



Les P1 prêt à l'affront de la chimie

« On peut y arriver on est une équipe »

ISOMÉRIE ET STÉRÉOCHIMIE

« On va donner pour la réussite »

« Je crois que je me suis encore trompé d'épreuve »



Etes vous prêts pour remporter
les tournois de cette année ?



Sommaire :

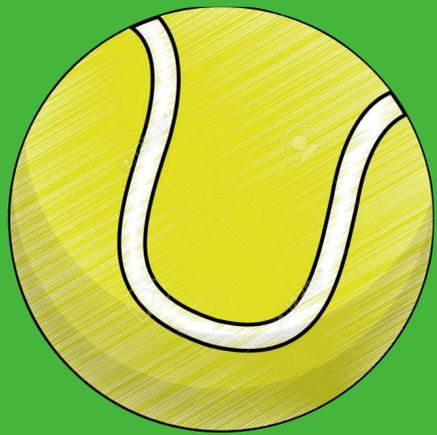
- Représentation des molécules
- Isomérisie et stéréo-isomérisie
- Configuration absolue RS
- Notion de chiralité



Représentation des molécules

3 manières de les représenter :

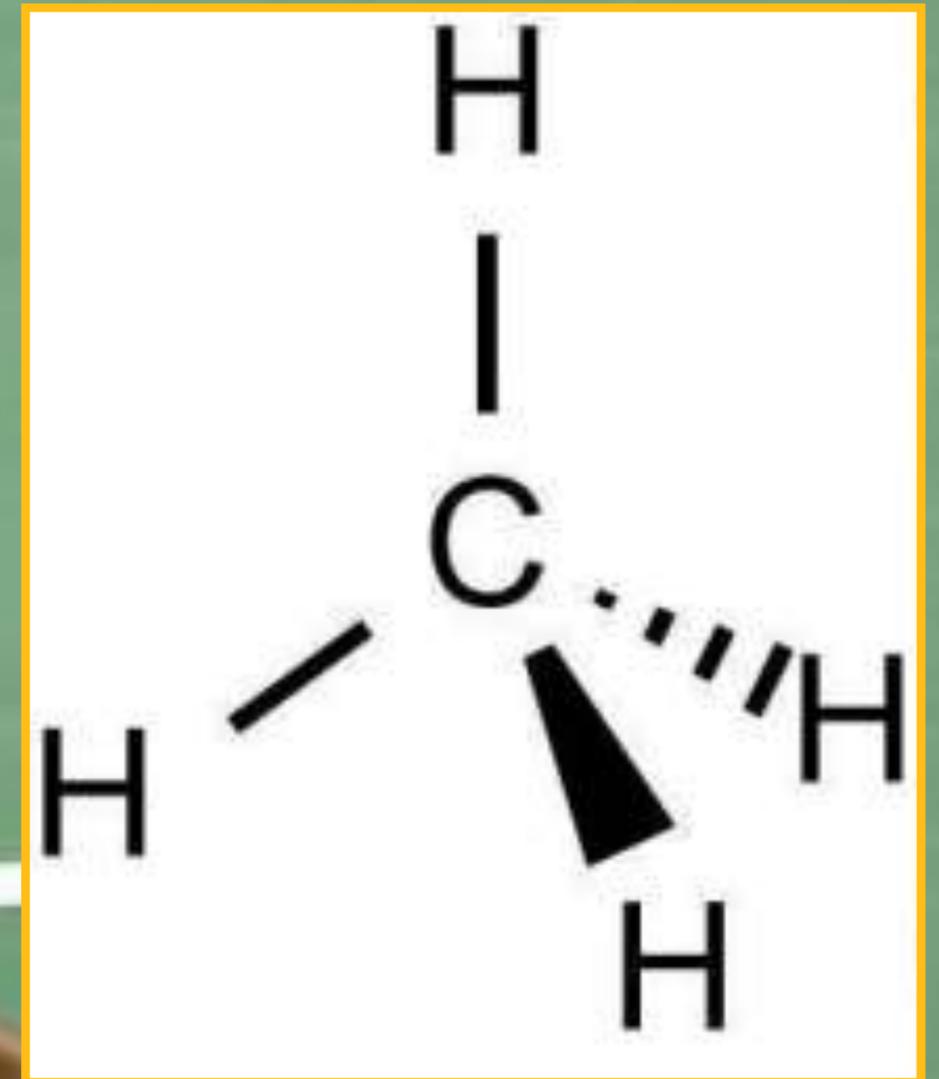
- Fischer
- Newman
- Cram



Représentation de Cram

Cram :

- On a un atome de carbone central,
- 2 liaisons dans le plan (traits simples)
 - 1 liaison en arrière du plan (triangle hachuré)
 - 1 liaison en avant du plan (triangle plein)

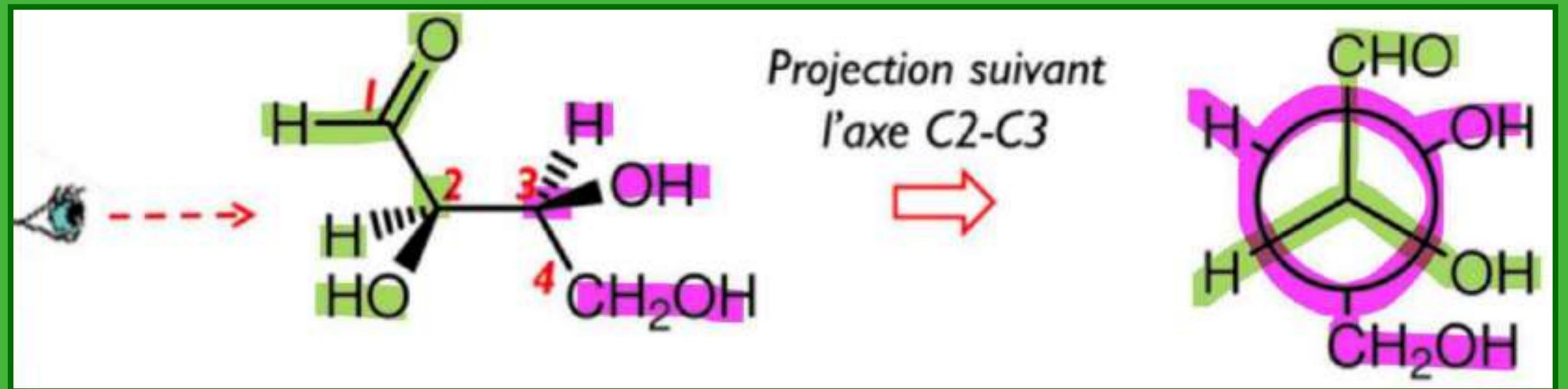


ATTENTION : on représente toujours avec un trait simple vertical et l'autre à droite ou à gauche

Représentation de Newman

Newman :

On prend une liaison C-C qu'on regarde en face
(de manière à ce qu'un C cache l'autre).

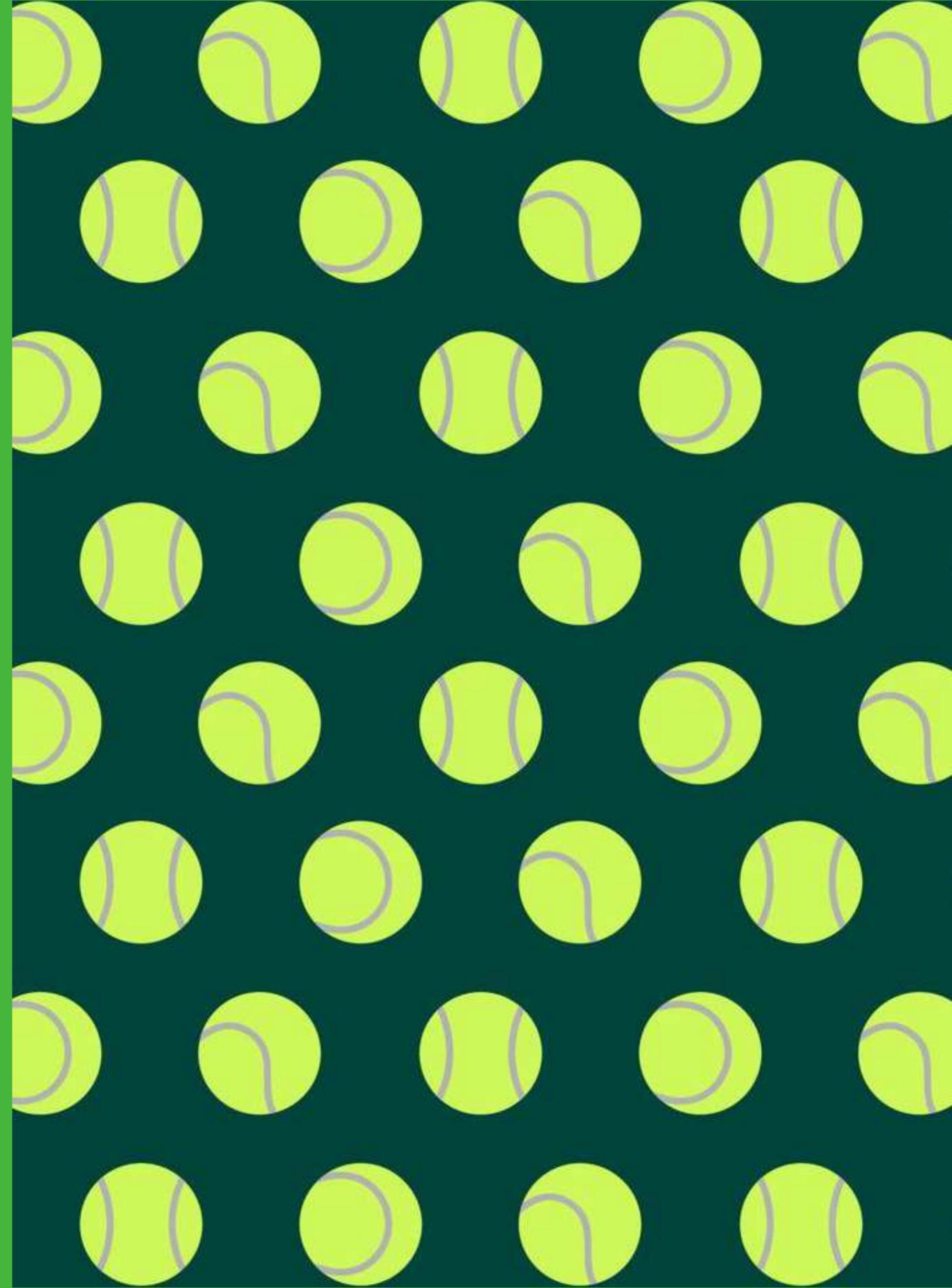


Newman :

On prend une liaison C-C que l'on regarde en face (de manière à ce qu'un C cache l'autre).

- le C le plus + de notre oeil (ici le 2) est représenté par un point central et ses liaisons par des traits qui en émanent

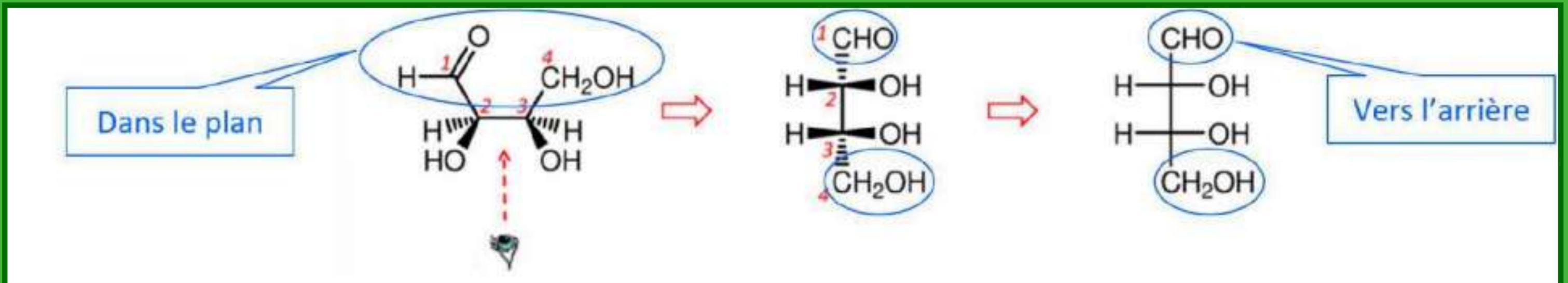
- le C le plus loin, en arrière, est quant à lui représenté par un cercle et des liaisons plus courtes



Représentation de Fischer

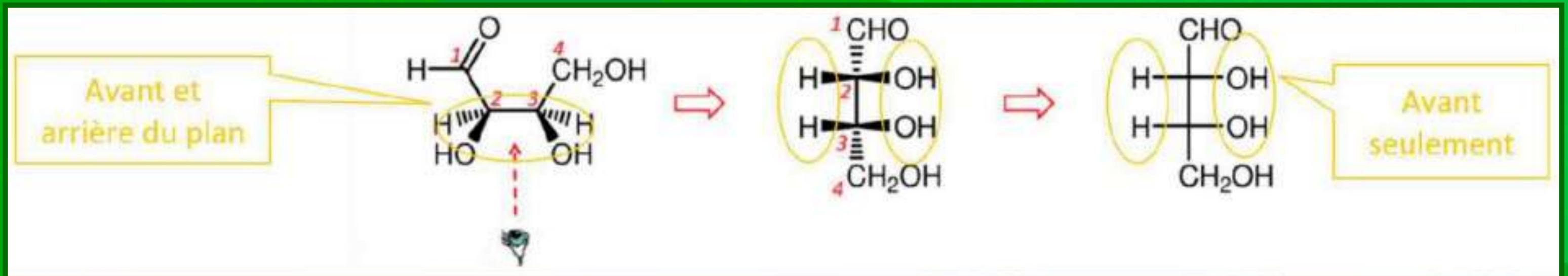
Fischer :

On regarde encore la liaison C-C, mais différemment, on s'arrange pour que les plus gros groupements initialement dans le plan soient en arrière.



Fischer :

Tandis que les liaisons en avant et en arrière vont toutes passer en avant du plan.



Isomérisie et stéréo-isomérisie

Les isomères sont des espèces chimiques de même formule brute qui diffèrent par :

- l'ordre ou la nature de liaison

- ou par la disposition des atomes dans l'espace (stéréoisomérisie)



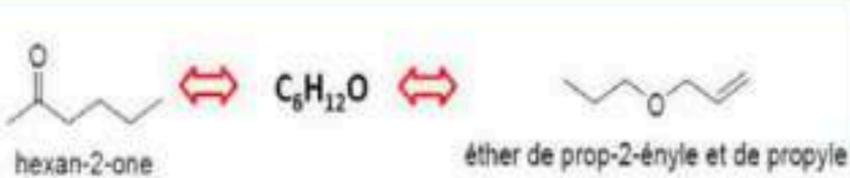
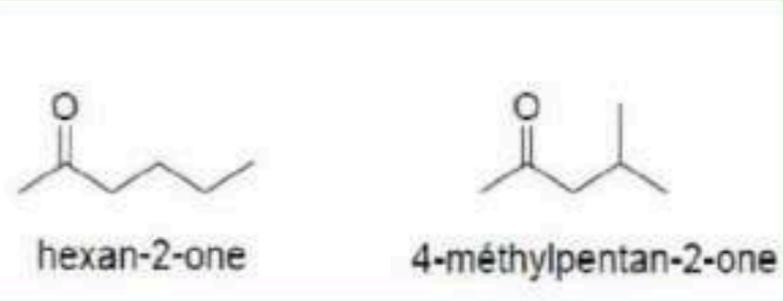
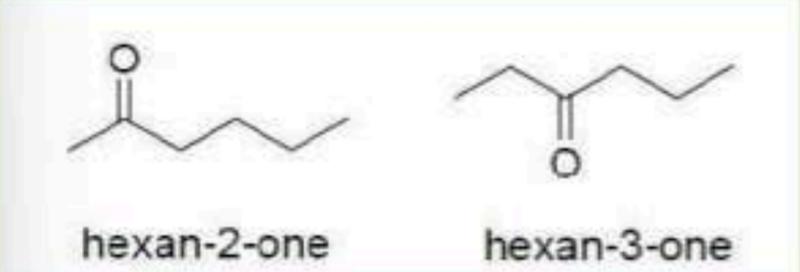
I. Les isomères de constitution

II. Stéréoisomères :

- De conformation
- De configuration

Les isomères de constitution

Diffère par l'ordre ou la nature (doubles ou triples) des liaisons, ils ont donc des formules développée différentes

Isomères de fonctions	Isomères de chaîne	Isomères de position
<p>Pas la même fonction</p>  <p>hexan-2-one \rightleftharpoons $C_6H_{12}O$ \rightleftharpoons éther de prop-2-ényle et de propyle</p>	<p>Même fonctions, mais chaîne carbonée principale différente.</p>  <p>hexan-2-one 4-méthylpentan-2-one</p>	<p>Même fonctions, même chaîne, mais un ordre de position des fonctions différent.</p>  <p>hexan-2-one hexan-3-one</p>

Les stéréoisomères

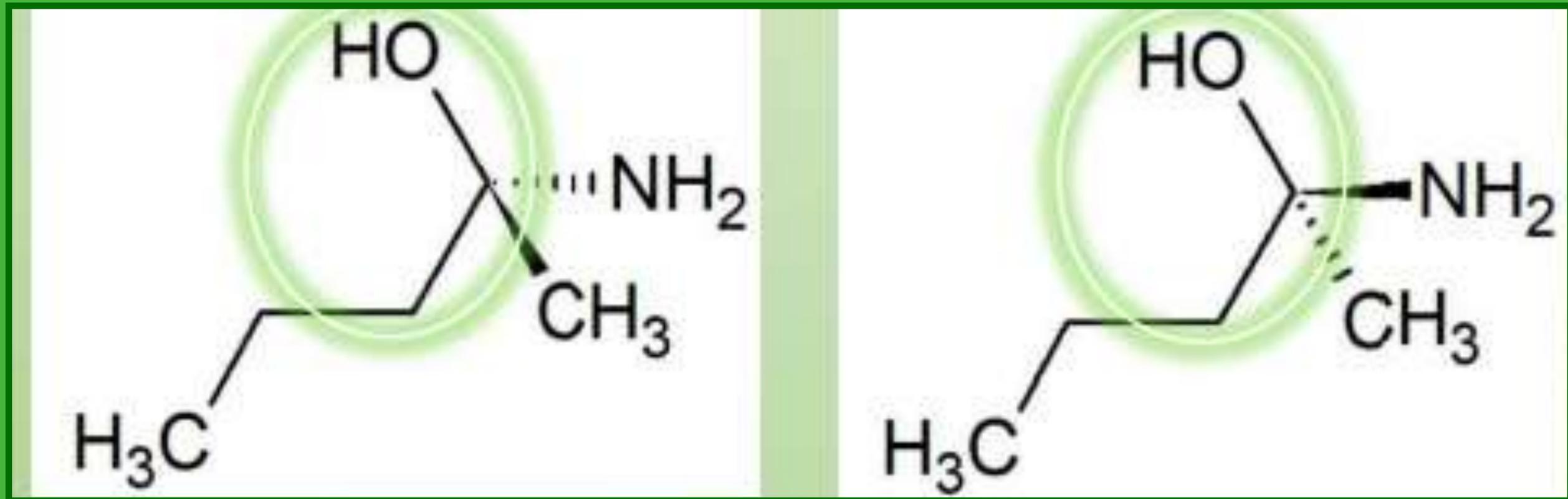
Ils ont une même formule brute, des formules développée identiques mais ont des dispositions atomiques différentes dans l'espace.

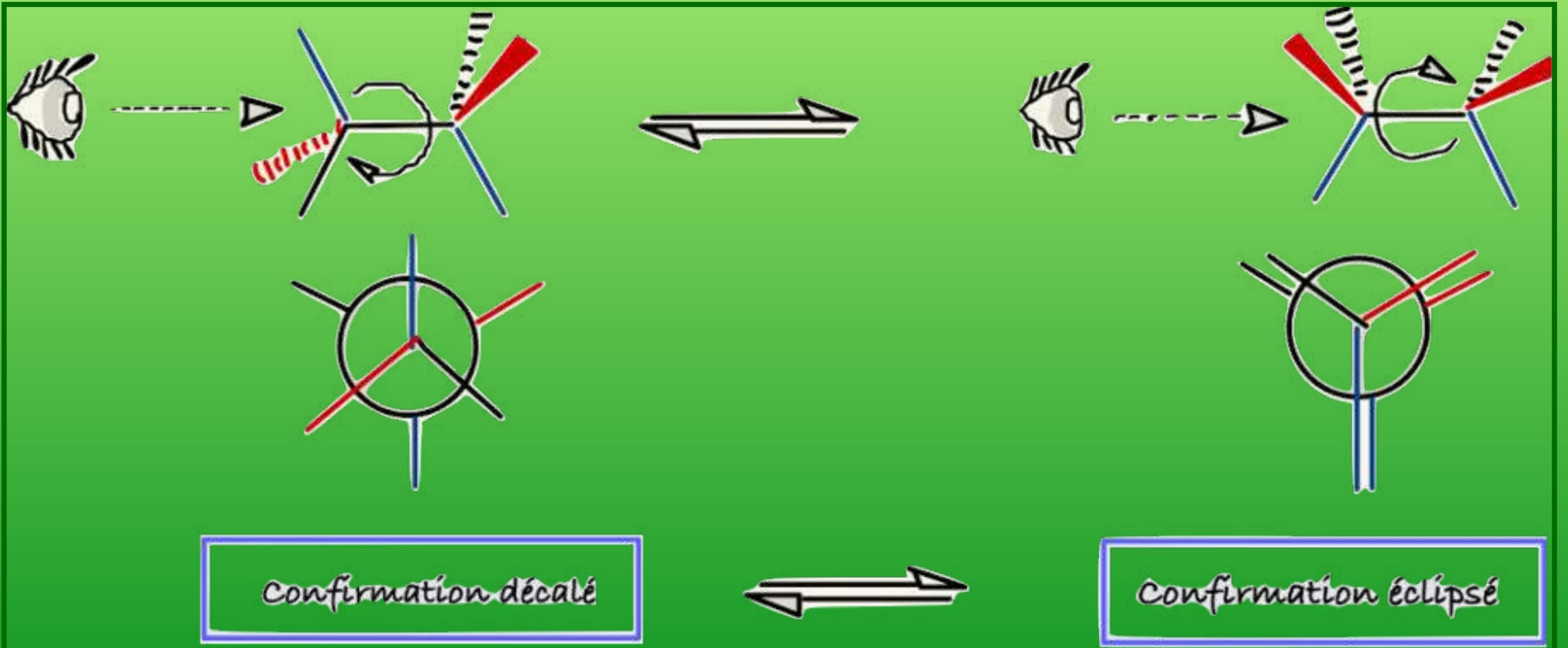
Les stéréoisomères de configuration

On a un centre stéréogène (carbone asymétrique par ex) et on a une disposition des atomes dans l'espace différente par RUPTURE de liaisons, on ne peut pas simplement effectuer de rotation => on CASSE la liaison

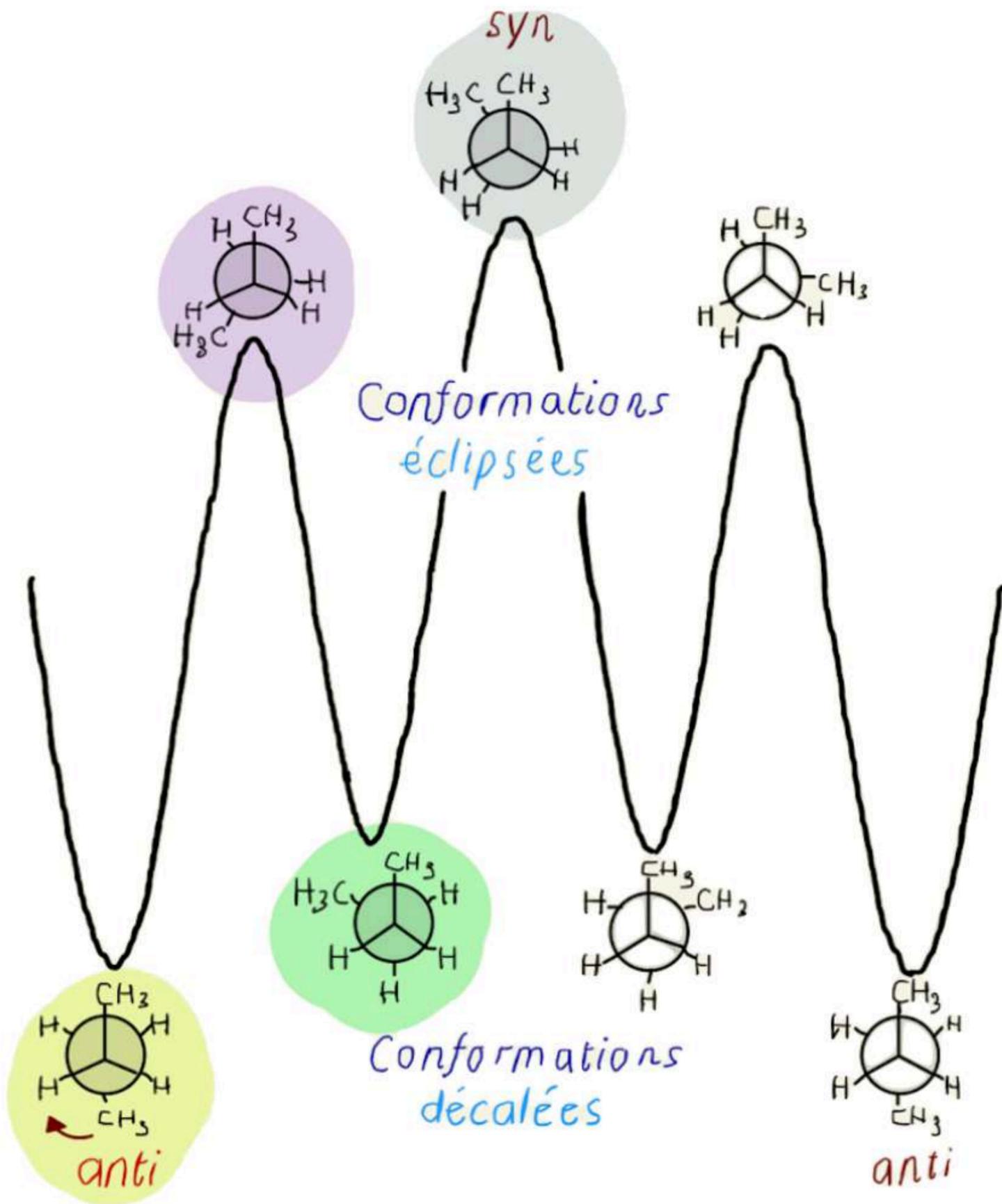
Les stéréoisomères

Diffèrent par la position des atomes dans l'espace





Energie



Anti	La plus stable, les deux CH3 sont opposés
Décalée	Étoilée : un peu moins stable, les deux CH3 sont plus proches
Éclipsée	Encore moins stable
Syn	La moins stable, les deux CH3 sont adjacents

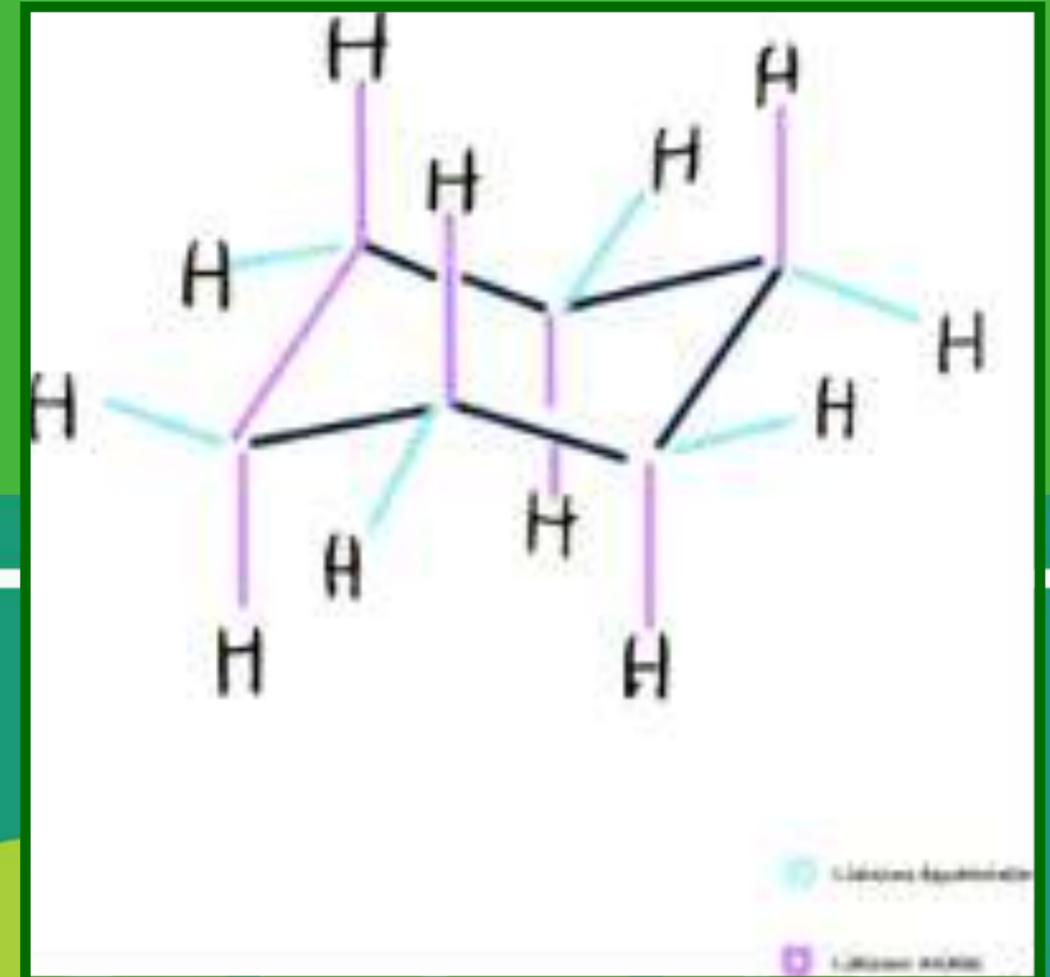


Les stéréoisomères de conformation

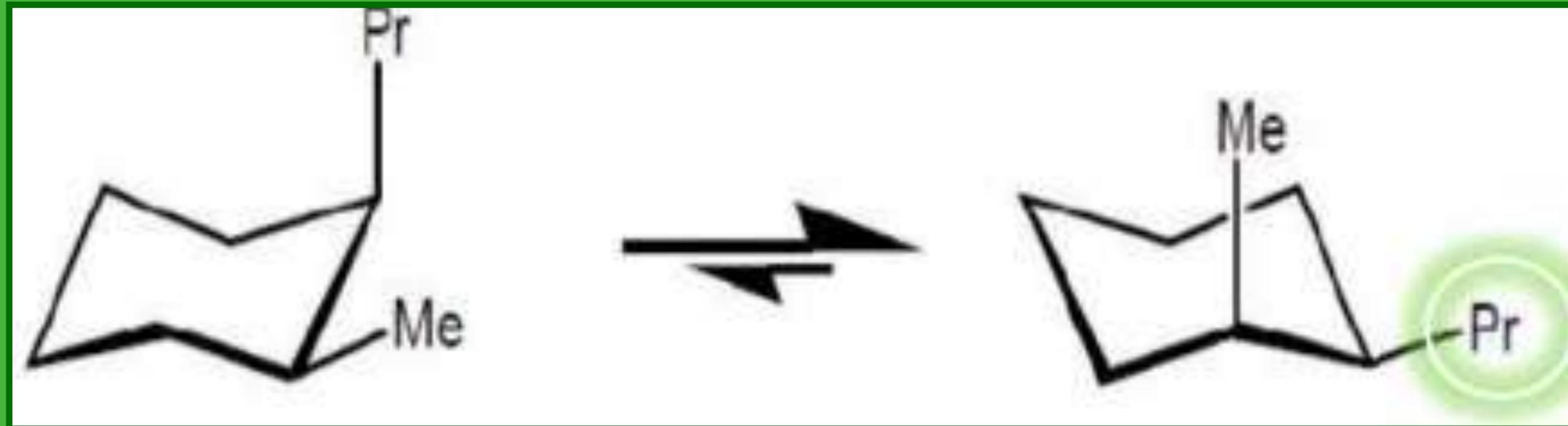
Pour les cycles, on va les représenter en configuration chaise :

Les liaisons en position équatoriale sont les + stables.

Les liaisons en position axiale sont défavorisées



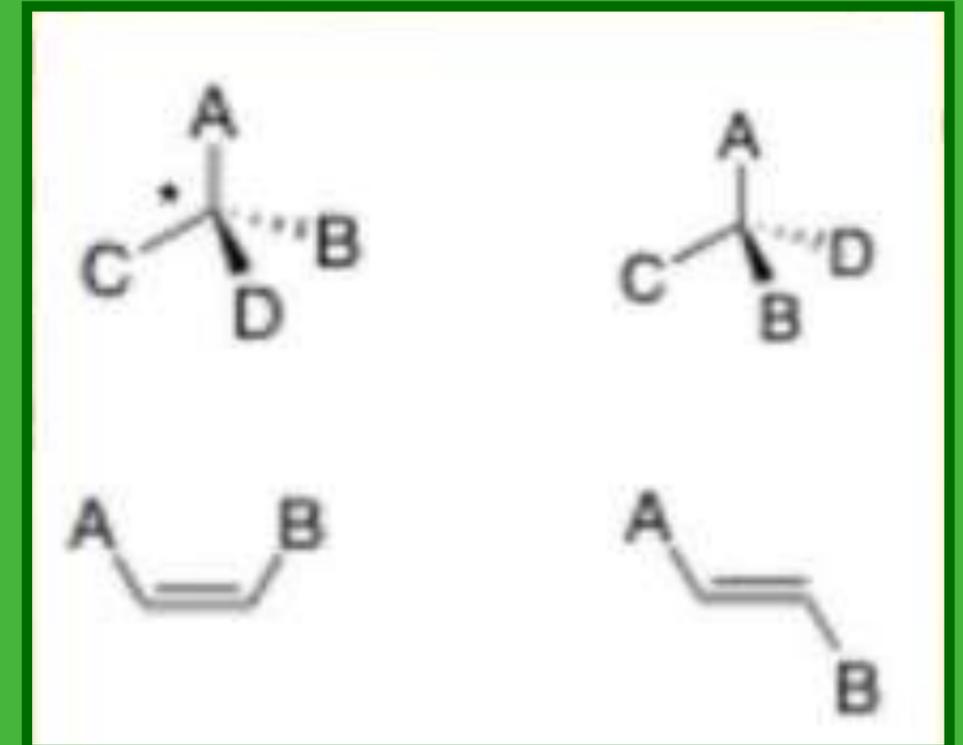
Pour les cycles, on va les représenter en configuration chaise :



-on préférera donc placer les substituants les + volumineux en équatorial.

$\text{Pr} : 3\text{C} // \text{Me} = 1\text{C}$

Les stéréoisomères de configuration
On les observe avec des C* et des =

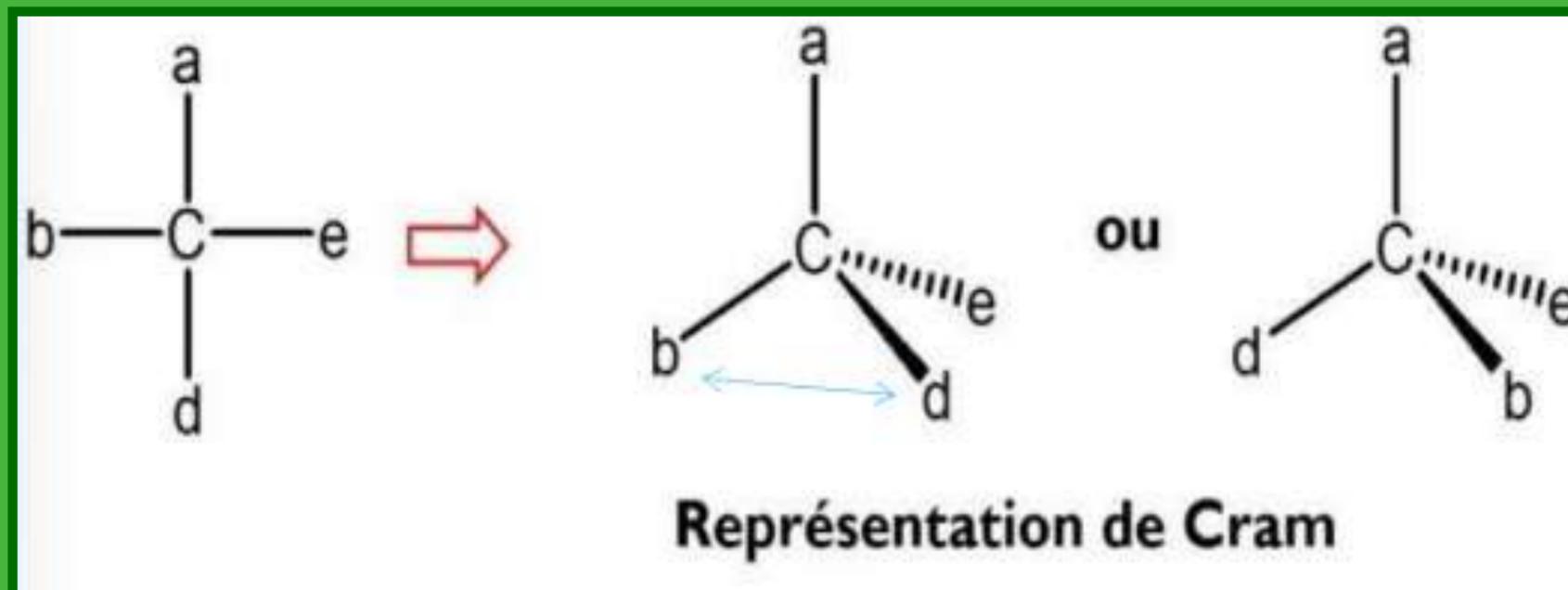
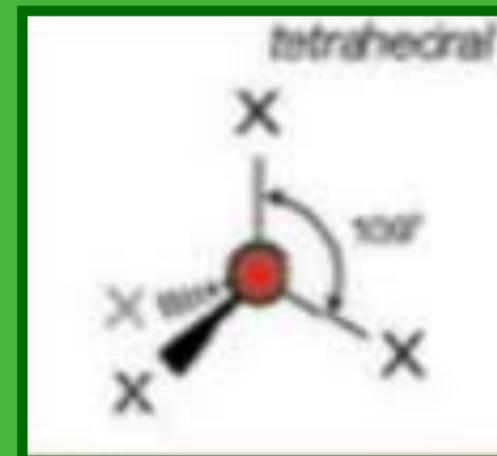


Mais on ne peut pas faire de rotations libres, on va donc casser les liaisons et obtenir une molécule un peu différente

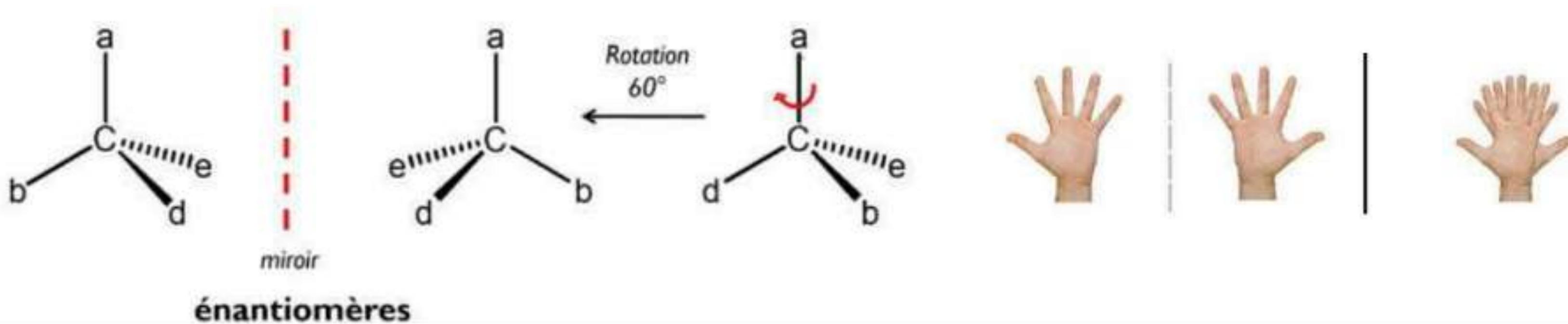
=> mais comment les différencier ?

Configuration absolue R/S

Elle s'applique aux molécules de type sp^3 tétraédrique asymétrique (lié à des groupements différents)



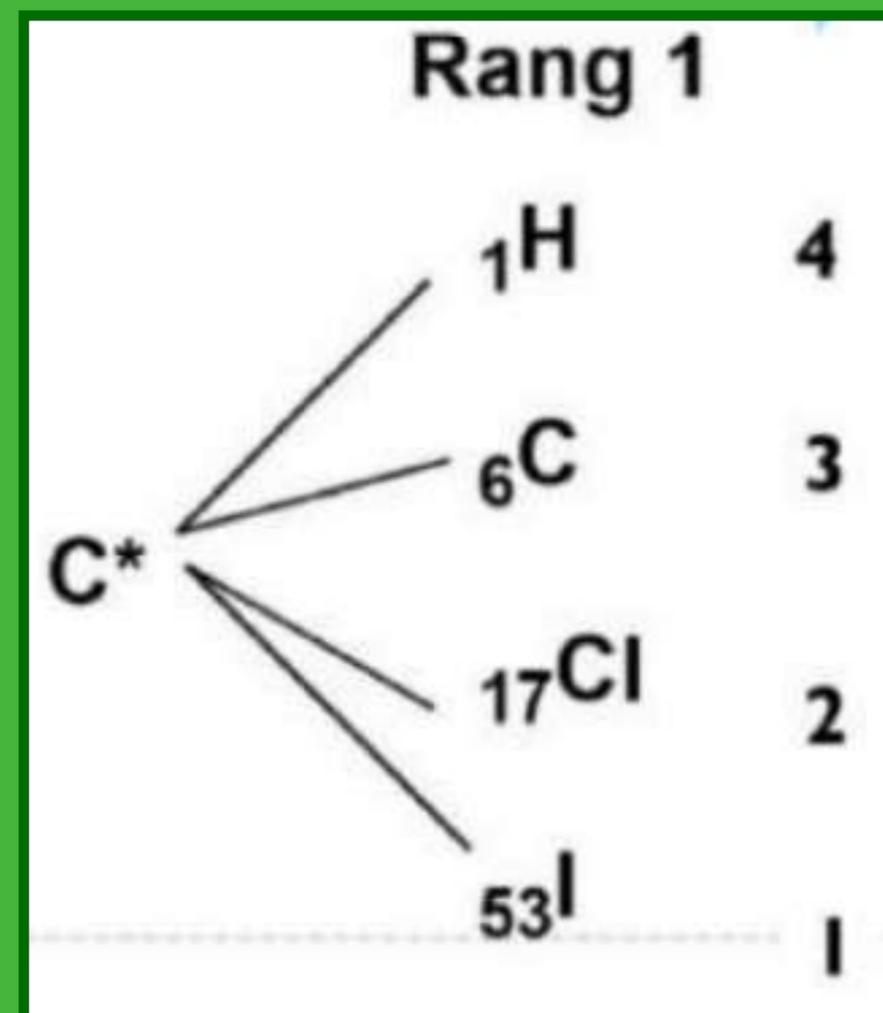
Ces deux molécules sont des énantiomères : images l'une de l'autre dans un miroir plan et non superposables



Comment établir la configuration RS ?

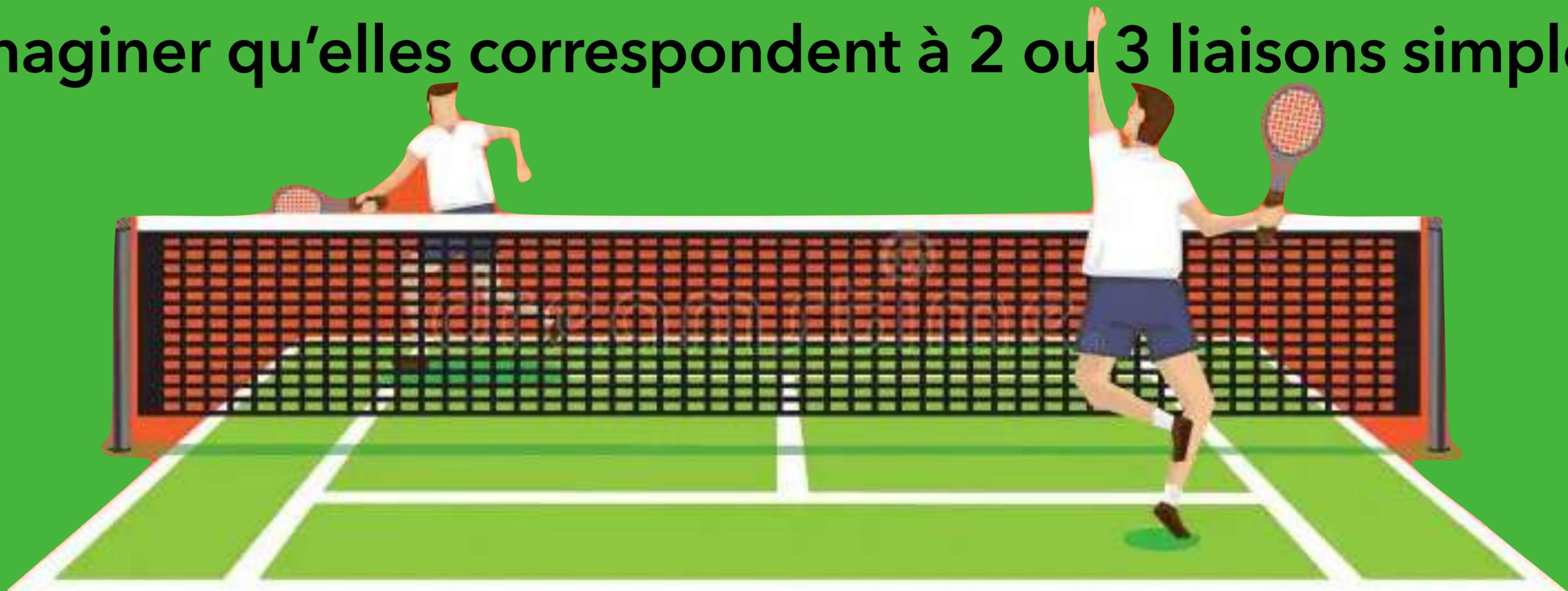
Etape 1:

numéroter les différents atomes en fonction du numéro atomique Z (du plus grand au plus petit)



Etape 1 :

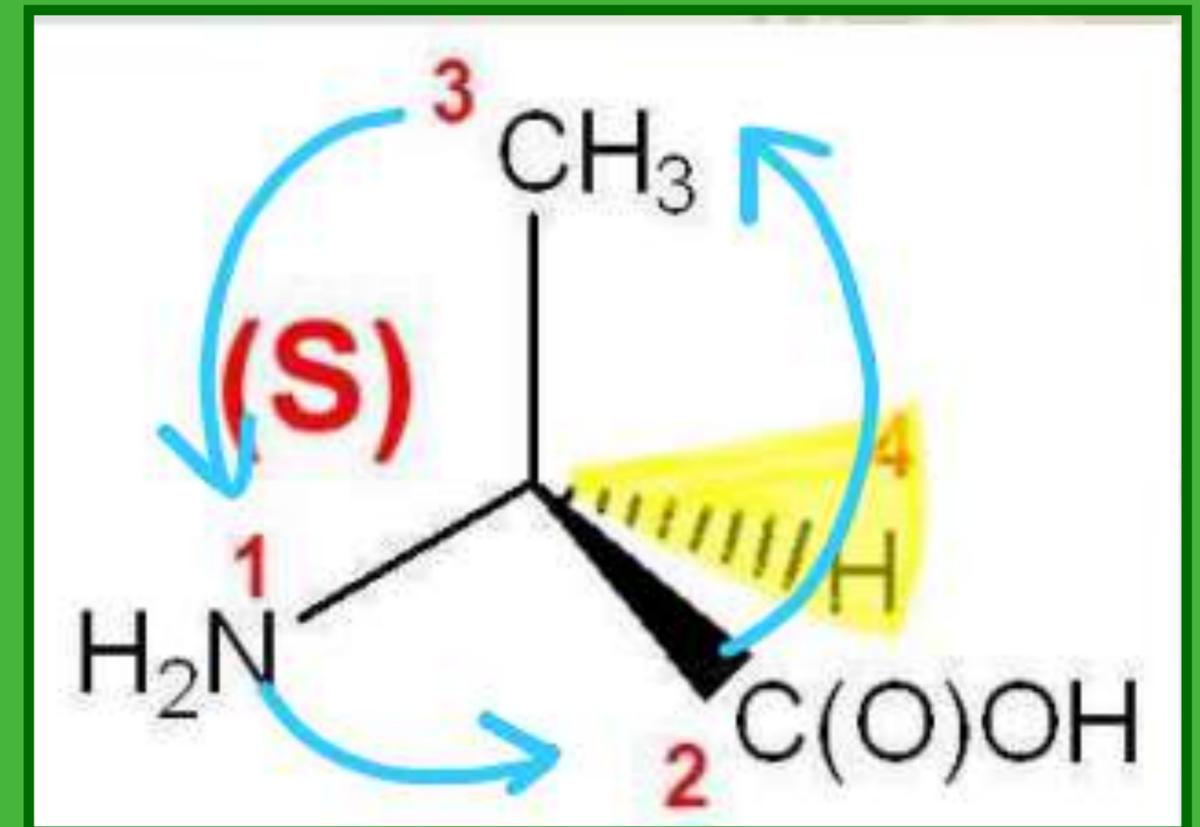
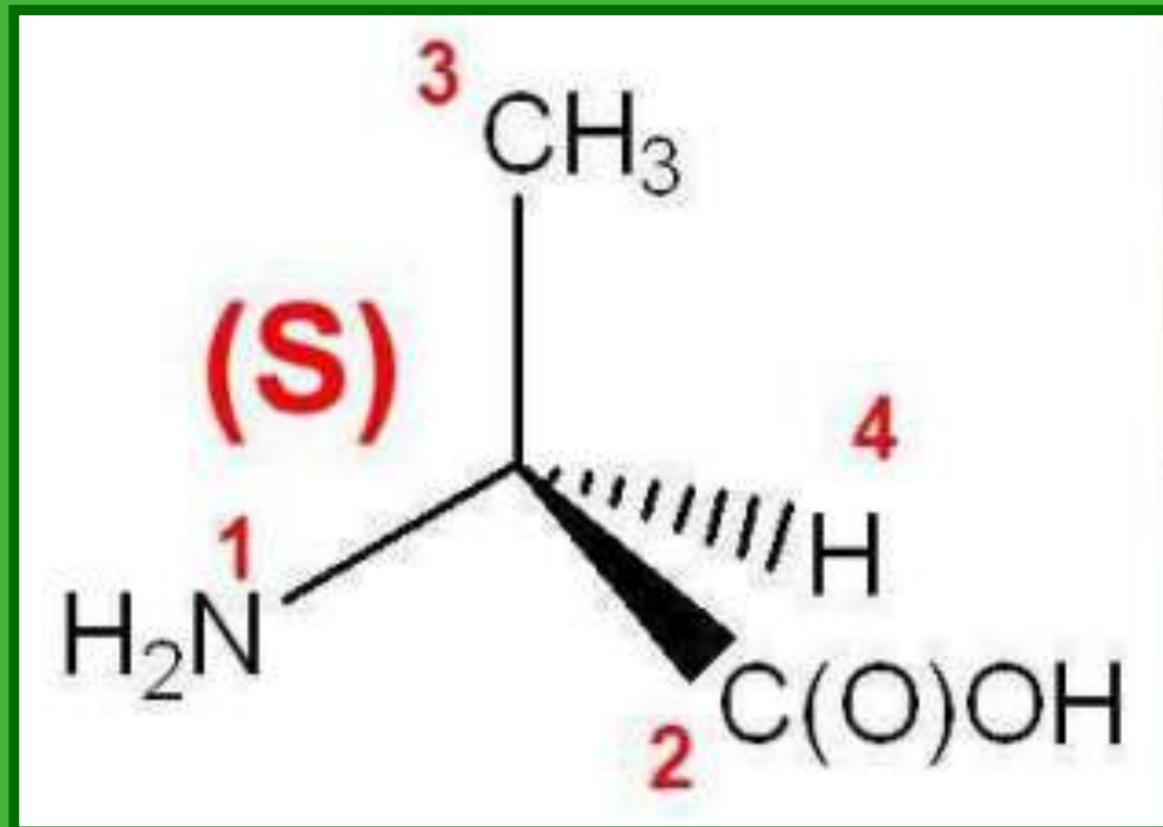
Si on 1 double ou une triple liaison pour comparer il faut imaginer qu'elles correspondent à 2 ou 3 liaisons simples



Étape 2 :

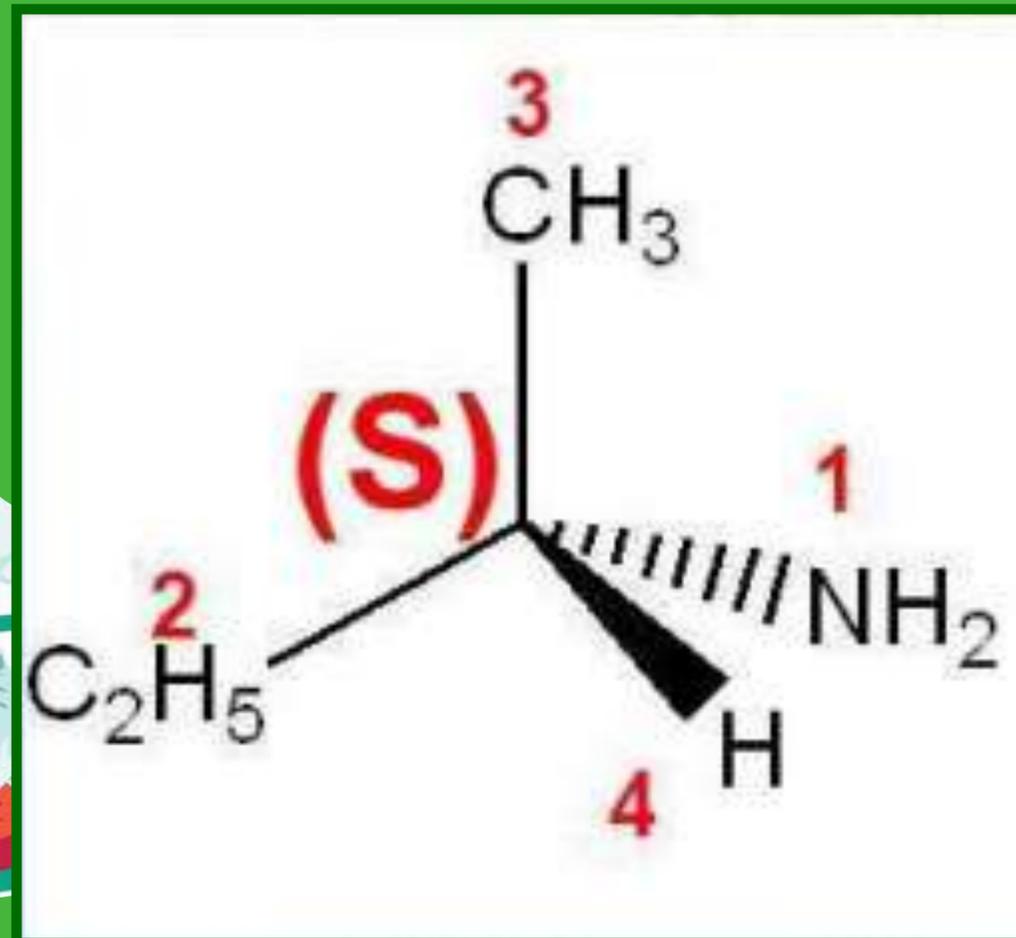
On numérote nos atomes directement sur la molécule.

Si le numéro 4 est à l'arrière, c'est simple, on regarde dans quel sens
ça tourne en allant de 1 à 3



Étape 2 :

Si le numéro 4 ne se situe pas à l'arrière, on effectue une inversion de configuration. C'est à dire que l'on inverse le sens trouvé initialement



Étape 3 : on regarde le sens de rotation

Si on tourne vers la droite (right) on est R (rectus)
Sinon on est S (sinister)



Notion de chiralité

Une molécule chirale à son image dans un miroir non-superposable.

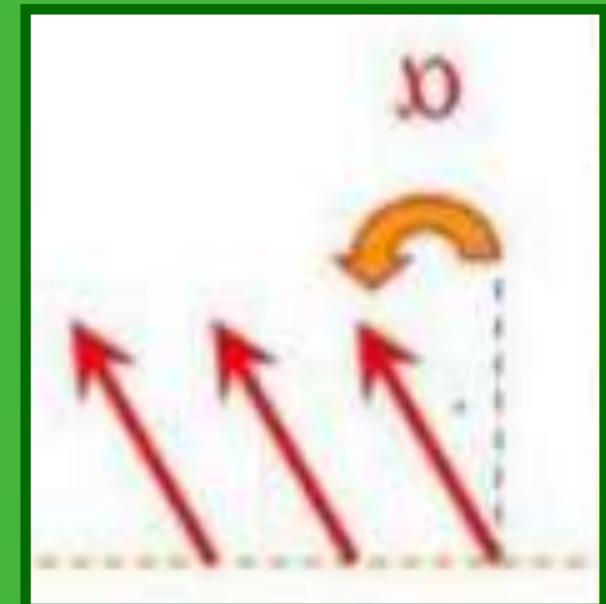
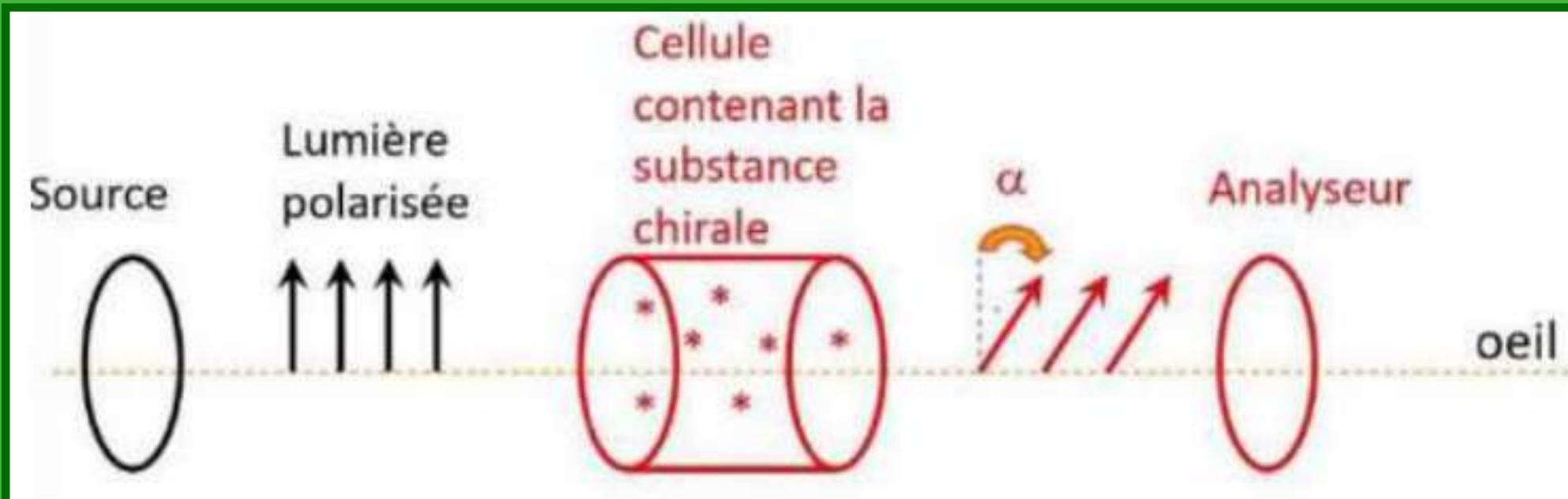
Une molécule chirale et son énantiomère vont avoir :

- les mêmes propriétés chimiques
- les mêmes propriétés physiques
- **MAIS** des propriétés biologiques différentes !

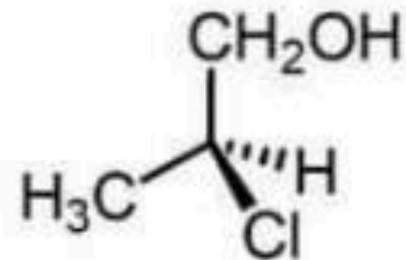
Exception : la propriété physico-chimique qui diffère est la capacité à dévier la lumière polarisée = l'activité optique

L'activité optique :

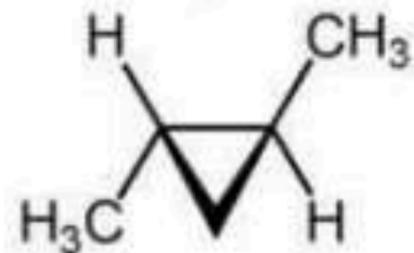
2 énantiomères dévient la lumière polarisée avec le même degré, mais de direction (donc de signe) totalement opposé



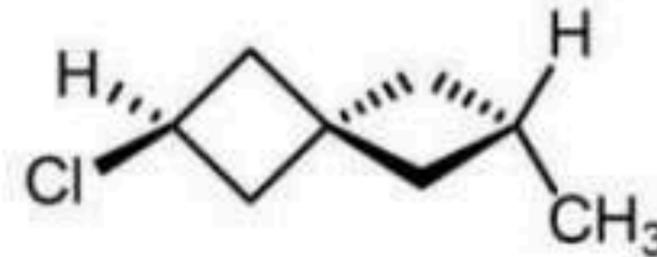
Pour être qualifié de chiral, il faut posséder un centre stéréogène :



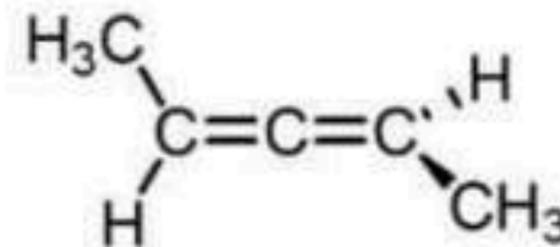
**Atome de carbone
asymétrique (ou autre atome
 sp^3 type **P** ou **S**)**



**Cyclopropanes (ou époxydes)
trans substitués**

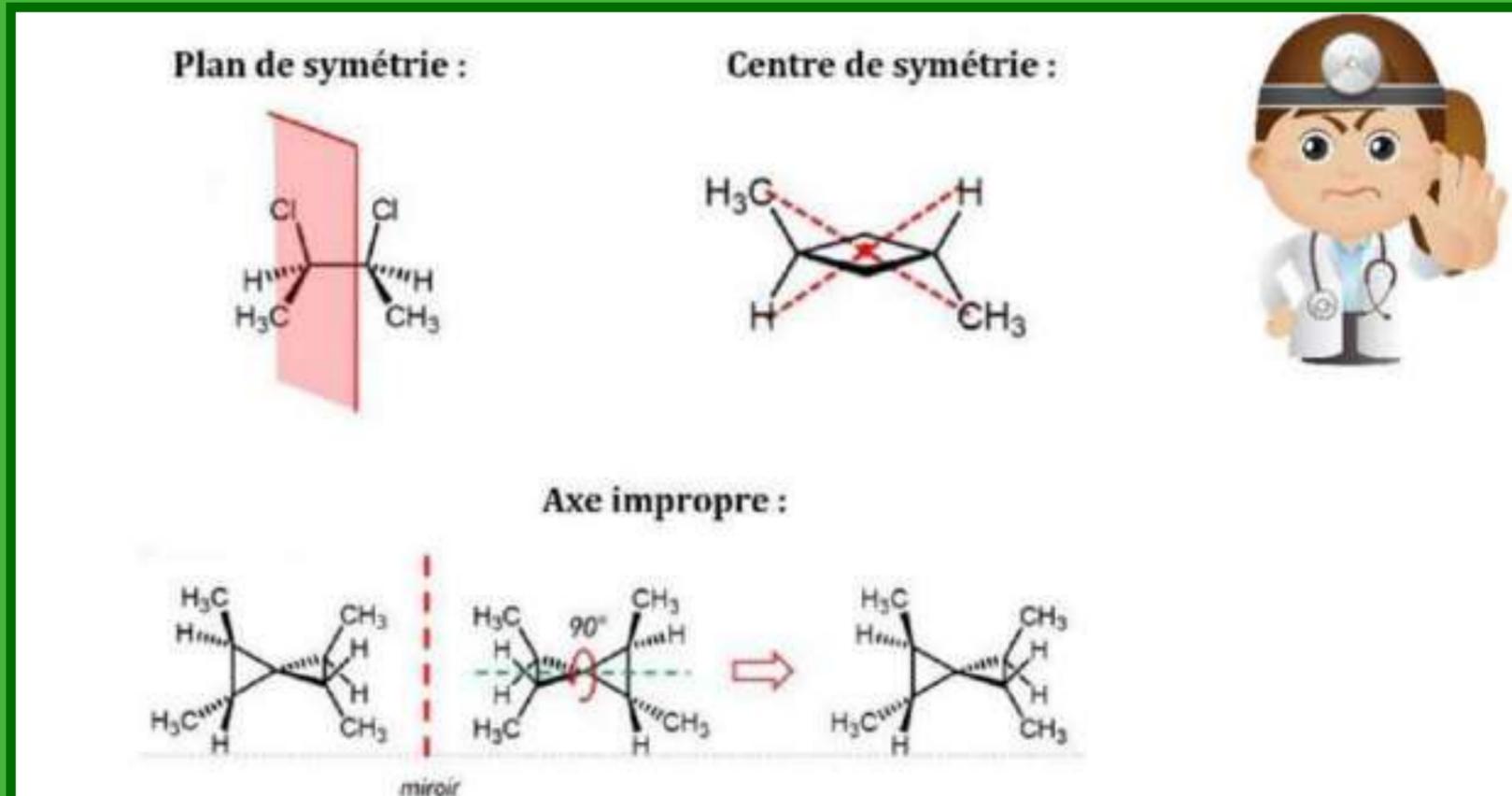
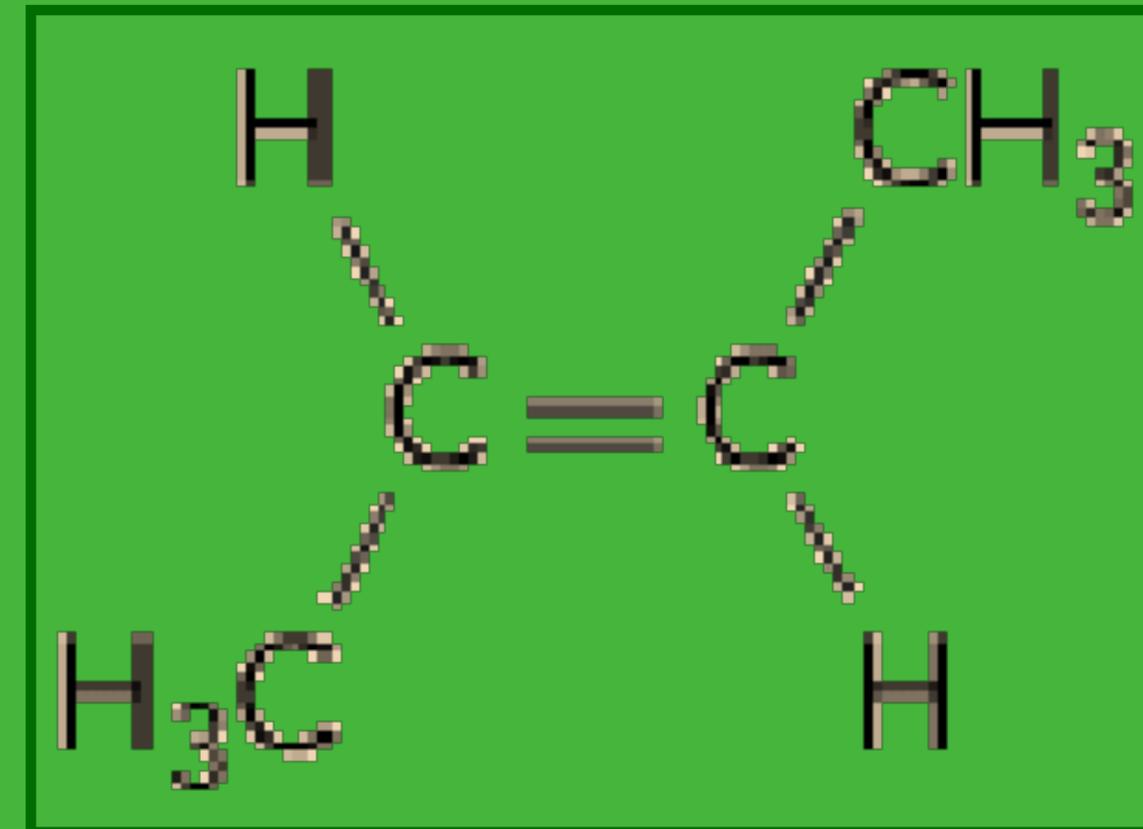
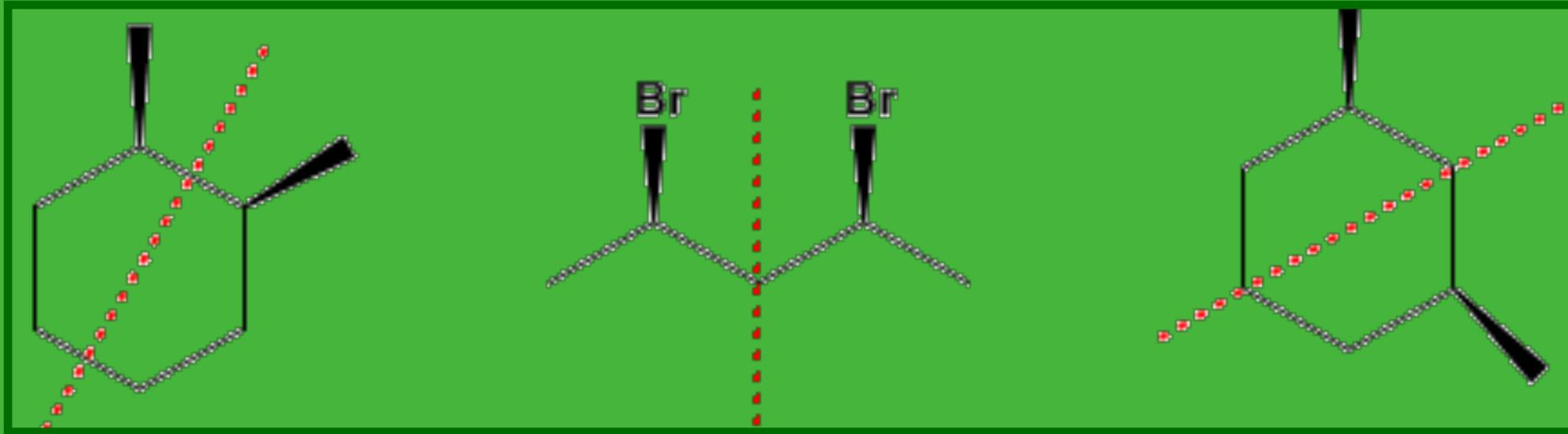


**Enchaînement de
cyclobutanes à nombre pair**



Allène à nombre pair de $C=C$

Cependant, pour être un centre stéréogène, il ne faut pas posséder de plan de symétrie ni posséder de centre de symétrie



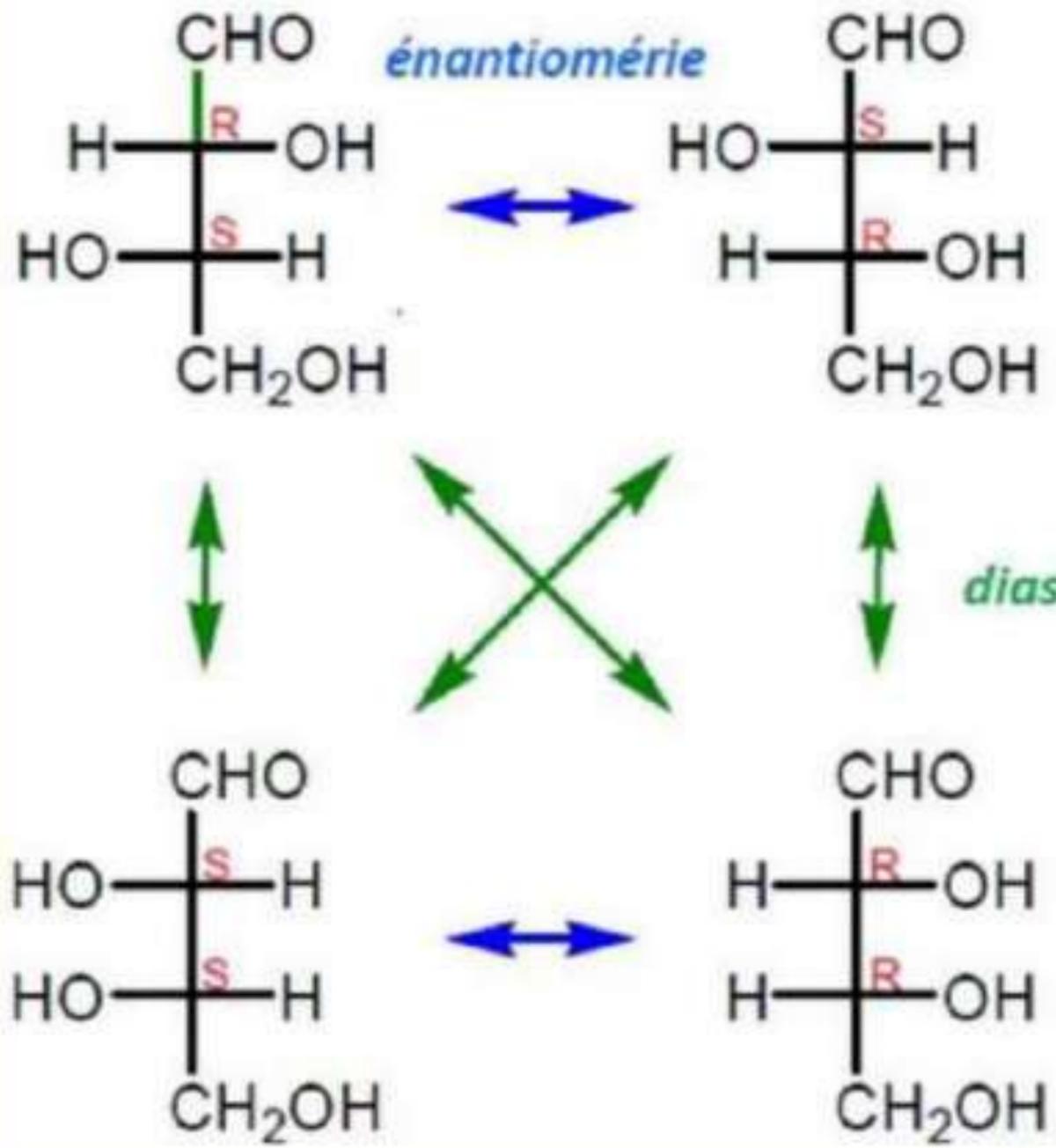
Définition :

Diastéréo-isomères : terme générique qui définit deux isomères de stéréochimie. Son image dans le miroir peut ne pas être identique.

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 (contrairement au diastéréo-isomère). Les configurations sont totalement opposées.

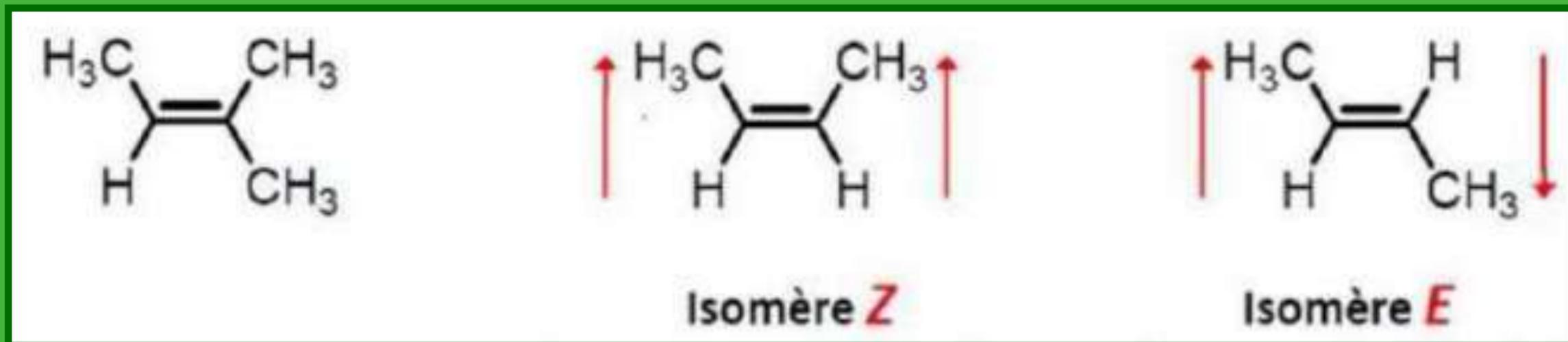
Mélange racémique : mélange composé à part égales (50-50) des deux énantiomères d'une substance chirale (=molécule non superposable à son reflet dans un miroir).



Remarque : **TOUS** les carbones asymétriques de deux énantiomères ont leurs **configuration absolue OPPOSEES !**
 (sinon elles ne pourraient être image l'une de l'autre)

La configuration Z/E :

C'est une configuration relative !!! Donc pas absolue
On l'utilise pour distinguer deux énantiomères avec C=C
possédants des substituants 2 à 2



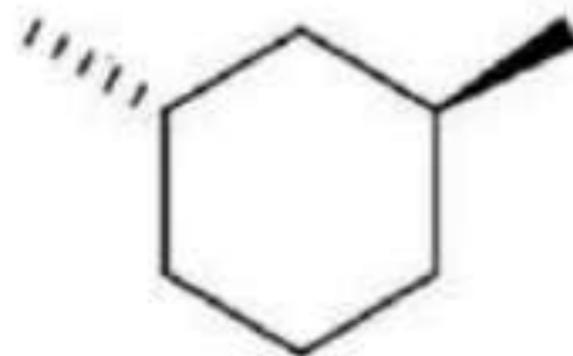
On numérote les substituants des C de la =,
toujours suivant le numéro atomique Z

Configuration cis/trans :

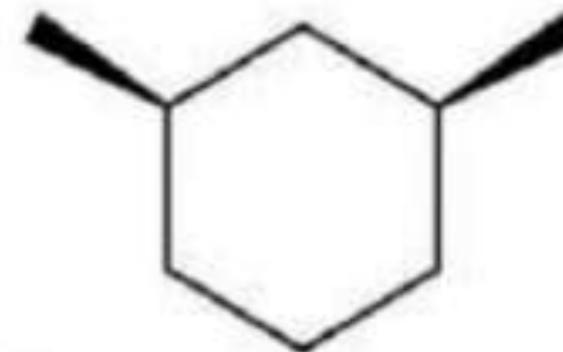
Aussi une configuration RELATIVE !!!

Configurations relatives

trans



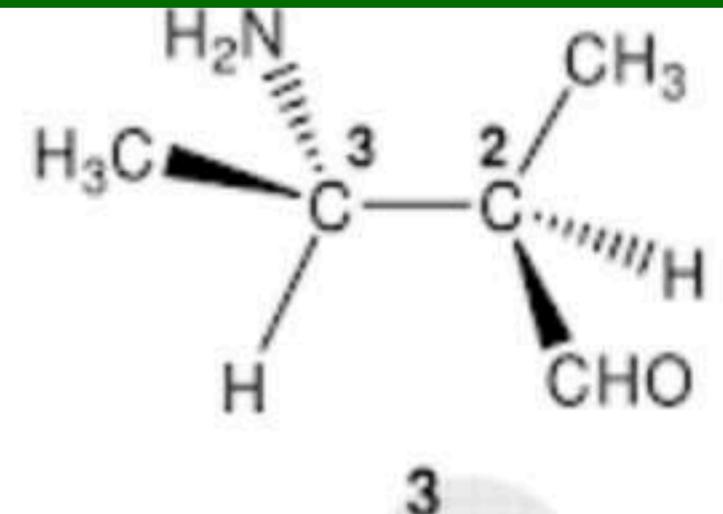
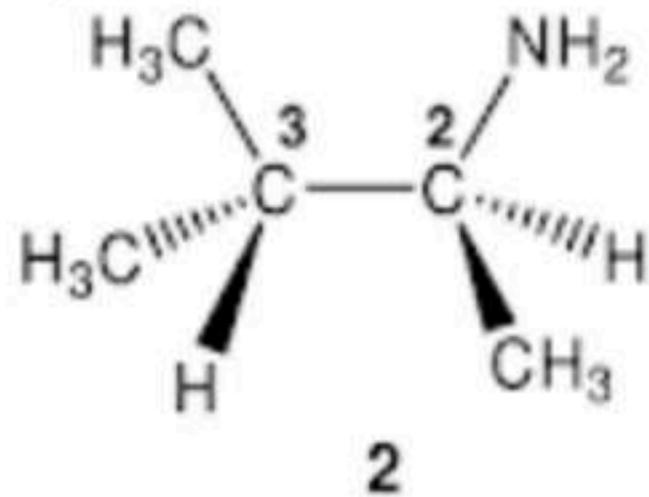
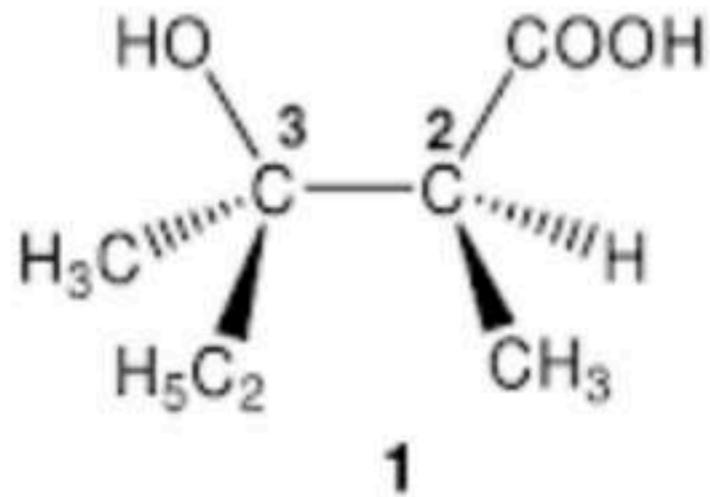
cis



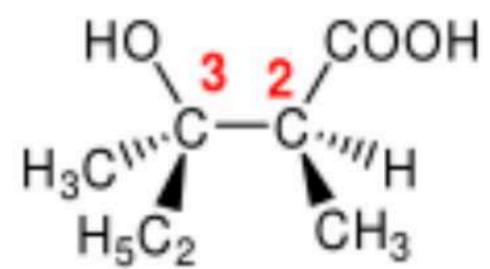
Les aprioris sur la chimie



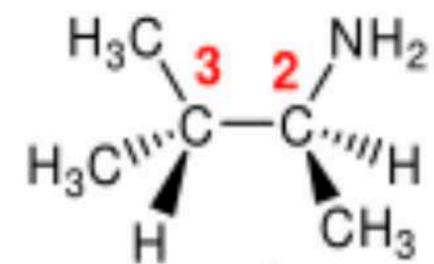
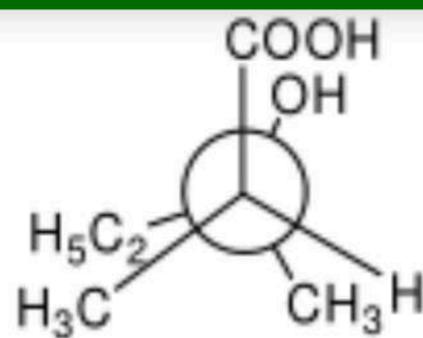
Exercices d'entraînement



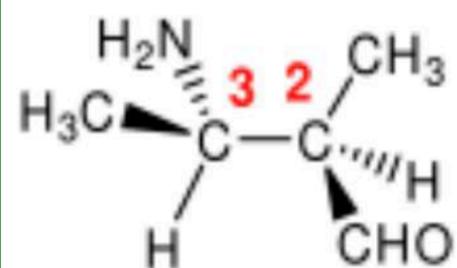
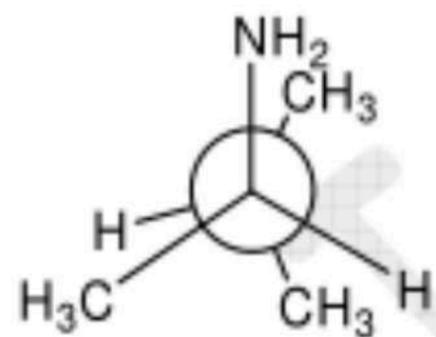
Représenter pour les molécules 1, 2, 3 en représentation de Newman selon l'axe de visée C2-C3 en conservant les conformations proposées



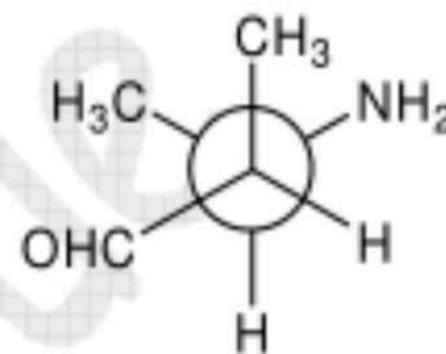
1

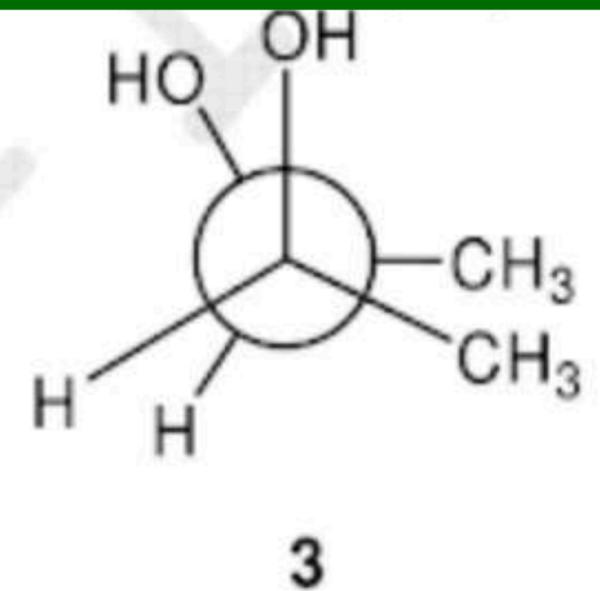
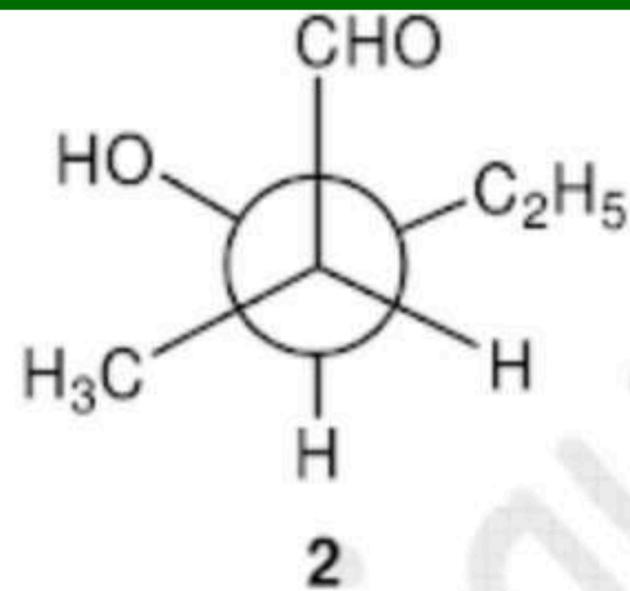
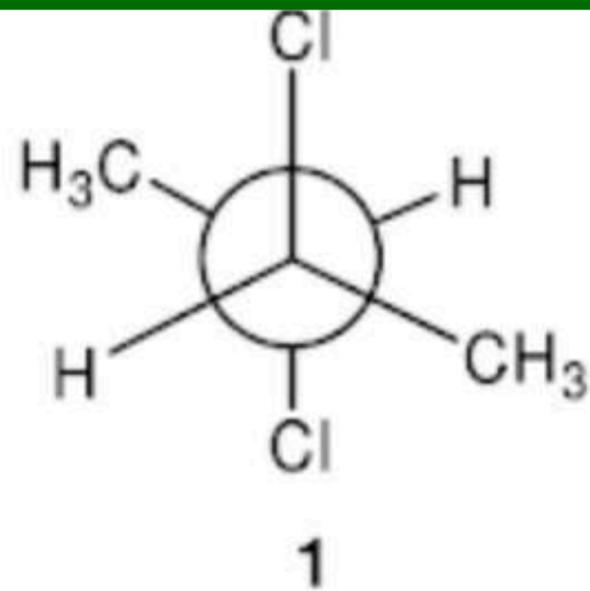


2

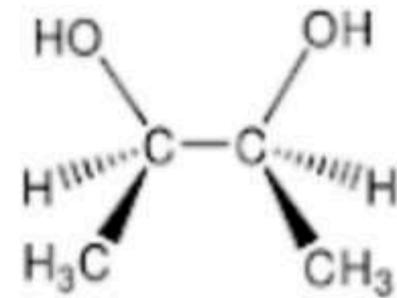
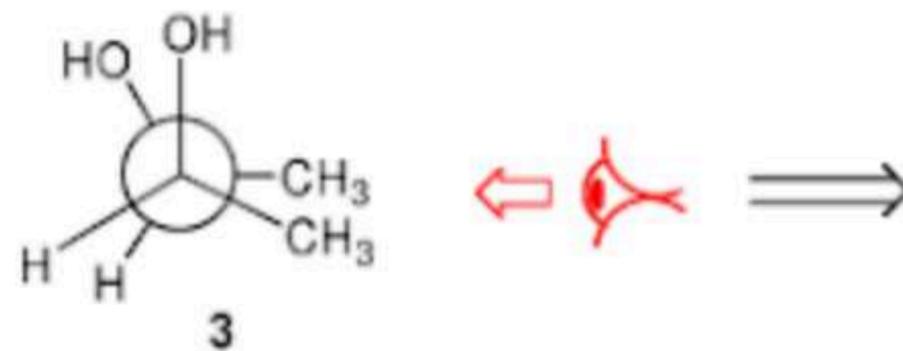
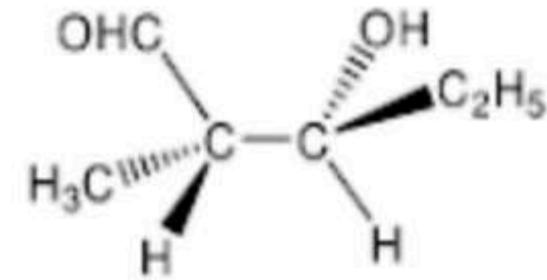
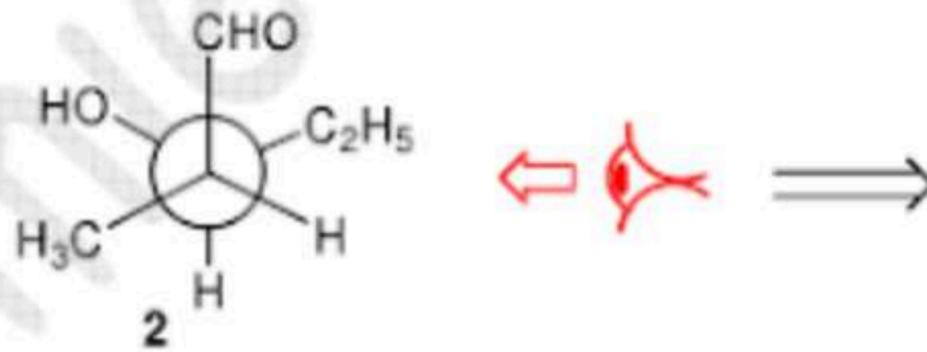
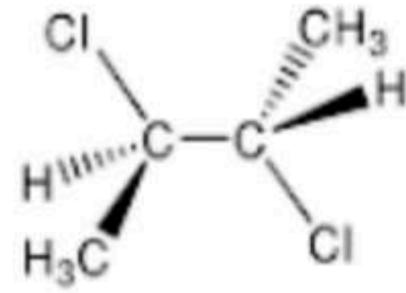
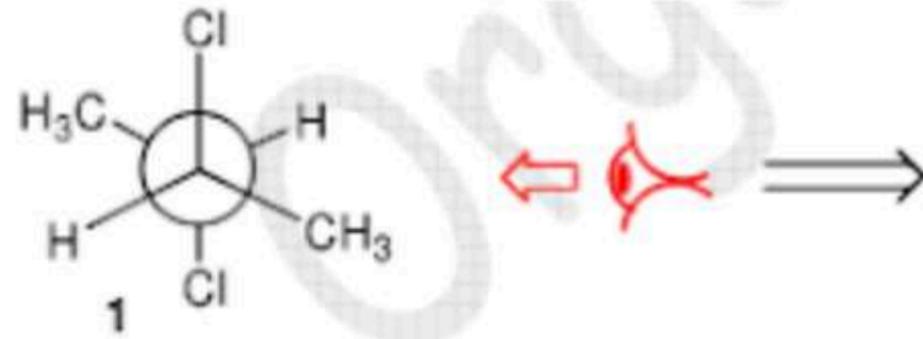


3





Représenter les molécules suivantes selon Cram en conservant la consommation proposée :



R ou S ?

