

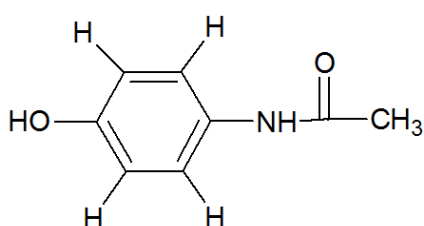
Structures, stéréochimie, conformation

Chimie organique : chimie des composés du carbone d'origine naturelle ou produits de synthèse.

* **Formule brute :** nature des atomes + leur nombre

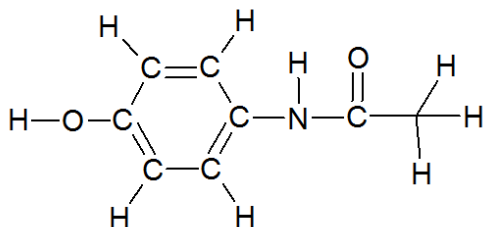
exemple : $C_8H_9NO_2$

* **Formule semi développée :** enchainement squelette carbonné, on ne représente pas les liaisons avec les atomes d'hydrogène.



Formule semi développée

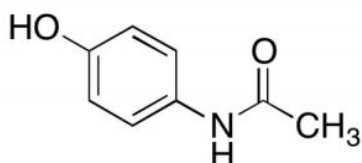
* **Formule développée :** Toute les liaisons entre atomes sont représentés (sans doublet non liant).



Formule développée

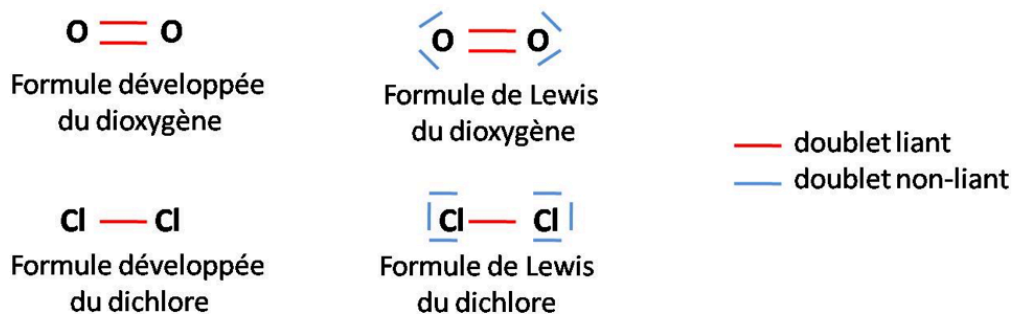
* **Formule topologique :** On représente plus les atomes de carbone et hydrogène mais seulement quelques hétéroatomes (O, N, S) mais pas les liaisons CH. Les atomes de C sont situés à l'intersection de deux segments. La géométrie des liaisons est respectée (liaison simple, double, triple..)

Cela permet de repérer le type d'hybridation.



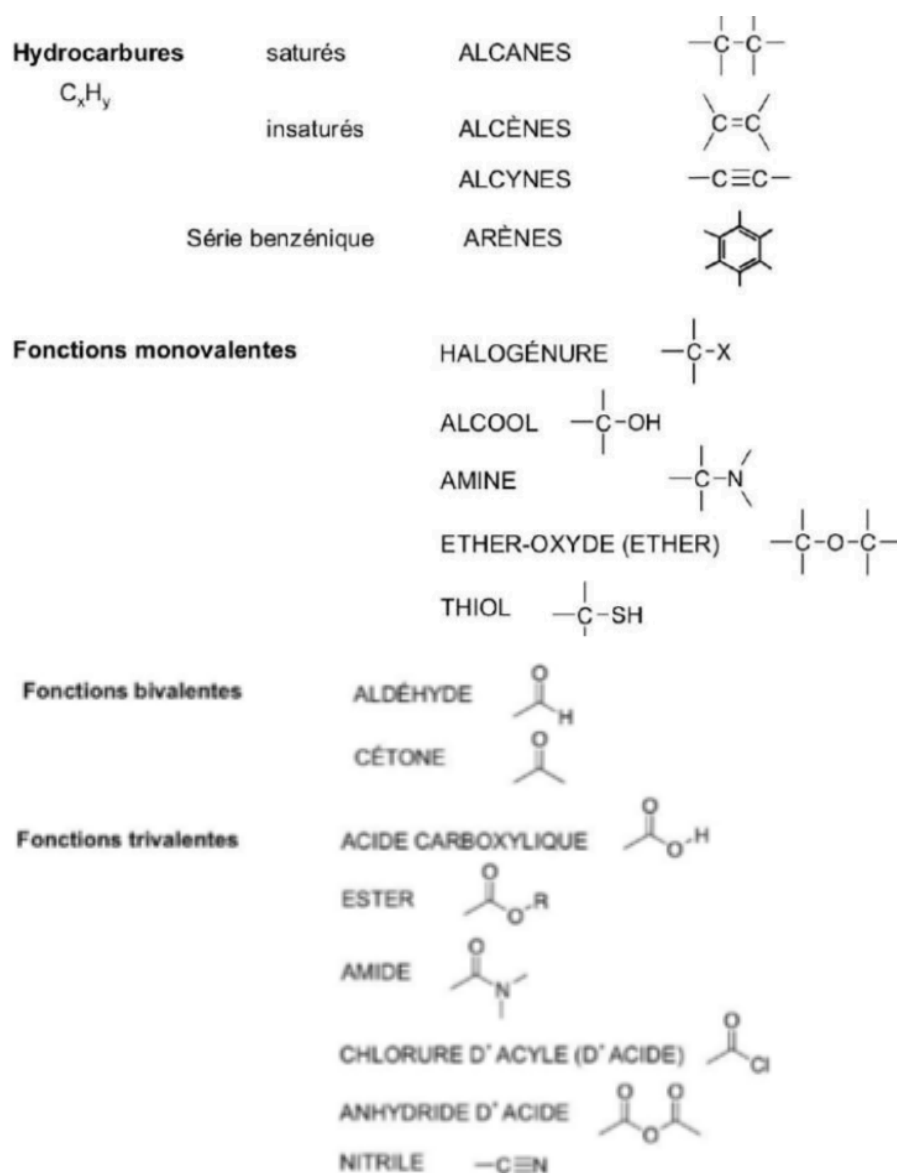
Formule topologique

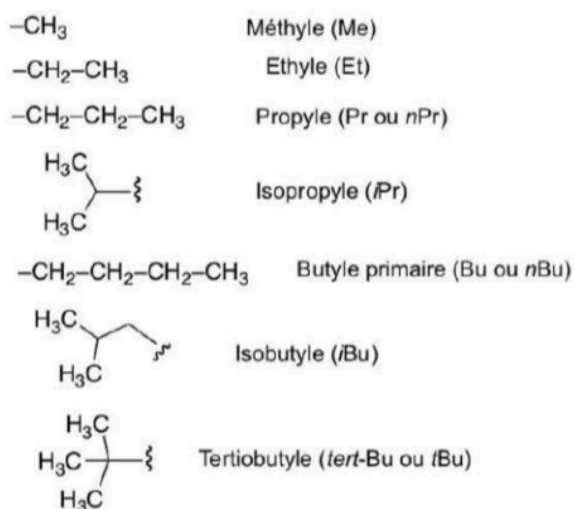
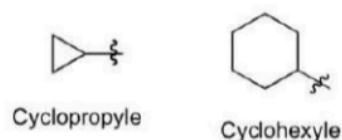
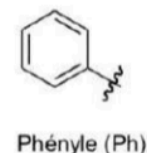
* **Formule de Lewis :** On représente la structure électronique externe des atomes. On peut également représenter les doublets non liants par deux points.



Formule de Lewis

Principales fonctions de la chimie organique :



Radicaux Alkyles (symbole générale R)**Radicaux Cycloalkyles****Radicaux Aryles**
(symbole générale Ar)

Représentation spatiale des molécules

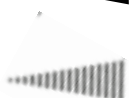
* Représentation de Cram :

Représentation d'un atome de carbone de carbone tétraédrique hybridé sp^3
On place généralement (pas obligatoirement) la chaîne hydrocarbonée la plus longue dans le plan de la figure.

—— Trait plein : la liaison est dans le plan

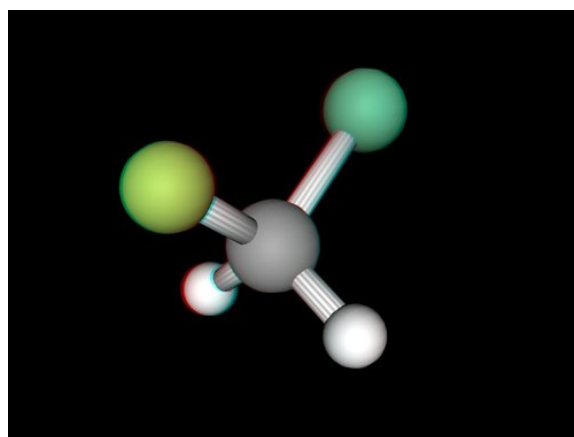
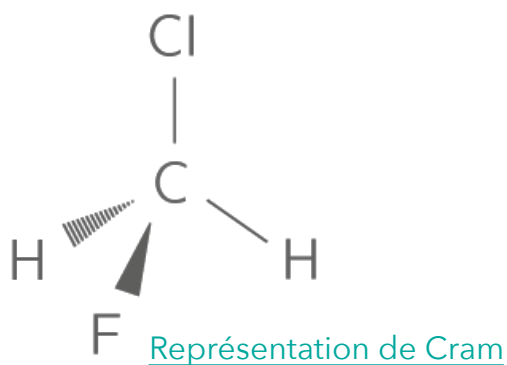


Trait triangulaire allongé plein : la liaison est en avant du plan



Trait triangulaire allongé hachuré : la liaison est en arrière du plan

exemple du chlorofluorométhane :

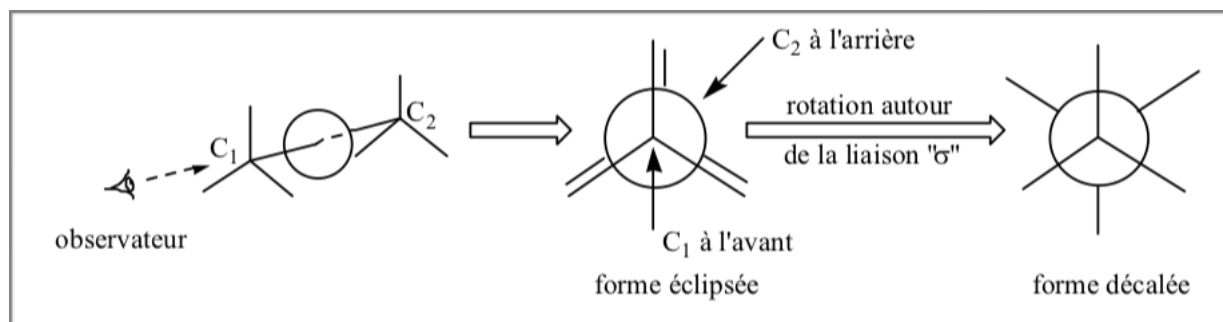


* Représentation de Newman :

Cette représentation permet d'étudier les différentes conformations d'une molécule (on passe d'un conformère à un autre par rotation d'une liaison simple C-C).

On projète la molécule sur un plan perpendiculaire à une liaison carbone-carbone pour obtenir une molécule vue de face.

Le cercle représente le carbone le plus éloigné, tandis que le carbone le plus proche est à l'intersection des trois constituants situés devant le cercle.



En tournant petit à petit, on peut obtenir x formes de Newman. Néanmoins, on obtient là 2 formes particulières : la forme éclipsée et la forme décalée.

Une molécule de ce type est beaucoup plus stable en conformation décalée qu'en conformation éclipsée. En effet, elle est beaucoup moins soumise à l'encombrement stérique.

* Représentation en perspective (ou perspective cavalière) :

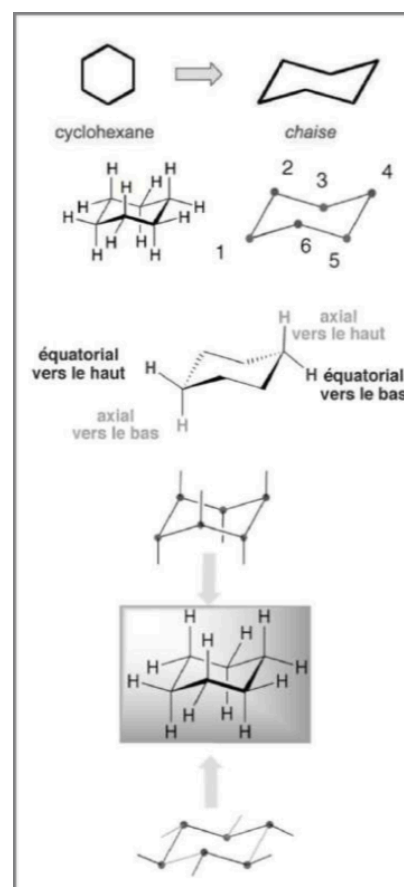
La représentation en perspective est essentiellement utilisée pour des molécules cycliques.

Le cyclohexane possède des composantes axiales et équatoriales : les axiales sont ici les H en haut et en bas et les équatoriales sont les diagonales.

- Si un composant est devant, il va se retrouver en haut sur la représentation.
- Si un composant est en arrière, il va se retrouver en bas sur la représentation.

Plus les composants lourds d'une molécule sont en position équatoriale, plus la molécule sera stable.

Représentation en perspective du cyclohexane (conformation chaise)

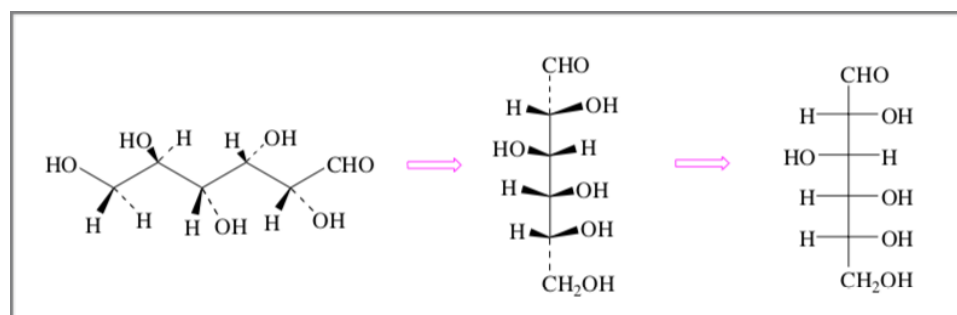


* Représentation de Fisher

Dans cette représentation, la chaîne principale est placée verticalement, on place en général le groupe le plus oxydé « en haut ».

- Liaison horizontale : en devant du plan de la feuille
- Liaison verticale : en derrière du plan de la feuille

Cette méthode est utile pour la représentation des sucres (oses) et des acides aminés :



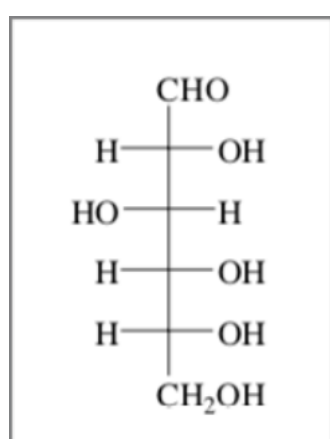
Représentation de Fisher du glucose.

Configurations D et L

A partir de cette représentation, on détermine les configurations relatives D (Dexter) : Droite et L (Laevus) : gauche.

On regarde la ligne horizontale inférieure et on compare ses groupements à gauche et à droite : dans le cas d'un ose on prendra le côté où se situe la fonction alcool, pour un acide aminé celui où se situe la fonction amine.

Reprenons la représentation de Fisher du Glucose :



Au niveau du 5ème carbone (ligne horizontale inférieure), la fonction alcool est à droite : il s'agit donc du D-Glucose.

Remarque : tous les sucres sont D sauf le L-mannose
tous les acides aminés sont L sauf la glycine.

Isomérisation et stéréoisomérisation

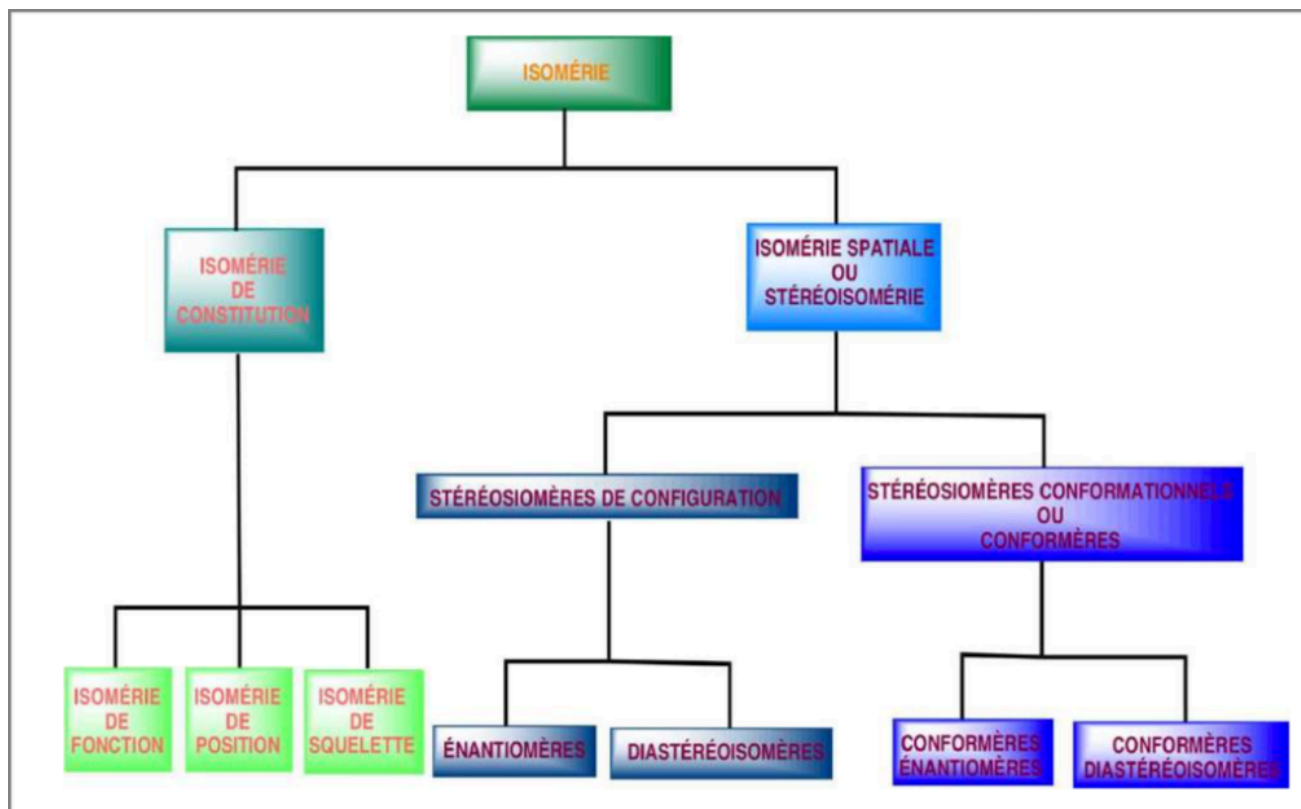
Les isomères sont des espèces chimiques qui possèdent la même formule brute. Ils se distinguent en 2 catégories :

- * **Isomères de constitution** qui diffèrent par l'ordre et la nature des liaisons entre les atomes (on ne tient pas compte de leurs arrangements spatiaux).
- * **Stéréoisomères** qui présentent la même connectivité atomique (même enchaînement et même nature de liaisons entre atomes) mais avec une disposition spatiale différente.

Il sont eux même séparés en deux catégories : stéréoisomères de conformation et de configuration.

* **Configurations** : la dispositions des atomes/groupes d'atomes qui les composent est indépendante des rotations autour des liaisons simples

* **Conformations** = rotamère = conformères : molécules dans lesquelles les atomes sont liées de la même façon mais dans lesquelles leur disposition spatiale diffère suite à une ou plusieurs rotations autour d'une ou plusieurs liaisons simples.



I. Isomérisme de constitution

Isomérisme de fonction	Isomérisme de position	Isomérisme de squelette
Les fonctions portées par le squelette diffèrent .	Fonctions et squelettes identiques mais la position de la fonction sur la chaîne carbonée est différente .	Fonctions identiques mais le squelette (<i>enchaînement carboné</i>) est différent .
<chem>CCCCO</chem> 1-Butanol <chem>CCOC</chem> Ether diéthylique	<chem>CCCCO</chem> 1-Butanol <chem>CCC(O)C</chem> 2-Butanol	<chem>CCCCO</chem> 1-Butanol <chem>CC(C)CO</chem> 2-Méthyl-1-Propanol

Une même formule brute peut correspondre à des molécules qui diffèrent par la nature de la fonction chimique, par la position d'un même groupement fonctionnel ou par leur chaîne carbonée. -> Influence sur les propriétés physico-chimique.

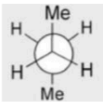
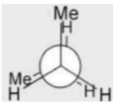
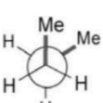
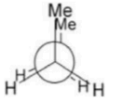
II. Stéréoisomérisie

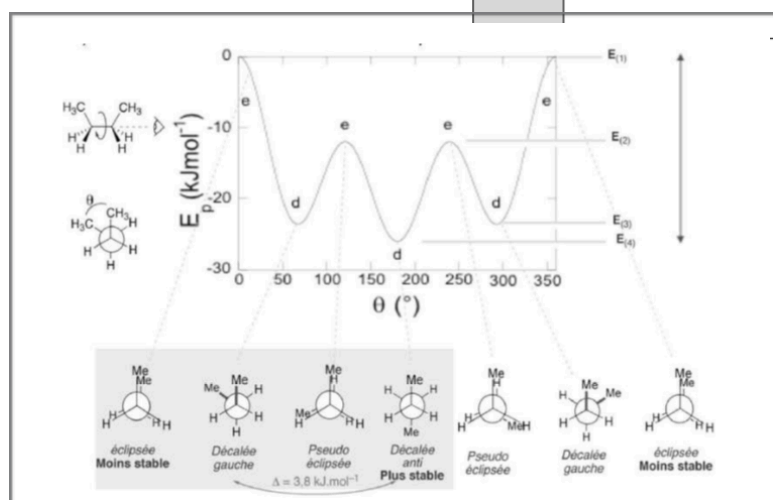
fait référence à l'isomérisie dans l'espace. La distinction entre les deux types de stéréoisomères tient à la nature des opérations à effectuer pour passer d'un stéréoisomère à l'autre, simple rotation (conformation) ou rupture (configuration) de liaison.

Le passage d'un stéréoisomère de conformation à l'autre nécessite peu d'énergie : il correspond à une libre rotation autour de liaisons simples σ .

On passe d'un stéréoisomère de configuration à l'autre par cassure d'une liaison σ , ce qui demande beaucoup d'énergie.

Les formes de plus basse énergie seront en général privilégiées par rapport à celles de plus haute énergie : ce sont les plus stables. Newman permet de différencier facilement les conformères, très pratique

	Décalé	Éclipsé
Anti	Décalé anti :  ➤ Encombrement stérique le plus faible. ➤ Forme énergétique la plus basse. ➤ Forme la plus stable. ➤ Les substituants du premier Carbone et du deuxième Carbone sont séparés de 60° (= <i>décalé</i>). ➤ Les deux groupes les plus lourds (méthyles) sont à 180° (= <i>anti</i>).	Pseudo éclipsée :  ➤ Les substituants du premier Carbone et du deuxième sont séparés de 0° (= <i>éclipsé</i>). ➤ Les deux groupes les plus lourds sont à 60° (= <i>anti</i>).
Gauche	Décalé gauche :  ➤ Les substituants du 1^{er} Carbone et du 2^{ème} Carbone sont séparés de 60° (= <i>décalé</i>). Gêne stérique entre les méthyles. ➤ Les deux groupes les plus lourds sont à 30° (= <i>gauche</i>).	Éclipsé :  ➤ Encombrement stérique le plus important. ➤ Forme énergétique la plus élevée. ➤ Forme la moins stable. ➤ Les substituants du premier et du deuxième Carbone sont séparés de 0° (= <i>éclipsé</i>). ➤ Les deux groupes les plus lourds sont à 0° (= <i>gauche</i>).



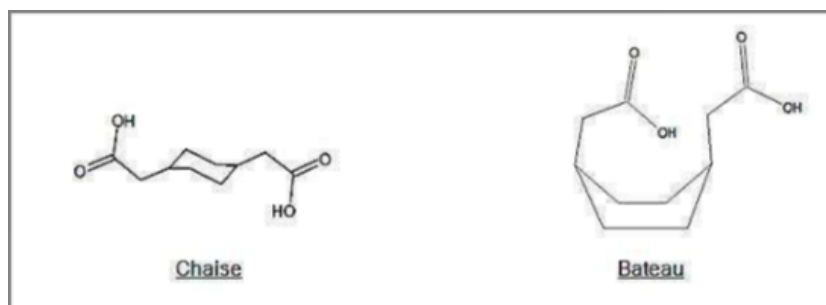
pour repérer les angles.

Les conformations décalées sont plus stables que les conformations éclipsées. Parmi les conformations décalées, la

conformation anti est celle pour laquelle l'encombrement stérique est minimal. Il s'agit de la conformation la plus stable.

Composés cycliques :

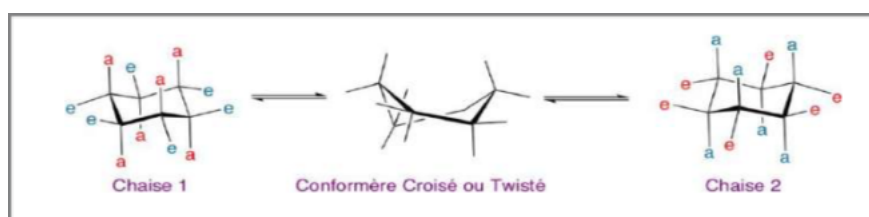
Les conformères les + stables sont de type « chaise » ils représentent environ 99% de la pop totale des conformères à température ambiante.



Encombrement stérique + grand en forme bateau.

Stabilisation + importante quand les substituants sont en position équatoriale.

Lors de l'interconversion de la chaise, un H équatorial passe en position axiale et inversement.



*Axial devient équatorial

*Equatorial devient axial

*Haut reste Haut

*Bas reste Bas.

Stéréoisomères de configuration

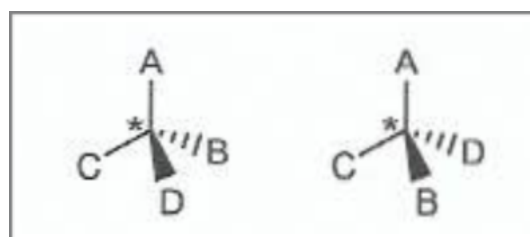
Ne sont pas conformères.

Nécessite des ruptures de liaisons.

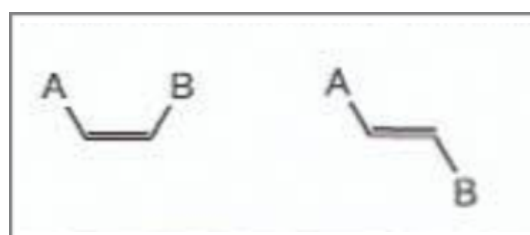
Du fait des conformations d'écriture, la projection de fisher ne peut être utilisée pour représenter des conformères.

Deux cas autour de centre stéréogènes

-> Atome de carbone dans un environnement asymétrique : 4 substituants A, B, C, D différents : « carbone asymétrique » noté par une étoile.



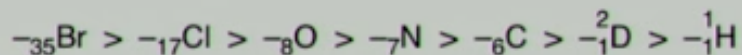
-> Double liaison (C=C souvent) substituée par au moins 2 groupes différents sur chaque atome de carbone.



Règles CIP (Cahn, Ingold, Prélog) : règle de priorité des groupements

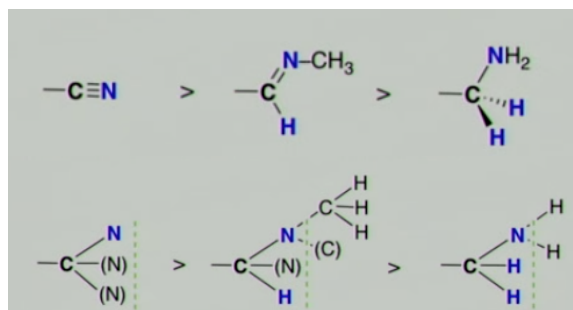
Consistent à classer les substituants A, B, C, D d'un atome de carbone *.

Règle 1 : Classement en fonction du numéro atomique Z (nombre de proton) et du nombre de masse pour distinguer des isotopes.



Règle 2 : S'il y a indétermination au niveau du 1er atome, il faut examiner les atomes du second rang

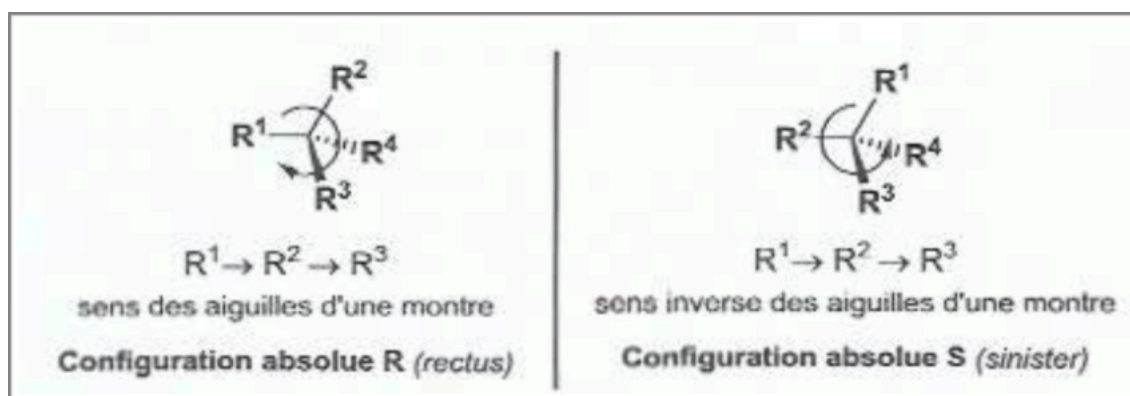
Règle 3 : Dans le cas de liaisons multiples (doubles ou triples) l'atome lié est répété (2, 3 fois). Atome fantôme entre parenthèses.



Décomposition :

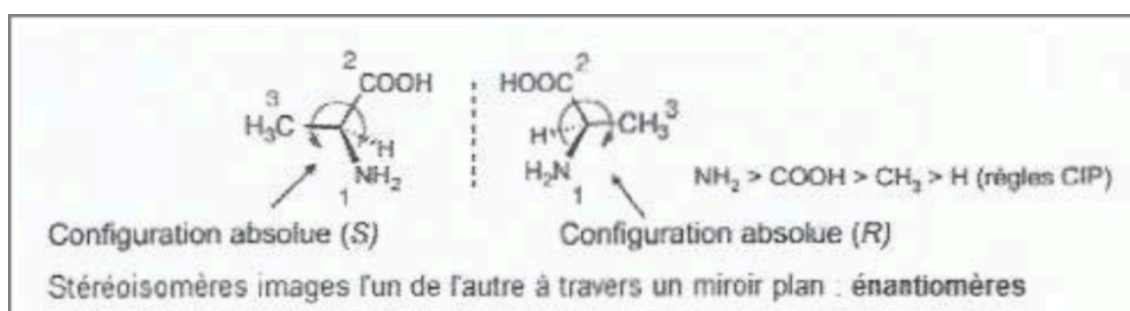
Nommer l'atome C* :

Une fois les substituants classés, 2 cas de figure :



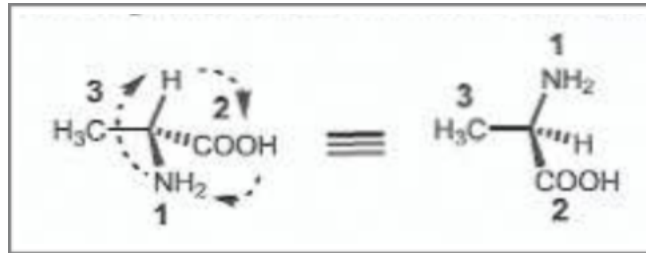
Différents cas de figure :

* Avec le plus petit substituant R4 en arrière.



* Le plus petit substituants R4 n'est pas en arrière.

△ △ △ Permutation circulaire des 3 centres :

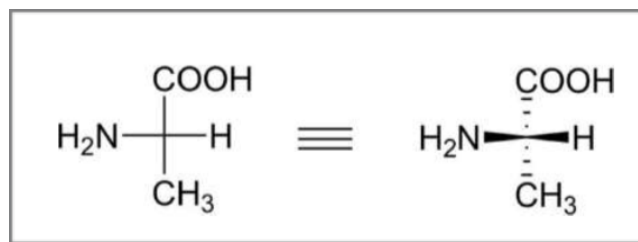


Pour cela, il faut visualiser la molécule en 3D et faire tourner 3 groupements

Dans le cas où le plus petit substituant est orienté vers l'avant, il est possible de le laisser tel quel mais il ne faut pas oublier d'inverser la configuration du carbone trouvée.

* Cas de la représentation de Fisher

Dans cette représentation, l'atome d'hydrogène est toujours dirigé vers l'avant.



Il faut donc inverser la configuration absolue des C* que vous trouvez :

R -> S

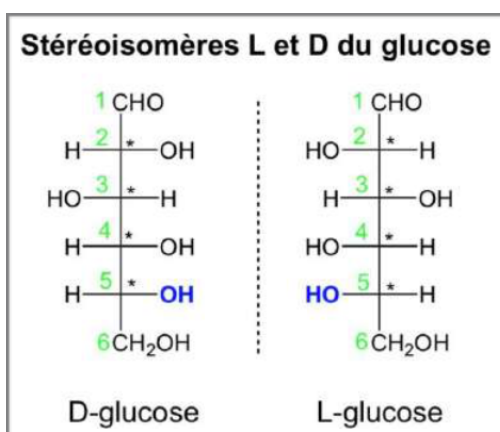
S -> R

Nomenclature D/L (cas des oses et des AA)

* Dans le cas des oses :

Si le groupe hydroxyde porté par l'atome de C asymétrique le plus éloigné du groupe carbonyle est sur la droite de l'axe -> configuration D

Si est à gauche -> L

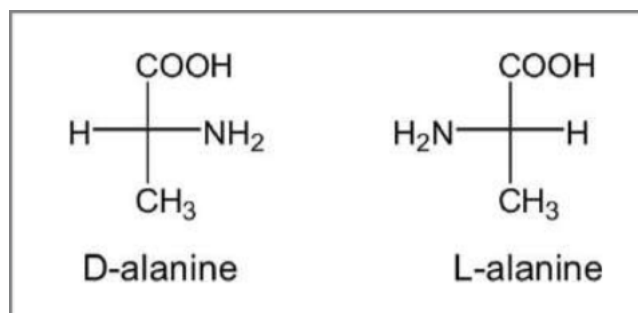


Le glucose et les sucres naturels appartiennent à la série D.

* Dans le cas des AA :

Si le groupe NH_2 se trouve à droite de l'axe dans la représentation de Fisher -> stéréoisomère D

S'il se trouve à gauche -> L

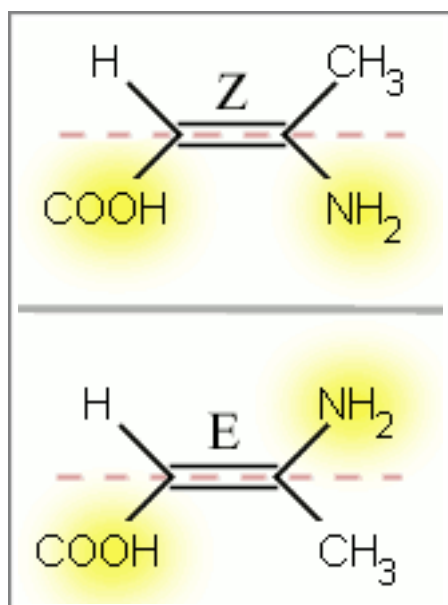


La série L est celle des AA naturels.

Configurations Z et E des alcènes

Les stéréoisomères Z et E sont des diastéréoisomères.

Lorsqu'une molécule comporte une double liaison $\text{C}=\text{C}$, il existe deux configurations : Z (zusammen : ensemble) et E (entgegen : séparé).



On dit d'une molécule qu'elle est Z lorsque les 2 groupements prioritaires (selon les règles CIP) de part et d'autre de la double liaison sont du même côté et qu'elle est E lorsqu'ils sont du côté opposé.

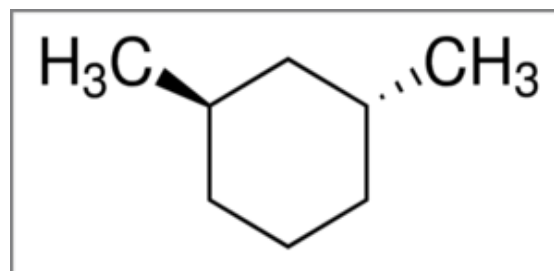
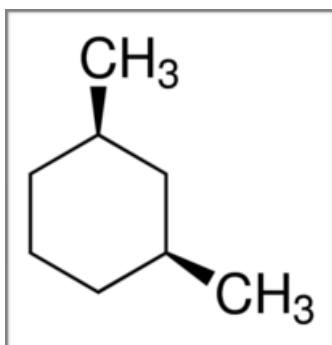
[Configurations Z et E de l'acide 3-aminobut-2-énoïque.](#)

Configurations Cis et Trans

Principalement utilisée dans les composés cycliques portant deux substituants R identiques.

« Cis » : lorsque deux ou plusieurs groupements sont situés du même côté par rapport au plan d'une molécule cyclique.

« Trans » : lorsqu'ils sont opposés.



Cis-1,3-diméthylcyclohexane

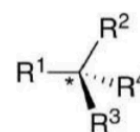
Trans-1,3-diméthylcyclohexane

Les stéréoisomères cis et trans sont des diastéréoisomères.

Chiralité

Une molécule chirale = non superposable à son image dans un miroir plan. Elle ne possède ni plan, ni centre de symétrie.

- ★ Un **carbone asymétrique** possède 4 substituants **différents**. Généralement, on le note C^* (*ici*, $R_1 \neq R_2 \neq R_3 \neq R_4$).

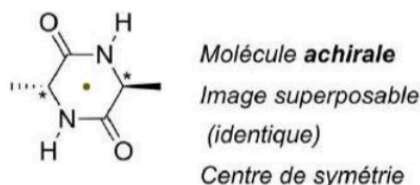
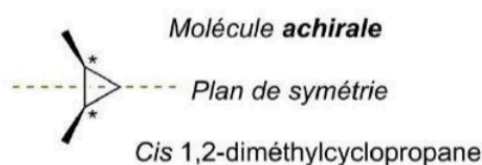


- ★ Une molécule qui ne possède qu'un carbone asymétrique est **forcément** chirale. La présence d'un carbone asymétrique est une condition **suffisante** mais **pas nécessaire** à la chiralité : *il existe des molécules sans C^* qui sont chirales (cf. après)*.

- ★ La chiralité n'est **PAS** une **propriété additive** : une molécule qui possède plusieurs carbones asymétriques **peut** être chirale mais ce n'est pas toujours le cas !
Il suffit qu'elle dispose d'un **plan** ou d'un **centre de symétrie** pour **ne plus l'être**.

- ★ Une molécule possédant **2 C^*** et un plan de symétrie est **achirale**.

- ★ Une molécule possédant **1 seul C^*** est **chirale**.
Une molécule avec **n carbones asymétriques** peut avoir jusqu'à **2^n stéréoisomères**.



Chiralité sans atome de carbone asymétrique :

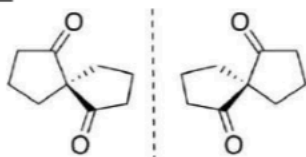
UE1

Allènes :



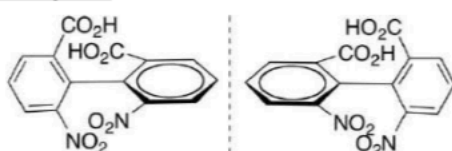
Les deux doubles liaisons empêchent la libre rotation. (R_1 et R_2 différents)

Spiranes :



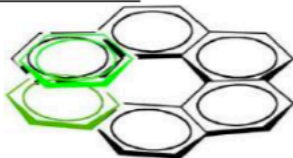
Analogie géométrique avec les allènes

Biphényles :



Les biphényles qui possèdent des substituants volumineux et différents en position **ortho** sont **chiraux**, on parle alors **d'atropoisomérisation** (isomérisation due à la gêne stérique, vous reverrez cette notion au 2nd semestre #UECS2).

Hélices et hélicènes :

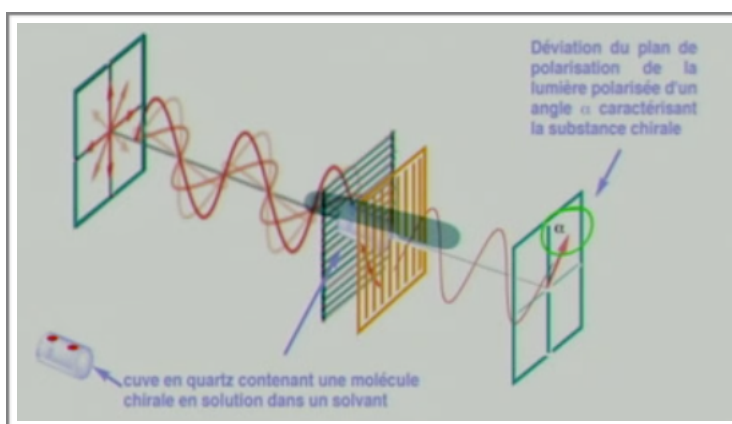


Même principe de gêne stérique

Activité optique

Les molécules chirales ont une activité optique. Une molécule optiquement active fait dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée d'un angle α appelé pouvoir rotatoire spécifique :

- déviation plan de polarisation de la lumière polarisée vers la droite : composés dextrogyres (+) ou d
- déviation du plan de polarisation de la lumière polarisée vers la gauche : composés lévogyres (-) ou l.



⚠ Il n'y a aucun rapport entre le pouvoir rotatoire spécifique (dextrogyre (+), lévogyre (-)) et la configuration absolue d'un C^* (R/S) ! Un C^* R peut être dextrogyre ou lévogyre !

Quand on parle de stéréoisomérisation « optique » (stéréoisomérisation R/S), c'est forcément des molécules chirales.

MAIS, la stéréoisomérisation Z/E est dite « géométrique » car elle ne dévie PAS la lumière et est donc achirale.

Les énantiomères

2 énantiomères possèdent les mêmes propriétés physiques et chimiques exceptés leurs pouvoir rotatoire spécifiques qui sont de signes opposés.

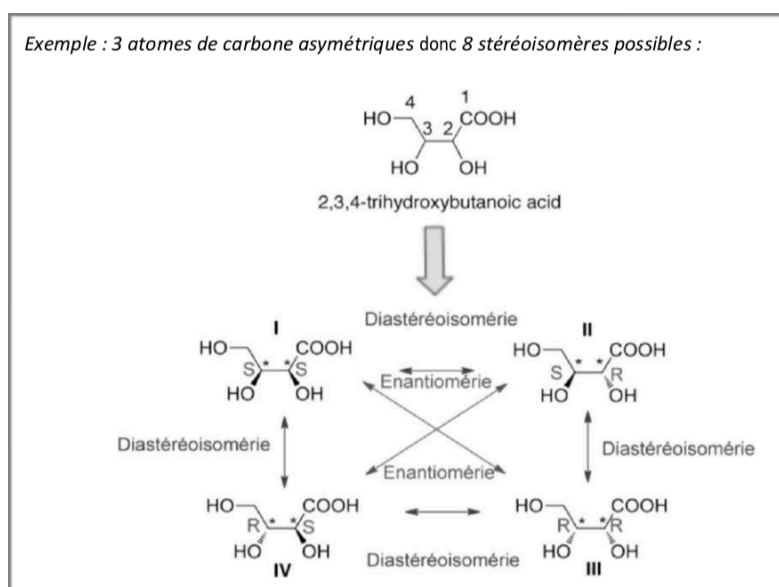
Déf : Un mélange racémique est un mélange en proportions égales (50/50) des énantiomères lévogyres et dextrogyres d'une molécule chirale. L'activité optique est donc nulle (50 % de(+)et50%de(-)).

Les diastéréoisomères

Deux stéréoisomères non énantiomères sont diastéréoisomères. C'est à dire que ce sont des stéréoisomères qui ne sont PAS images l'un de l'autre dans un miroir plan. Les diastéréoisomères ne possèdent pas nécessairement d'atome de carbone asymétrique.

Ils ont des propriétés physiques et chimiques différentes. Ils ne possèdent PAS les mêmes géométries, les mêmes environnements autour de chacun des sites réactifs. Seuls les diastéréoisomères chiraux présentent une activité optique.

Une molécule possédant n atome de carbones asymétriques peut avoir jusqu'à 2^n stéréoisomères en relation d'énantiomérisme et de diastéréoisomérisme.



Les composées méso :

Une dégénérescence se manifeste lorsque les substituants portés par les deux carbones asymétriques sont de même nature. Les stéréoisomères (R, S) et (S, R) sont alors identiques et non chiraux (présence d'un plan de symétrie), on l'appelle le composé méso.

