

Représentation des molécules

1.1. Représentation de Cram

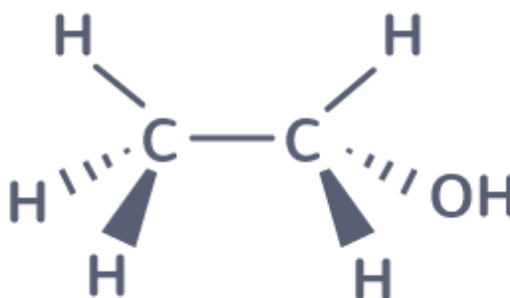
- Représentation la plus courante en chimie.
- L'atome de carbone qui nous intéresse est positionné au centre.

Les **traits fins/simples** représentent les liaisons situées **dans le plan**.

Les **traits triangulaires pleins** représentent les liaisons entre un atome situé dans le plan et un atome situé **en avant** de ce plan.

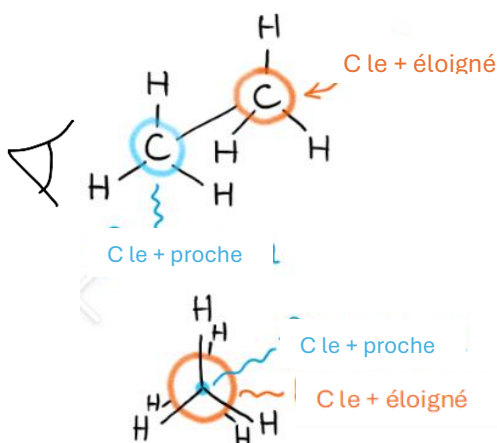
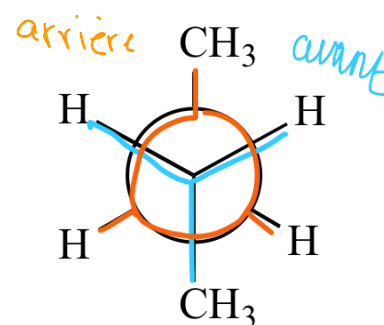
Les **traits triangulaires hachurés** représentent les liaisons entre un atome situé dans le plan et un atome situé **en arrière** de ce plan.

✎ On représentera toujours les **2 liaisons dans le plan**. Cad sur un même atome les liaisons en avant et en arrière doivent être à côté/ds le même plan.



1.2. Projection de Newman

- Utilisée pour molécules avec plusieurs centres stéréogènes*
- Permet représentation de 2 carbones asymétriques*
- Projetée dans l'axe de la liaison C-C entre 2 carbones voisins.

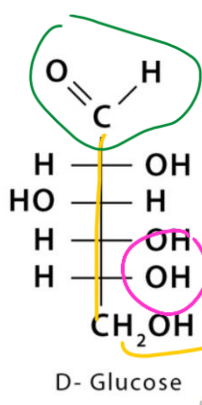


- ✎ Les liaisons de l'atome de **C le + proche** sont reliées **au centre** du cercle
- ✎ Les liaisons de l'atome de **C le + éloigné** sont représentées par des **segments radiaux**

*vu après

1.3. Projection de Fischer

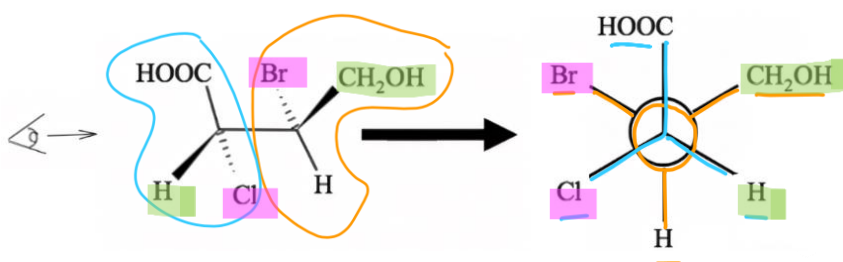
- Très utilisée pour les sucres ou les acides aminés puisqu'elle permet de représenter des chaînes d'oses facilement (cf. biochloves).
- La chaîne carbonée principale est placée dans le plan vertical.
- Les substituants sont placés dans le plan horizontal vers l'avant.
- Les liaisons terminales (les extrémités de la chaîne principale) représentées verticalement vers l'arrière.
- L'atome de carbone de plus petit indice est placé en haut.



Le tutorat est gratuit. Toute reproduction est interdite.

✍ Les liaisons en avant ou en arrière ne sont pas représentées (traits pleins ou hachurés non schématisés) pour la projection de Fischer, mais elles sont importantes à prendre en compte pour pouvoir effectuer la projection.

✍ Il faut savoir passer d'une représentation à l'autre :



CRAM -> NEWMAN

Mnémono :

- Éléments à gauche => en avant
- Éléments de droite => en arrière
- Éléments en avant => à droite
- Éléments en arrière => à gauche

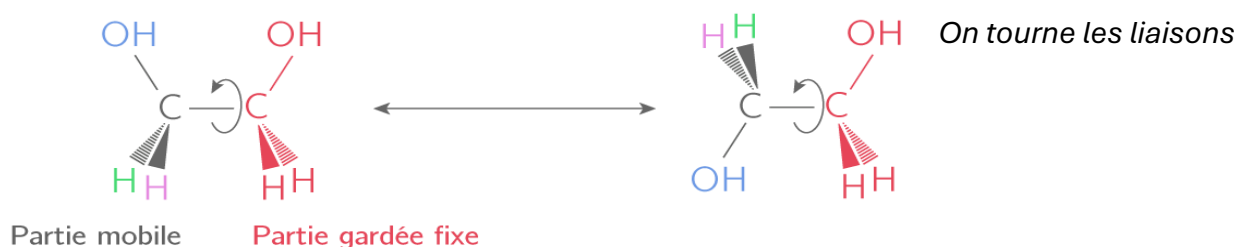
Différents types de stéréoisomères

Un stéréoisomère est une molécule à 3 dimensions ds l'espace.

- Particularités des stéréoisomères :
 - Même **formule brute**
 - Même **formule développée**
 - Même **nomenclature**
 - Mêmes **propriétés/réactivité chimique**
 - Ne se distinguent qu'en **3D**
 - **MAIS** **propriétés physiques différentes/ disposition atomiques différentes dans l'espace**

2.1. Les stéréoisomères de conformation

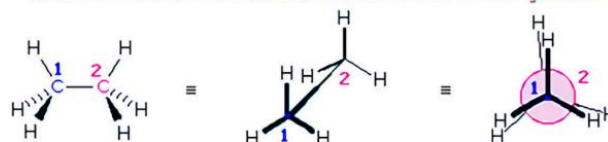
- 2 molécules de même formule développée, qui **diffèrent uniquement par la position des atomes dans l'espace (structure 3D différente)**
- Le passage d'une conformation à l'autre se fait par **libre rotation** autour des liaisons simples (sigma)
- Elle demande **peu d'énergie**



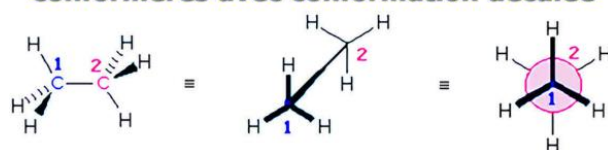
Il existe une infinité de conformations MAIS on retiendra les + remarquables :

- conformation **éclipsée (- stable / + énergie)**
- conformation **décalée/étoilée (+ stable / - énergie)**

conformères avec conformation éclipsée

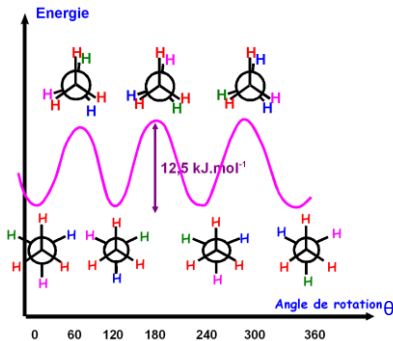


conformères avec conformation décalée

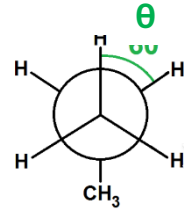


- A savoir :
La conformation **décalée est + stable** que l'éclipsée.
Plus **l'énergie est basse** et plus la **molécule est stable**.

Entre ces 2 structures, il y a un nombre infini de positionnement des atomes d'H correspondant à la rotation autour de la liaison C-C.



Le positionnement est représenté par un angle dièdre qui va permettre de déterminer la distance entre les liaisons H. Cette variation de l'angle dièdre se traduit par une augmentation de l'énergie lorsque les atomes d'H se rapprochent (diminution de l'angle θ) et une diminution de l'énergie lorsque θ augmente (les atomes d'H s'éloignent).

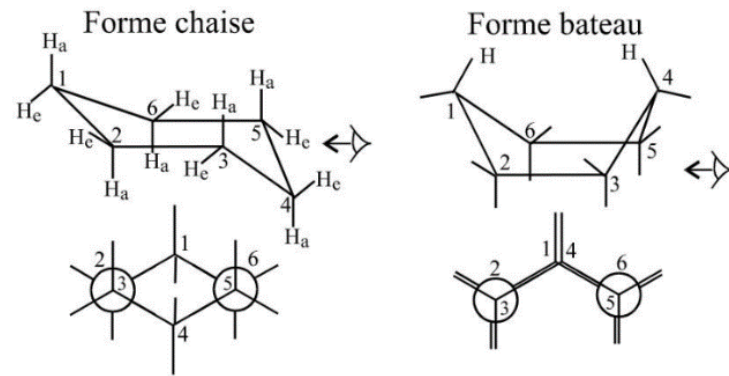


PS : je mets ça en rikiki pcq vrmt ca tombera jamais, comprenez juste l'histoire d'énergie

Exemple particulier :

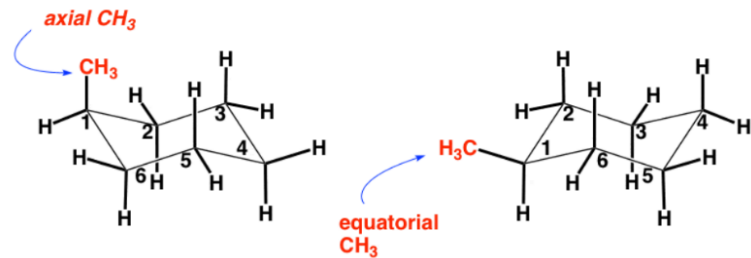
Composés cycliques : cyclohexane et ses dérivés

- peuvent se plier de manière à minimiser la « tension » entre tous les atomes de la structure
- les conformères **les plus stables sont de type chaise**



Sous sa forme chaise le cyclohexane présente deux types d'hydrogène :

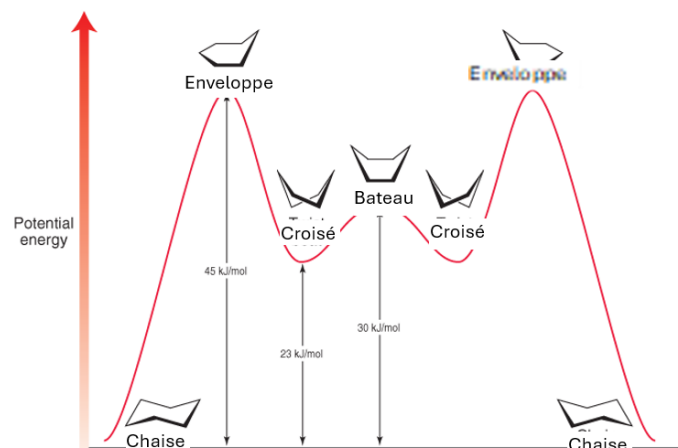
- Ceux en position axiale (verticale par rapport au cycle)
- Ceux en position équatoriale (horizontale par rapport au cycle) -> + basse en énergie + stable



=> La molécule n'est pas figée et peut ainsi bouger.

=> En passant d'une chaise à l'autre, les positions s'échangent : les substituants qui étaient en position équatoriale passent en axiale et inversement. On passe donc par un ensemble de structures intermédiaires :

Enveloppe,
Bateau,
Croisé

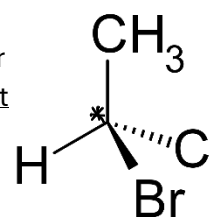


2.2. Stéréoisomérisation de configuration

- = 2 molécules de même formule développée, qui **diffèrent par la position des atomes dans l'espace (structure 3D différente)**
- \neq on ne peut pas passer librement avec une faible énergie d'une structure à l'autre par simple rotation carbone-carbone.
- Le passage se fait par **rupture de liaisons**.
- Demande **beaucoup d'énergie**.

Les différents cas :

- Soit une stéréoisomérisation de configuration portée par le **carbone**, que l'on va appeler **carbone « asymétrique » (*)** car l'ensemble des groupements portés par ce groupement sont tous différents.



- Soit une stéréoisomérisation de configuration avec les **doubles liaisons substituées** par au moins deux groupements différents sur chaque atome de carbone. Dans ce cas-là on ne pourra pas avoir de libre rotation carbone-carbone, et donc le **système est figé**.



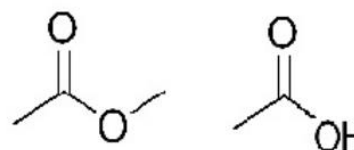
Différents types d'isomères

- **Isomères** = espèces chimiques de même formule brute
- Différent par :
 - Ordre ou la nature des liaisons
 - Par la disposition des atomes dans l'espace (stéréoisomérisation)

3.1. Isomérisation de constitution/plane

- Même formule brute
- \neq Famille chimique
- \neq Propriétés chimiques/physiques

Isomérisation de fonction
(groupe fonctionnel différent)

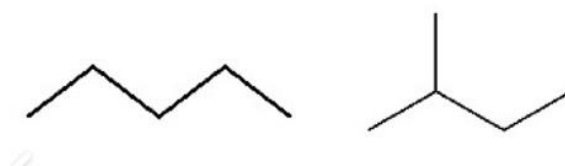




3.2. Isomérisation de chaîne

- Même formule brute
- La/les même(s) fonction(s) chimique(s)
- \neq squelette différent (chaîne de carbone principale)
- Cas réservé aux hydrocarbures (squelette composé de carbone et d'hydrogène)

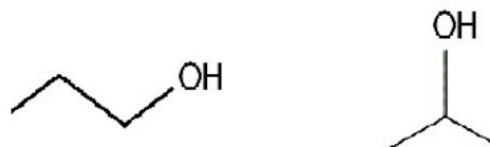
Isomérisation de chaîne (chaîne carbonée différente)



3.3. Isomérisation de position

- Même fonction chimique,
- Même formule brute, et le
- Même squelette
- MAIS diffère par la position de la chaîne principale
- \neq propriétés physiques différentes

Isomérisation de position (position du groupe fonctionnel différente)

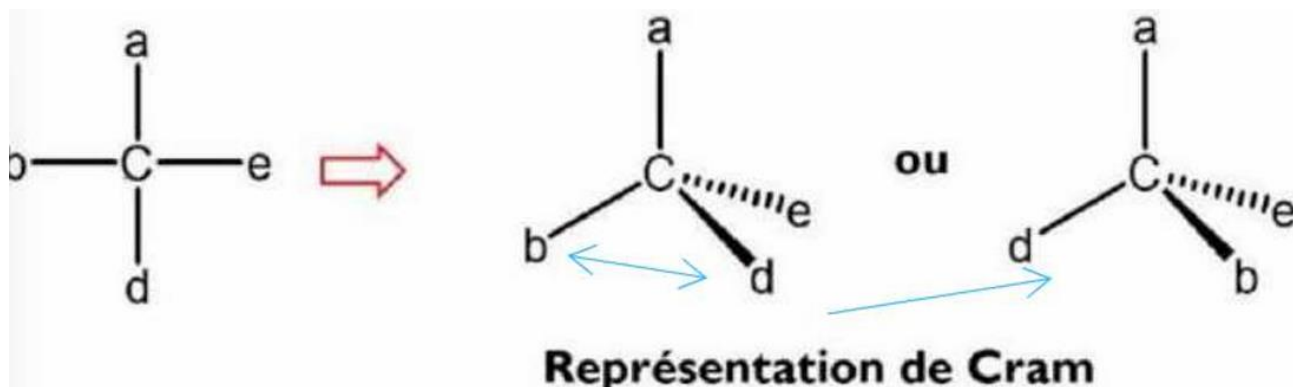


CONFIGURATION ABSOLUE OU CONFIGURATION R/S

- S'applique aux molécules qui possèdent un **atome hybridé sp^3 tétraédrique asymétrique** (= lié à 4 groupements différents).

Nous verrons principalement l'atome de carbone, mais l'asymétrie n'est pas limitée à cet atome-là : elle s'applique également aux atomes de soufre S, de phosphore P ou de silicium Si, mais pas à l'azote N sauf dans certains cas particuliers.

2 possibilités de représentation de notre atome avec ses 4 grps différents (en structure de CRAM) :



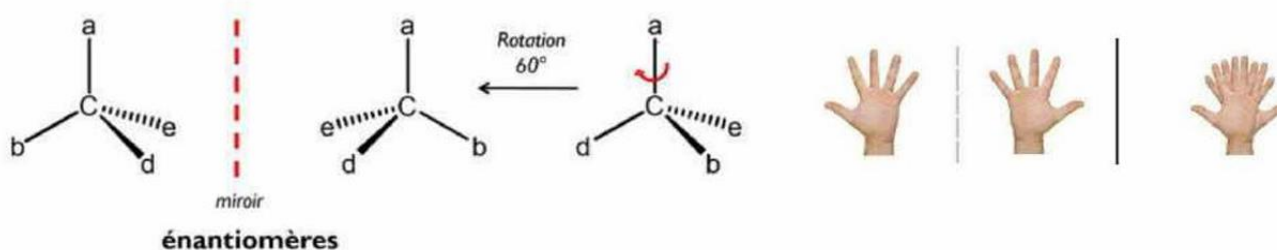
Soit dans l'ordre a-b-d-e (molécule de gauche), soit d'ans l'ordre a-d-b-e (molécule de droite)

Ces deux molécules ne pourront pas se superposer l'une à l'autre, quoi que l'on fasse. Pour passer de l'une à l'autre, il faudra « casser » ou interchanger deux liaisons : dans l'exemple suivant on interchange les liaisons avec les atomes b et d pour passer d'une molécule à l'autre.

- ✎ La rotation autour des liaisons ou l'angle de vue n'ont **aucun effet sur la configuration**.
- ✎ Ces deux molécules sont des **énantiomères**.

DEFINITION :

Enantiomère = Ce sont des molécules qui sont **non-superposables** mais **images l'une de l'autre dans un miroir**. (On retient ++ cette def)

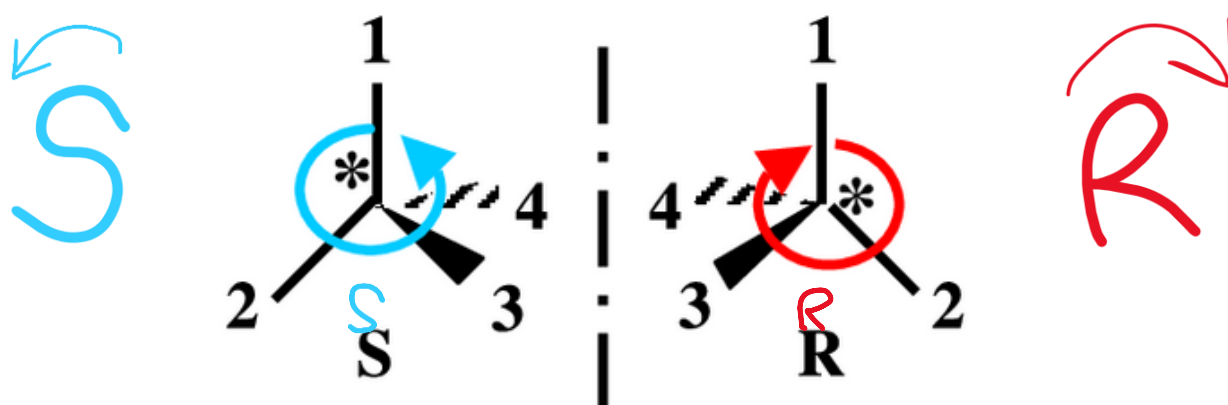


- ✎ On nomme ces énantiomères grâce à la **configuration R/S** (absolue) qui suit la **règle de CIP** (Cahn-Ingold-Prelog).

Kesako configuration R/S, règle de CIP??

(Attachez vos ceinture partie gigaaa importante, tombe chaque année)

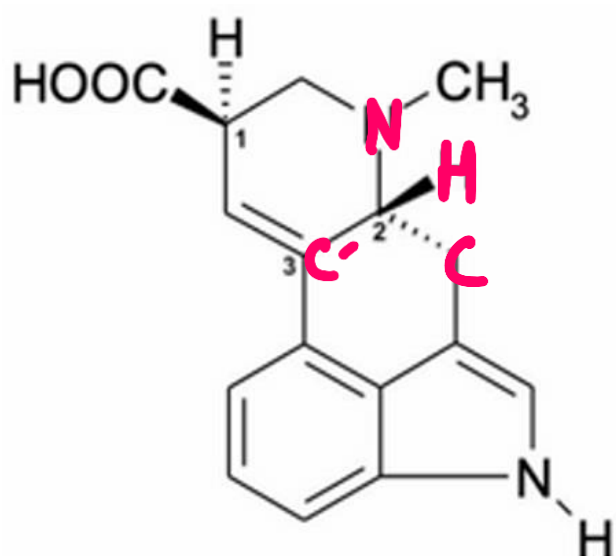
Donc on recapit'ut : on a un carbone dit chiral ou asymétrique car il a 4 groupements différents autour de lui. Ce carbone peut avoir 2 configurations possibles : R (horaire) ou S (anti-horaire). Pour déterminer la configuration du carbone on utilisera la règle CIP.



Je vais d'abord vous mettre un exemple, que je vais détailler point par point pour que vous puissiez comprendre.

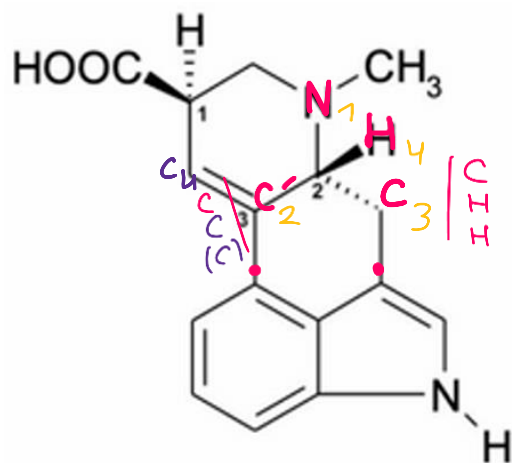
Concernant la molécule ci-dessous, déterminer la configuration du carbone 2.

1) Vérifier qu'il s'agit bien d'un carbone hybridé sp^3 (**asymétrique**=chiral)



- ⇒ Il y a bien 4 groupements différents autour du carbone
- ⇒ 2 dans le plan : azote (N), carbone (C)
- ⇒ 1 en avant : hydrogène (H)
- ⇒ 1 en arrière : carbone (C)

2) On applique la **règle de CIP** :



On classe les substituants du carbone 2 en fonction de leur numéro atomique (Z), dans l'ordre décroissant

$N (Z=7) > C' (Z=6) > C (Z=6) > H (Z=1)$

« $C' (6) > C (6)$ » whyyyyyy ???

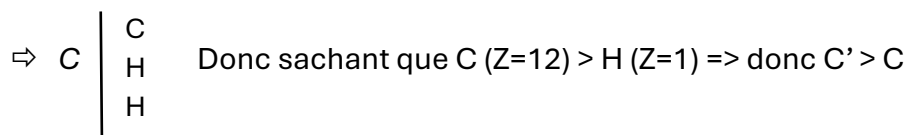
Lorsqu'on se retrouve avec 2 atomes de même numéro atomique au rang 1, on va appliquer la règle n°2 de CIP au 2nd rang. Donc ici on va regarder ceux qui entourent le C' et le C.



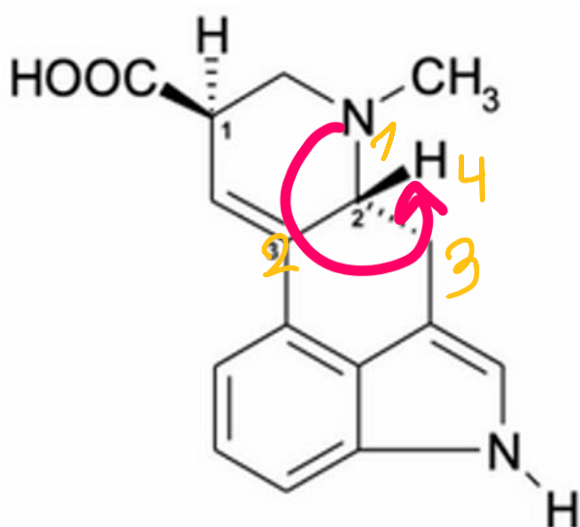
Ici 2eme chose à savoir c'est **la règle n°3**

⇒ Elle nous dit que lorsqu'on a des liaisons multiples, l'atome lié est répété (deux ; trois fois) en faisant apparaître les atomes fictifs ou « fantômes » entre parenthèses.

⇒ Ici C' est en liaison multiple C4 donc c'est comme s'il y avait deux carbones.



⇒ Ensuite très simple on suit l'ordre des numéros et en fonction du sens que prendra la flèche, on aura un sens horaire (R) ou un sens anti-horaire (S)



⇒ Ici on remarque qu'on tourne vers la gauche/ l'arrière (1->2->3->4)

⇒ On va donc former un S

⇒ **MAIS** exception dans certains cas :

⇒ Lorsque l'atome le + faible est positionnée en avant (trait épais) il y a **INVERSEMENT DU SENS**

⇒ Donc ici, le carbone 2 est de configuration Rectus (R)

MAINTENANT RECAPPPT :

ETAPE 1 : vérifier qu'il s'agit bien d'un carbone asymétrique

ETAPE 2 : numéroter les différents atomes en fonction de leur numéro atomique.

SI INDERTERMINATION AU RANG 1 ON APPLIQUE REGLE N°2

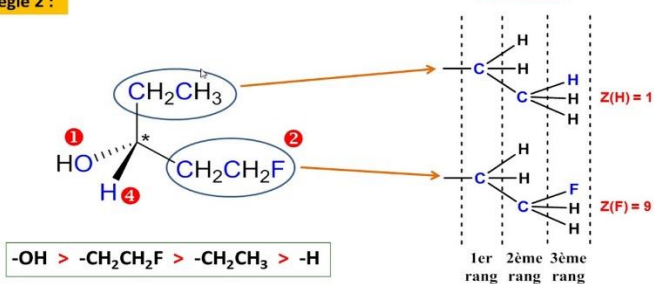
ETAPE 3 : relier les atomes dans l'ordre décroissant (du + fort Z au + faible)

ETAPE 4 : faire attention aux exceptions (Δ lorsque l'atome le + faible est en avant)

Règles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP)

Règle 2 :

Justification



Récap des règles de CIP pour numéroter les substituants d'un carbone asymétrique :

- Règle n°1** : Un ordre de priorité des atomes et groupements (A, B, C et D) est établi par valeur décroissante (plus grand au plus petit) du numéro atomique Z (et du nombre de masse pour distinguer les isotopes).
- Règle n°2** : S'il y a indétermination au niveau du premier atome, il faut examiner les atomes du second rang auxquels la règle n°1 est appliquée à nouveau.
- Règle n°3** : Dans le cas de liaisons multiples (doubles ; triples), l'atome lié est répété (deux ; trois fois) en faisant apparaître les atomes fictifs ou « fantômes » entre parenthèses.

Je vous demande pas d'apprendre par cœur le tableau mais ayez une idée de l'ordre des atomes principaux.



Tableau périodique des éléments chimiques

<p>1 Hydrogène 1 1,00794</p> <p>2 Hélium 2 4,002602</p> <p>3 Lithium 3 6,941</p> <p>4 Béryllium 4 9,0121831</p> <p>5 Bore 5 10,811</p> <p>6 Carbone 6 12,011</p> <p>7 Azote 7 14,00643</p> <p>8 Oxygène 8 15,999</p> <p>9 Fluor 9 18,99840316</p> <p>10 Neon 10 20,1797</p> <p>11 Sodium 11 22,98976928</p> <p>12 Magnésium 12 24,305</p> <p>13 Aluminium 13 26,9815385</p> <p>14 Silicium 14 28,0855</p> <p>15 Phosphore 15 30,97376209</p> <p>16 Sulfure 16 32,06</p> <p>17 Chlore 17 35,453</p> <p>18 Argon 18 39,948</p> <p>19 Potassium 19 39,0983</p> <p>20 Calcium 20 40,078</p> <p>21 Scandium 21 44,955912</p> <p>22 Titane 22 47,867</p> <p>23 Vanadium 23 50,9415</p> <p>24 Chrome 24 51,9961</p> <p>25 Manganèse 25 54,938044</p> <p>26 Fer 26 55,845</p> <p>27 Cobalt 27 58,933194</p> <p>28 Nickel 28 58,6934</p> <p>29 Cuivre 29 63,546</p> <p>30 Zinc 30 65,38</p> <p>31 Gallium 31 69,723</p> <p>32 Germanium 32 72,630</p> <p>33 Arsenic 33 74,921595</p> <p>34 Sélénium 34 78,9718</p> <p>35 Brome 35 79,904</p> <p>36 Krypton 36 83,798</p> <p>37 Rubidium 37 85,4678</p> <p>38 Strontium 38 87,62</p> <p>39 Yttrium 39 88,90584</p> <p>40 Zirconium 40 91,224</p> <p>41 Niobium 41 92,90637</p> <p>42 Molybdène 42 95,94</p> <p>43 Technétium 43 [98]</p> <p>44 Ruthénium 44 101,07</p> <p>45 Rhodium 45 102,90550</p> <p>46 Palladium 46 106,42</p> <p>47 Argent 47 107,8682</p> <p>48 Cadmium 48 112,414</p> <p>49 Indium 49 114,818</p> <p>50 Étain 50 118,710</p> <p>51 Antimoine 51 121,757</p> <p>52 Tellure 52 127,60</p> <p>53 Iode 53 126,90447</p> <p>54 Xénon 54 131,29</p> <p>55 Césium 55 132,90545</p> <p>56 Barium 56 137,327</p> <p>57-71 Lanthanides</p> <p>72 Hafnium 72 178,49</p> <p>73 Tungstène 73 183,84</p> <p>74 Tantalum 74 180,94788</p> <p>75 Rhenium 75 186,207</p> <p>76 Osmium 76 190,23</p> <p>77 Iridium 77 192,222</p> <p>78 Platine 78 195,084</p> <p>79 Or 79 196,966569</p> <p>80 Mercure 80 200,59</p> <p>81 Thallium 81 204,383</p> <p>82 Plomb 82 207,2</p> <p>83 Bismuth 83 208,98040</p> <p>84 Polonium 84 [209]</p> <p>85 Astatine 85 [210]</p> <p>86 Radon 86 [222]</p> <p>87 Francium 87 [223]</p> <p>88 Radium 88 [226]</p> <p>89-103 Actinides</p> <p>104 Rf</p> <p>105 Db</p> <p>106 Sg</p> <p>107 Bh</p> <p>108 Hs</p> <p>109 Mt</p> <p>110 Ds</p> <p>111 Rg</p> <p>112 Cn</p> <p>113 Nh</p> <p>114 Fl</p> <p>115 Mc</p> <p>116 Lv</p> <p>117 Ts</p> <p>118 Og</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p> <p>109 Meitnerium</p> <p>110 Darmstadtium</p> <p>111 Roentgenium</p> <p>112 Copernicium</p> <p>113 Nihonium</p> <p>114 Flerovium</p> <p>115 Moscovium</p> <p>116 Livermorium</p> <p>117 Tennessine</p> <p>118 Oganesson</p> <p>104 Rutherfordium</p> <p>105 Dubnium</p> <p>106 Seaborgium</p> <p>107 Bohrium</p> <p>108 Hassium</p>
--

NOTION DE CHIRALITE

DEFINITION :

Chiralité : on dit qu'une molécule est chirale lorsque son image dans le miroir n'est pas superposable.

Un très grand nombre de molécules biologiques sont chirales, ex : Aa, sucres, acides nucléiques... et très souvent les molécules médicaments). La vie n'aurait pas pu apparaître dans un univers symétrique.

Une molécule chirale et son image sont deux énantiomères qui possèdent : -

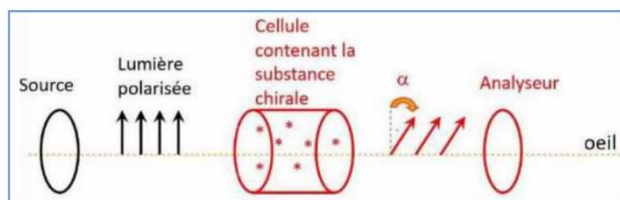
- Les mêmes propriétés physiques
- Les mêmes propriétés chimiques
- **MAIS des propriétés biologiques DIFFÉRENTES**, et cette caractéristique est fondamentale en chimie médicale.

⚠ Exception : 1 seule propriété physico-chimique diffère : son **activité optique** !

Activité optique = capacité de 2 molécules chirales à dévier la lumière polarisée.

Une molécule chirale est dite **optiquement active**. ++

Si on prend une source de lumière, lorsqu'elle n'est pas traitée elle va émettre des rayons lumineux dans toutes les directions de l'espace.



On peut traiter ces rayons lumineux (= les polariser) et avoir des ondes lumineuses qui sont strictement dirigées dans une même direction. Si on fait traverser cette lumière polarisée à travers une solution qui contient une substance chirale, cette substance va faire dévier la lumière polarisée d'un certain angle α .

On dit donc qu'elle est optiquement active parce qu'elle dévie la lumière polarisée.

α se nomme le **pouvoir rotatoire de la substance**

- Si α est positif, la substance est dextrogyre (+) ou (d)
- Si α est négatif, la substance est lévogyre (-) ou (l)

Le **pouvoir rotatoire α** de la molécule va être dépendant de la **longueur** de la cellule de mesure (l) et la **concentration** de l'échantillon (c). On va normaliser cette valeur en utilisant le **pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$** , qui lui ne dépend plus que :

- De la **température T**
- De la **longueur d'onde λ** de la lumière.

Pour trouver ce pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$, on utilise la loi de Biot : Le petit D correspond à la température de mesure et le petit d signifie qu'on a fait la mesure avec la raie D du sodium, ce qui nous permet de préciser la longueur d'onde utilisée pour la mesure. (Formule jamais tombée à l'examen)

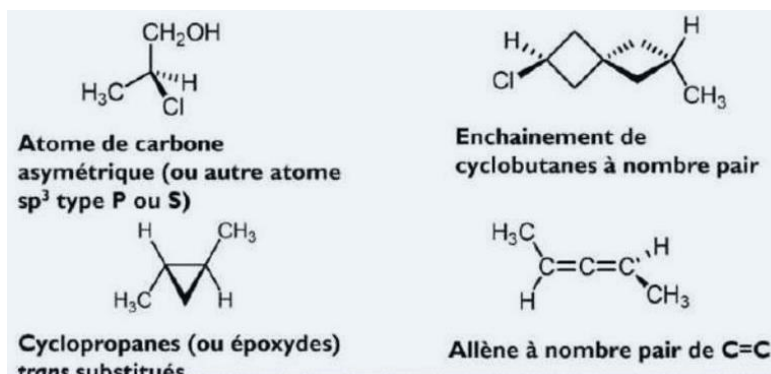
$$\text{Loi de Biot : } [\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha}{d \times c} \quad \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

Annotations: "température de mesure" points to 25, "Raie D" points to D, and "g.mL⁻¹" points to the concentration term.

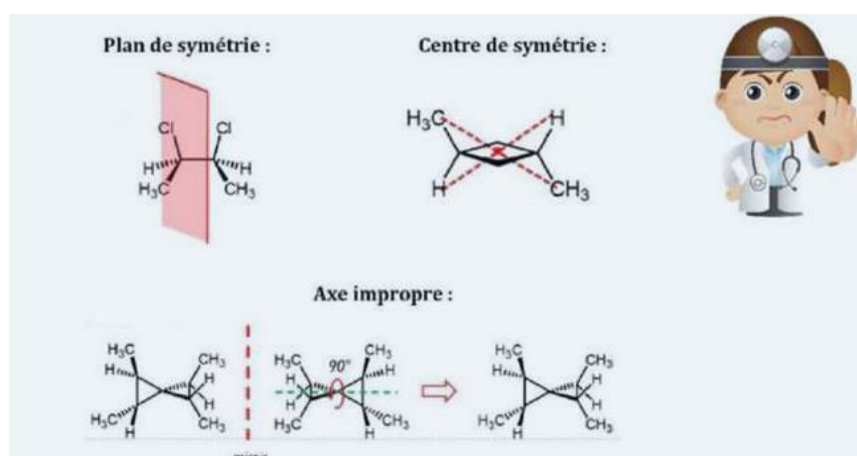
⇒ **Tout objet chiral a la propriété de dévier la lumière polarisée.**

On qualifie de chiral, une molécule possédant au moins un ou plusieurs « centres stéréogènes ». Soit :

- ⇒ Un atome de carbone asymétrique ou tout autre atome pouvant être asymétrique ;
- ⇒ Un enchaînement de cyclobutanes (cycle à 4C) à nombre pair ;
- ⇒ Des cyclopropanes trans-substitués
- ⇒ Ou des allènes (enchaînements de doubles liaisons C=C à nb pair).



Centre stéréogène = la molécule ne doit posséder en son sein aucun plan de symétrie, aucun centre de symétrie, aucun axe impropre.



⚠ La présence de carbones asymétriques dans une molécule n'est pas forcément source de chiralité car il faut veiller à ce qu'il n'y ait pas de plan de symétrie, de centre de symétrie ou d'axe impropre.

On exprime la configuration d'une molécule par différentes manières :

- ✎ Par le biais de son **activité optique** : (+) ou (d) ou dextrogyre (-) ou (l) ou lévogyre
- ✎ Par sa **configuration absolue** : (R) pour Rectus / (S) pour Sinister
- ✎ Avec la **dénomination de Fischer** : (D) ou (L), celle-ci est liée à la position du dernier groupement sur le carbone de plus fort indice.

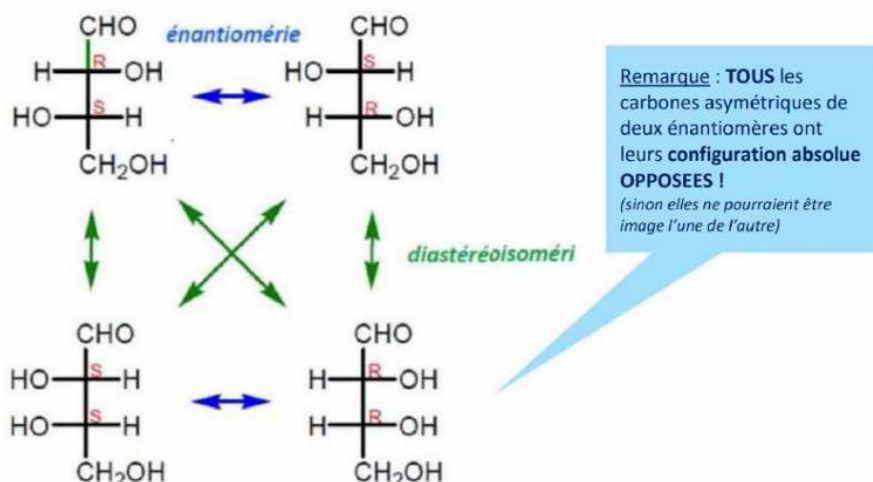
DEFINITIONS :

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 diastéréoisomère). 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).



CONFIGURATION Z / E

Elle concerne les molécules qui présentent une **double liaison C=C** (rarement des hétéroatomes) et dont les **substituants sont différents 2 à 2**.

Il s'agit d'une **configuration relative** (⚠ ≠ absolue). On va toujours déterminer les priorités des atomes avec les numéros atomiques pour chaque côté de la liaison. (Celui avec le Z le + élevé en priorité). Ensuite, de chaque côté, on va dessiner une flèche qui va de l'atome prioritaire d'un coté à celui prioritaire de l'autre.

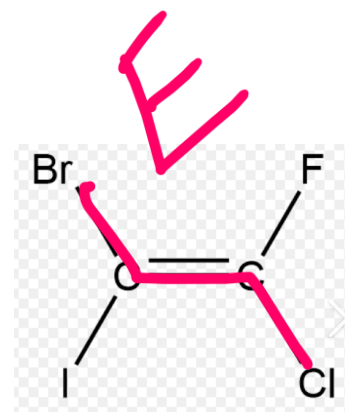
- ➔ Lorsque les flèches des 2 cotés vont dans le **même sens** : on a affaire à **l'isomère Z** (qui dérive de l'allemand zusammen = ensemble).
- ➔ Lorsque les flèches vont dans des **directions opposées** : il s'agit de **l'isomère E** (qui vient de l'allemand entgegen = opposés).



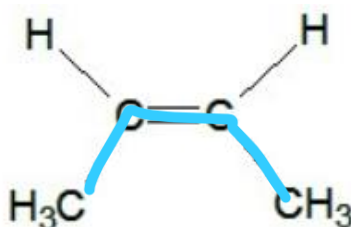
Mnémono :

Isomère E comme pour **Egyptien** quand la molécule fait la pose de l'égyptien

Pour pouvoir passer d'un isomère Z à un isomère E, on ne peut pas le faire simplement (PAS DE ROTATION), il faudrait casser le système π , d'où une demande d'énergie plus importante que lors d'un changement de conformation.



Isomère Z comme pour **Zombie** lorsque la molécule fait la pose du zombie



Z

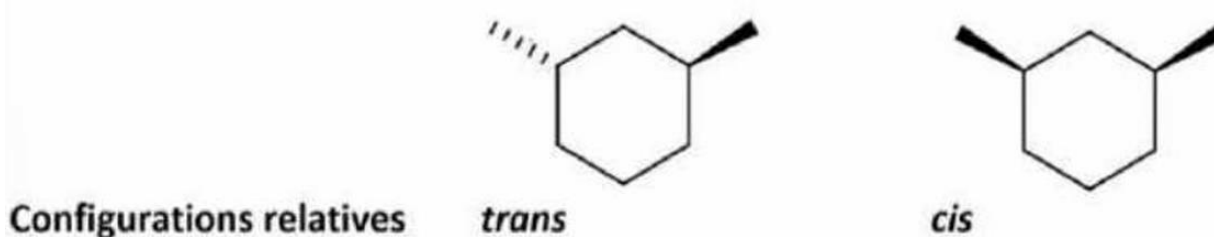
CONFIGURATION CIS/TRANS

Lorsque plusieurs substituants sont placés sur un cycle, on peut comparer la position relative des substituants par rapport au plan moyen du cycle. C'est une **configuration relative**.

- 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.

Lorsque l'on parle des configurations trans et cis dans des molécules ayant des doubles liaisons ou des groupes substituants, on se réfère généralement à la **disposition spatiale** des groupes autour de la double liaison ou de la liaison carbone-carbone.

Ces termes (trans et cis) décrivent la position relative de ces groupes et ne fournissent pas d'informations spécifiques sur la configuration absolue (R ou S) des atomes de carbone asymétriques.



IMPORTANCE DE LA CHIRALITÉ EN CHIMIE MÉDICINALE

Les **récepteurs biologiques** sont des protéines composées d'acides aminés chiraux. Ces récepteurs vont donc avoir une forme bien particulière dans l'espace et une structure tridimensionnelle bien précise. Les deux complexes qui peuvent se former entre récepteur biologique et deux énantiomères différents, seront des diastéréoisomères caractérisés par des énergies et des propriétés physico-chimiques différentes. Leur constante de dissociation va aussi être différentes, et ils pourront même avoir des sites d'affinité différents.

- **Eutomère** : l'énantiomère **actif**
- **Distomère** : celui qui n'a **pas les propriétés recherchées**

Le rapport d'efficacité de 2 énantiomères est appelé le rapport eudismique.

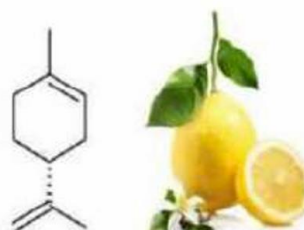
Plus concrètement, étant donné que les récepteurs biologiques sont des molécules chirales, ils répondent différemment aux énantiomères d'une même molécule. La **réponse biologique** est en fonction de la nature des interactions établies.

Si on prend une molécule très simple comme le limonène, on voit qu'il possède un carbone asymétrique et peut donc avoir deux énantiomères : le S et le R. Cette simple variation de structure dans l'espace introduit une différence fondamentale sur les propriétés organoleptiques de cette molécule : le S-limonène a une odeur prononcée d'orange, et le R-limonène a une odeur de citron !

S-limonène : odeur d'orange



R-limonène : odeur de citron



PLACE AU DEDISSS

Dédis déjà à ma première dédis de mon mandat de tutrice (rêve de P1 je vous jure)

Dédis à mon chat qui roupille à côté de moi

Dédis à ma meilleure amie qui fait archi pas d'études de santé mais que je love

Dédis à Valrose qui m'a accueillie pdt ma P1

Dédis à mes parents qui ont toujours cru en moi

Dédis à la P1 qui personnellement fut une bonne année

Dédis à toi petit poux (surement + grand que moi pcq je mesure 1m60) qui lit ma dédis 🐾

