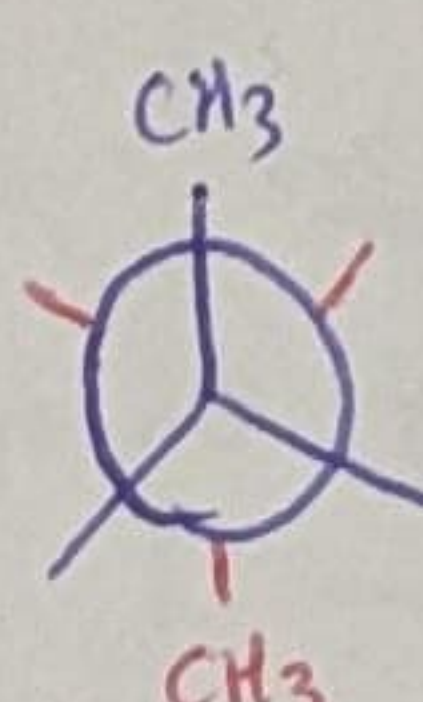
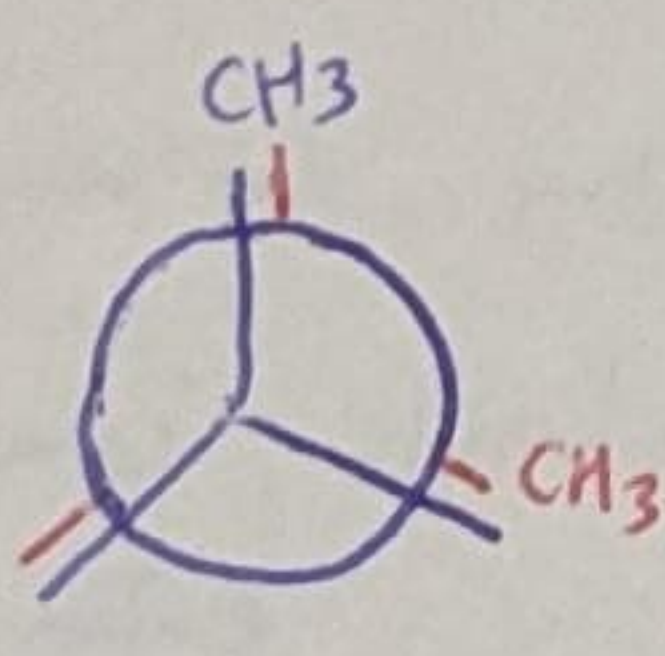
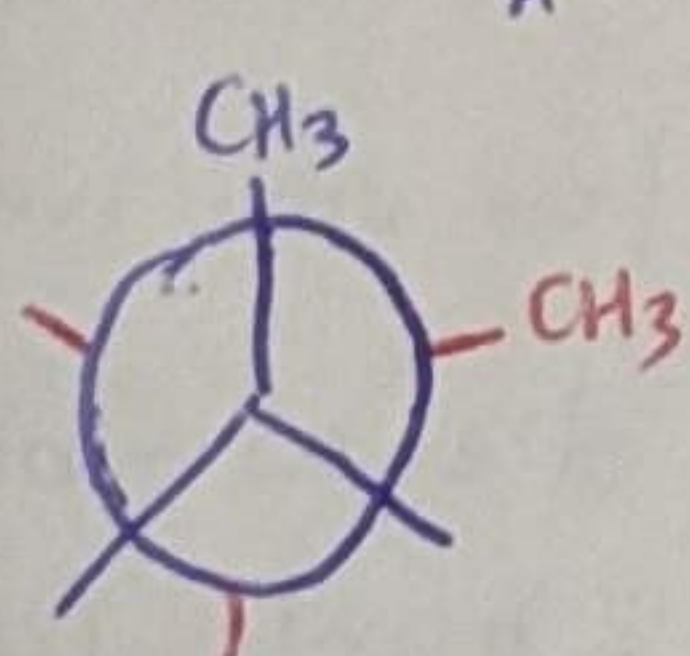
Donc pour C_2H_6 il y a 2 conformations

→ décalée + stable
→ éclipse - stable

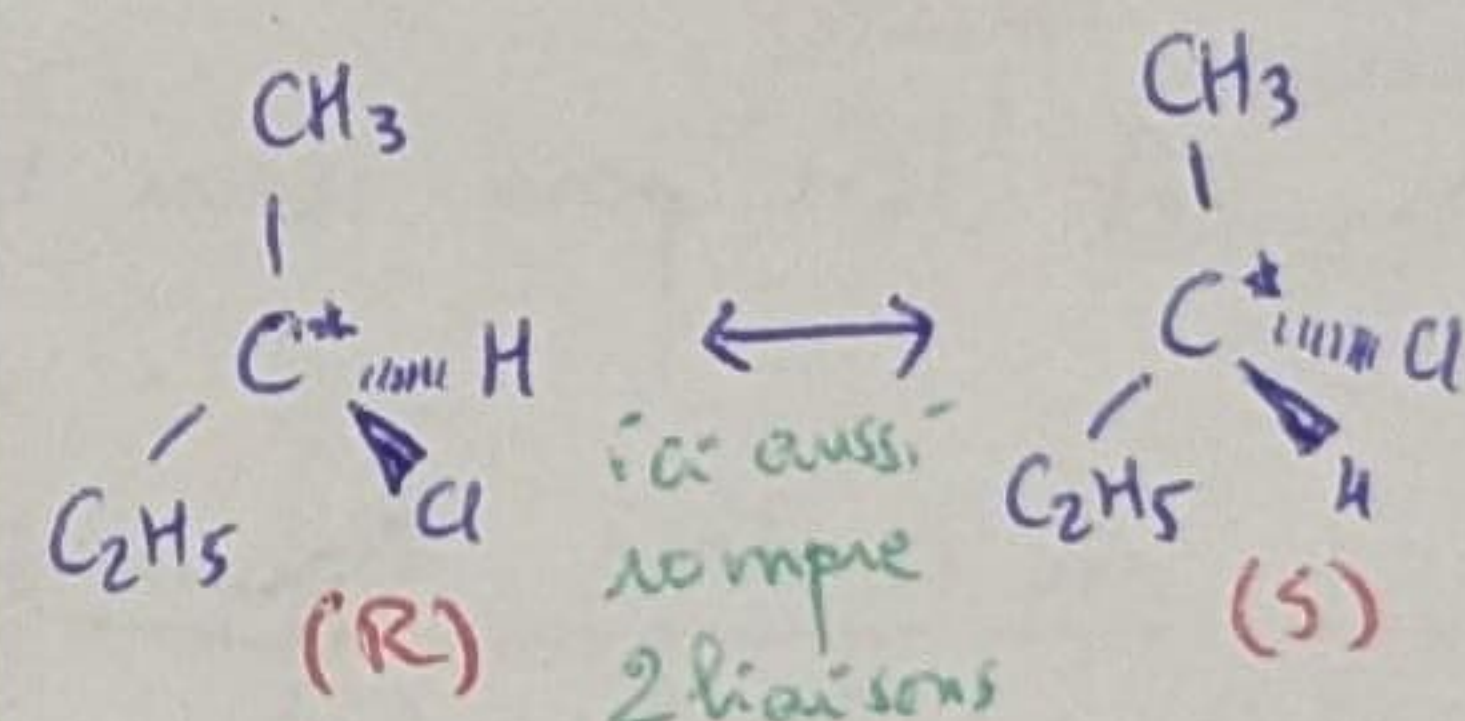
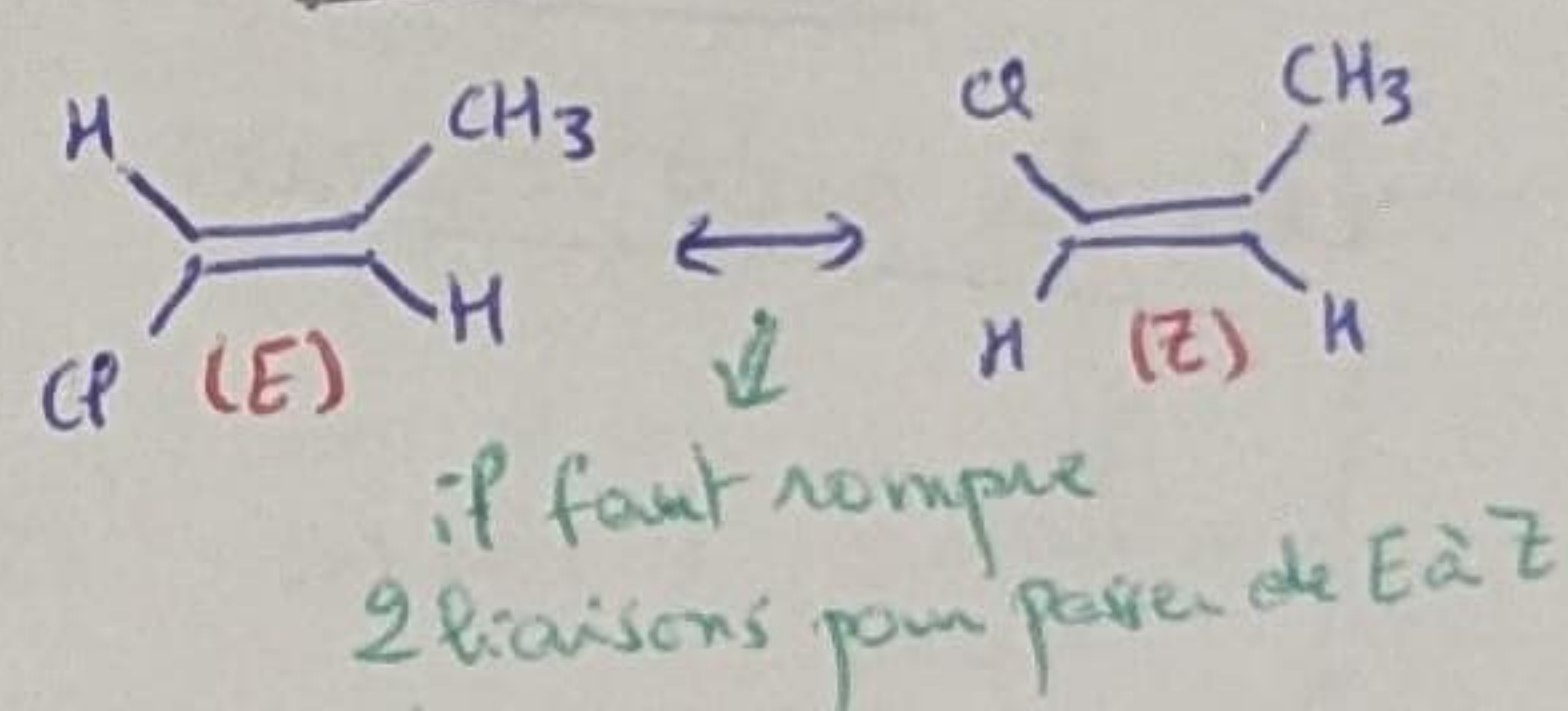
Cas du butane



éclipse $\alpha = 0^\circ$



Diff. avec stéréos. conf.



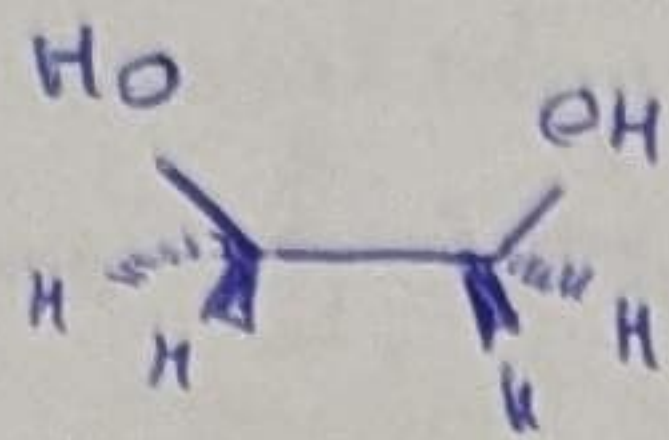
Mais pour stéréois. conform. c'est juste rotation sans rompre liaison

il y a donc 4 formes la + stable \Rightarrow en position anti $\Rightarrow 180^\circ$

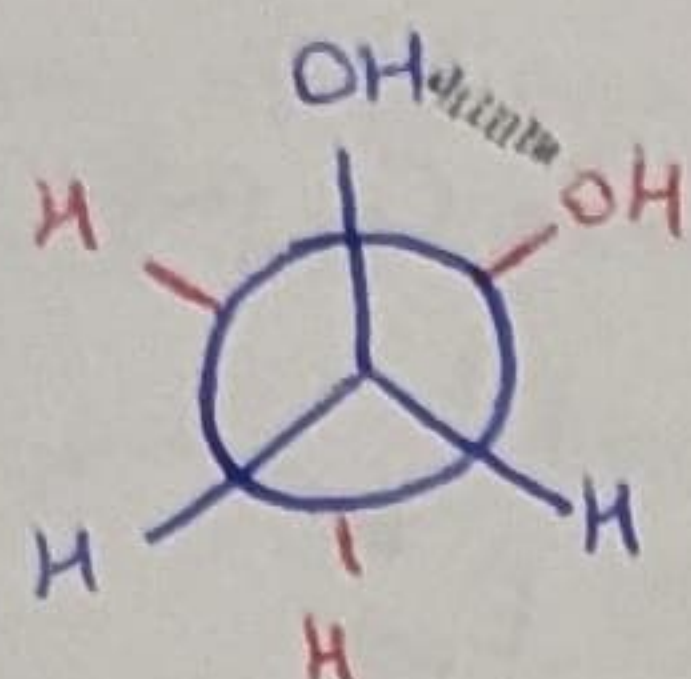
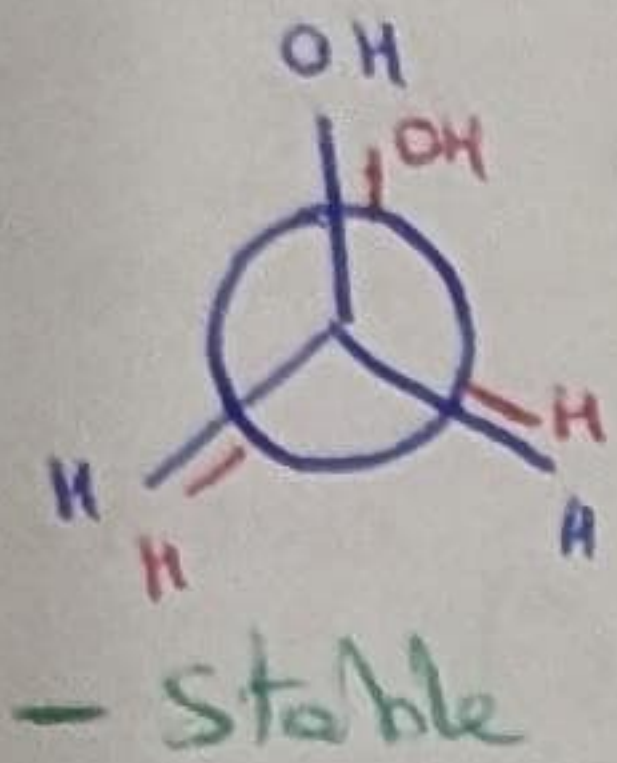
pour les substituants volumineux

Cas particulier : Liaison H

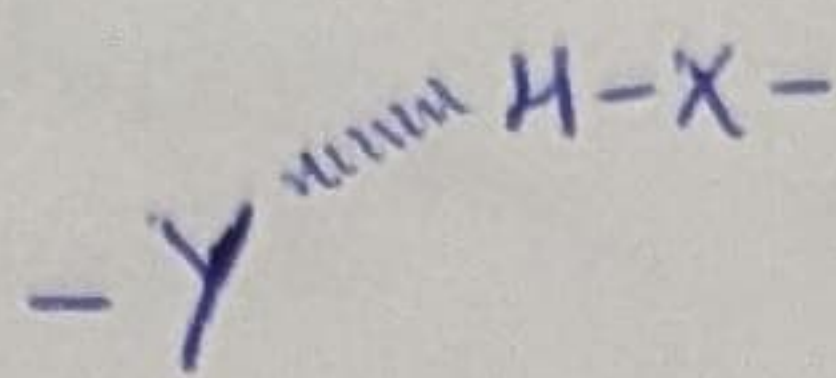
Ex Ethanediol



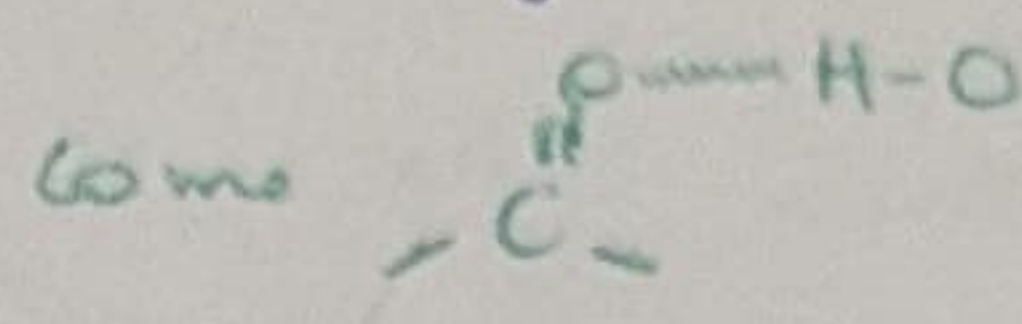
En général la décalée est le + stable



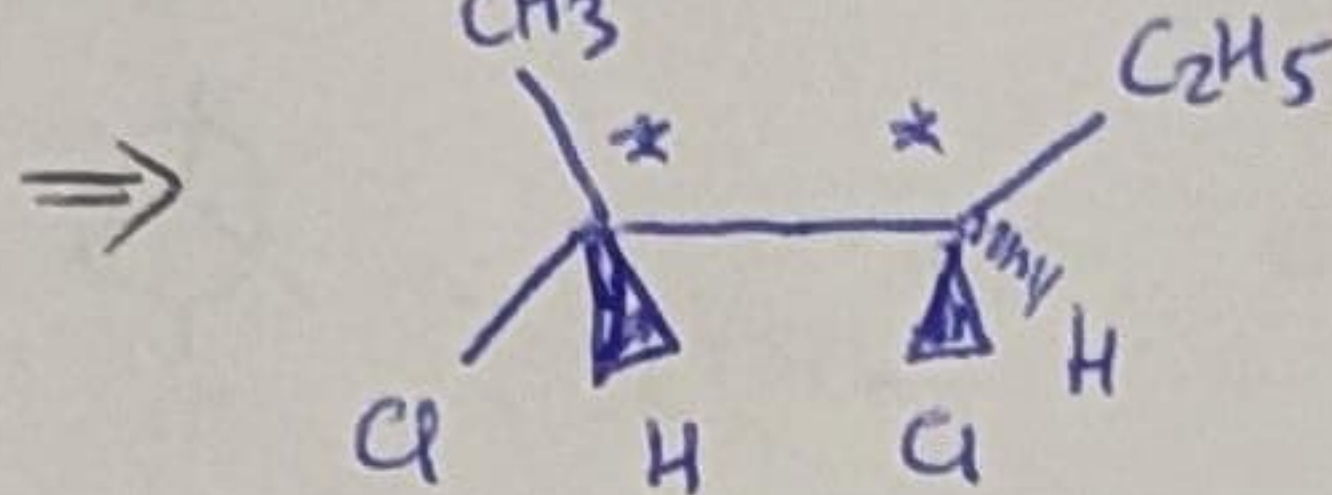
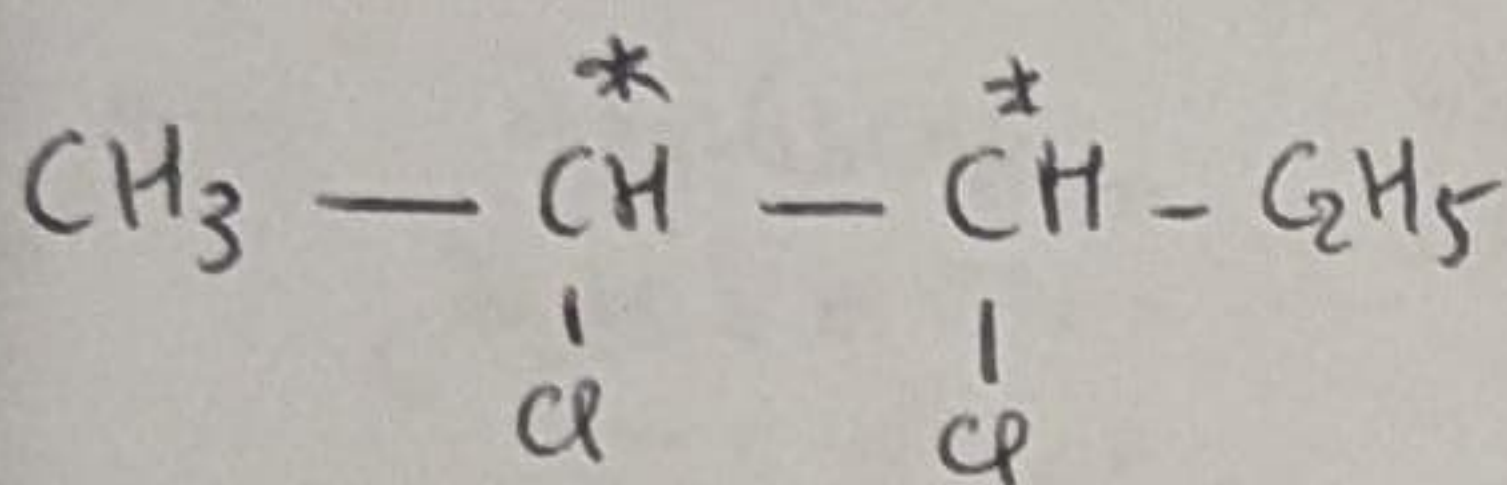
ici il y a liaison H qui bloque la rotation \Rightarrow = le cas le + stable



tg $X = O$ ou N
 $Y = \text{halogène (Cl, Br, I, F) ou O ou N}$



*

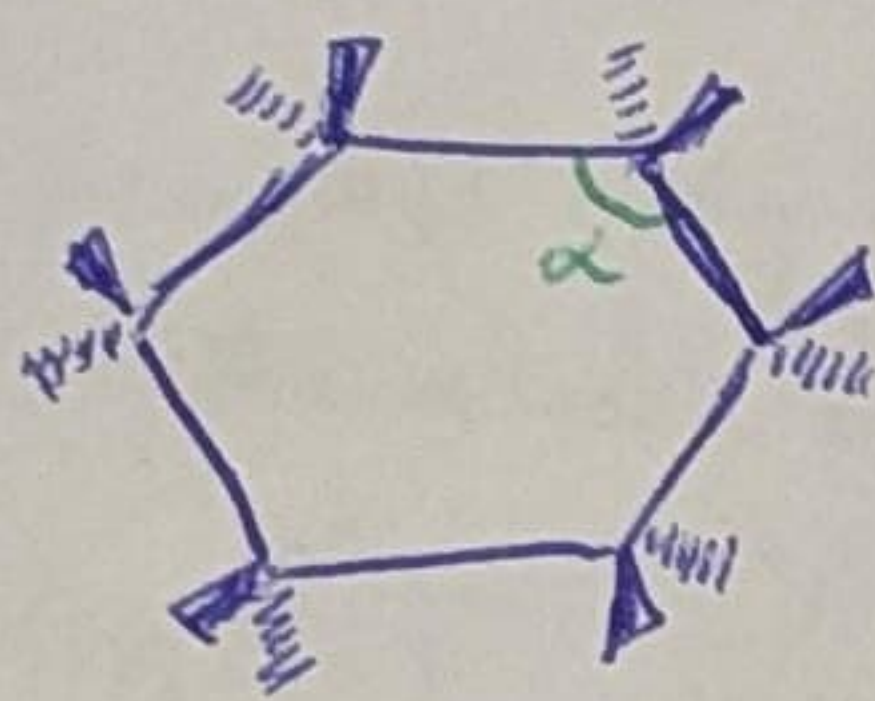


ici il y a 2 C^* = 4 stéréoisomères de config.

Mais pour chacun des 4 stéréoisomères

il y a ses propres conformations

Cas du cyclohexane



chaque C est sp^3

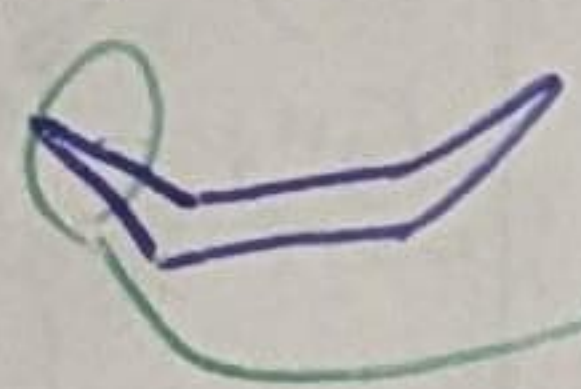
\Rightarrow angle = $109,28^\circ$

sauf que le $\alpha = 120^\circ$

= cyclohexane est structure non plane

et donc pour avoir $109,28^\circ$ la vraie forme en 3D est

on a donc



conformation bateau
 on baisse
 ces là



2e conf.
 chaise

$109,28^\circ$

conformation
 chaise

si on monte
 ça va vers le haut

pas identique
 si substituants \neq

butane avait la conf. mais cyclohexane en a 7! (les voir sur page)

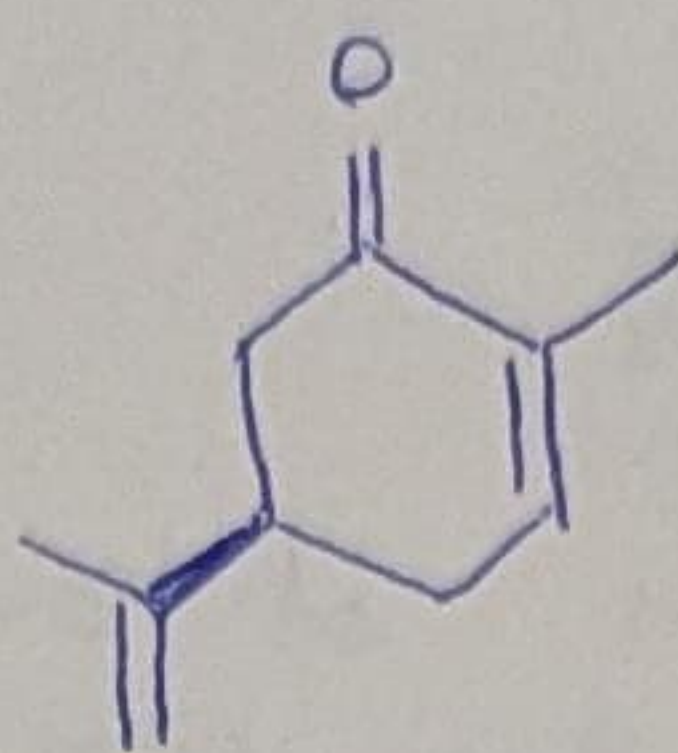
Les conf. les + stables sont les conf. chaise car (-) d'encombrement stérique entre les 2 bouts (C_1 et C_4)

On a un couple d'énantio.

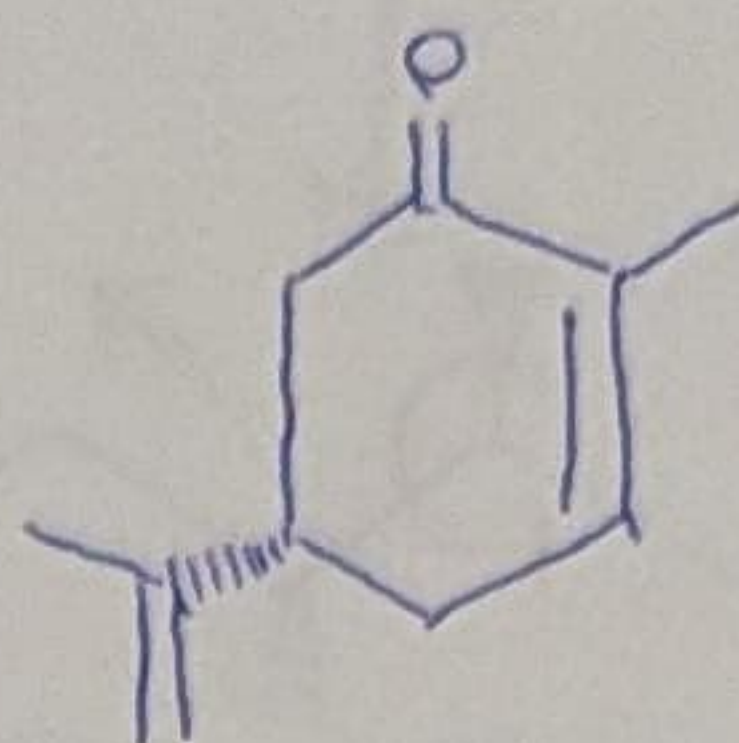
pour différencier entre eux:

Activité Optique

= comportement \neq face à une lumière polarisée

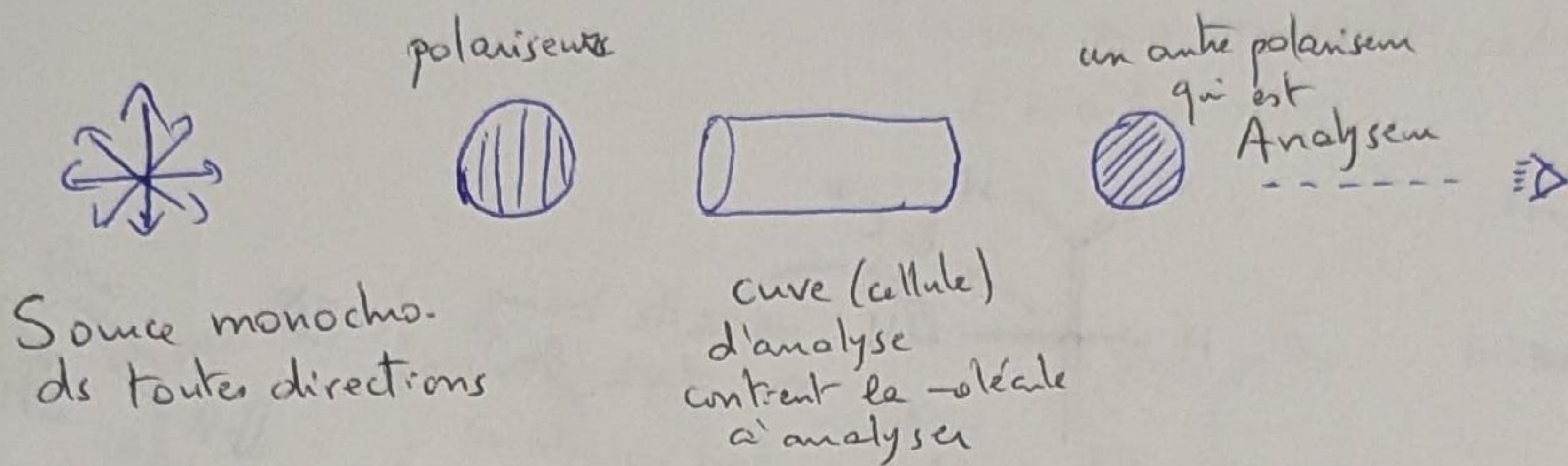


(R)-Carvone



(S)-Carvone

les 2
m pt f.
m pt eb.
m masse
mais 2 odors
 \neq



$\alpha \rightarrow$ angle de rotation

\oplus Dextrogyre

\ominus Levogyre

+ on a molécules ds cellule + $\alpha \uparrow$ donc proport. à Concentration

+ $l_{\text{cuve}} \uparrow$ + $\alpha \uparrow$ donc proport. à Longueur Cuve

$$\Rightarrow \frac{\alpha}{C \cdot l} = \text{cste} = [\alpha]_{\lambda}^T \Rightarrow \text{dépend de la Temp et la } \lambda \text{ de la source}$$

pouvoir rotatoire
spécifique de la
molécule optiquement active

$\frac{g}{mL} \quad \frac{dm}{dm}$

⇒ Dans les tables
 $T = 20^\circ$
 λ de la raie D
du Na = 589 nm

(R)-(-)-Carvone
 $[\alpha]_D^{20} = -61$

(S)-(+)-Carvone
 $[\alpha]_D^{20} = +61$

Seuls Les composés chiraux sont optiquement actifs

\star Pureté optique = $\frac{\% \text{ excès énantiomérique}}{\% \text{ d'un énanti.} - \% \text{ de l'autre énanti.}} = \% ee$

(a) pour 1 sol. contenant 1 seul énanti. = 100% 1^{er} et 0% l'autre \Rightarrow pureté = 100%.

(b) sol. contenant les 2 énanti. ds m^{ême} q^{te} (mélange racémique) 50% - 50% \Rightarrow pureté = 0%.

(c) sol. contenant 75% 1^{er} et 25% 2^e \Rightarrow pureté = 50%.

$$\% ee = \frac{[\alpha]_{\text{observé}}}{[\alpha]_{\text{de l'énanti. pur}}} \times 100$$

si on calcule et on trouve $\% ee = 86\%$ donc

- 86% énanti. pur ds solution
- 14% mélange racémique (\Rightarrow 0% de pureté)

Donc en tout on a 93% pur
"ils sont pas tous purs"

7% ~~pur~~ molécule chiralée
7% sans 2^e énanti.