

TDN° 1

Stereochimie

Isomérisation: on parle d'isomérisation lorsque deux molécules possèdent la même formule brute mais ont des formules développées ou stéréochimiques différentes - ces molécules appelées isomères.

Isomères (la même formule brute)

de constitution
(formules semi-développées et développées différentes)

Stereoisomères
(même formule semi-développée, l'organisation spatiale des atomes est différente)

Exercice 01

Ecrire les formules semi-développées de tous les isomères correspondant aux formules brutes suivantes :



A/ il faut calculer le nombre d'insaturation

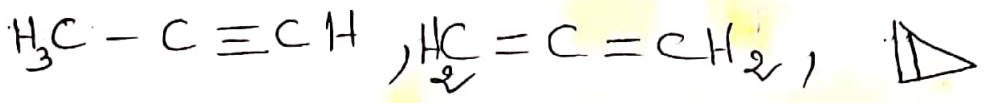
→ Pour la 1^{ère} molécule :

$$N_i = \frac{1}{2} (2n_C + 2 + n_N - n_H - n_X)$$

$$C_3H_4: N_i = \frac{1}{2} (2(3) + 2 - (4)) = 2$$

il y a 2 liaisons de type π dans la molécule.

B/ Les formules semi-développées possibles de la 1^{ère} molécule sont :

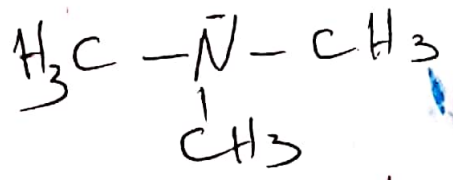
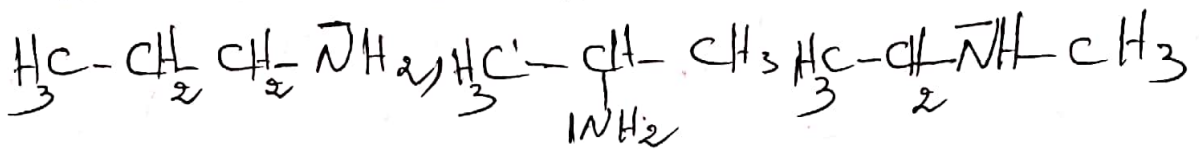


→ Pour la 2^{ème} molécule : $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$

A/ calcul de N_i : $N_i = \frac{1}{2}(2m_C + 2 + m_N - m_H - m_X)$
 $N_i = \frac{1}{2}(2(3) + 2 + 1 - 9) = 0$

toutes les liaisons présentes dans la molécule sont des liaisons simple ou δ

B/ Les formules semi-développées possibles de la 2^{ème} molécule sont :



→ donc 3 types d'amine présentent
 Pour la 2^{ème} molécule : Amine primaire $\text{R}-\text{NH}_2$, Amine secondaire $\text{R}'-\text{NH}-\text{R}$
 et amine tertiaire $\text{R}'-\text{N}-\text{R}$

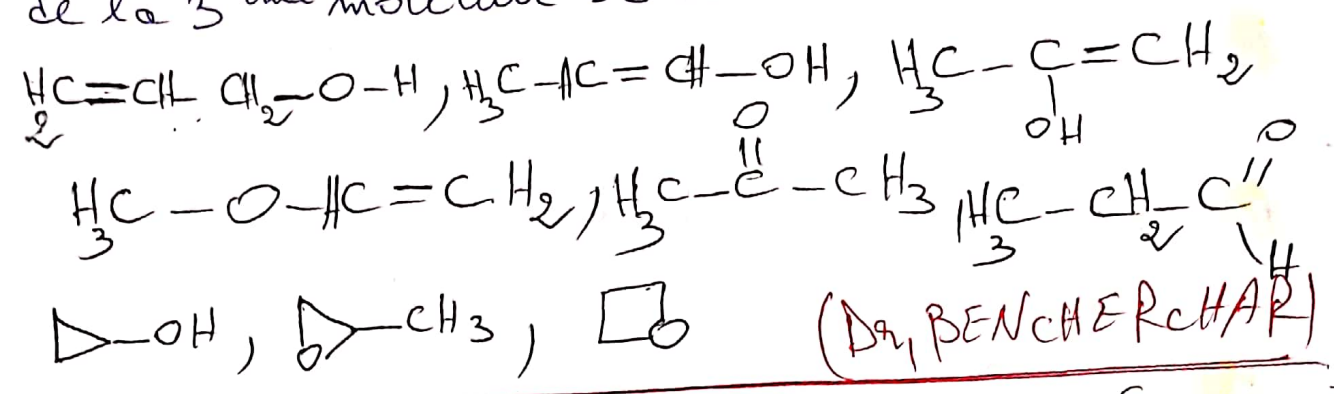
→ Pour la 3^{ème} molécule $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

A/ calcul de $N_i = \frac{1}{2}(2m_C + 2 + m_N - m_H - m_X)$
 $N_i = \frac{1}{2}(2(3) + 2 - 6) = 1$

on a une liaison de type π dans la molécule

(Dr. BENCHERCHA R)

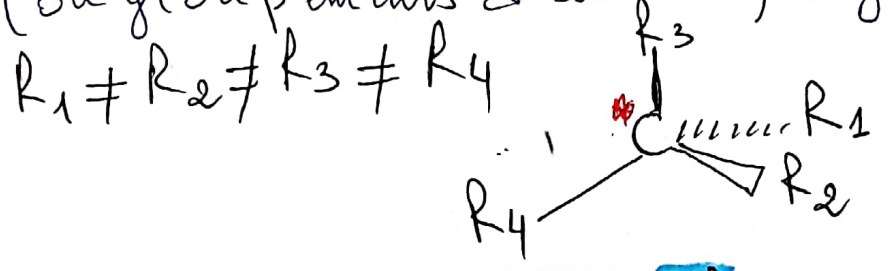
B/ Les formules semi-développées possibles de la 3^{ème} molécule sont: 31



La chiralité: d'un objet désigne sa propriété de ne pas être superposable à son image dans un miroir plan, plusieurs composés qui existent dans les organismes vivants sont chiraux. \Rightarrow Une main est un objet chiral.

\Rightarrow Une molécule contenant un carbone asymétrique (C^*) est chirale

Un carbone asymétrique (C^*) est un carbone tétraédrique hybride (sp^3) lié à 4 atomes (ou groupements d'atomes) différents.

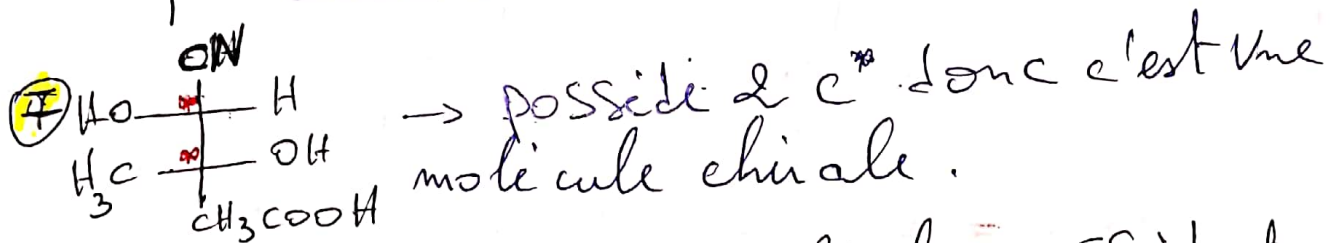
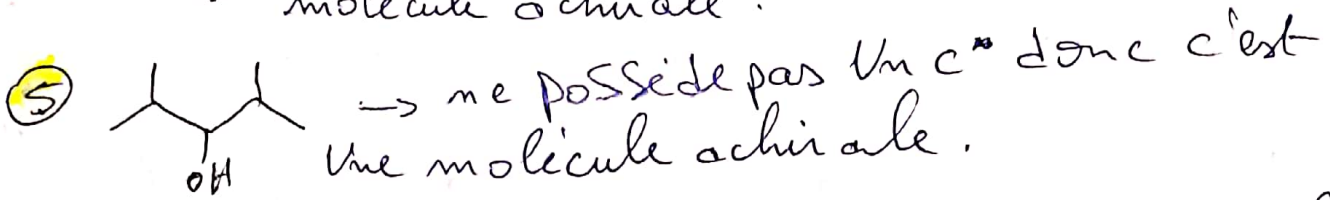
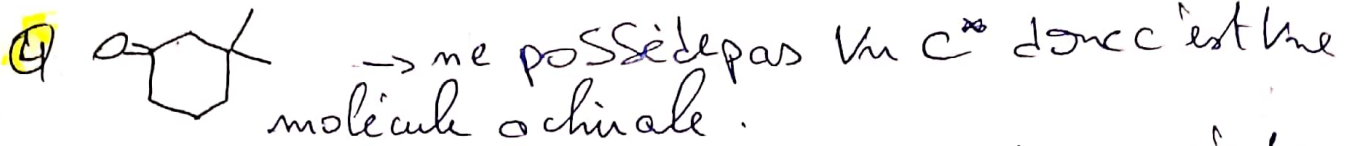
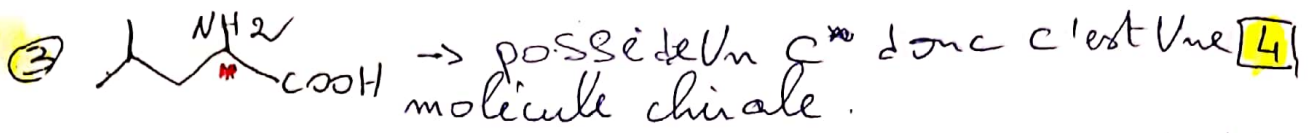


Exercice 02:

Les molécules suivantes sont-elles chirales?

① \Rightarrow ne possède pas un C^* donc c'est une molécule achirale.

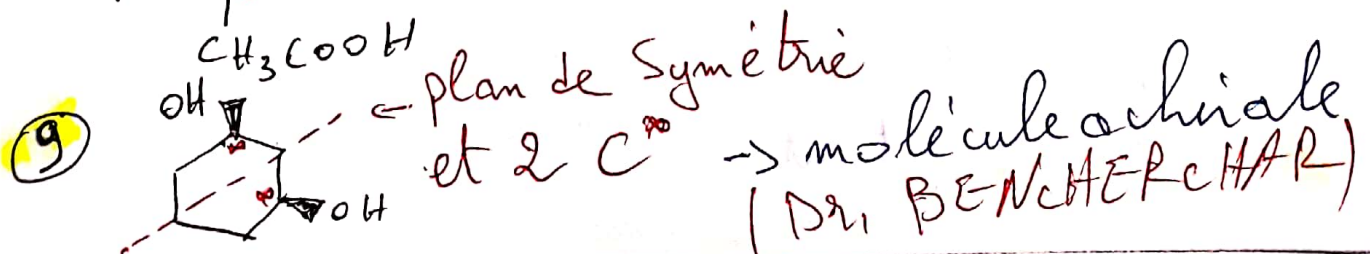
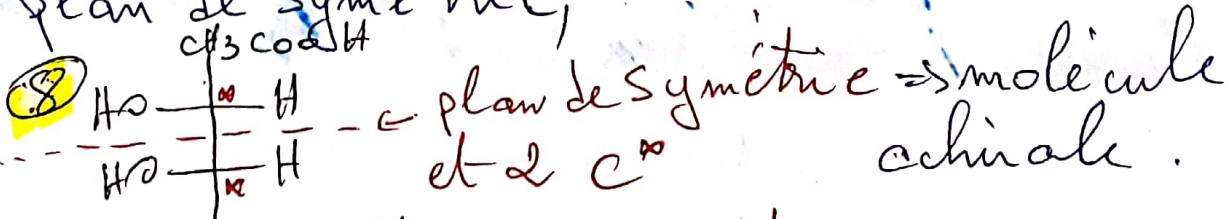
② \Rightarrow possède un C^* donc c'est une molécule chirale.



Remarque: Certaines molécules possèdent des Carbone asymétriques (C^*), mais sont toutefois superposables à leur image dans un miroir.

Par contre, elles possèdent aussi un centre de symétrie ou un plan de symétrie implique, qu'une molécule pourra toujours être superposée à son image dans un miroir (molécule achirale).

Les 2 molécules suivantes possèdent un plan de symétrie,



• La configuration : d'une entité moléculaire [51] est la disposition spatiale des atomes ou des groupes d'atomes de cette entité

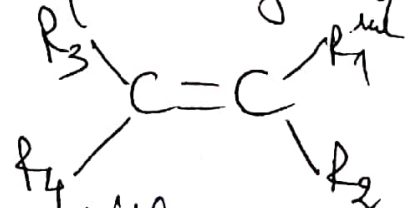
• Un carbone ^{est dit} asymétrique, centre chiral ou stéréocentre lorsque ces 4 substituants sont différents.

• Un groupe d'atomes constitué d'une double liaison avec ses substituants peut donner naissance à une isomérisie géométrique E et Z.

• Un grand nombre des molécules (celles qui possèdent des C* asymétriques ou qui ont une double liaison) se présentent sous une configuration donnée.

• La détermination de la configuration nécessite la connaissance de la règle de CIPN, INGOLD et PRELOG.

* Les atomes des substituants portés par le C* (dans l'isomérisie optique) ou le C éthylinique (isomérisie géométrique)



sont classés entre eux selon leur degré d'éloignement par rapport à ces "C" et selon une séquence de priorité

• Règle I : le numéro atomique :

- l'atome de numéro atomique supérieur est alors prioritaire par rapport à celui du Z inférieur.

• Règle II :

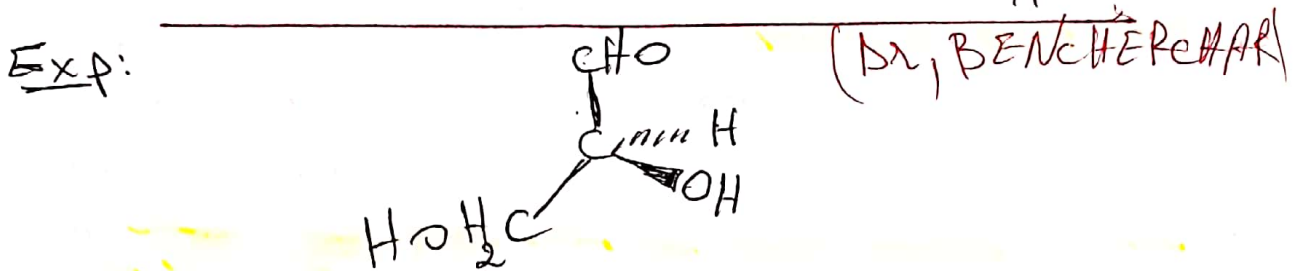
• Quand les atomes directement liés au C* ou (C=C) sont identiques, on compare les atomes

DR. BENCHERCHAR

situés au degré d'éloignement supérieur et [6]
 on applique la règle I.

→ Règle III:

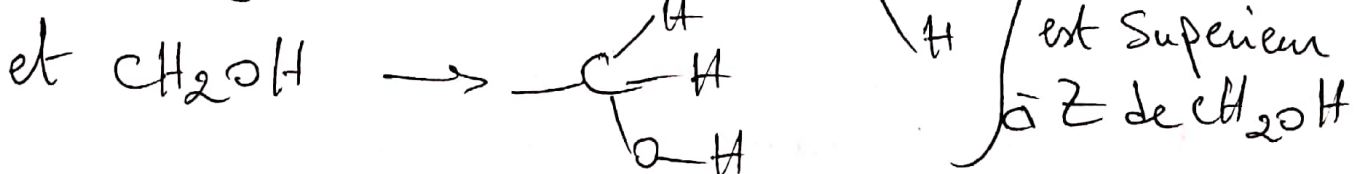
- Les liaisons multiples sont considérées comme
 autant de liaisons simples et chaque atome engagé
 dans une liaison multiple sera écrit de fois qu'il porte
 de liaison. Exp: $\text{--C}^{\text{O}}\text{--} \rightarrow \text{--C}^{\text{O}}\text{--O--}$



- Donc pour déterminer la configuration Absolue
 il faut placer les atomes par ordre décroissant
 de Z, O (Z=8), C (Z=6), H (Z=1)



donc OH → ①, H → ④

- Pour les 2 C. on passe au 2^{ème} degré
 d'éloignement CHO → $\text{--C}^{\text{O}}\text{--}$



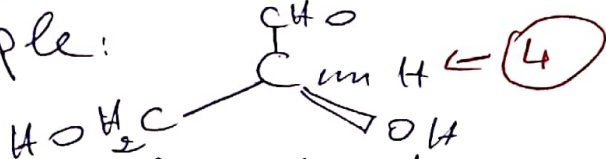
donc → OH → ①, CHO → ②, CH₂OH → ③ et
 H → ④

• il suffit alors d'observer le sens de rotation
 des 3 premiers atomes (①, ② et ③)

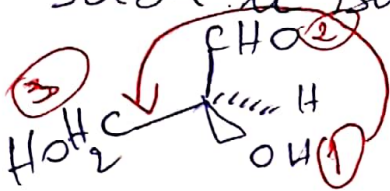
- Sens des aiguilles d'une montre → R 
- Sens inverse des aiguilles d'une montre → S 

Remarque: dans la numérotation des atomes liés au C* par Z ↘ il faut faire attention à la 4^{ème} position: num (4)

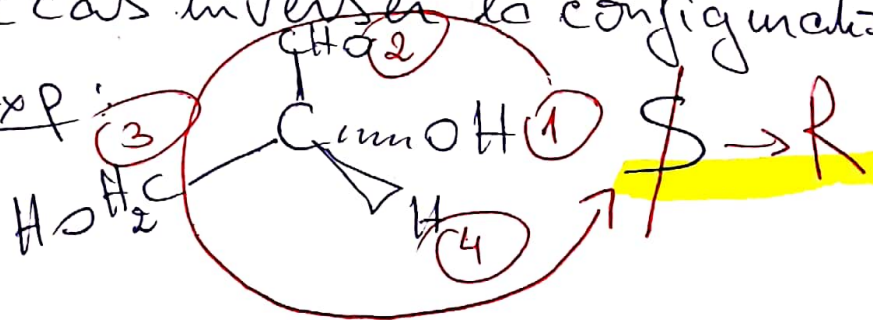
* Si la 4^{ème} position est en arrière du plan comme dans l'exemple:



* la configuration Absolue est déterminée selon le sens de rotation des positions 1, 2 et 3 → configuration Absolue S

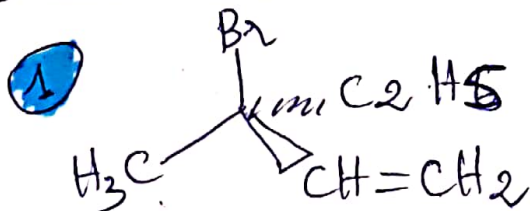


* Si la 4^{ème} position est en avant du plan il faut dans ce cas inverser la configuration déterminée. Exp:

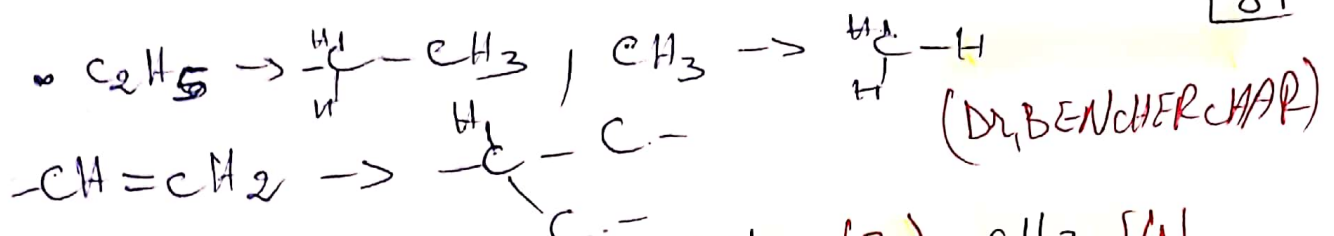


Exercice 03

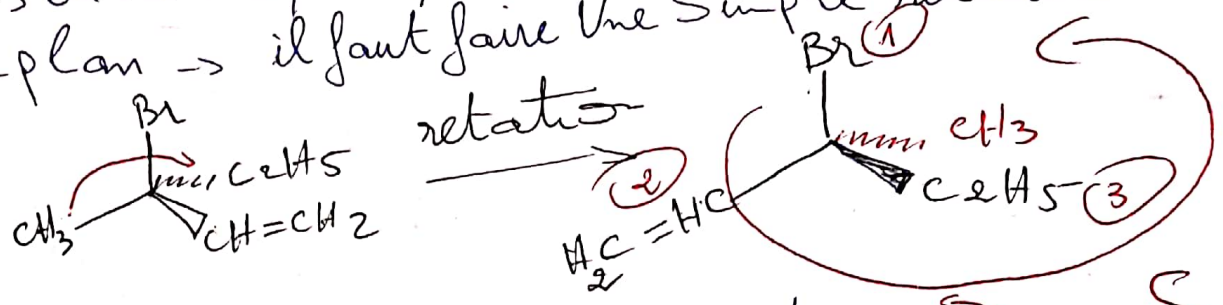
* Déterminer la configuration absolue (R,S) des C* dans les molécules suivantes:



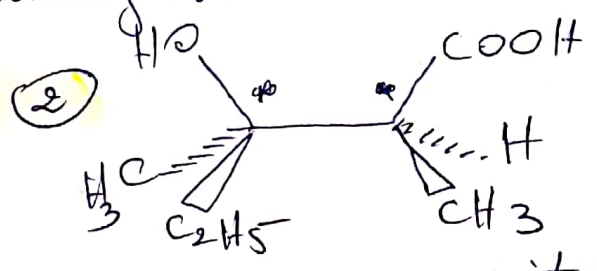
* il faut classer les 4 substituants selon Z ↘ : Br (Z=35) → (1), les 3 autres substituants sont des carbones donc Z=6, on passe au 2^{ème} degré d'éloignement



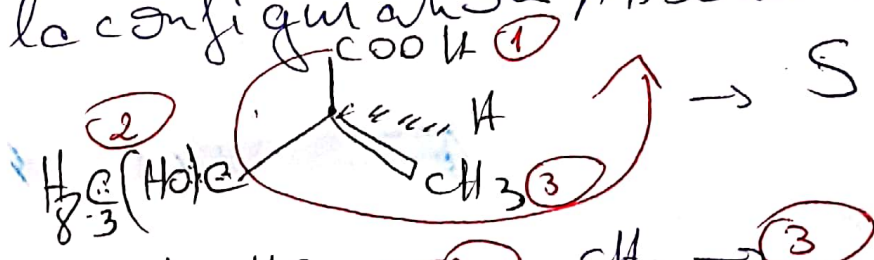
→ donc $-CH=CH_2$ (2), C_2H_5 (3), CH_3 (4)
 → on remarque que la 4^{ème} position est dans le plan → il faut faire une simple rotation.



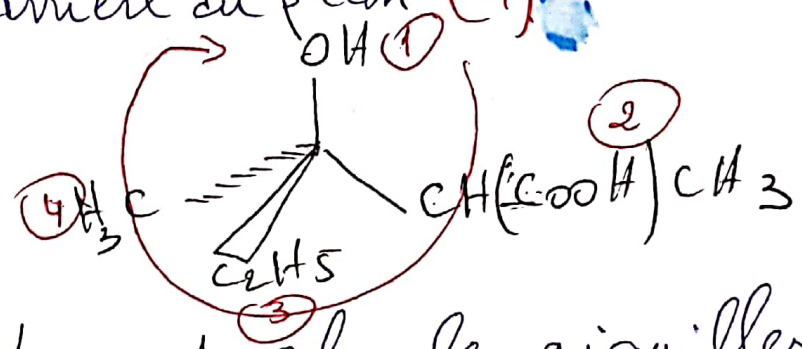
sens inverse des aiguilles d'une montre → S



→ on a 2 carbones asymétriques, donc il faut trouver la configuration Absolue Pour chaque C*

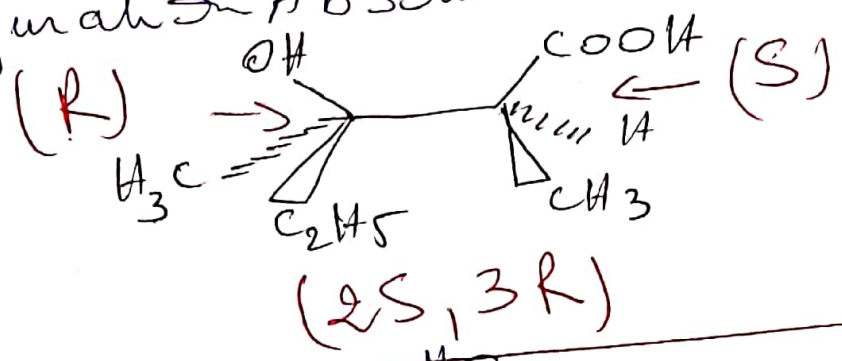


$COOH \rightarrow 1$, $C(OH)C_3H_8 \rightarrow 2$, $CH_3 \rightarrow 3$
 H est en arrière du plan (4)

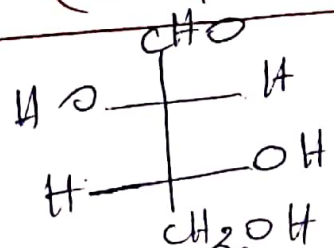


... la rotation est selon les aiguilles d'une montre → R avec la 4^{ème} position en arrière

du plan donc on garde la même configuration Absolue → R.

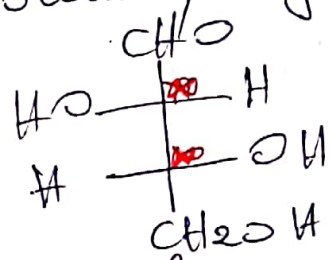


3



* La molécule est présentée selon la Projection de Fisher.

* dans cette molécule, il y a 2 C*



donc il faut trouver la configuration Absolue de chaque carbone Asymétrique C*

* il faut numéroter les 4 substituants de chaque C* selon Z ↘

* il faut faire une rotation selon l'ordre des positions. ①, ② et ③

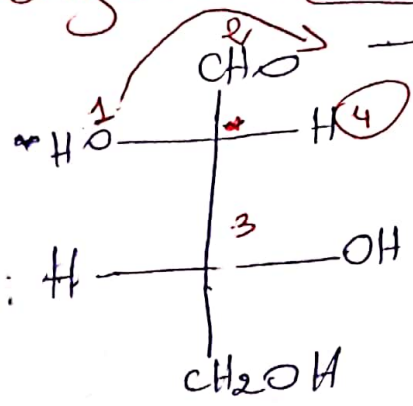
* selon les aiguilles d'une montre → R

* inverse aux aiguilles d'une montre → S

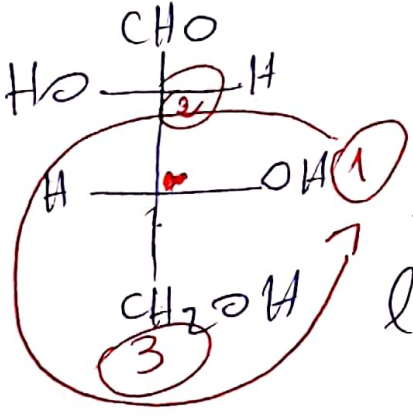
Remarque: Une nouvelle règle à respecter dans la projection de Fisher.

* Si l'élément le plus petit (position 4) est sur (DR, BENCHER CHAR)

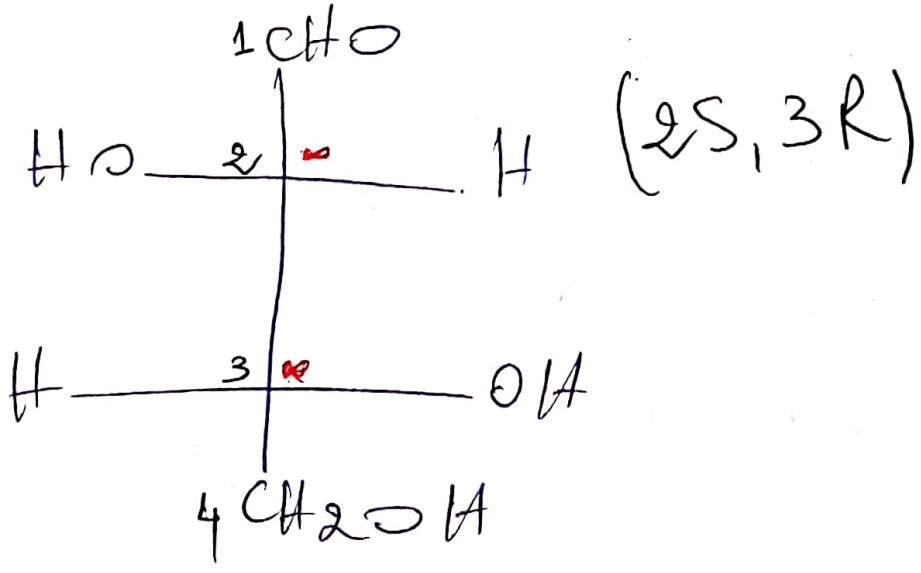
l'horizontale, il faut obligatoirement inverser la configuration trouvée.
Horizontale



→ configuration R mais H est sur l'horizontale.
→ donc la configuration est S



→ Configuration S mais H est sur l'horizontale donc la configuration est R



(Dr. BENCHERCHAR)