

ALEXANDRE
ALOMBRE

COLIN
COLINFARCTUS



SÉLECTION OFFICIELLE
COMPÉTITION
FESTIVAL DE CANNES

« Epoustouflant »
La Biochimie

« Incroyable »
La BDR

« Extraordinaire »
Les Chefs Tut's



CHIMIE GANG

DU 3 AU 15 JANVIER 2022

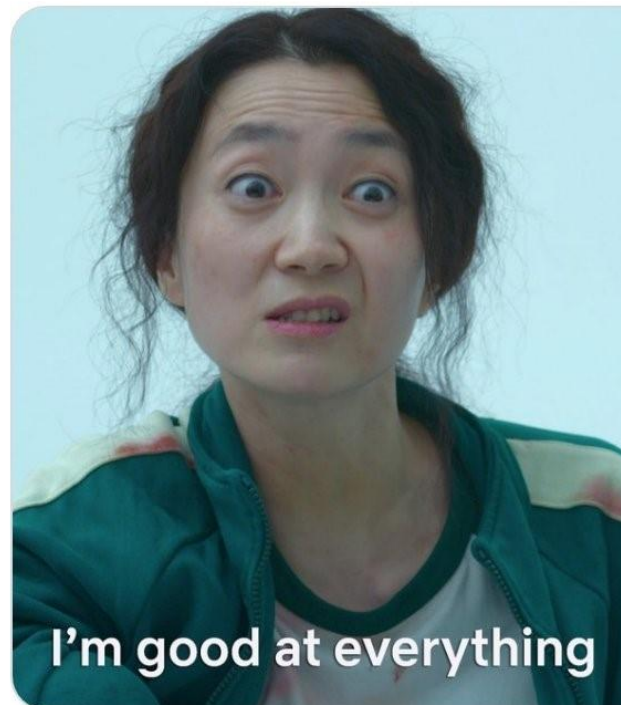


Isomérisie et Stéréoisomérisie

TTR S2 2021-2022

UEspé 2, ECUE11

Quand tu dois trouver la
VSEPR d'une molécule



I'm good at everything

Quand tu dois trouver R/S
sur une grosse molécule



...except for the
things I'm not.

Plan

Isomérisation & Stéréoisomérisation

- Les différents types d'isomérisation plane
- Les stéréoisomères de conformation
- Les stéréoisomères de configuration

La configuration absolue ou configuration R/S

Notion de chiralité

- Définition
- La configuration Z/E
- La configuration cis/trans
- Importance de la chiralité en chimie médicinale

1. Isomérisation & Stéréoisomérisation

Isomères de constitution :
diffèrent par l'ordre
ou la nature des
liaisons

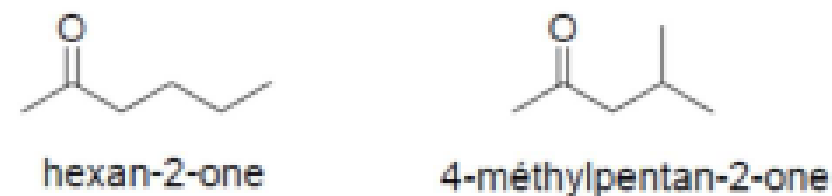
Stéréoisomères :
diffèrent par la
disposition des
atomes dans l'espace

A. Les différents types d'isomérie plane

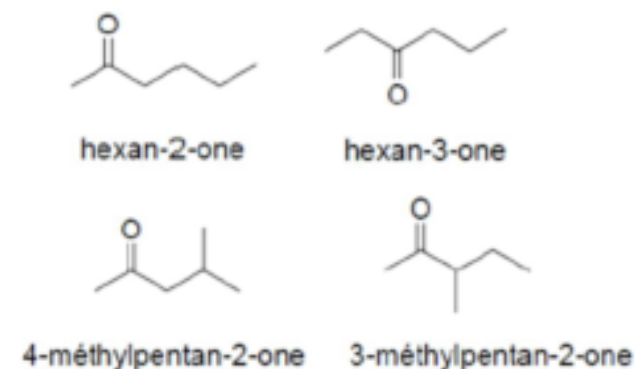
Isomérie de constitution (= isomérie de fonction) : même formule brute

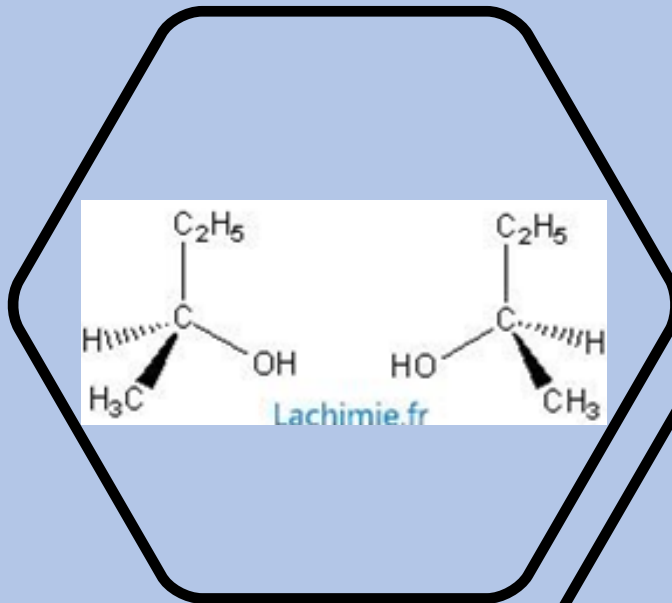
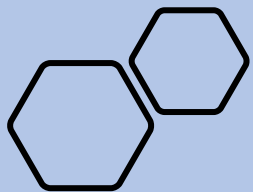


Isomérie de chaîne : même formule brute et même(s) fonction(s) chimique(s) mais qui diffèrent par leur squelette



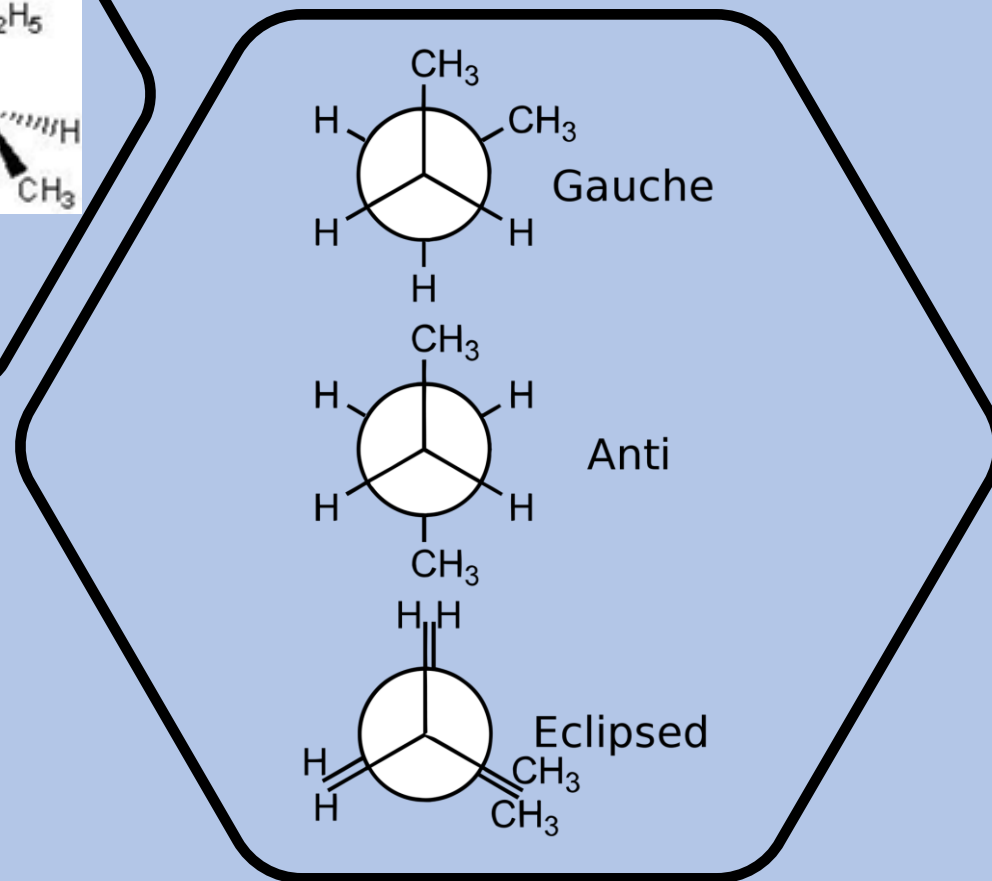
Isomérie de position : même formule brute, même(s) fonction(s) chimique(s) et même squelette mais différente position des fonctions ou des substituants





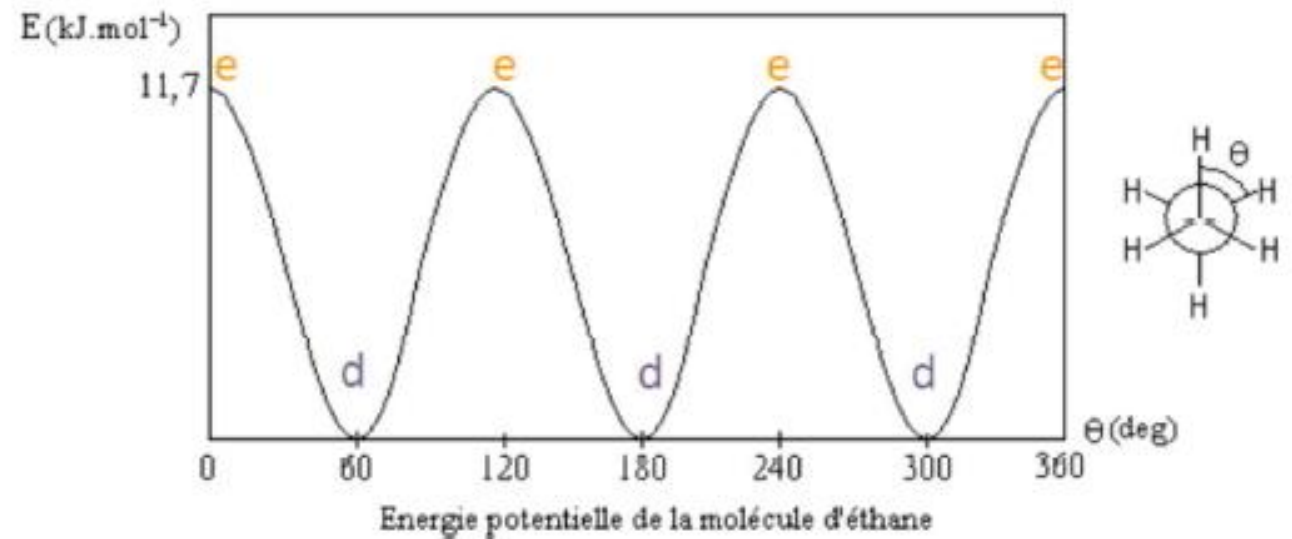
On distingue types de stéréo-isomères :

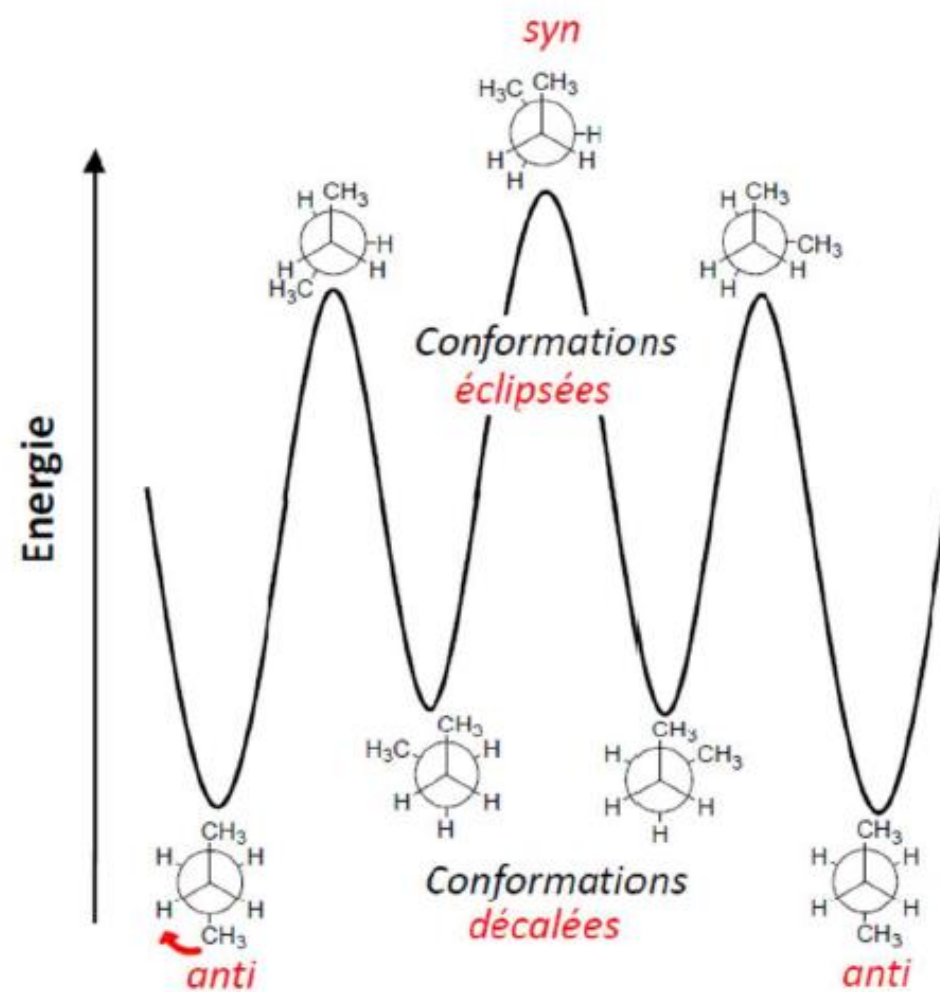
- Stéréoisomères de conformation
- Stéréoisomères de configuration



B. Les stéréo-isomères de conformation

- Composés acycliques simple

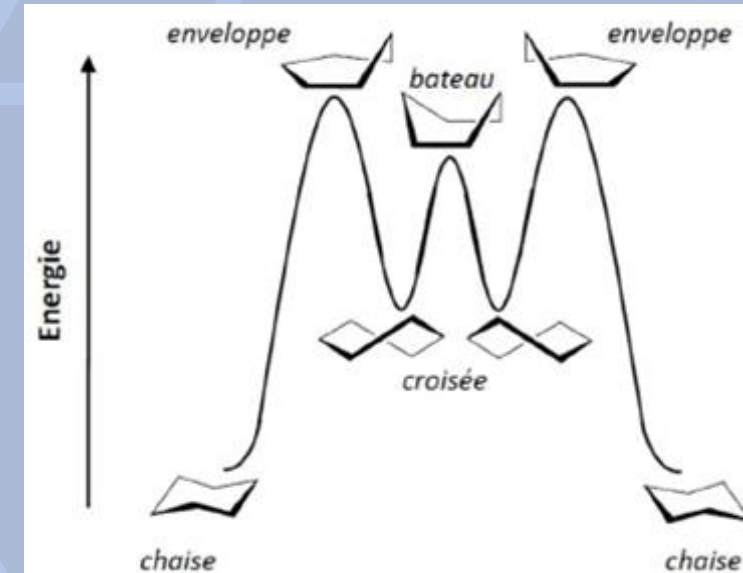
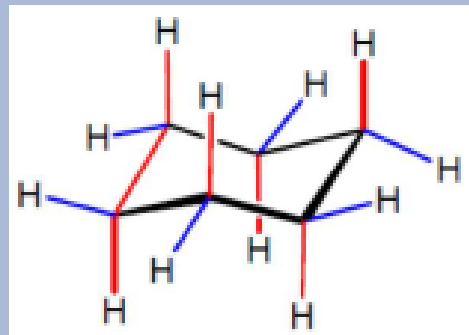




- Composés acycliques plus complexes

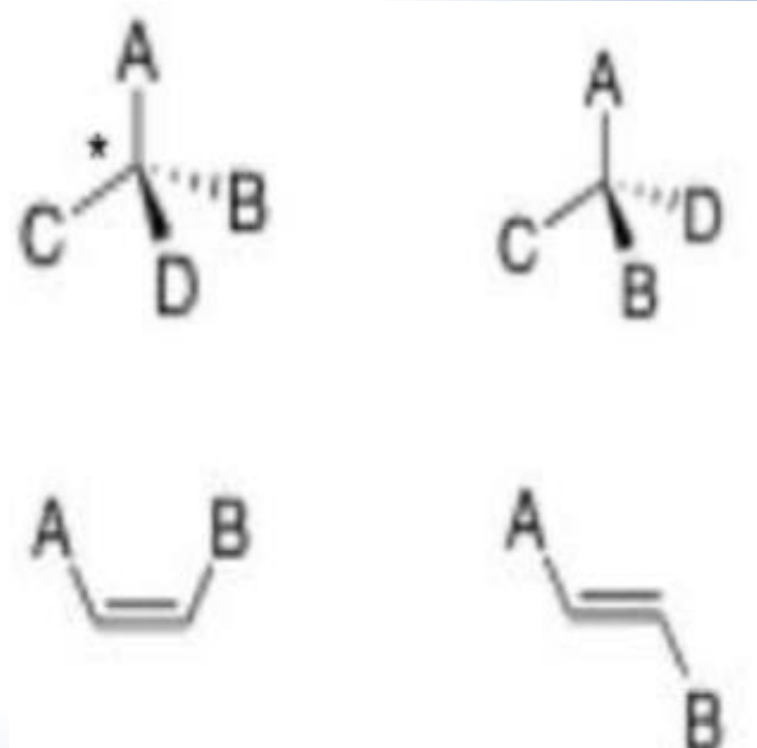
- Composés cycliques

Attention aux interactions 1,3-diaxiales



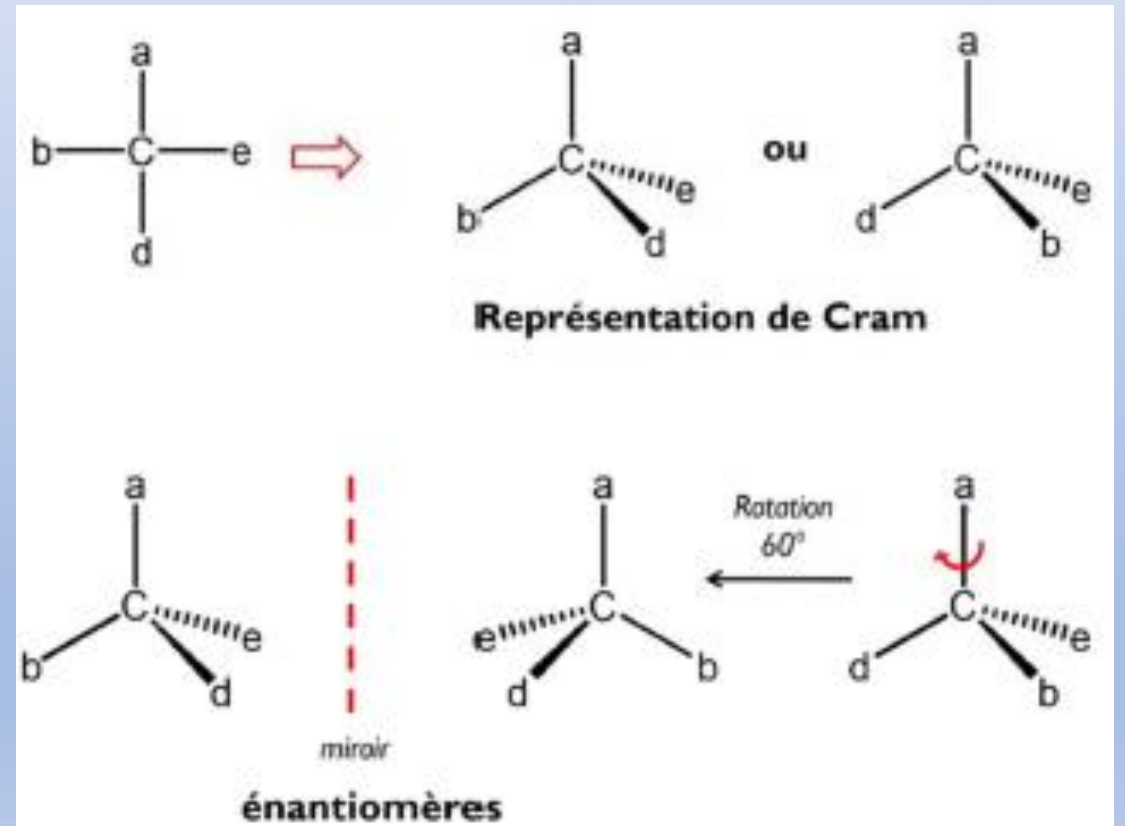
C. Les stéréo-isomères de configuration

- Porté par le carbone asymétrique
- Porté par une double liaison substituée par au moins 2 groupements différents



2. La configuration absolue ou configuration R/S +++

- Concerne les molécules avec un atome hybridé sp^3 tétraédrique asymétrique



Mais comment déterminer la configuration R/S d'une molécule ?

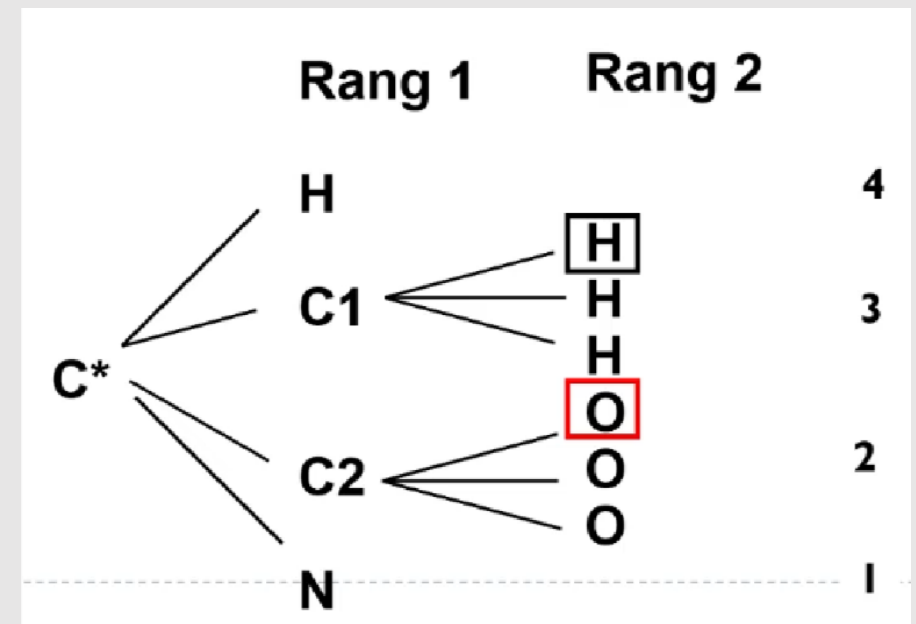
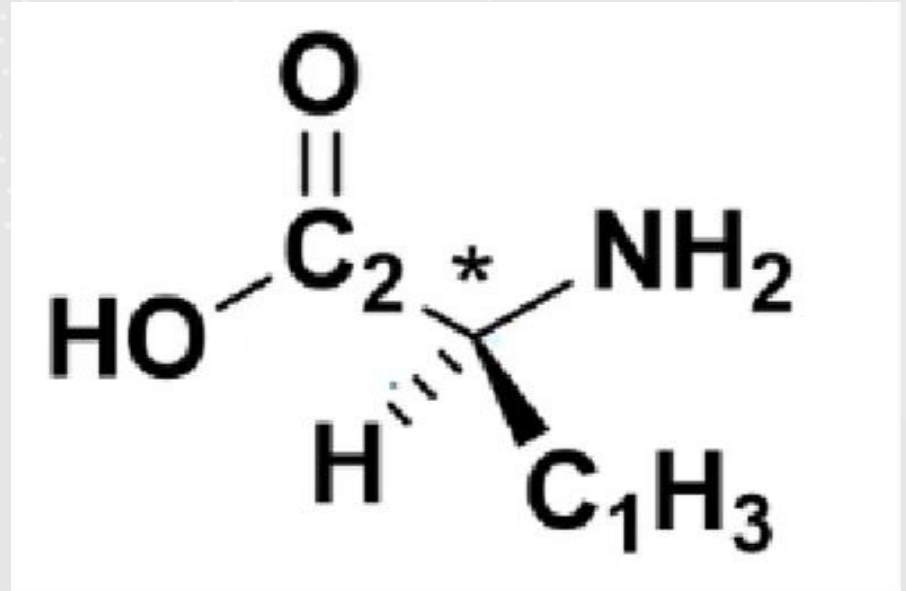
Étape 1 : classer les atomes selon les règles CIP :

Règle n°1 : numéroter les différents atomes en fonction de leur numéro atomique.

Règle n°2 : Si par hasard on avait une indétermination au niveau 1 (deux atomes identiques) on va appliquer cette règle au second rang

Règle n°3 : les liaisons multiples (doubles ou triples) sont artificiellement éclatées en autant de liaisons simples

Petit exemple des familles





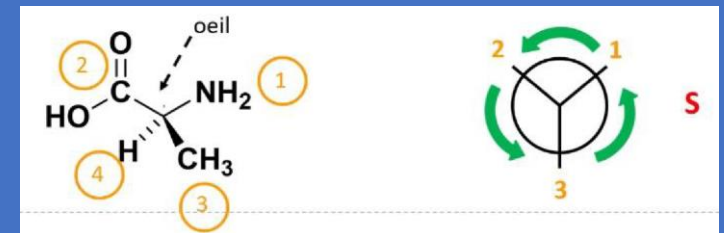
Quand tu penses
avoir trouvé la
bonne
configuration



Mais que t'as
oublié que le H
était devant



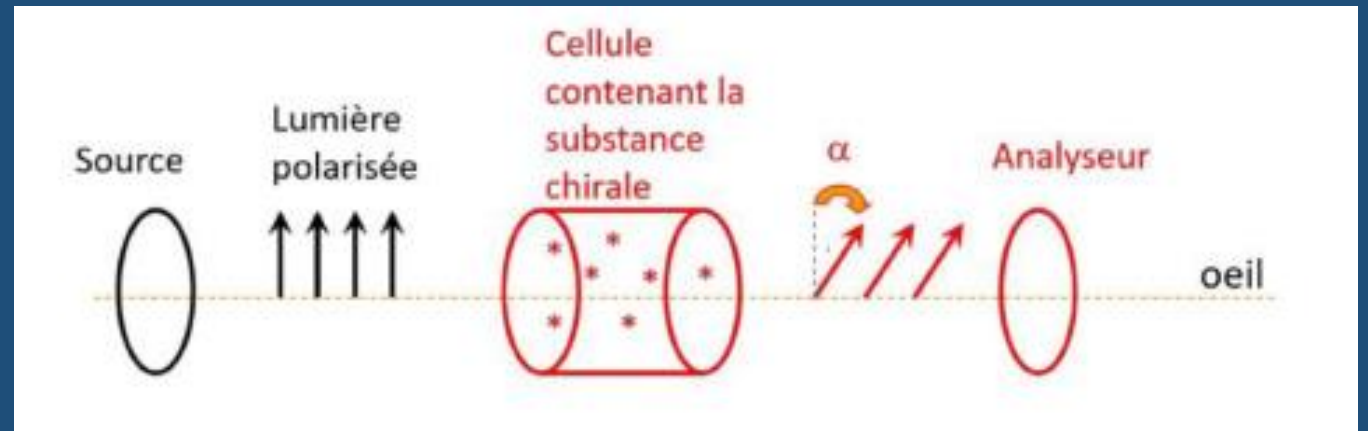
- Une fois classés, on projeter la molécule suivant l'axe C*-4 avec la projection de Newman. On suit le mouvement 1 → 2 → 3 :
 - Si on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre. On est en configuration R (Rectus)
 - Si on tourne dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. On est en configuration S (Sinister)



3. Notion de chiralité

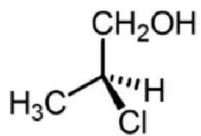
A. Définition

- on dit qu'une molécule est chirale lorsque son image dans un miroir ne peut lui être superposée
- les mêmes propriétés physiques et chimiques mais des propriétés biologiques différentes SAUF la capacité à dévier la lumière polarisée, aussi appelée activité optique.

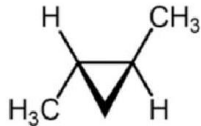


Pour être qualifié de chiral, il doit avoir en son sein au moins un centre stéréogène :

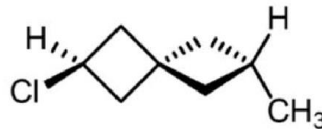
- ✓ Un atome asymétrique
- ✓ Un enchaînement de cyclobutanes à nombre pair ;
- ✓ Des cyclopropanes transsubstitués
- ✓ Des allènes



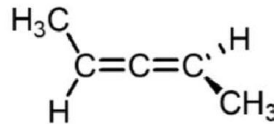
Atome de carbone asymétrique (ou autre atome sp^3 type P ou S)



Cyclopropanes (ou époxydes) trans substitués



Enchaînement de cyclobutanes à nombre pair

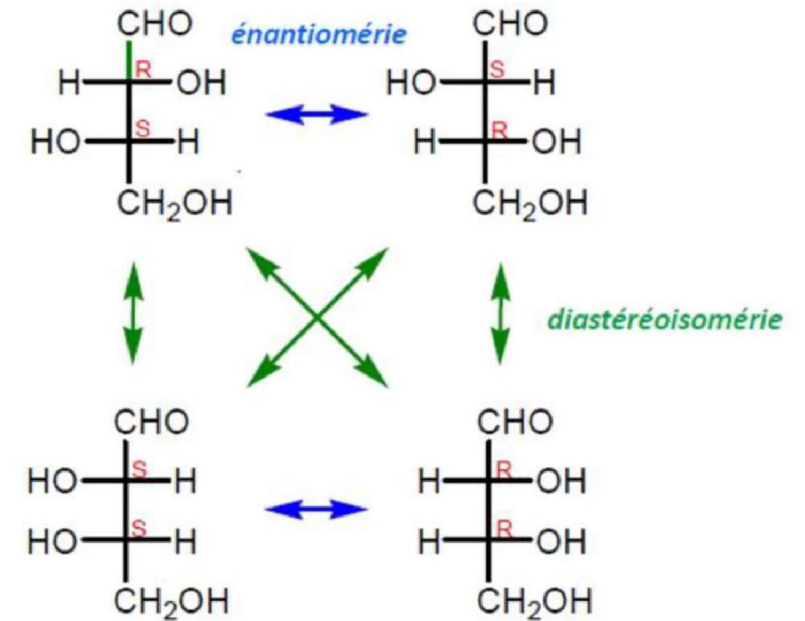


Allène à nombre pair de C=C

Un « centre stéréogène » signifie que la molécule ne doit posséder en son sein :

- Aucun plan de symétrie
- Aucun centre de symétrie
- Aucun axe impropre

Définitions très importantes



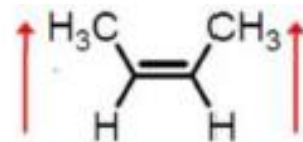
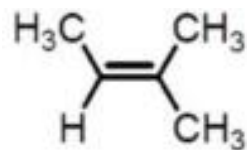
Diastéréo-isomères = terme générique qui définit deux isomères de stéréochimie.

Épimères = deux molécules dont la configuration d'un seul carbone asymétrique diffère (s'emploie dans le cas où les molécules présentent plus de 2 carbones asymétriques).

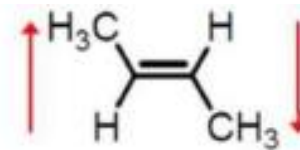
Énantiomères = deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir. Les configurations sont totalement opposées.

Mélange racémique : mélange composé à parts égales (50-50) des deux énantiomères d'une substance chirale.

B. La configuration Z/E



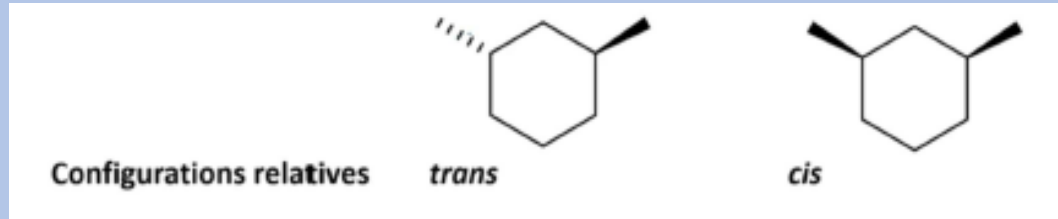
Isomère **Z**
(*zusammen* : ensemble)



Isomère **E**
(*entgegen* : opposés)

- les molécules qui présentent une double liaison C=C (rarement avec des hétéroatomes) et dont les substituants sont différents 2 à 2. Il s'agit d'une configuration relative (≠ absolue)
- flèche qui va de l'atome de priorité 2 à l'atome de priorité 1 :
 - Lorsque les flèches des deux côtés vont dans le même sens : isomère Z
 - Lorsque les flèches vont dans des directions opposées : isomère E.

C. La configuration cis/trans



- plusieurs substituants sont placés sur un cycle
- On utilisera cis si les substituants sont tous les deux du même côté du plan moyen du cycle ;
- On utilisera trans si les substituants sont de part et d'autre du plan moyen du cycle.

D. Importance de la chiralité en chimie médicinale

Lisez la fiche tranquillou, c'est surtout de la culture G



CLAP DE FIN DE LA CHIMIE *(seulement pour
cette ttr) <3*