

STEREOCHIMIE DES MOLECULES ORGANIQUES

configuration et conformation de molécules

Document extrait du site: [VSTEREO](#)

Avertissement: certaines notions développées dans ce document dépassent le cadre du programme de TC /TD(représentation de Cahn Ingold et Prelog; molécules possédant plusieurs carbone asymétriques). Les exemples utilisant cette représentation peuvent être laissés de côté en première lecture. (les textes concernés sont en italiques couleur bleue)

Plan de la leçon :

- 1) Définition de l'isomérisation
- 2) Différents types de représentation des molécules
- 3) Isomères de constitution
- 4) stéréoisomérisation

1) Définition de l'Isomérisation :

Deux molécules sont isomères si elles ont même formule moléculaire mais des formules développées différentes.

On distinguera:

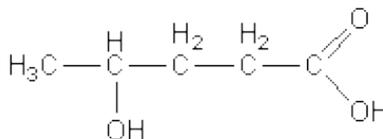
- **des isomères de constitution** : une représentation développée plane permettra de les différencier
- **des stéréoisomères** : il faudra une représentation développée dans l'espace pour les représenter.

2) Différents types de représentation des molécules :

2-1) Représentations planes:

a) formules semi-développées:

Les hydrogènes sont regroupés autour des carbones formant le squelette de la molécule. Seules les fonctions sont développées.



Exemple: Acide 4-hydroxypentanoïque.

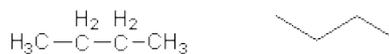
b) formules topologiques:

Ce type de formule, très utilisé en biochimie, pour représenter les grosses molécules (substances naturelles) est une représentation très simplifiée de la molécule:

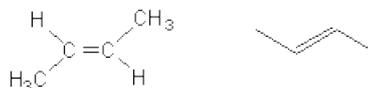
- La chaîne carbonée est disposée en zigzag; c'est une ligne brisée qui peut comporter des ramifications ; ni les atomes de carbone, ni les atomes d'hydrogène qui leur sont liés ne sont représentés. Les liaisons multiples sont mentionnées.
- Les atomes autres que C et H figurent par leur symbole, ainsi que les atomes d'hydrogène qu'ils portent éventuellement.

Exemples :

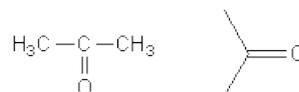
Le butane



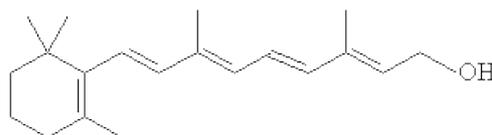
Le (E) But-2-ène



La propanone:



La vitamine A:

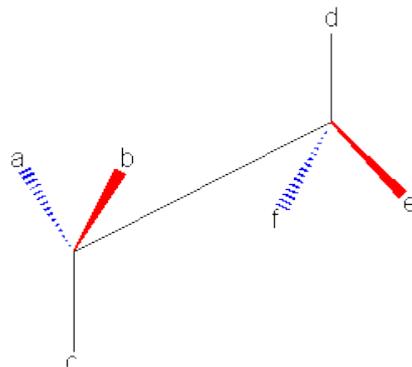


2-2) Représentations dans l'espace:

a) représentation de CRAM :

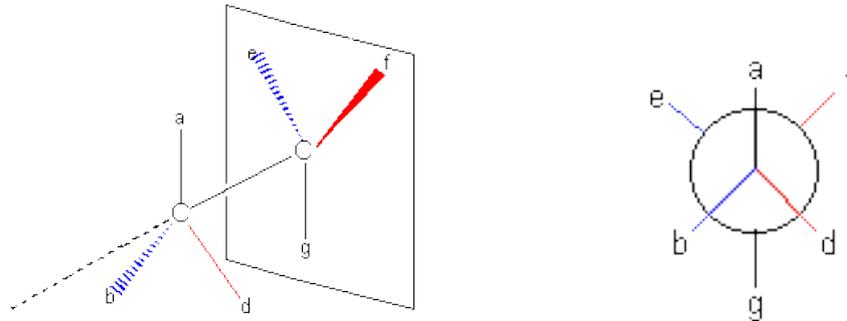
Cette représentation permet de faire apparaître la structure tétraédrique du carbone (l'atome de carbone occupe le centre et ses quatre liaisons pointent vers les sommets d'un tétraèdre)

b) représentation en perspective:



c) représentation (ou projection) de **NEWMAN**:

L'observateur vise le long d'une liaison C-C et projette sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison, ce qu'il voit.

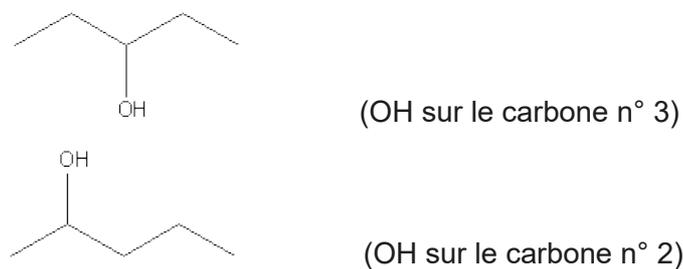


3) Isomères de constitution : une représentation plane permet de les distinguer.

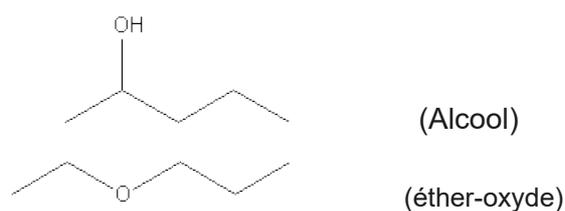
3-1) Isomérisie de chaîne:



ou Isomérisie de position d'une fonction dans la chaîne:



3-2) Isomérisie de fonction:



4) Stéréoisomérisation :

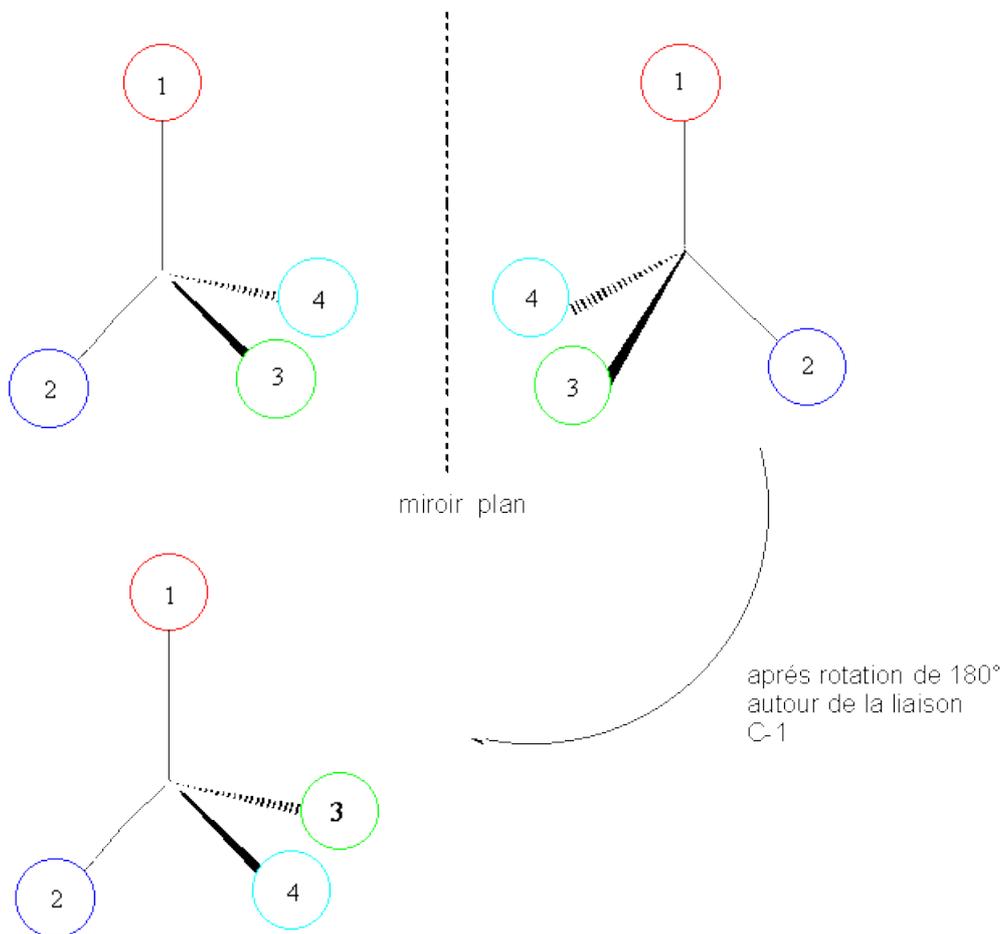
Une représentation dans l'espace est nécessaire pour les distinguer: On utilise la représentation de Cram pour représenter le carbone tétraédrique.

4-1) Stéréoisomères de configuration: Les isomères peuvent être séparés

a) énantiomérisation:

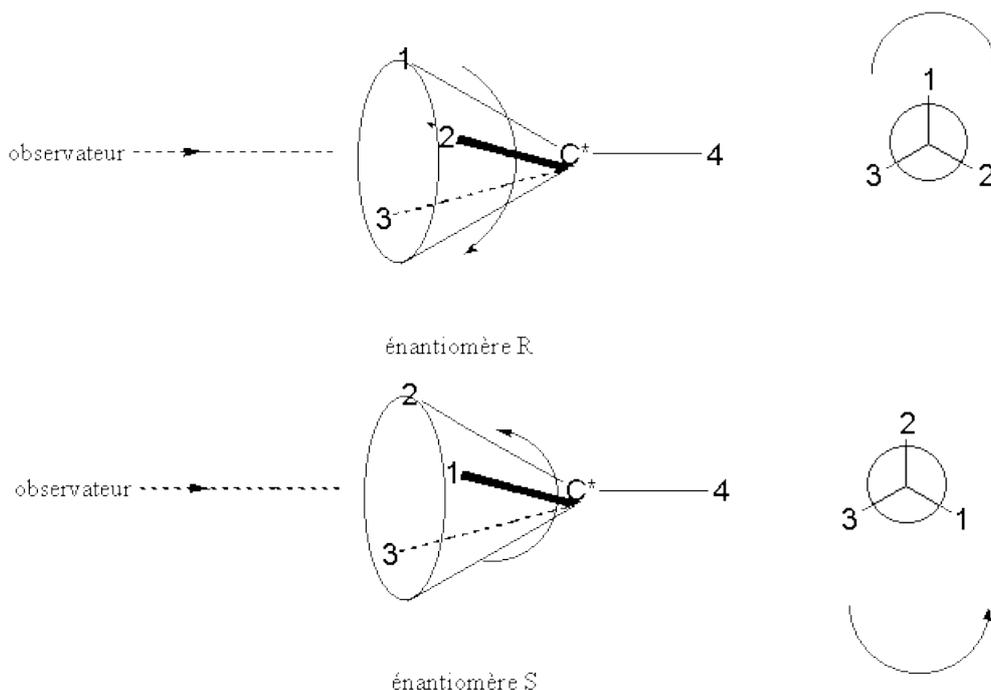
Une molécule ayant un carbone asymétrique (les quatre liaisons aboutissent à 4 groupements différents ; un tel carbone est aussi appelé stéréocentre) possède une activité optique c'est-à-dire qu'il a une action sur la lumière polarisée (voir ci-après).

L' image d'une telle molécule dans un miroir (image spéculaire), ne lui est pas superposable:



Exemple: acide lactique





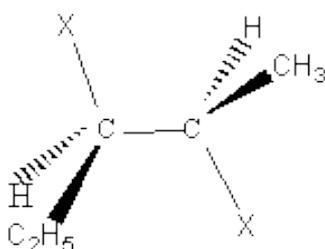
Remarque: Il n'y a aucune relation entre la configuration R ou S et le signe du pouvoir rotatoire de l'énantiomère, c'est-à-dire le fait qu'il soit dextrogyre ou lévogyre ; autrement dit il existe des molécules R qui sont dextrogyres, et d'autres qui sont lévogyres.

Cas d'une molécule ayant plus d'un carbone asymétrique:

Lorsqu'une molécule possède deux stéréocentres, chacun d'eux peut se trouver dans la configuration R ou dans la configuration S; de sorte que l'on peut trouver 4 stéréoisomères : RR, RS, SR, SS. RR et SS constituent un couple d'énantiomères; et de même pour les couples RS et SR. RR et RS ainsi que SR et SS sont des diastéréoisomères.

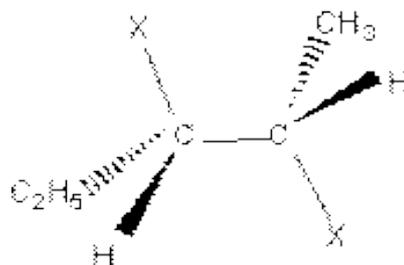
Remarque: des molécules possédant plusieurs stéréocentres seront énantiomères, si elles ont des configurations contraires à chaque stéréocentre.

exemple1:



Cette molécule a deux carbones asymétriques de configuration 2R 3R.

exemple2:



Cette molécule a deux carbones asymétriques de configuration 2S 3S

Ces deux molécules sont des énantiomères. En effet on peut voir que l'une est l'image de l'autre à travers un miroir plan.

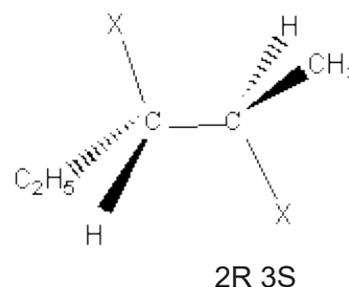
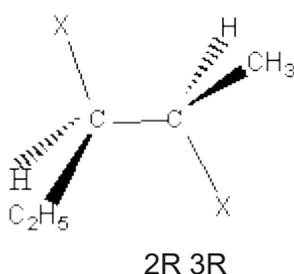
b) diastéréoisomérisation:

Deux molécules, stéréoisomères, c'est-à-dire isomères géométriques, qui ne sont pas des énantiomères sont des diastéréoisomères;

* Nous citerons les isomères de molécules ayant deux carbones asymétriques de configuration absolue RR SR, SS SR, RR RS, SS RS.

Remarque: des molécules possédant deux stéréocentres seront diastéréoisomères, si elles ont même configuration sur l'un de ces carbones asymétriques et une configuration différente sur l'autre.

exemple :



Ces deux molécules sont des diastéréoisomères.

* C'est aussi le cas de l'isomérisation Z/E (ou cis/trans)



Z-BUT-2-ENE



E-BUT-2-EN

c) propriétés des énantiomères et des diastéréoisomères:

* propriétés physiques:

La plupart des propriétés physiques des énantiomères sont identiques (une exception pour l'action sur la lumière polarisée).

La plupart des propriétés physiques des diastéréoisomères sont différentes : point de fusion, point d'ébullition, indice de réfraction....

On met à profit cela pour séparer les énantiomères, lorsqu'une synthèse, conduit à un mélange de ces deux isomères (voir plus loin).

* action sur la lumière polarisée:

La loi de Biot régit, l'action d'une substance active sur la lumière polarisée (rotation du plan de polarisation), lorsque cette substance est dissoute dans solvant inactif:

$$a = [\alpha]_D^t \cdot l \cdot r \quad \text{avec}$$

a angle de rotation en degrés l longueur de solution traversée en dm.

r concentration en masse de la solution en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$[\alpha]_D^t$ pouvoir rotatoire spécifique en $^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ c'est lui qui dépend de la substance active.

remarque: les unités employées ne sont pas les unités S.I. ce sont des unités usuelles.

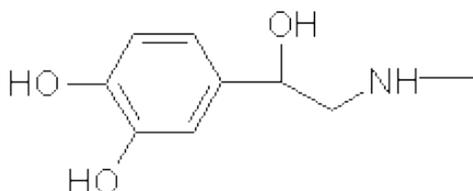
Deux énantiomères possèdent des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés.

Un mélange équimolaire de deux énantiomères est inactif sur la lumière polarisée, on l'appelle racémique.

Des diastéréoisomères possédant deux stéréocentres à substituants identiques (exemple $\text{CH}_3\text{-CHX-CHX-CH}_3$) et de configuration R S et S R sont identiques. Ils ne constituent donc plus qu'un seul isomère, et, celui-ci est inactif sur la lumière polarisée; on dira qu'il s'agit d'un composé méso.

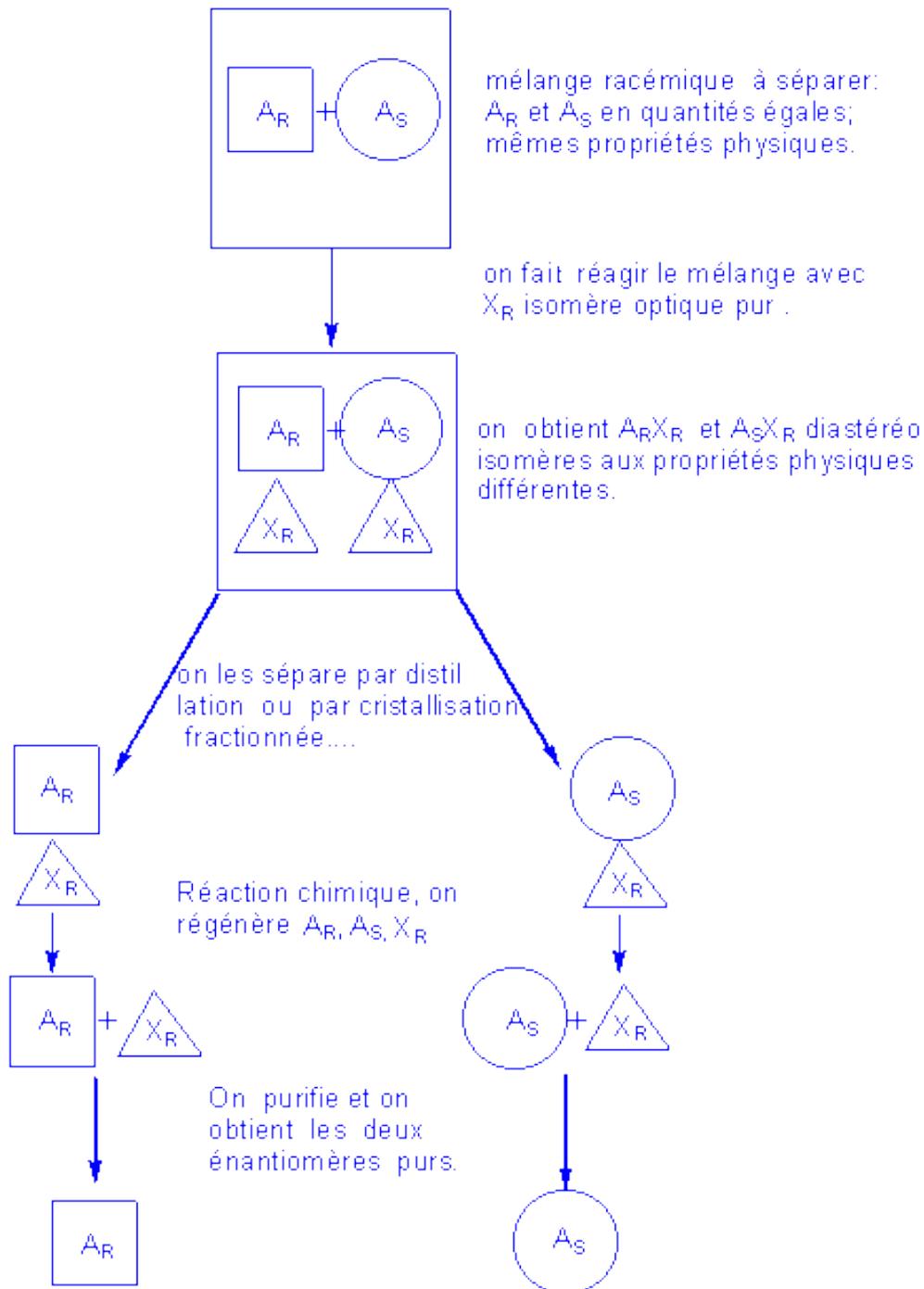
d) séparation des énantiomères:

* Pourquoi vouloir les séparer?



L'adrénaline lévogyre (-), est utilisée à des fins médicales. Son isomère dextrogyre (+) est toxique; d'où nécessité de les séparer lorsque la synthèse de la molécule conduit à un mélange des deux énantiomères.

***Principe :**



* **Exemple:** On peut par exemple séparer les énantiomères de l'acide lactique racémique $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ en utilisant la phényléthylamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH(NH}_2\text{)-CH}_3$ de configuration S. Une réaction acido-basique conduit à deux sels d'ammonium diastéréo-isomères que l'on peut séparer facilement par cristallisation fractionnée ; par hydrolyse acide, on peut ensuite récupérer les énantiomères de l'acide lactique et régénérer l'amine qui pourra être réutilisée.

* **Rappel historique :** Pasteur, en 1850, tria manuellement les cristaux d'un sel de l'acide tartrique (acide 2,3 dihydroxybutanedioïque $\text{COOH-CHOH-CHOH-COOH}$), en remarquant qu'il y avait deux groupes de cristaux, dont l'un était l'image spéculaire de l'autre. Il s'agissait de deux énantiomères.