

PARTIE 6 : CHIMIE ORGANIQUE

Séquence 1 : Stéréoisomérisie des molécules organiques

I. Représentation spatiale des molécules

1. Isomérisie

a. Définition

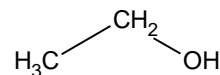
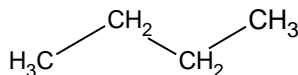
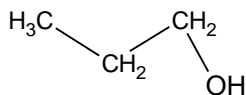
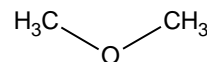
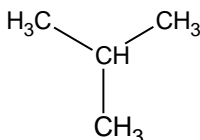
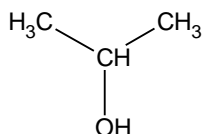
Deux molécules sont dites isomères si elles possèdent la même formule brute mais ont des formules semi-développées ou des formules développées différentes.

Des molécules isomères ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

b. Isomérisie de constitution et stéréoisomérisie

- Deux molécules ayant même formule brute, mais une formule semi-développée différente sont appelés isomères de constitution.

Exemples :



Isomérisie de position

isomérisie de chaîne

isomérisie de fonction



- Deux molécules peuvent avoir la même formule semi-développée, mais avoir une représentation spatiale différente. On parle alors de stéréoisomères.

Deux molécules sont **stéréoisomères** lorsqu'elles ont la même formule plane (développée, semi développée ou topologique) mais pas la même représentation spatiale. Elles ne sont pas **superposables**.

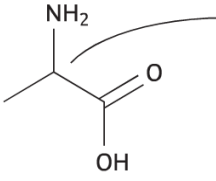
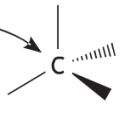
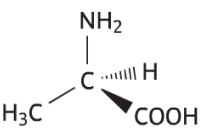
2. Modèle de CRAM

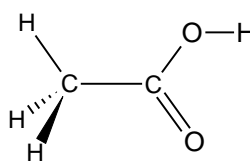
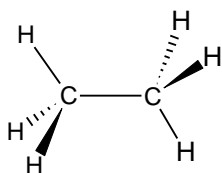
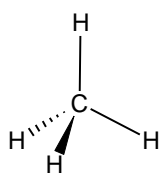
Les liaisons d'un carbone tétraédral (ou à structure tétraédrique) sont dans l'espace. On représente une telle géométrie sur une feuille en utilisant le **modèle de CRAM**.

Convention de CRAM :

- Une liaison dans le plan de la feuille est représentée par un trait plein : —
- Une liaison qui part en avant du plan de la feuille est représentée par : 
- Une liaison qui part en arrière du plan de la feuille est représentée par : 

Exemples :

Formule topologique	Atome de carbone tétraédrique	Représentation de Cram
		

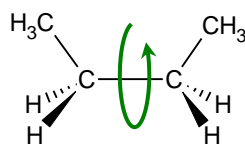


II. **Stéréoisomérisie de conformation**

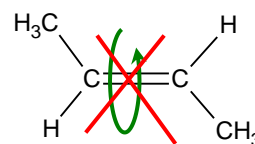
1. Définition

Lorsqu'une molécule A peut avoir, **par libre rotation autour d'une liaison simple** plusieurs représentations spatiales, on dit qu'elle possède plusieurs **stéréoisomères de conformation**.

On appelle conformation d'une molécule les différentes représentations spatiales qu'elle peut prendre par suite de libre rotation autour de ses simples liaisons.



Libre rotation possible

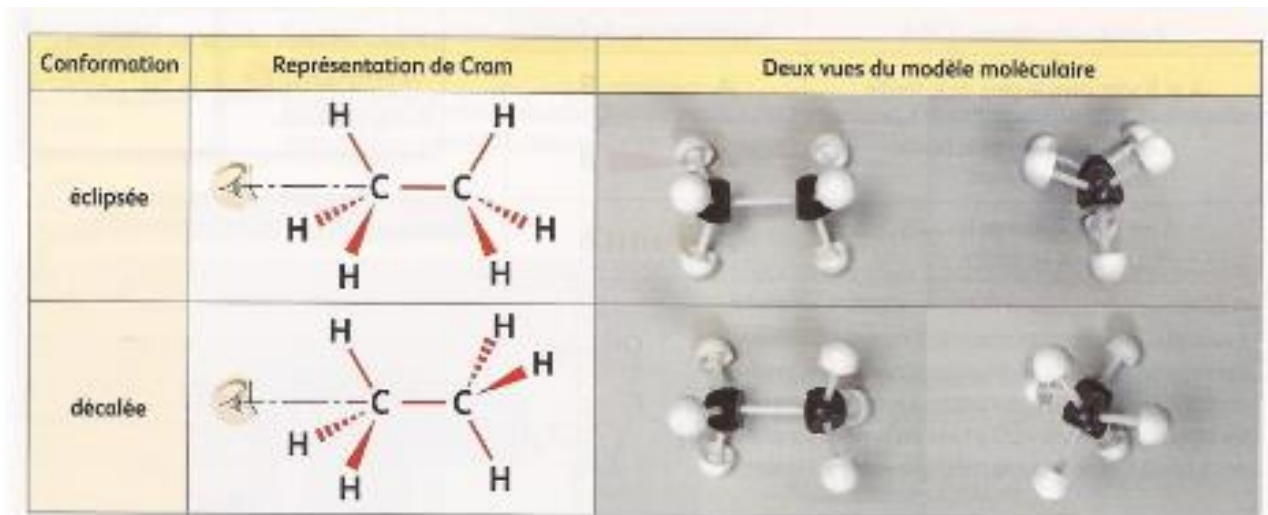


Libre rotation impossible

Exemple : molécule d'éthane C_2H_6 .

On peut distinguer deux conformations particulières :

- une conformation dite **éclipsée**, pour laquelle les liaisons C – H des deux carbones voisins se dissimulent les unes derrière les autres.
- une conformation dite **décalée** pour laquelle les liaisons C – H apparaissent décalées.



Ces deux molécules sont dites **stéréoisomères de conformation (ou conformères)**.

On passe d'un stéréoisomère de conformation à un autre par simple rotation autour d'une liaison simple, sans rompre de liaisons.

2. Stabilité d'une conformation

Il est impossible d'isoler des stéréoisomères de conformation car la rotation autour de la liaison C – C est extrêmement rapide, de l'ordre de 10^{10} tours par seconde pour la molécule d'éthane.

Les conformations ne sont pas équivalentes d'un point de vue énergétique car les interactions répulsives entre doublets de liaison sont plus intenses quand les liaisons sont proches.

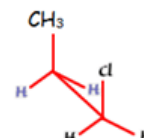
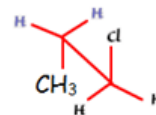
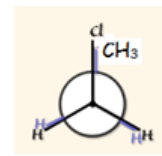
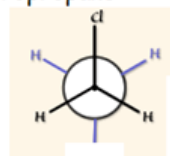
La conformation la plus stable est celle pour laquelle les liaisons covalentes et les groupes d'atomes les plus volumineux sont le plus éloignés les uns des autres, celle qui possède l'énergie potentielle la plus faible.

Cas du 1-chloropropane :

La conformation la plus stable (*moins stable*) est celle pour laquelle les groupes –Cl et –CH₃ sont diamétralement opposés, décalés (*éclipsés, les groupes alkyles qui occupent un certain volume se gênent le plus*).

Des stéréoisomères de conformation sont 2 représentations spatiales de la même molécule.

1-chloropropane

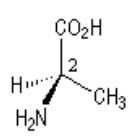
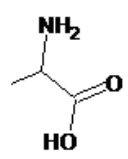
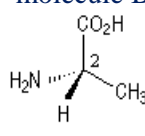
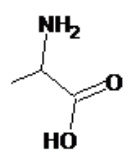


conformation décalée conformation éclipsée

Projection de Newman (en haut)

III. Stéréoisomérisie de configuration

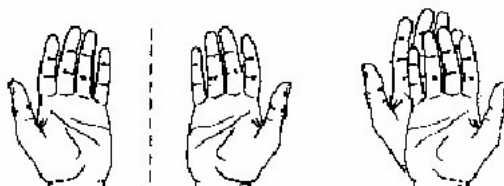
Deux stéréoisomères de configuration sont deux molécules différentes. Elles ne sont pas superposables. Elles ont même formule plane mais une représentation spatiale différente.

représentation de Cram	formule topologique
<p>molécule A</p> 	
<p>molécule B</p> 	

1. Énantiomères

a. Chiralité

Un objet qui n'est pas superposable à son image dans un miroir plan est **chiral**.



↑ Figure 1 : Nos deux mains sont chirales

Dans le cas contraire il est dit **achiral**.

Un objet présentant un **élément de symétrie (plan ou centre de symétrie)** est achiral.

b. Carbone asymétrique et couple d'énantiomères

Un atome de carbone lié à quatre atomes ou groupes d'atomes **différents** est dit **asymétrique**, on le note C*. Une molécule possédant un C* peut exister **sous 2 configurations différentes, image l'une de l'autre dans un miroir**. Les 2 stéréoisomères de configuration correspondant sont appelés des **énantiomères**.

Remarque :

2 énantiomères possèdent des propriétés chimiques et physiques communes mais des propriétés biochimiques différentes.

Exemples :

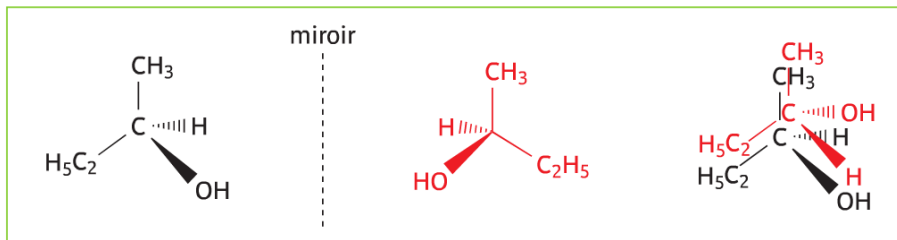
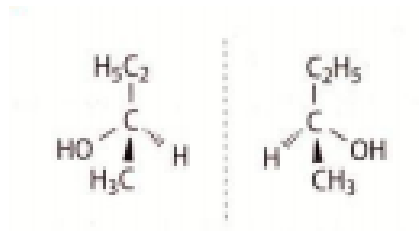
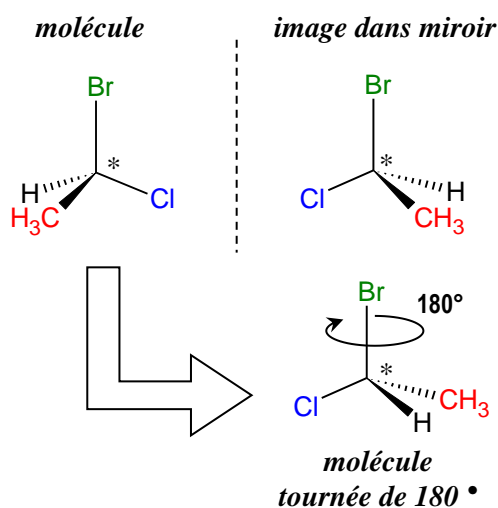
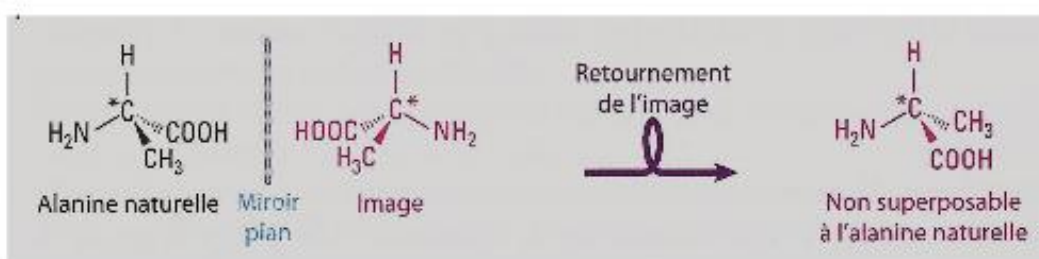


Fig. 8 Chiralité du butan-2-ol.



La molécule de départ et son image dans le miroir ne sont pas superposables à cause de leur carbone asymétrique.

Ces deux molécules sont dites chirales.



Les molécules sont énantiomères car elles sont :

- images l'une de l'autre dans un miroir
- non superposables même par rotation

Remarque :

- Il existe des molécules chirales qui n'ont pas de C* mais une molécule ne possédant qu'un seul atome de carbone asymétrique est toujours chirale (sans centre ou plan de symétrie)

Lors de la synthèse d'une molécule chirale, au laboratoire ou dans l'industrie, on obtient généralement un **mélange équimolaire** des deux énantiomères appelé **mélange racémique**.

2. Diastéréoisomères : molécules à deux carbones asymétriques

On appelle **diastéréoisomères** des molécules de même formule semi développée, non superposables et qui ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir plan, contrairement aux énantiomères. Ils ont des propriétés physiques (température de changement d'état, etc...) et chimiques différentes.

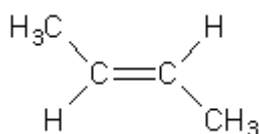
a. Diastéréoisomères Z / E

Il n'y a pas de possibilité de rotation autour d'une double liaison. Cette propriété entraîne l'existence d'une isomérisation particulière, l'isomérisation Z/E.

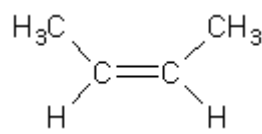
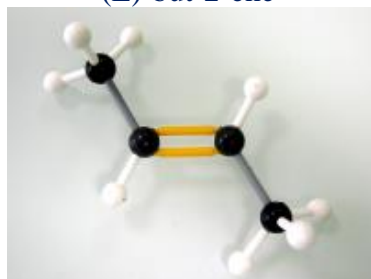
Pour qu'une isomérisation Z/E existe, il est nécessaire que :

- La molécule possède une double liaison.
- Chaque atome engagé dans la double liaison soit lié à deux groupes d'atomes différents.

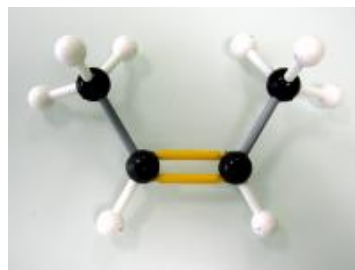
Exemple: La molécule de but-2-ène possède deux isomères:



(E)-but-2-ène



(Z)-but-2-ène

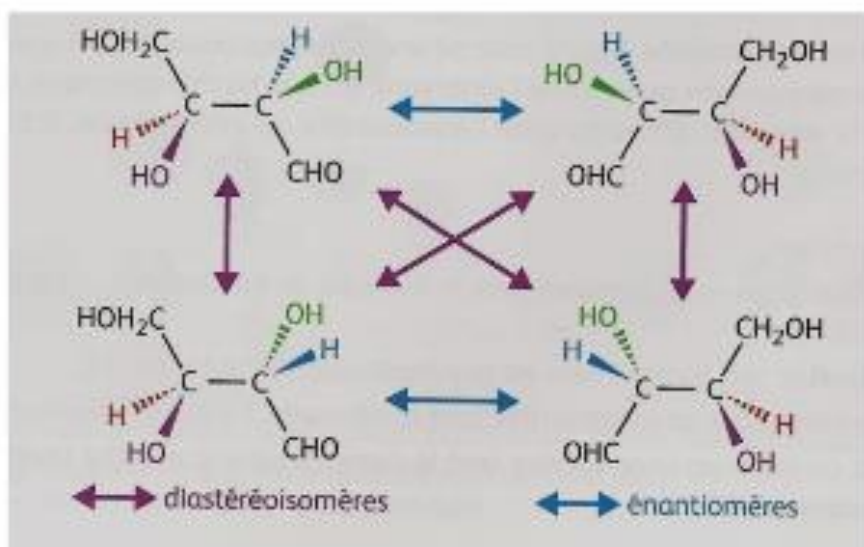


Exemple : Dans le mécanisme de la vision, la molécule de **Z-rétinal** subit une isomérisation en **E-rétinal** sous l'action d'un photon (voir cours 1S).

b. Molécules à 2 atomes asymétriques

Lorsqu'une molécule présente deux atomes C*, il existe le plus souvent quatre stéréoisomères, dont certains sont diastéréoisomères entre eux.

Exemple : Le 2,3,4-trihydroxybutanal existe sous la forme de quatre stéréoisomères.



3. Propriétés comparées des stéréoisomères

Activité 5 : Importance de la stéréochimie des molécules thérapeutiques

Activité 6 : Conformations et propriétés biologiques