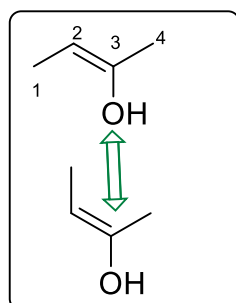
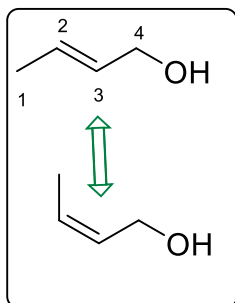
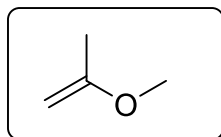
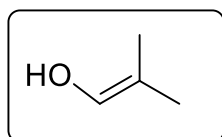
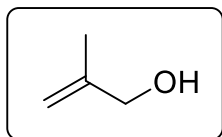
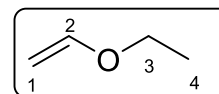
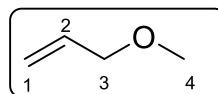
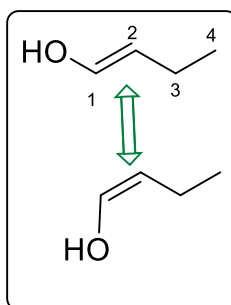
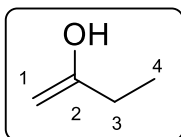
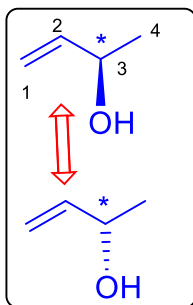
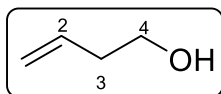
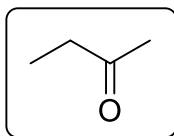
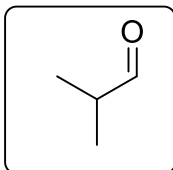
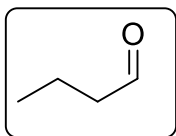


# Préparation agrégation

## Chimie organique, cours 1 : Stéréochimie

Joëlle Vidal

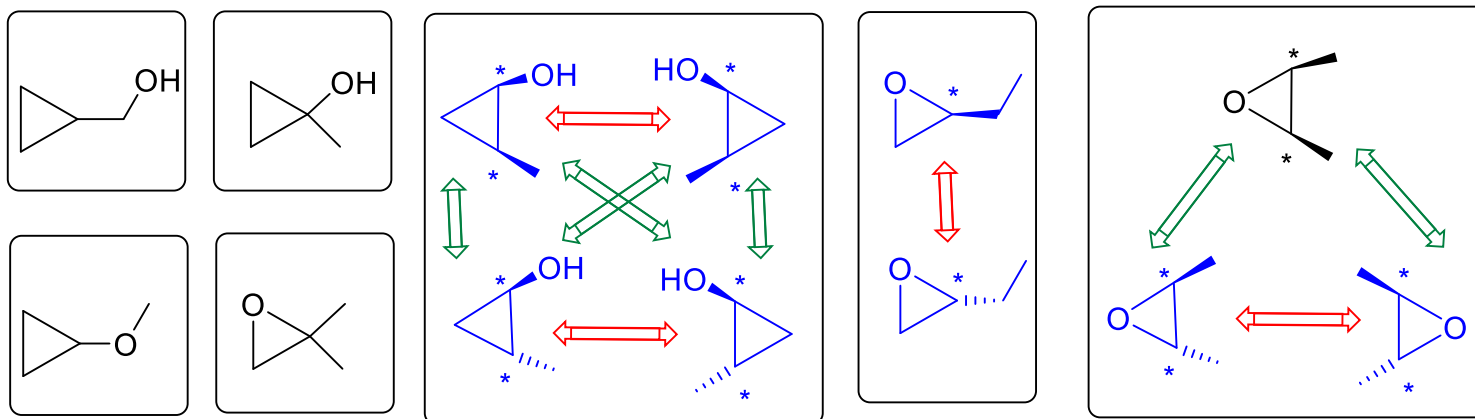
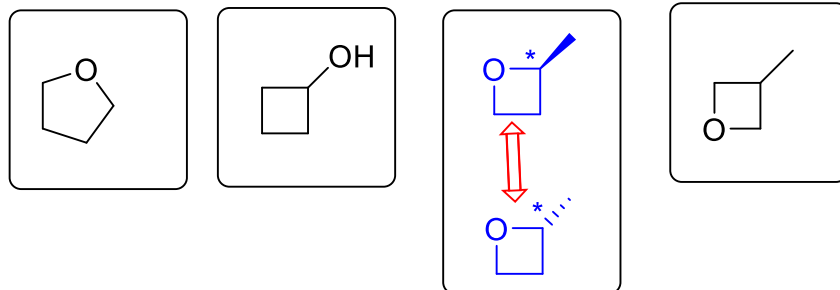
**Isomères de  $C_4H_8O$**  : une insaturation ( $C=O$  ou  $C=C$ ) ou un cycle  
insertion de O entre C et H (OH, alcool) ou entre 2 C (C-O-C, éther)



en noir : molécules achirales  
en bleu : molécules chirales

molécules  
stéréoisomères

↔  
diastéréoisomères  
↔  
énantiomères



en noir : molécules achirales  
 en bleu : molécules chirales




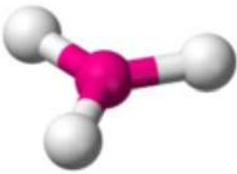
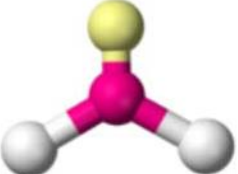
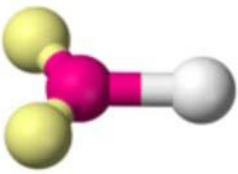
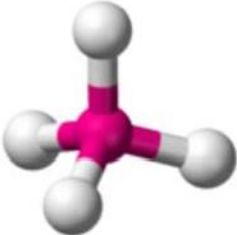
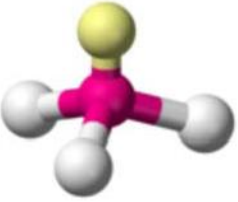
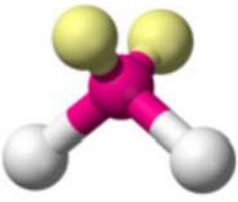
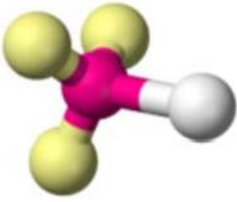
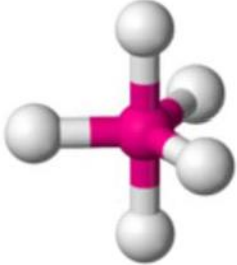

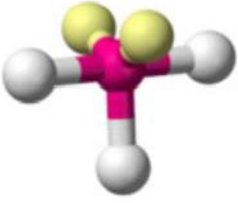
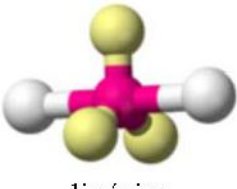
molécules  
 stéréoisomères

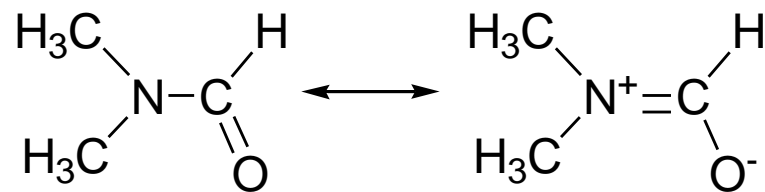
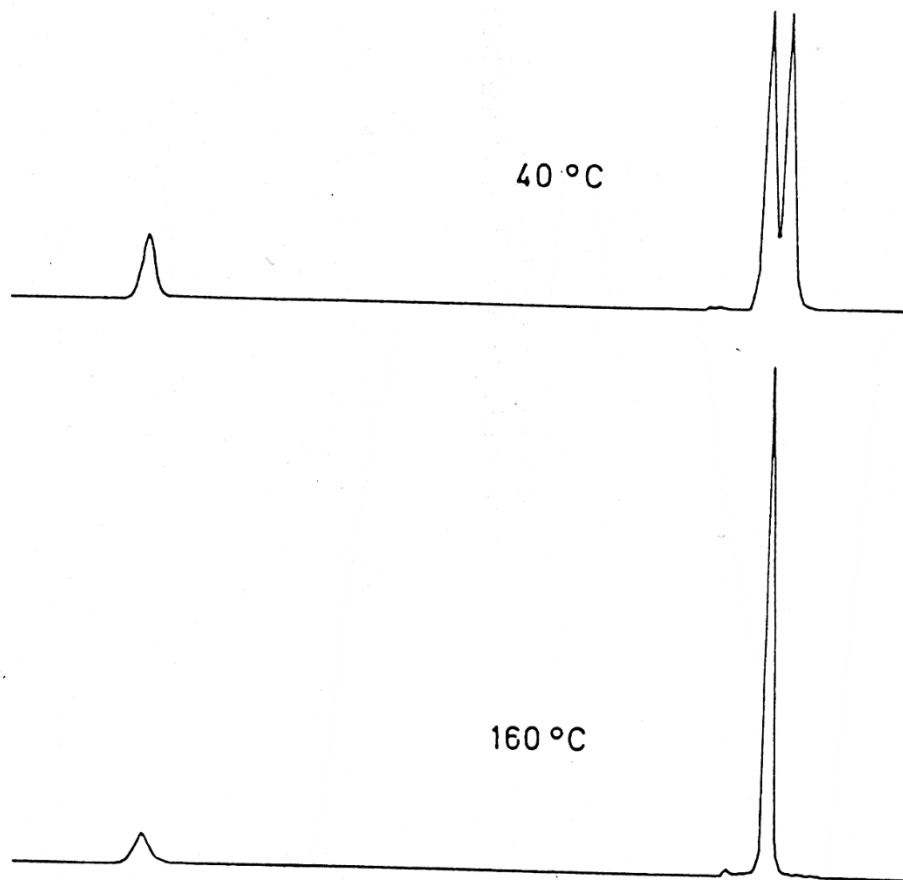
↔  
 diastéréoisomères  
 ↔  
 énantiomères

# Théorie de Gillespie VSEPR

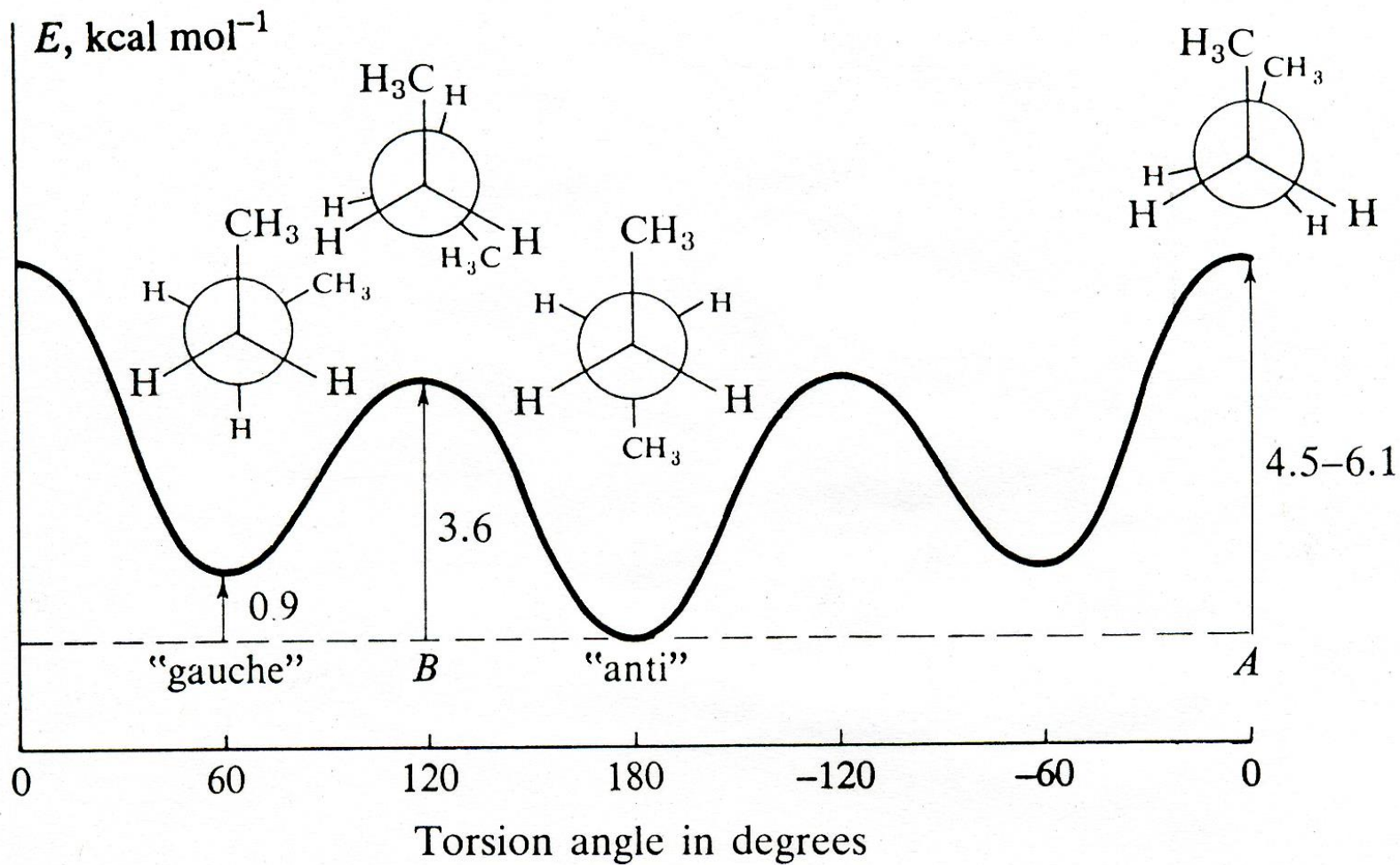


m : nombre d'éléments  
liés à l'atome A  
(liaisons simple ou  
multiple)  
n : nombre de doublets  
non liants portés par A

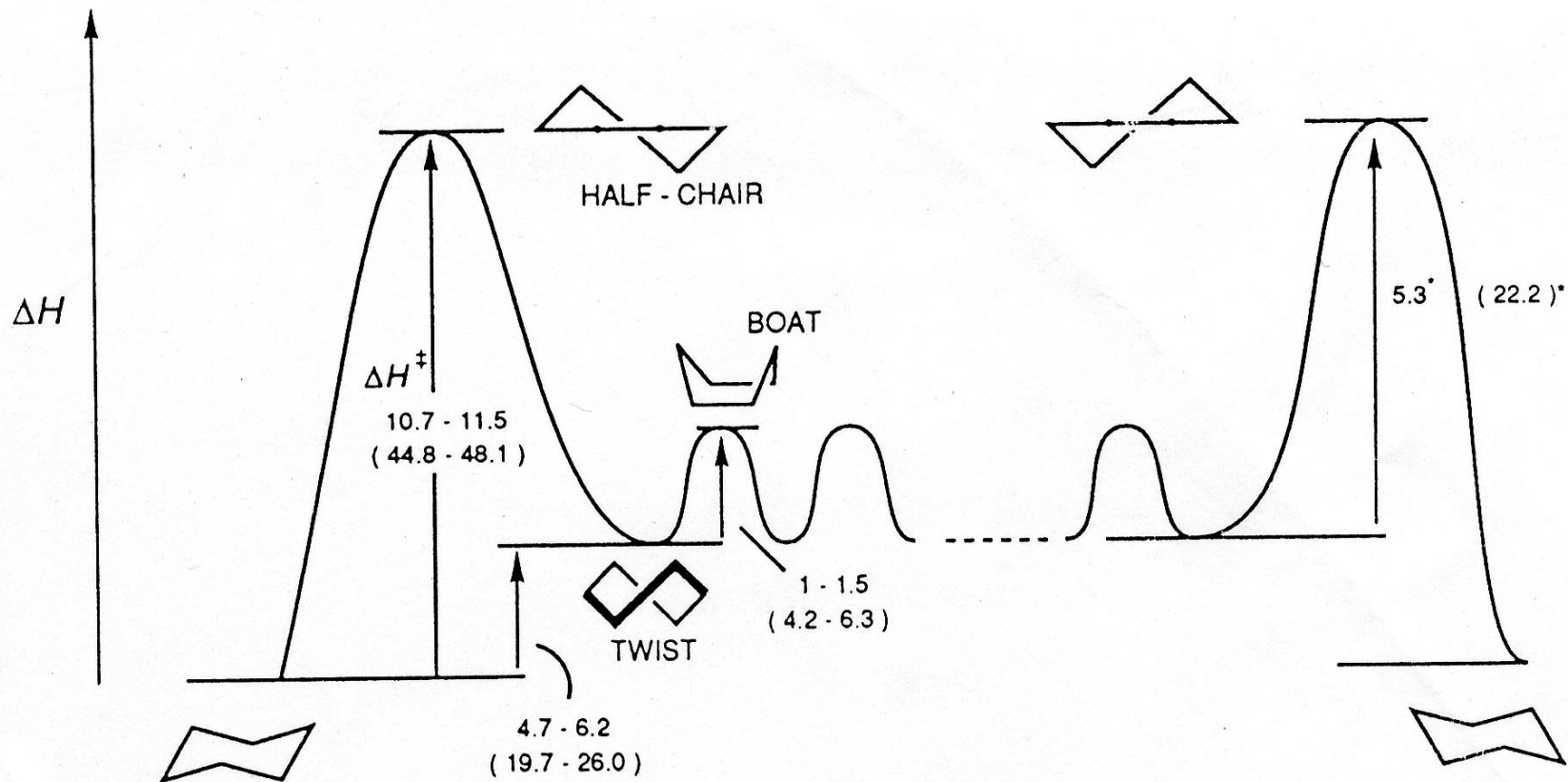
Nombre de doublets m+n	Géométrie de base 0 doublet non-liant n=0	1 doublet non-liant n=1	2 doublets non-liants n=2	3 doublets non-liants n=3
1	 linéaire			
2	 linéaire	 linéaire		
3	 triangle (plan)	 coudée	 linéaire	
4	 tétraèdre	 pyramide trigonale	 coudée	 linéaire
5	 bipyramide trigonale	 balançoire	 forme en T	 linéaire



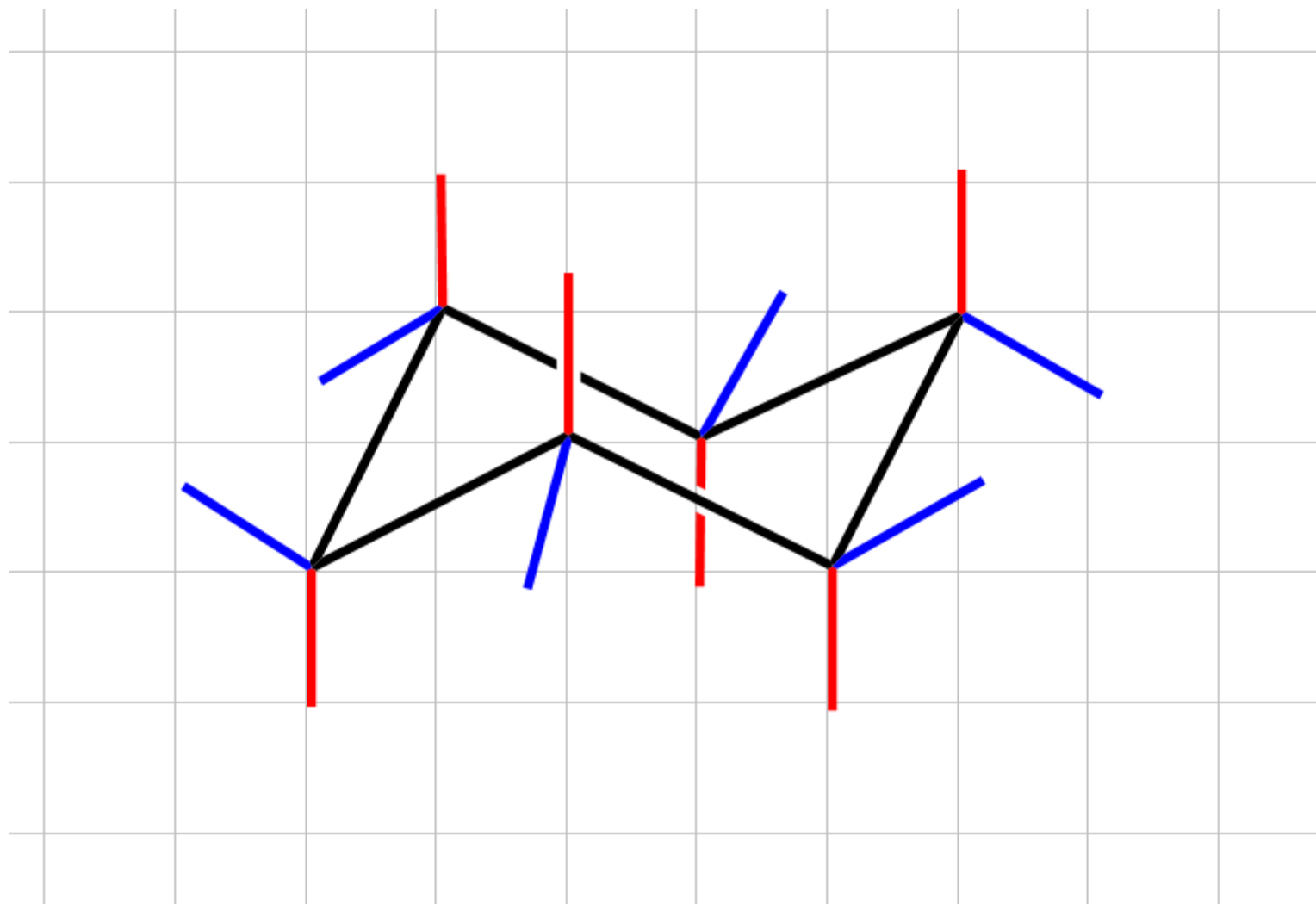
Spectre RMN du proton (60 MHz) du N, N-diméthylformamide



Potential energy of butane as a function of torsion angle.



Energy profile [ $\Delta H^\ddagger$  kcal mol<sup>-1</sup> (kJ mol<sup>-1</sup>)] for cyclohexane ring reversal. The asterisk (\*) indicates that  $\Delta S^\ddagger = 0$  is assumed.



# Définitions

**molécule chirale :** molécule non superposable à son image dans un miroir

**molécule achirale :** molécule superposable à son image dans un miroir

**énantiomère :** une des deux molécules non superposable à son image dans un miroir. Une molécule chirale a deux énantiomères.

**activité optique :** Capacité qu'a une substance de dévier le plan de polarisation d'une lumière polarisée. Un énantiomère est optiquement actif.

**mélange racémique :** Mélange 1/1 de 2 énantiomères

**excès énantiomérique :** Décrit la composition d'un mélange d'énantiomères

$$ee = 100 \times | (e_1 - e_2) / (e_1 + e_2) | \quad (\%)$$

avec  $e_i$  quantité énantiomère  $i$  dans le mélange



# Polarimètre

principe



Polarimètre de Laurent : TP 2020



## Polarimètre de Laurent

[http://www.lecompendium.com/dossier\\_optique\\_59\\_polarimetre/polarimetre\\_laurent.htm](http://www.lecompendium.com/dossier_optique_59_polarimetre/polarimetre_laurent.htm)

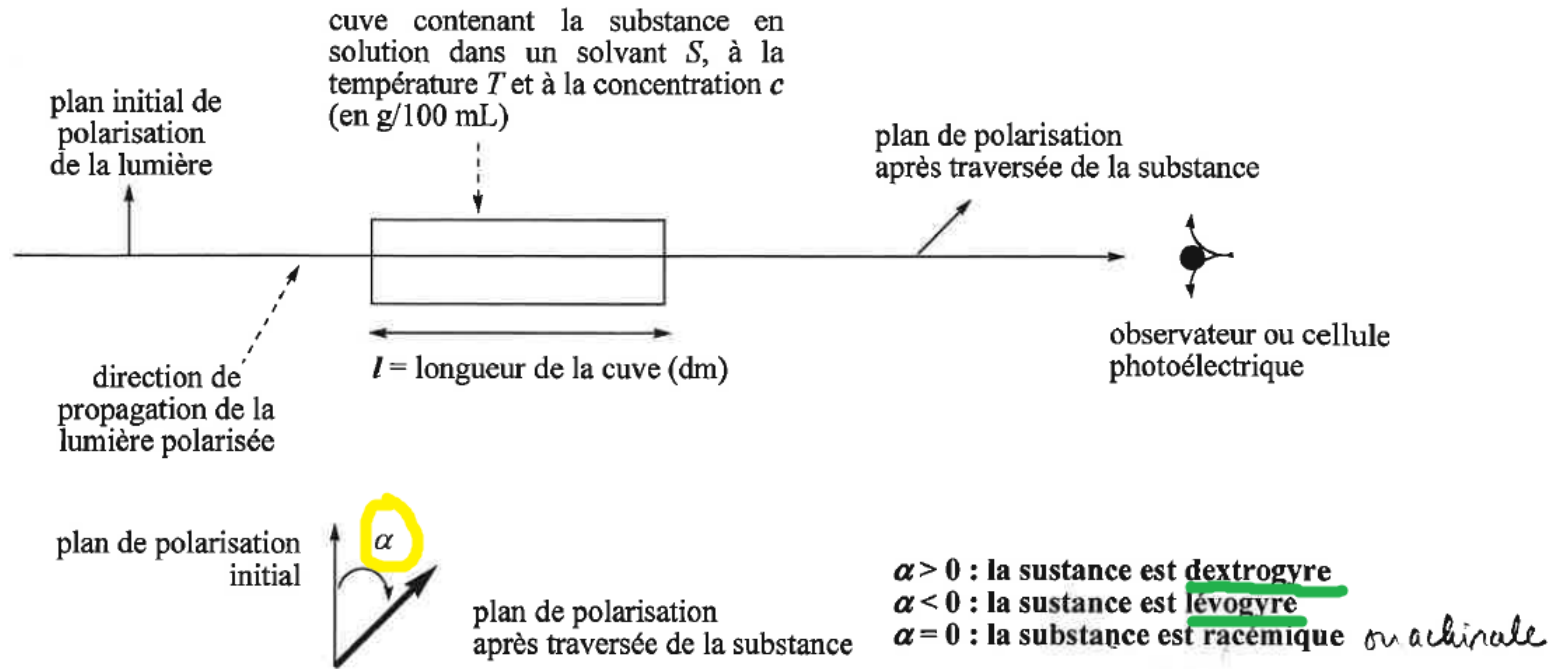
Appareil vers 1900



*Auguste LAURENT (1808-1853)*

# Pouvoir rotatoire

Principe de l'expérience de mesure de pouvoir rotatoire :



L'angle entre le plan de polarisation initial de la lumière et le plan après traversée de la substance optiquement active est le pouvoir rotatoire, noté  $\alpha$ . Sa valeur dépend de plusieurs paramètres reliés entre eux par la loi de Biot :

$$\alpha = 0,01 * [\alpha]_{\lambda, S}^T * l * c$$

J. B. Biot (1774-1862)

$[\alpha]_{\lambda}^T$  est le pouvoir rotatoire spécifique. Il caractérise la substance. Il varie avec la longueur d'onde  $\lambda$ , le solvant  $S$  et la température  $T$ . Les valeurs sont tabulées, le plus souvent dans le cas de la raie D de la lampe à vapeur de sodium où  $\lambda = 589 \text{ nm}$ . (NB : il est possible qu'à certaines longueurs d'onde une substance énantiopure ait un pouvoir rotatoire très petit voire nul)

Les unités sont celles utilisées par Biot (voir le schéma, pas de système international ici...)

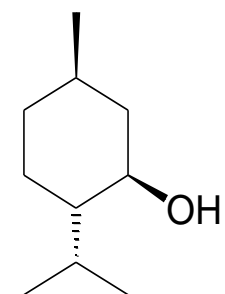
# Objets chiraux



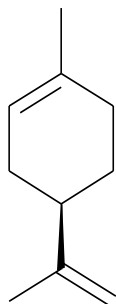
# Objets achiraux



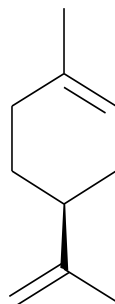
# Deux énantiomères ont des propriétés biologiques différentes



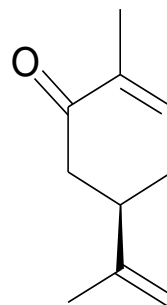
(-)-menthol



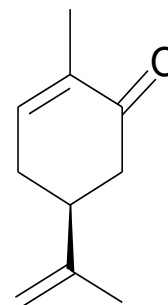
R-(+)-limonène  
(citron)



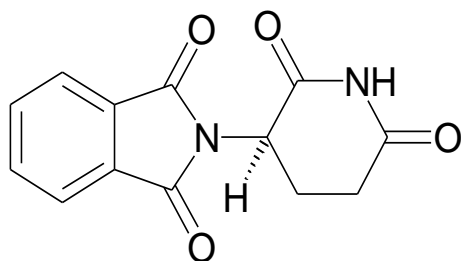
S-(-)-limonène  
(orange)



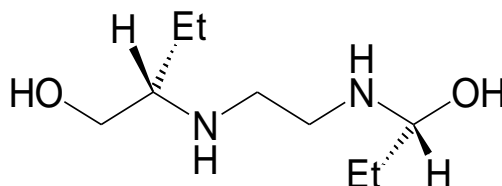
S-(+)-carvone  
(menthe)



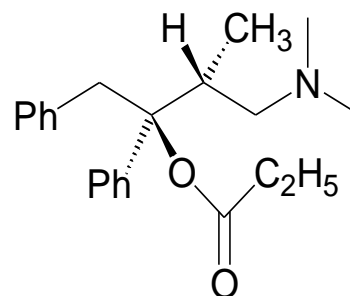
R-(-)-carvone  
(carvi)



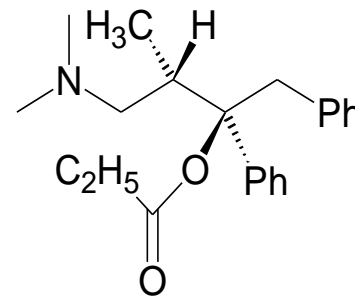
R-(+)-thalidomide



S,S-(+)-ethambutol



DARVON  
(analgésique)

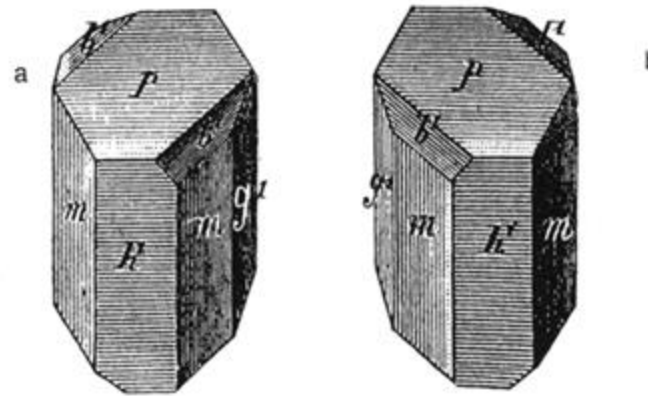


NOVRAD  
(antitussif)

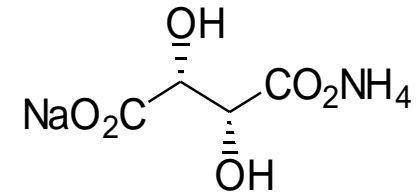
# Propriétés physiques et biologiques des énantiomères et de leurs mélanges

	Propriété de l' énantiomère d	énantiomère l	racémique
Phase gaz ou phase liquide	densité	=	=
	ébullition	=	=
	Indice de réfraction	=	=
	IR en solution	=	=
	(solvant achiral)		(quelques exceptions)
	RMN en solution	=	=
	(solvant achiral)		(quelques exceptions)
Phase solide	IR en phase solide	=	≠ (dans environ 90 % des cas)
	diffraction des RX	=	≠ (dans environ 90 % des cas)
	point de fusion	=	≠
	solubilité	=	≠
	pouvoir rotatoire	≠	≠
	Propriétés biologiques	≠	≠

# Exemple de conglomerat

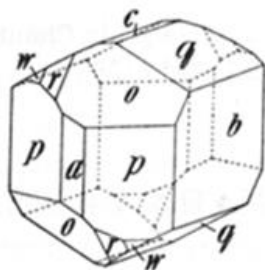


(Droit) (Gauche)  
– Tartrate de soude et d'ammoniaque

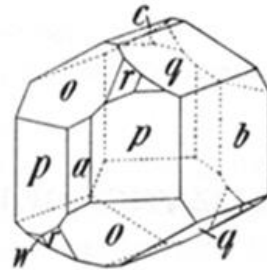


Pasteur (1822-1895) 1848

# Exemple de racémique vrai

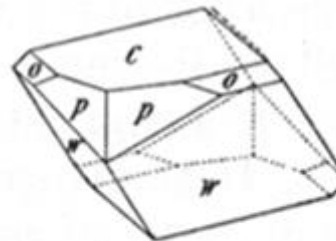


(-)

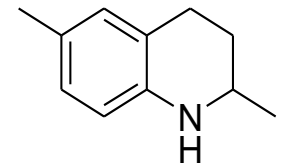


(+)

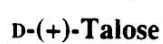
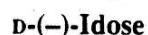
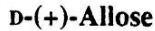
ENANTIOMERS



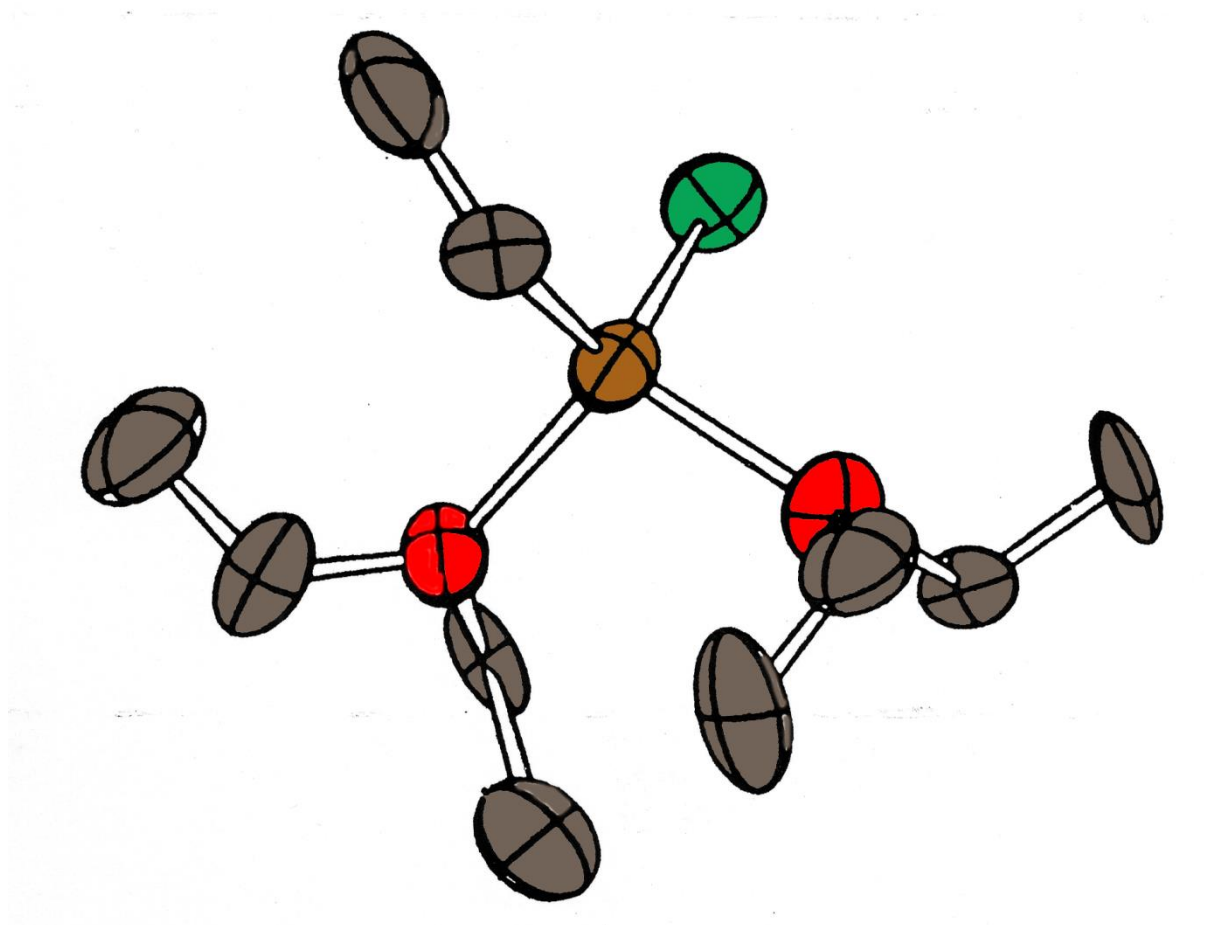
RACEMATE



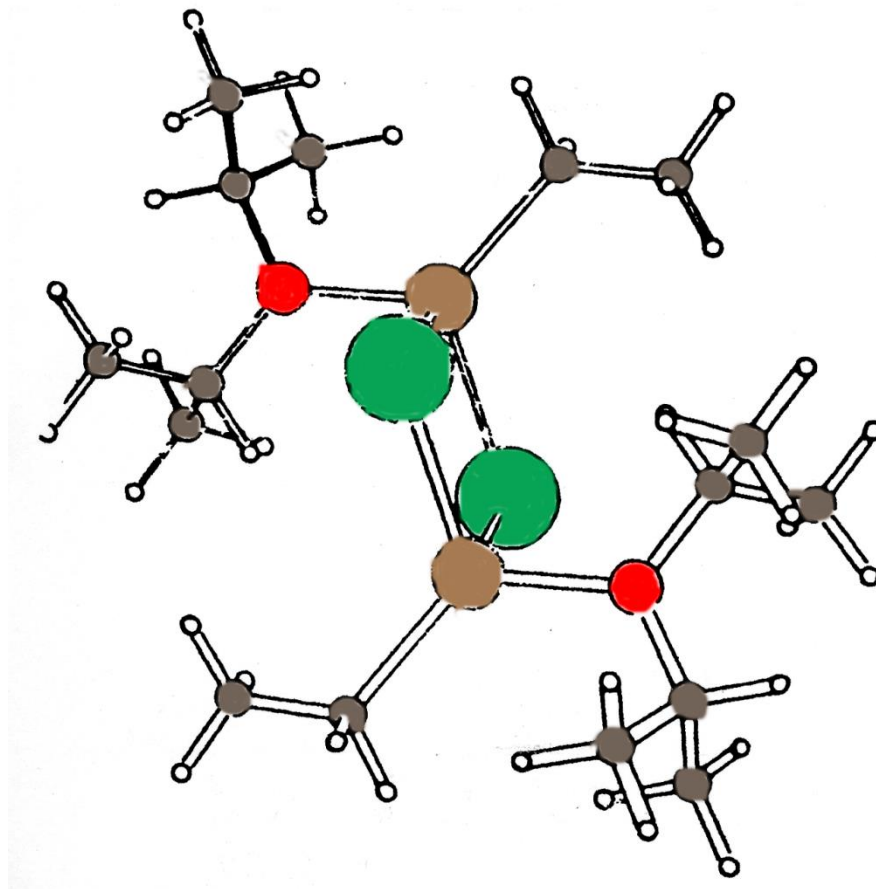
J. Chem. Soc. 1899







Structure RX de  $\text{EtMgBr}(\text{Et}_2\text{O})_2$



Structure RX de  $[\text{EtMgBr}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)]_2$