

Représentations des molécules organiques : Stéréoisoméris

Benoît MICHEL
Université de Nice Sophia Antipolis
Département de Chimie

benoit.michel@unice.fr

<http://sondesfluorescentes.unice.fr/etudiants/L1SV/portail-l1sv.html>

Facebook : L1SV Atomistique

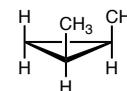
1

Stéréoisoméris

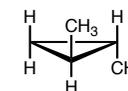
La stéréoisoméris décrit des isomères structuraux dont les atomes sont liés entre eux dans le même ordre mais dont l'arrangement spatial est différent.

Exemples:

1,2-diméthylcyclopropane

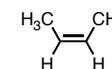


cis

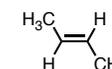


trans

but-2-ène



(Z)

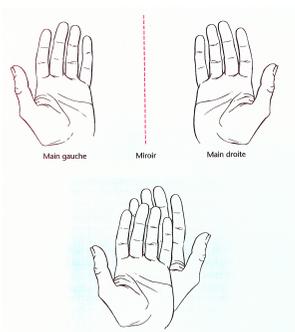


(E)

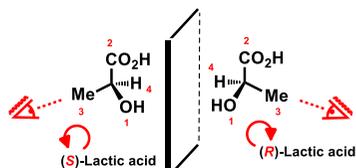
2

Origine de la Chiralité

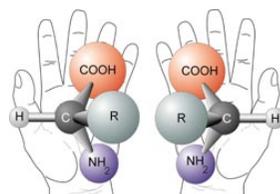
Lorsqu'un objet n'est pas superposable à son image par rapport à un miroir on dit qu'il est **chiral** (cheir = χειρ (grec) = main) ou qu'il possède des **propriétés chirales**.



Acide Lactique est différent de son image



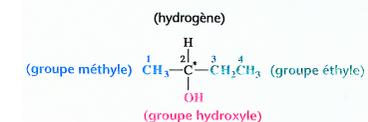
Représentation des 2 énantiomères d'un acide aminé



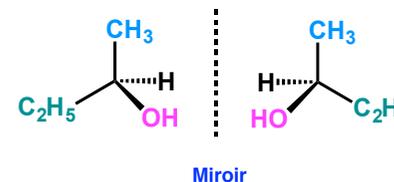
3

Il existe des stéréoisomères dont l'image dans un miroir n'est pas superposable à la molécule d'origine, de telles molécules sont donc **chirales**. Ces 2 molécules différentes forment une paire **d'énantiomères** (*enantios* = opposé ; *meros* = partie). Ce sera toujours le cas pour les molécules possédant **un seul carbone asymétrique (C*) = 4 pattes différentes**.

Butan-2-ol



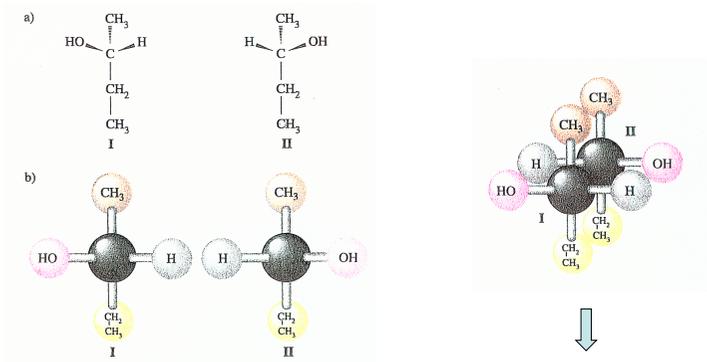
Représentation de Cram des 2 énantiomères du butan-2-ol



Un mélange équimolaire (1:1) des deux énantiomères est appelé **mélange racémique**.

Miroir

4



Non superposables

Donc, les molécules I et II ont une relation d'énantiométrie entre elles.

5

Comment reconnaître si une molécule est chirale ou achirale ?

Pour qu'une molécule soit achirale :

Dans la chimie du carbone et donc des composés organiques, il suffit de rechercher les représentations qui possèdent :

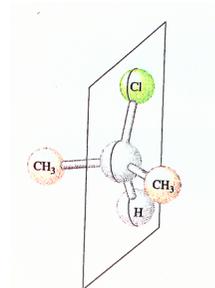
- soit un **plan de symétrie**
- soit un centre de symétrie (*beaucoup plus rare*)

2-chloropropane



Molécules identiques

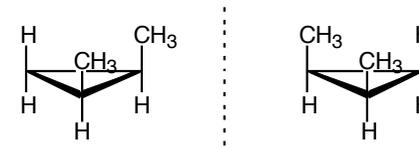
Plan de symétrie → Achirale



7

Par opposition, les stéréoisomères dont l'image dans un miroir est superposable à l'origine sont appelés **achiraux**.

ex: *cis*-1,2-diméthylcyclopropane



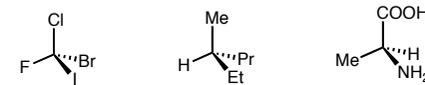
→ les 2 molécules sont **superposables**; ce composé est dit **achiral**

Les deux molécules sont donc **identiques**
On appelle cette molécule achirale : un **meso**

6

Le carbone asymétrique

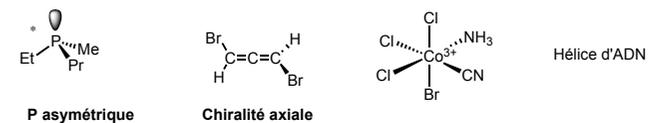
Définition : un atome de carbone qui porte **4 substituants différents** est dit **asymétrique**.



→ Un composé avec un seul carbone asymétrique est toujours **chiral**

Remarque : Attention!!!

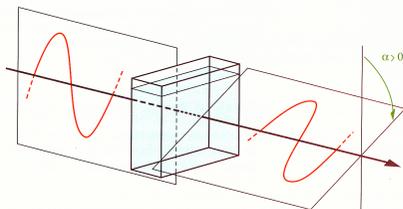
La chiralité peut provenir de molécules dépourvues de carbone asymétrique



8

Activité optique

La plupart des propriétés physiques et chimiques des énantiomères sont identiques (*même point d'ébullition, fusion, réactivité chimique identique...*). Cependant, ces composés agissent sur la lumière polarisée de façon opposée. Ce phénomène est appelé **activité optique** ou **pouvoir rotatoire**.



Un énantiomère qui déviara le plan polarisé de la lumière vers la **droite** avec une amplitude **+ α** , sera appelé **dextrogyre (+)**

Son image dans un miroir (l'autre énantiomère ou **antipode optique**), qui déviara le plan polarisé de la lumière vers la **gauche (left)** avec une amplitude identique mais de signe opposé **- α** , sera appelé **lévogyre (-)**.

9

Pouvoir Rotatoire Spécifique

La rotation α mesurée en degré d'une solution de l'échantillon dépend de différents paramètres (*T, Solvant, concentration, λ*).

⇒ les **énantiomères** sont caractérisés par leur **pouvoir rotatoire spécifique** (loi de Biot) :

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

T = température en °C

λ = longueur d'onde de la lumière utilisée, D pour la raie D du sodium, celle qui est la plus couramment utilisée (D = 589 nm)

α = rotation optique précédée du signe plus ou moins (*lue sur le polarimètre*)

l = longueur en décimètre (l = 1 pour 10 cm)

c = concentration de l'échantillon en g / mL (*avec C = 1 correspondant à 1 g d'échantillon / 1 mL de solvant*)

10

Calcul du Pouvoir Rotatoire Spécifique

$$\text{Pureté optique (\%)} = \frac{[\alpha]_{\text{observé}}}{[\alpha]_{\text{énantiomère pur}}} \times 100$$

Mélange racémique \Rightarrow pureté optique (P.O.) = 0

Pouvoir rotatoire spécifique mesuré dans les mêmes conditions

Exemple : Enantiomère **dextrogyre (+)** pur : $[\alpha] = +100$
Mélange d'énantiomères : $[\alpha] = +60$

⇒ Mélange = **60 %** de l'énantiomère pur (+)
Reste = **40 %** du mélange racémique

⇒ Composition du mélange = **80 %** énantiomère (+)
20 % énantiomère (-)

11

La Configuration Absolue

Définition :

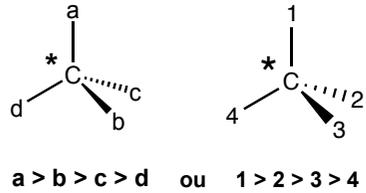
L'orientation spatiale des liaisons que forme un atome avec ses différents substituants constitue sa **configuration**.

Afin de nommer les énantiomères de manière univoque et donc de retrouver la *chiralité de la molécule*, on utilise les **règles** de **Cahn, Ingold et Prelog (CIP)**.

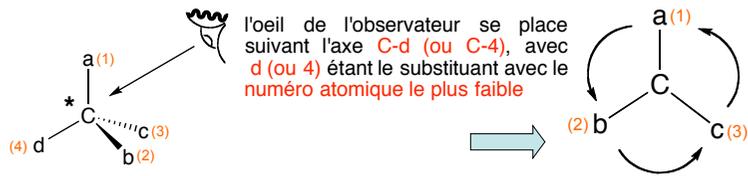
Ici, nous nous ne verrons que les règles de **Cahn, Ingold & Prelog** appliquées au **carbone asymétrique**.

12

A) Etablissement d'un classement des quatre substituants basé *sur leur numéro atomique aux différents niveaux de ramification*



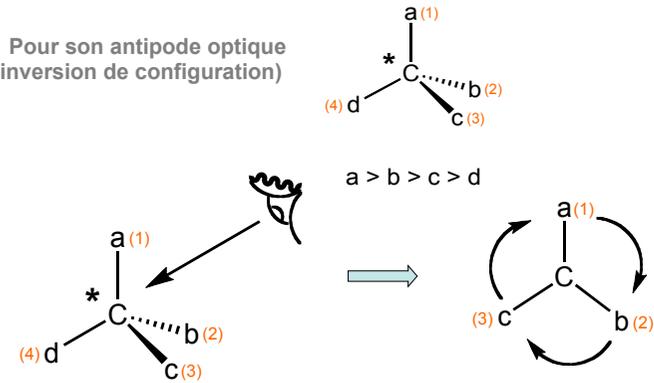
B) Examen visuel de la molécule *selon un angle déterminé*



Rotation (anti-horaire) vers la gauche = configuration absolue S (Sinister)

13

✦ Pour son antipode optique (inversion de configuration)



Rotation (horaire) vers la droite = configuration absolue R (Rectus)

Attention!!! :

Les configurations absolues R pour Rectus (droite) et S pour Sinister (gauche) sont sans rapport avec le signe de rotation de l'activité optique.

14

Comment détermine-t-on la séquence ?

Règle 1 : le numéro atomique prime!!!

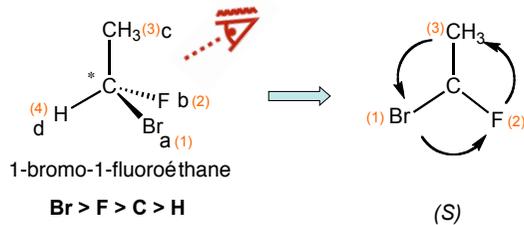
→ a (1) est le substituant possédant l'atome ayant le **numéro atomique le plus élevé**

ex : Br > C

→ H sera toujours égal à d (4) pour le **carbone**

→ Avec des **isotopes** comme substituants, l'isotope le plus lourd prime

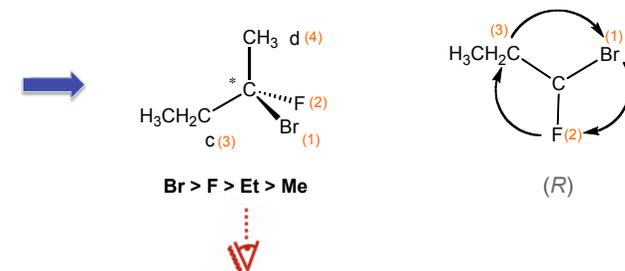
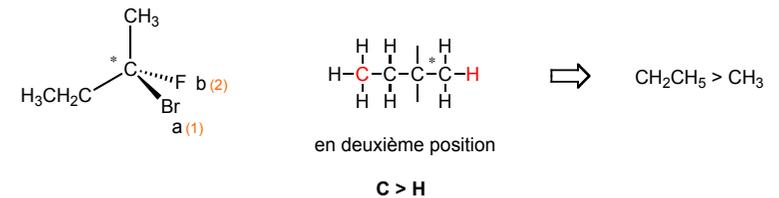
ex : D > H



15

Règle 2 : Départage

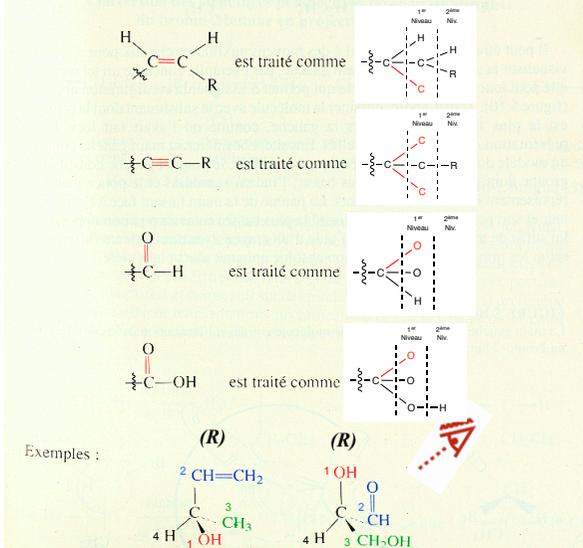
Exemple : Il faut départager CH₃ et CH₂CH₃



16

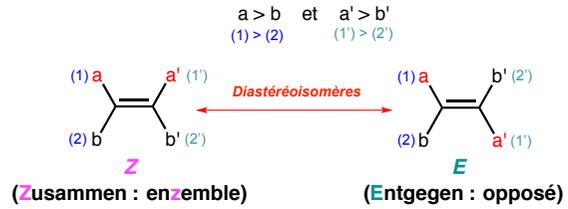
Règle 3 :

RÈGLE 3 Les liaisons doubles et triples sont traitées comme si elles étaient saturées, comme on le montre ci-dessous :



17

Double liaison carbone – carbone : Isomérisie de configuration Z et E



Priorité : Cahn, Ingold et Prélog

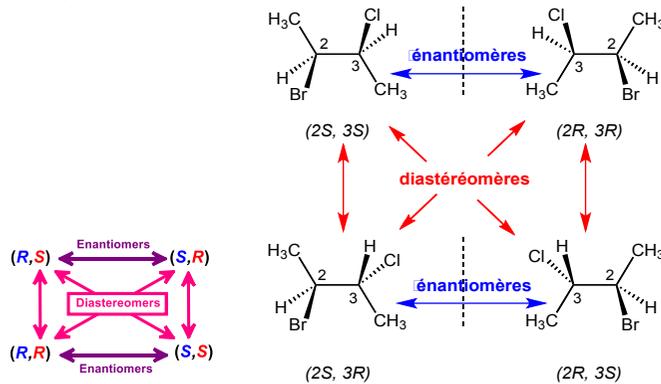
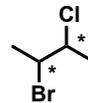


18

Composés possédant 2 carbones asymétriques !!!

le 2-bromo-3-chlorobutane = CC(Br)C(Cl)C

combinaisons possibles = (R,R), (R,S), (S,R) et (S,S)



Des diastéréomères dont la configuration absolue d'un seul des stéréocentres est différente sont appelés **épimères**.



19

Nombre de Stéréoisomères

Pour le 2-bromo-3-chlorobutane = CC(Br)C(Cl)C

4 stéréoisomères

$N_{max} = 2^n$ => nombre maximal de stéréoisomères

n = nombre de carbones asymétriques (C*)

Remarque : si double liaison(s) Z/E, n = nombre C* + nombre C=C

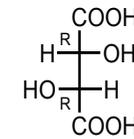
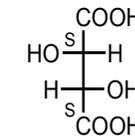
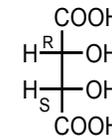
Attention : ce nombre est une valeur maximale

$N < N_{max}$ si :

- plan de symétrie
- centre de symétrie

20

Les stéréoisomères de l'acide tartrique

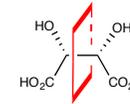


Acide tartrique
méso

$$[\alpha]_D^{20} = 0$$

$$T_{\text{fus}}^{\circ} = 146-148^{\circ}\text{C}$$

$$d = 1,666$$

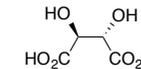


(D)-Acide tartrique
(+)

$$[\alpha]_D^{20} = +12$$

$$T_{\text{fus}}^{\circ} = 168-170^{\circ}\text{C}$$

$$d = 1,760$$

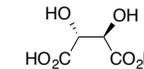


(L)-Acide tartrique
(-)

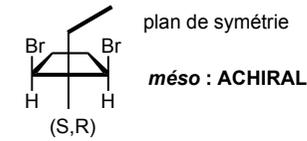
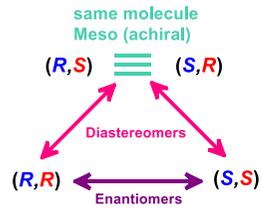
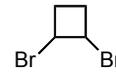
$$[\alpha]_D^{20} = -12$$

$$T_{\text{fus}}^{\circ} = 168-170^{\circ}\text{C}$$

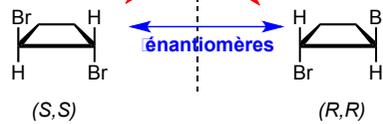
$$d = 1,760$$



Exemple : 1,2-dibromocyclobutane



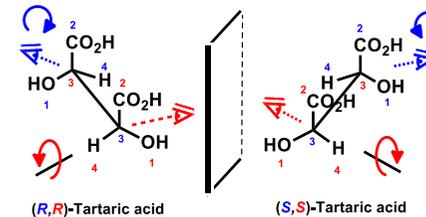
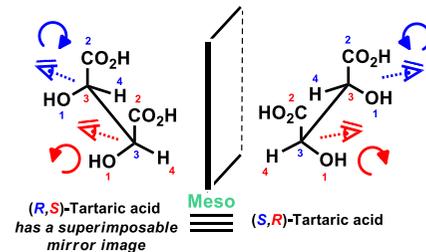
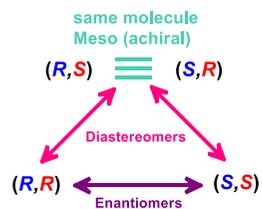
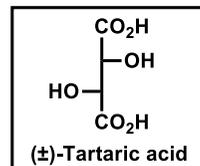
diastéréomères



21

Meso – Achiral Case

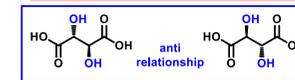
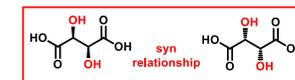
A **meso compound** is superimposable on its mirror image, and it does not produce a "(+)" or "(-)" reading when analyzed with a polarimeter.



23

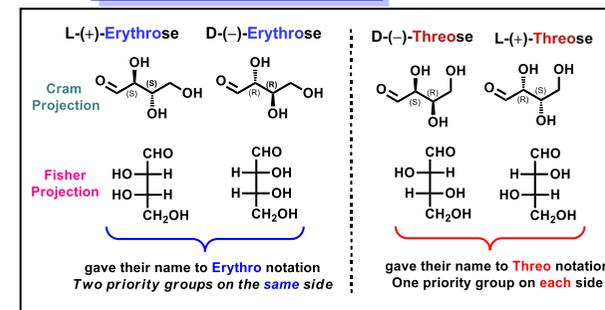
Relative Configuration

(±)-Tartaric Acid

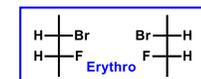


Syn/anti relationship occurs only in acyclic derivatives.

❖ Erythro vs. Threo



e.g.: Chiral molecule with 2 stereocenters

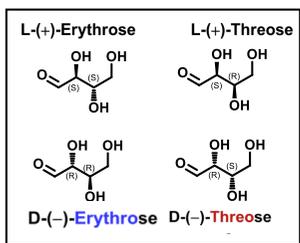


24

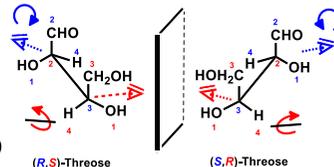
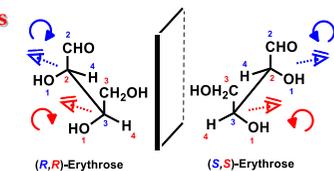
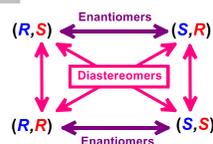
Stereoisomerism

❖ There is stereoisomerism when two compounds have the same structural formula (enantiomers & diastereomers)

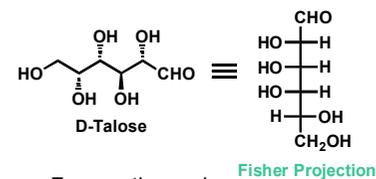
> e.g. => Substrate with two chiral carbon atoms



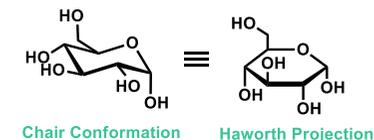
Same structural formula



Molecule Projections



Frequently used for linear monosaccharides.



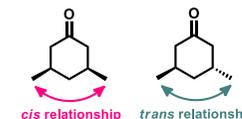
This projection is mostly used for cyclic sugars.

❖ Relative Configuration

Relative configuration is the configuration of any stereogenic (asymmetric) center *with respect to* any other *stereogenic* center contained within the same molecular entity. Unlike *absolute configuration*, relative configuration is *reflection-invariant*.

e.g. => 3,5-Dimethylcyclohexanone

⚠ **Cis/trans** relationship occurs only in cyclic derivatives.



Definition: e.e. vs. d.e.

❖ Enantiomeric excess (e.e.) - Diastereomeric excess (d.e.)

$$\text{e.e.} = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \times 100 \quad \text{d.e.} = \frac{[R,R] - [S,R]}{[R,R] + [S,R]} \times 100$$

- > e.e. = 95% => (R or S) = 97.5% and (S or R) = 2.5%
- > S = 99.5 % and R = 0.5 % => e.e. = 99%
- > **Alternative notations: e.r. (Enantiomeric Ratio) - d.r. (Diastereomeric Ratio)**
- e.r. = 19:1 means e.e. = 90%
- d.e. = 98% means d.r. = 99:1