

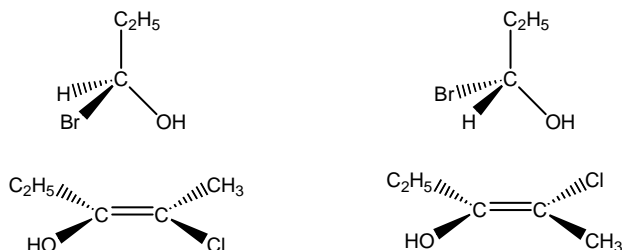
Chapitre 3 : Stéréochimie en chimie organique (2^{ème} Partie)

Dans cette deuxième partie nous allons nous intéresser à la stéréoisomérisation de configuration :

Rappel de la 1^{ère} Partie : Deux molécules qui ont la même formule brute mais un arrangement spatial des atomes différent sont appelés **STÉRÉOISOMÈRES de CONFIGURATION**.

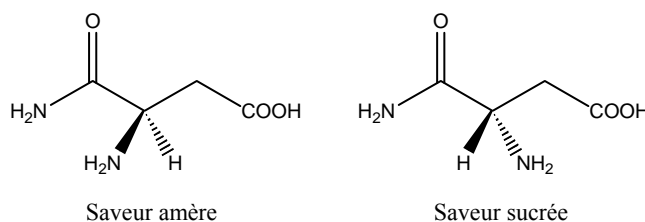
Pour passer de l'une à l'autre **il faut « casser » deux liaisons et les « inverser »**.

Ex :



Deux stéréoisomères de configuration sont en général séparables et correspondent à deux corps purs différents aux propriétés physiques et chimiques différentes.

Ex : asparagine



I. Deux types de stéréoisomérisation de configuration

I.1. Stéréoisomérisation géométrique – Stéréoisomérisation optique

Dans ces deux exemples on va distinguer deux types de stéréoisomérisation :

- La **stéréoisomérisation géométrique** : elle concerne les composés organiques qui contiennent au moins une double liaison C=C
- La **stéréoisomérisation optique** : elle concerne les molécules dites **chirales**.

I.2. Molécules chirales

Des molécules sont chirales si elles sont **NON SUPERPOSABLES à leur image dans un miroir**.

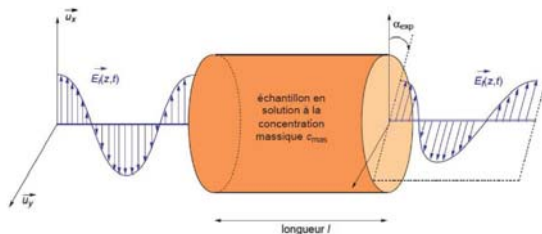
Autrement dit **ces molécules NE POSSÈDENT PAS** :

- de **plan de symétrie** ;
- de **centre de symétrie** ;
- **d'axe de symétrie** ;

Mais elles peuvent posséder un axe de rotation.

Remarque : Les pieds et les mains sont chirales.

Une molécule chirale a la capacité de faire tourner un plan de polarisation de la lumière, c'est pour cela qu'elle est dite douée d'une **activité optique** notée α .



II. Stéréoisomérisation optique

II.1. Carbone asymétrique dans une molécule

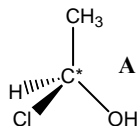
La chiralité d'une molécule est due à la présence d'au moins un atome de carbone qui possède quatre substituants différents.

Ce carbone est alors appelé **CARBONE ASYMÉTRIQUE**.

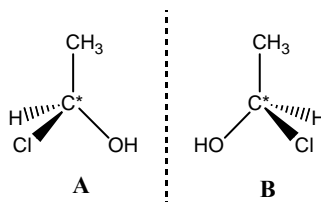
On a pour habitude de marquer chaque carbone asymétrique d'un astérisque * dans une molécule.

II.2. Molécules chirales possédant un seul carbone asymétrique

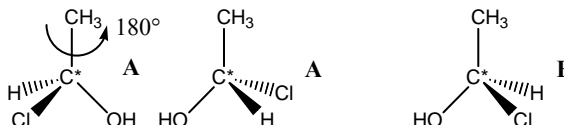
Soit la molécule :



L'image de la molécule A dans un miroir est :



Les molécules A et B sont elles chirales ?



La molécule B obtenue n'est pas superposable la molécule A, elle est différente.

La molécule B est donc une **molécule chirale**. C'est aussi le cas de la molécule A.

On dit que les molécules A et B forment un couple d'**ÉNANTIOMÈRES**.

Un mélange comportant **50 % d'un énantiomère A et 50 % d'un énantiomère B** s'appelle **MÉLANGE RACÉMIQUE**.

Un mélange racémique ne fait plus tourner le plan de polarisation d'une lumière incidente polarisée.

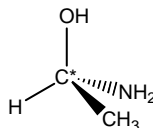
II.3. Règles de Cahn – Ingold et Prélog (C.I.P.) – Configuration absolue d'un carbone asymétrique

Les règles de Cahn Ingold et Prélog (C.I.P.) constituent une étape nécessaire à la détermination de la configuration absolue d'un carbone asymétrique.

Règles C.I.P.

1) On classe les atomes directement liés au carbone asymétrique **par numéro atomique Z décroissant**.

Ex :

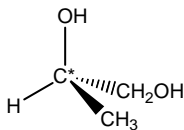


On a :

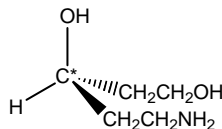
Atomes directement lié au C* (de 1 ^{er} rang)	Atome ou groupe d'atomes correspondant	Classement
O (Z = 8)	OH	1 ^{er}
N (Z = 7)	NH ₂	2 ^{ème}
C (Z = 6)	CH ₃	3 ^{ème}
H (Z = 1)	H	4 ^{ème}

2) En cas d'égalité on regarde les atomes de 2nd rang (atomes liés directement liés aux atomes de 1^{er} rang), et on compare les numéros atomiques (dès qu'il y a un atome de plus grand numéro atomique c'est le groupe qui porte cet atome qui l'emporte). Si nécessaire on regarde les atomes de 3^{ème} rang....

Ex :

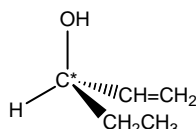



Atomes directement lié au C* (de 1 ^{er} rang)	Atome ou groupe d'atomes correspondant	Atomes de 2 nd rang	Classement
O (Z = 8)	OH	H	1 ^{er}
C (Z = 6)	CH ₂ OH	H et H et O	2 ^{ème}
C (Z = 6)	CH ₃	H et H et H	3 ^{ème}
H (Z = 1)	H	/	4 ^{ème}

Ex :

Atomes directement lié au C* (de 1 ^{er} rang)	Atome ou groupe d'atomes correspondant	Atomes de 2 nd rang	Atomes de 3 ^{ème} rang	Classement
O (Z = 8)	OH	H	/	1 ^{er}
C (Z = 6)	CH ₂ CH ₂ OH	H et H et C	H et H et O	2 ^{ème}
C (Z = 6)	CH ₂ CH ₂ NH ₂	H et H et C	H et H et N	3 ^{ème}
H (Z = 1)	H	/	/	4 ^{ème}

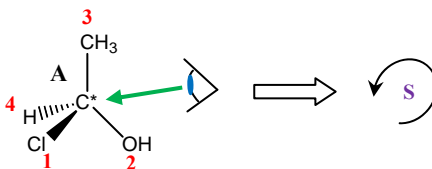
3) Dans un substituant, une double liaison compte pour deux liaisons simples identiques.

Ex :

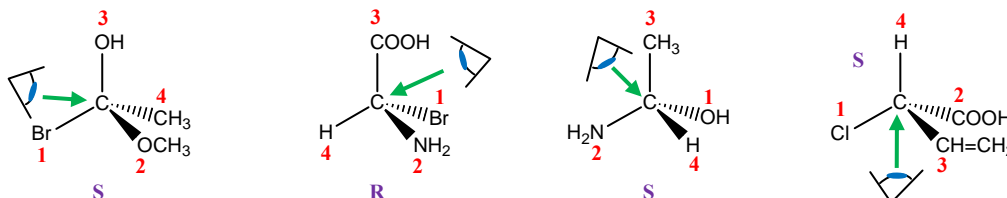
Atomes directement lié au C* (de 1 ^{er} rang)	Atome ou groupe d'atomes correspondant	Atomes de 2 nd rang	Classement
O (Z = 8)	OH	H	1 ^{er}
C (Z = 6)	CH=CH ₂ équivaut à 	H et C et C	2 ^{ème}
C (Z = 6)	CH ₂ CH ₃	H et H et C	3 ^{ème}
H (Z = 1)	H	/	4 ^{ème}

Détermination de la configuration absolue d'un carbone asymétrique

- On applique les règles C.I.P. pour déterminer l'ordre de priorité des groupements d'atomes portés par le carbone asymétrique C* ;
- On place le substituant qui est classé en 4^{ème} position vers l'arrière ;
- On regarde dans l'axe C* – Substituant N°4 (qui doit être placé vers l'arrière) le sens de rotation qui permet de passer du groupement N°1 au groupement N°2 puis au groupement N°3 :
 - Si la rotation s'effectue dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration absolue est dite (**R**) (comme Rectus)
 - Si la rotation s'effectue dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, la configuration absolue est dite (**S**) (comme Sinister)

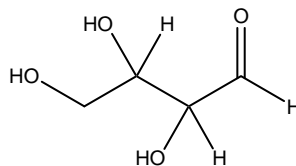
Ex :

Exercice : Déterminer la configuration absolue des carbones asymétriques présents dans les molécules chirales suivantes :



II.4. Molécules chirales possédant deux carbones asymétriques

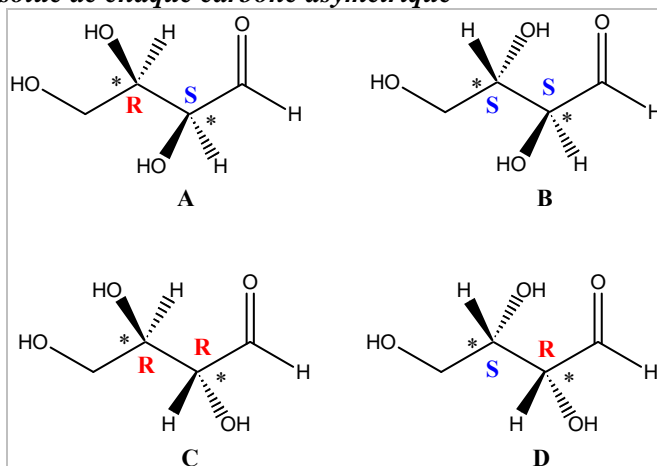
Exemple : la molécule d'érythrose



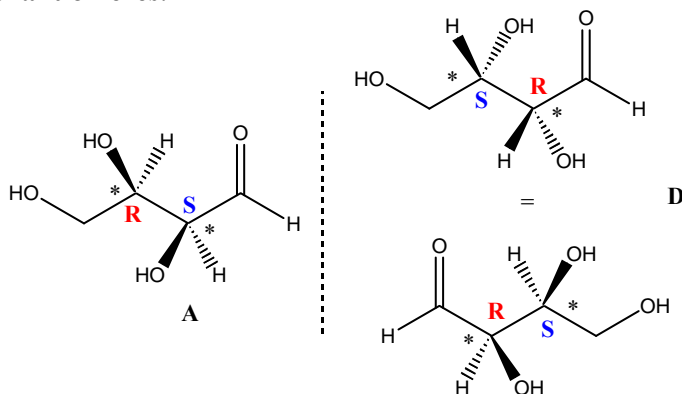
Repérer les carbones asymétriques

Représenter les 4 stéréoisomères de configuration possibles

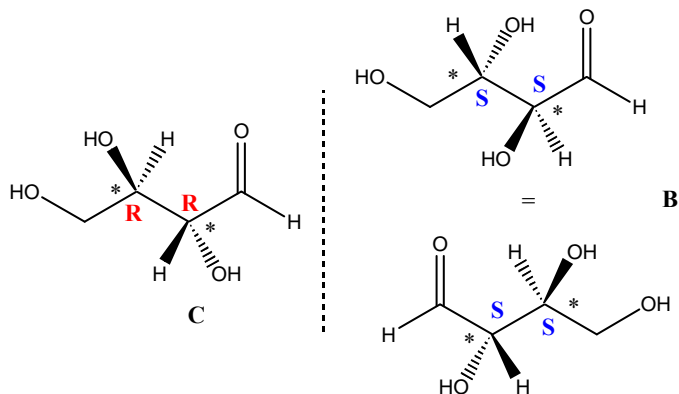
Donner la configuration absolue de chaque carbone asymétrique



On remarque que les molécules A et D sont images l'une de l'autre dans un miroir, elles sont chirales. Elles donnent un couple d'énantiomères.

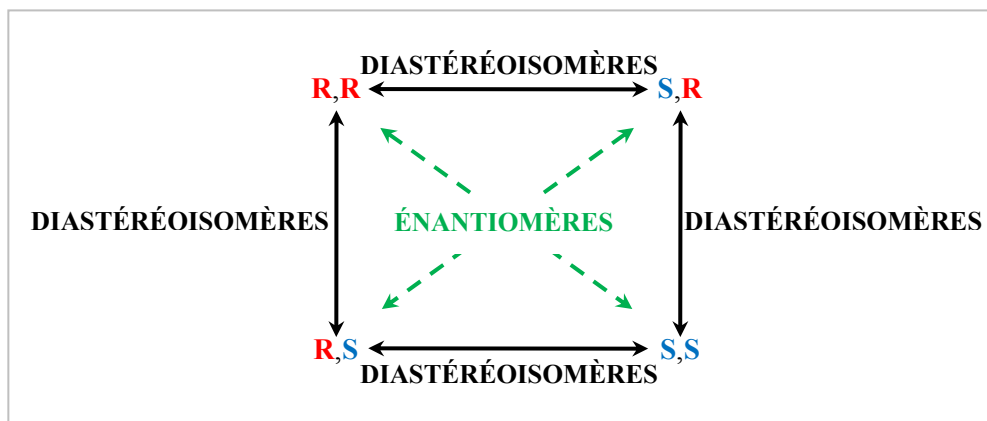


On remarque que les molécules B et C sont images l'une de l'autre dans un miroir, elles sont chirales. Elles donnent un couple d'énantiomères.

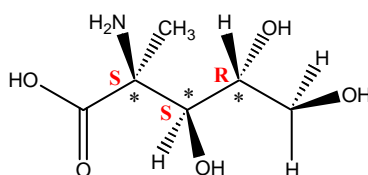


Les couples de molécules A et B, A et C, D et C et D et B sont appelés couples de **DIASTÉRÉOISOMÈRES**.

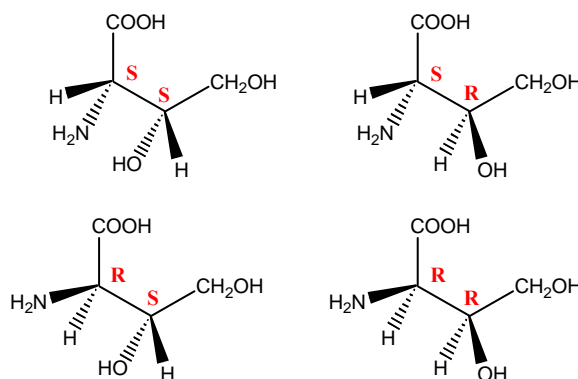
On peut résumer les relations entre les 4 stéréoisomères par le schéma suivant :



Exercice : Repérer puis déterminer la configuration absolue des carbones asymétriques dans la molécule suivante :



Exercice : Déterminer les stéréoisomères de configuration de la molécule suivante :



III. Stéréoisométrie géométrique : Cas des alcènes



Les deux molécules ci-dessus se différencient par la disposition spatiale des atomes ou groupement d'atomes liés aux carbones liés entre eux par la double liaison.

Pour distinguer les deux molécules on utilise les lettres E (« entgegen ») et Z (« zusammen »).

Pour attribuer la bonne lettre on utilise la méthode suivante :

- 1) Pour chacun des deux atomes de carbone qui portent la double liaison, on classe les 2 substituants par ordre d'importance selon la règle de Cahn – Ingold et Prélog ;
Chaque atome de carbone aura donc un groupement N°1 et un groupement N°2.
- 2) Si les deux groupements N°1 sont du même côté par rapport à la double liaison, le composé est de configuration Z ;
Si les deux groupements N°1 sont opposés par rapport à la double liaison, le composé est de configuration E ;

Exemple :

