

STAGE DE PRÉ-RENTRÉE (SPR)

Matière : Chimie O

Cours 6, 7 et 9: représentation, chiralité, configuration

Date du cours : 24 /08/2021



Un diapo du

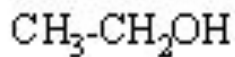
Tutorat Santé PSA



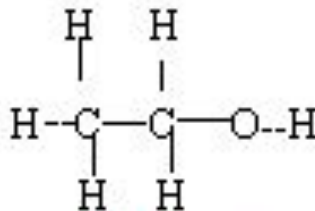
Représentation d'une molécule



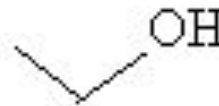
brute



semi-développée



développée



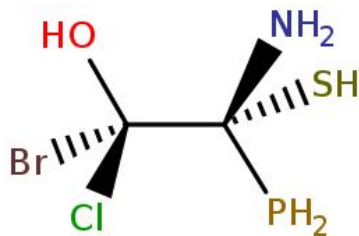
topologique

Mais comment voir dans l'espace?





Représentation de Cram:



2-amino-1-bromo-1-chloro-2-phosphanyl-2-sulfanylethanol

····|CH₃ CH₃ *en arrière* du plan

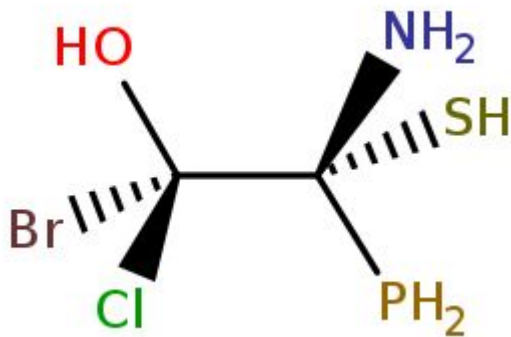
—CH₃ CH₃ *dans le plan*

◀CH₃ CH₃ *en avant* du plan





Petit exercice:



Donner:

- Les groupements **dans le plan**
- Les groupements **en devant du plan**
- Les groupements en **arrière du plan**

Pourquoi les groupements hors du plan sont-ils une fois en bas et une fois en haut?

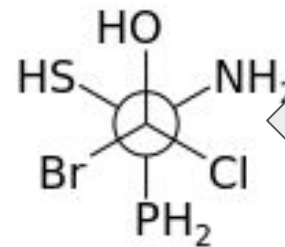
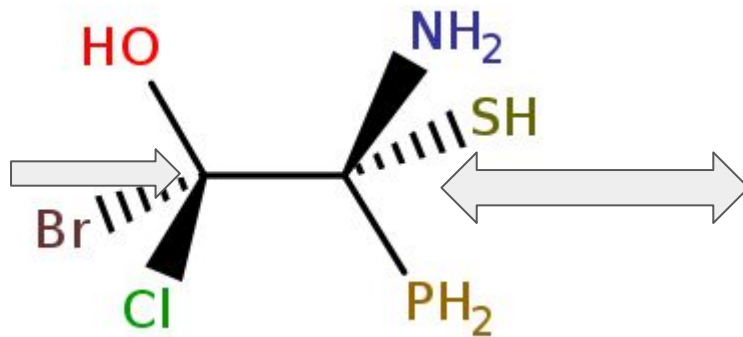
C'est une question de **gêne stérique**!





Représentation de **NEWMAN**

Sens du regard
selon la liaison
C-C dans le plan

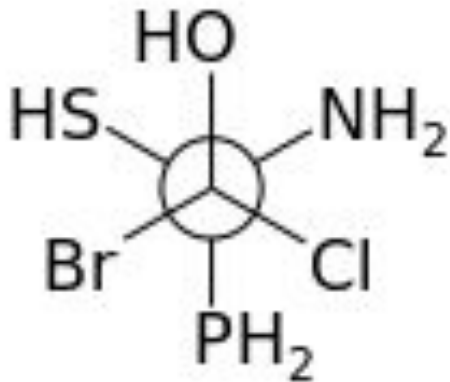


Point de vue de
l'observateur





Cette représentation rend compte de l'orientation dans le plan **et** de l'angle (éloignement) entre les différents atomes ou groupements et donc du gêne stérique.



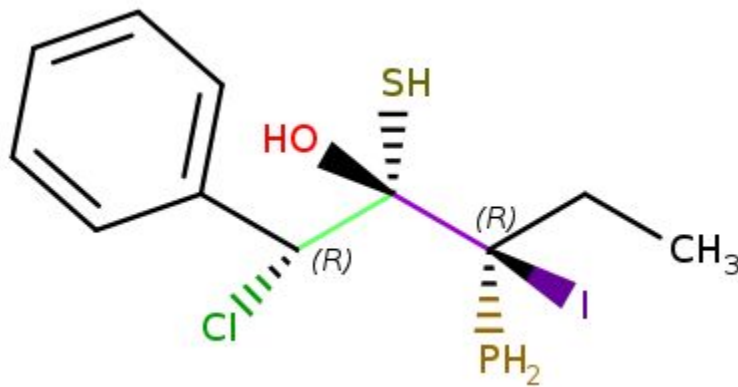
Ainsi, les molécules les plus stables ont les groupements les plus volumineux (voir règles CIP) en **anti** (opposés à 180° , ici OH et PH₂, Br et NH₂, HS et Cl). Mais nous y reviendrons plus tard ;)

Peu adaptée aux grandes molécules.



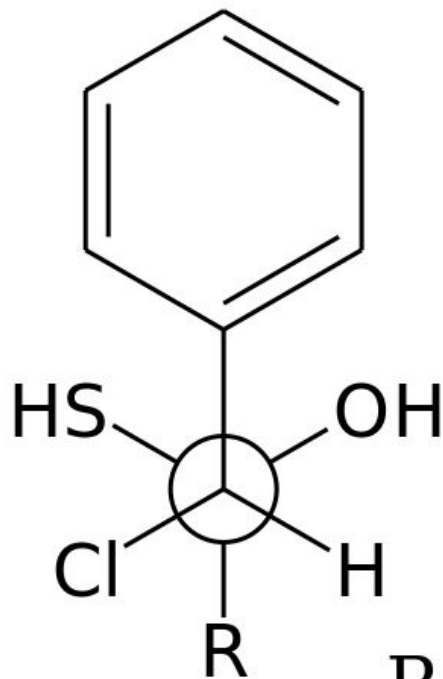


Un P2 préparant l'EB doit faire une représentation de Newman selon les liaisons vertes et violettes en se plaçant à gauche de la molécule. Dessinez les deux représentations!





Liaison Verte



Le phényle
peut être noté
"Ph"

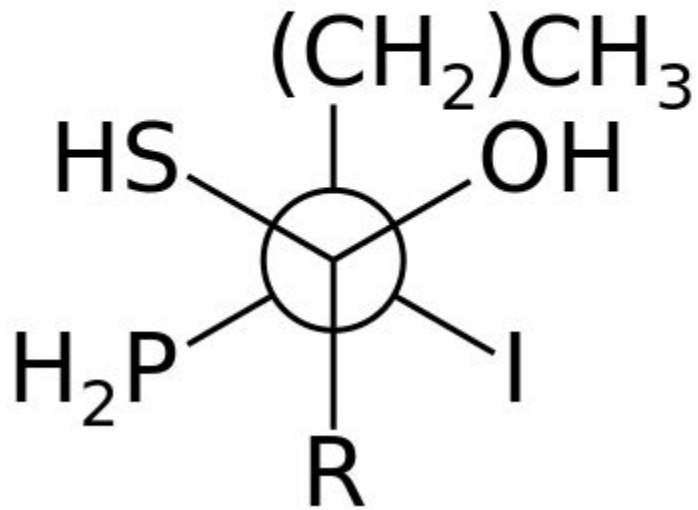
R signifie "Radical"





Liaison **Violette**

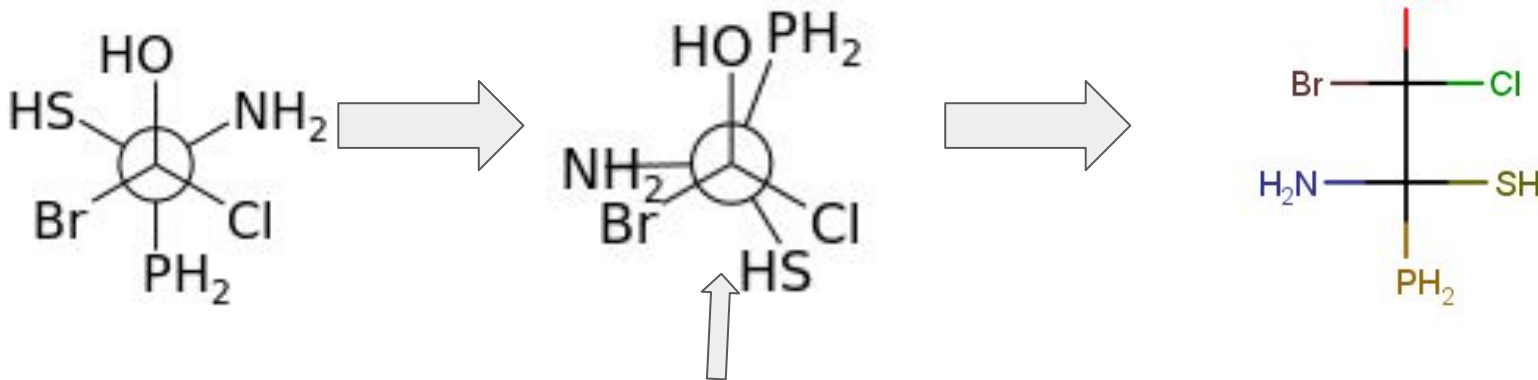
L'éthyle peut être nommé "et"





Représentation de Fisher

Rotation de 180° du
carbone derrière



Observateur **en dessous**, tête sur
l'atome le plus oxydé ! (ici O)





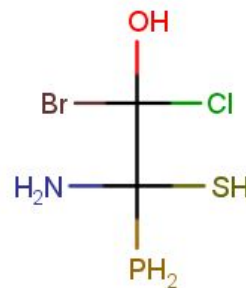
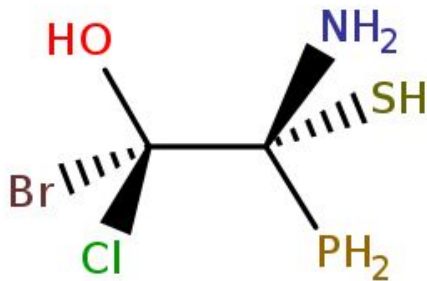
Particularités de la représentation de Fisher

Très utilisée en biochimie pour rendre compte de groupes fonctionnels et catégoriser la molécule, essentiellement pour les acides aminés et les sucres.

Nécessite une bonne compréhension de la marche à suivre!

Pour passer de Cram à Fisher on a pas forcément les liaisons du même côté!

Alors comment fait-on ?





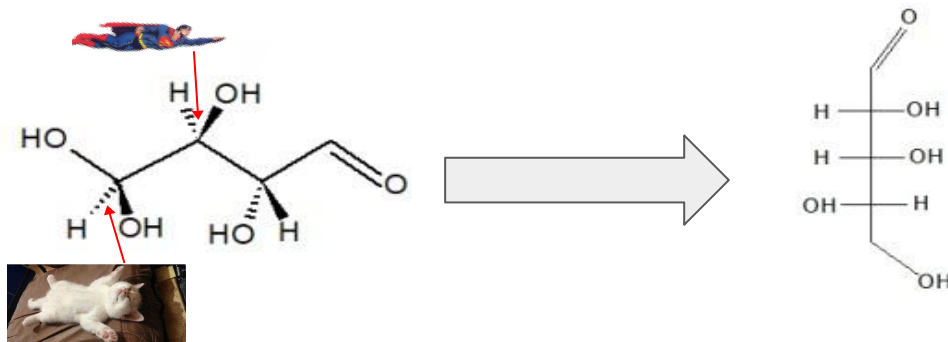
Conventions

- La **chaîne carbonée la plus longue** est placée à la **verticale**.
- Toute **liaison horizontale** est en fait **en avant** du plan de la feuille.
- Toute **liaison verticale** est en fait **derrière** le plan de la feuille.
- Le **groupement le plus oxydé** est placé en **haut** de la représentation. (Le degré d'oxydation d'un atome de carbone correspond au nombre de liaisons qu'il effectue avec des hétéroatomes plus électronégatifs : $\text{R-C=O-OH} > \text{R-CH-O} > \text{R-CH}_2\text{-OH}$)





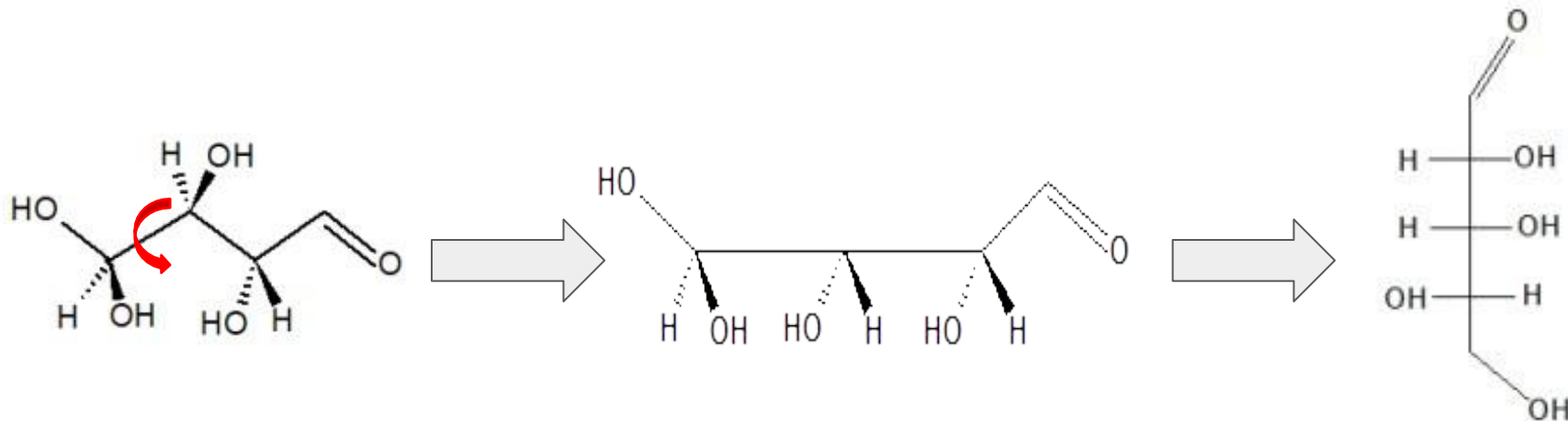
La technique "normale"



- Le but est de regarder successivement par dessus ou par-dessous selon la position de la liaison (la liaison forme une flèche montrant vers où regarder) en dirigeant la tête vers le groupe le plus oxydé.
- On place ensuite à droite ce qu'on voit à droite du carbone, et à gauche ce qu'on voit à gauche.



Astuce flemmard...



- Pour éviter de regarder successivement en haut puis en bas, vous pouvez faire passer toutes les liaisons du même côté MAIS...
Il faut **inverser** l'orientation des liaisons qu'on inverse.
- Ici, faisons passer le H et le OH du haut en bas : le H passe alors **en avant** du plan et le OH est maintenant **en arrière** du plan.





Comment représenter un cycle de liaisons simples?



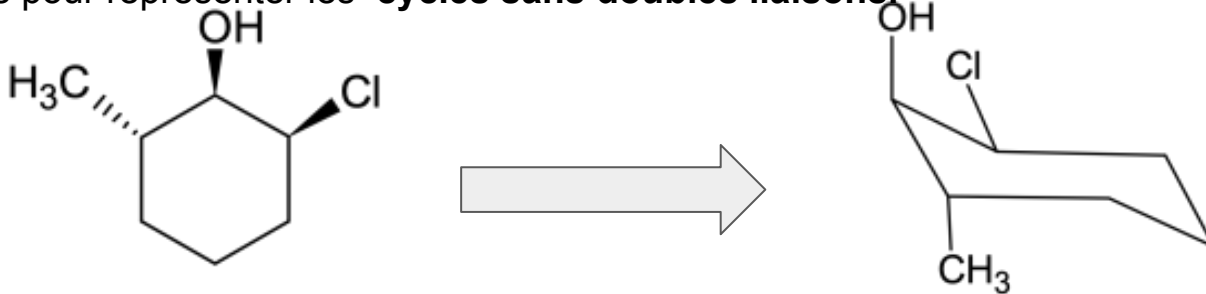
En général, tous les atomes sont tétraédriques, d'où cette forme particulière!





Représentation Chaise

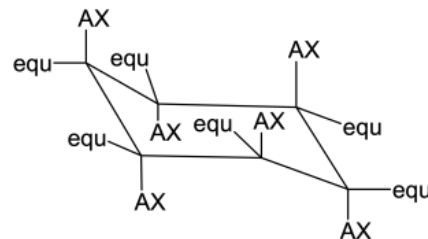
La représentation chaise permet de représenter les **cycles** dans l'espace. Elle est couramment utilisée pour représenter les **cycles sans doubles liaisons**.



En représentation chaise, on distingue **deux** positions pour les substituants :

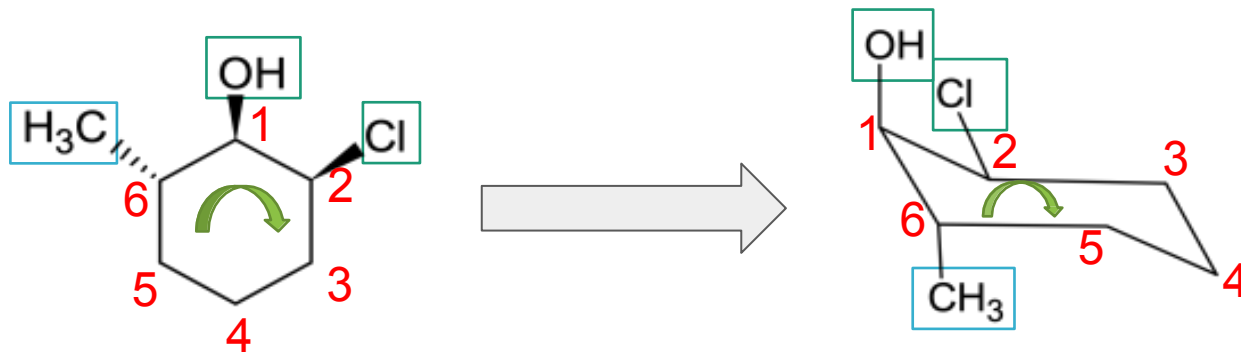
- La position **axiale**
- La position **équatoriale**

Ils alternent entre deux positions à chaque carbone:
équatoriale haute puis équatoriale basse puis équatoriale haute etc...
Même chose pour les axiales...





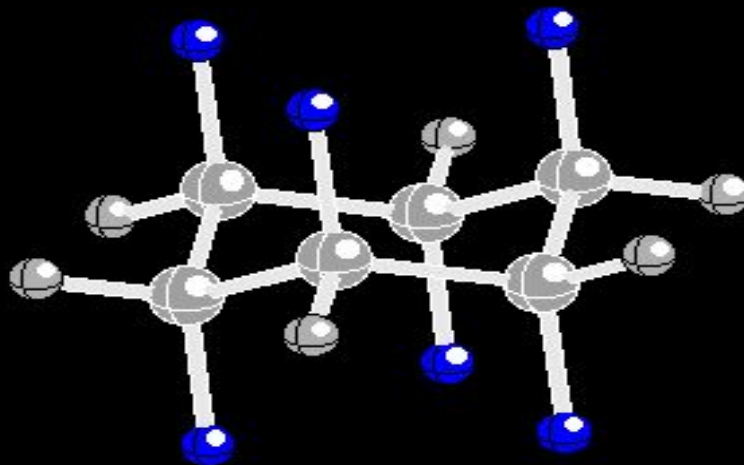
Cram ----->Chaise



Pour passer d'un Cram à une chaise, il faut :

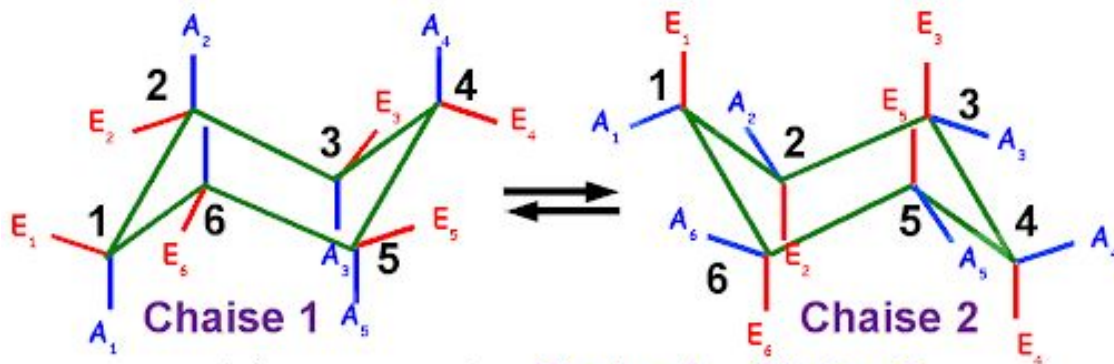
1. **Dessiner** le cycle
2. **Numéroter les carbones** en tournant dans le même sens
3. Placer les composants qui sont à l'avant du plan en **haut** et les composants à l'arrière du plan en **bas**.

Les chaises bougent...





... Mais certaines sont plus stables!



Interconversion Chaise 1 – Chaise 2

Ce qui était axial devient équatorial

Ce qui était équatorial devient axial

*Note : Un cycle est d'autant plus stable que ces composants les plus lourds sont en position **équatoriale**, car il y a une gêne stérique importante en axial.*





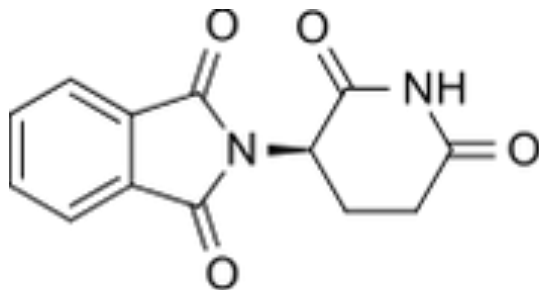
Mais pourquoi apprendre à représenter des molécules?

1. Pour les catégoriser (médicaments)
2. Parce que c'est comme ça qu'on sélectionne
- 3. Pour expliquer leurs propriétés physiques!**

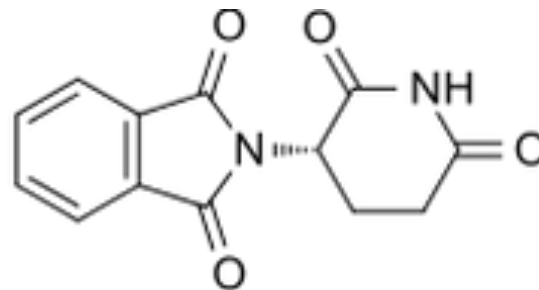




Isomérisie et propriétés physico-chimiques



(R)-thalidomide

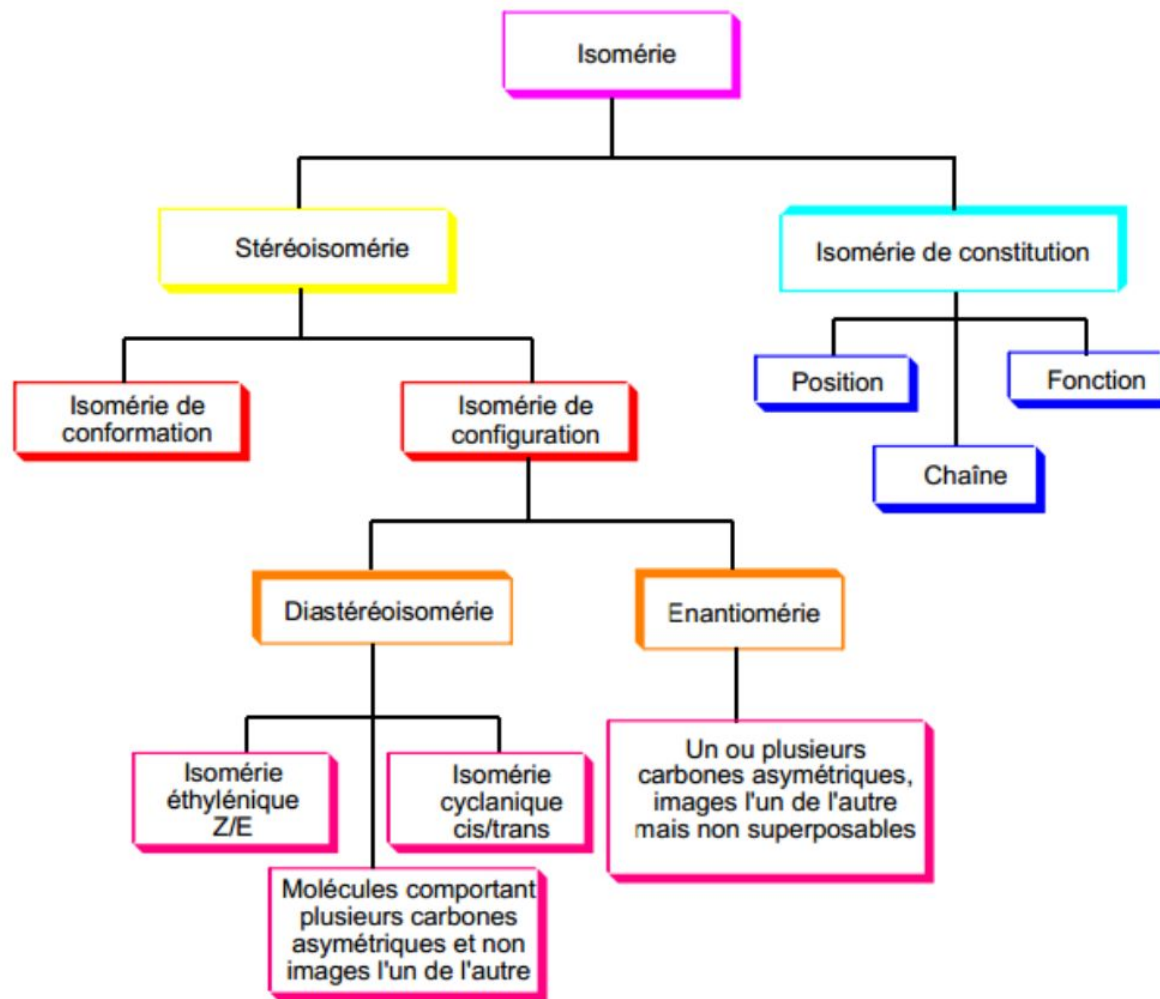


(S)-thalidomide

Le (S)-thalidomide possède des propriétés **téragogènes**.

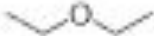
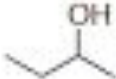
En chimie organique, on parle d'isomérisie lorsque deux molécules possèdent la même formule brute mais ont des formules développées ou stéréochimiques différentes.







Isomérisie de constitution

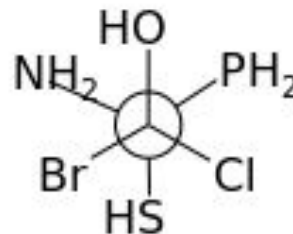
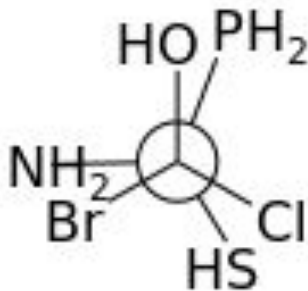
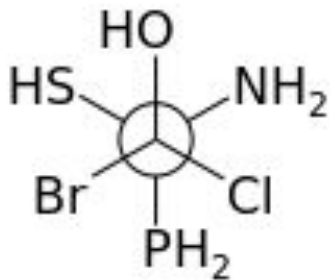
Isomérisie de fonction		Butan-1-ol
		Éther diéthylique
Isomérisie de position		Butan-1-ol
		Butan-2-ol
Isomérisie de squelette		Butan-1-ol
		2-Méthylpropan-1-ol





Stéréoisomérisie: conformères

Il s'agit simplement de molécules qui diffèrent par une simple rotation autour d'une liaison simple.

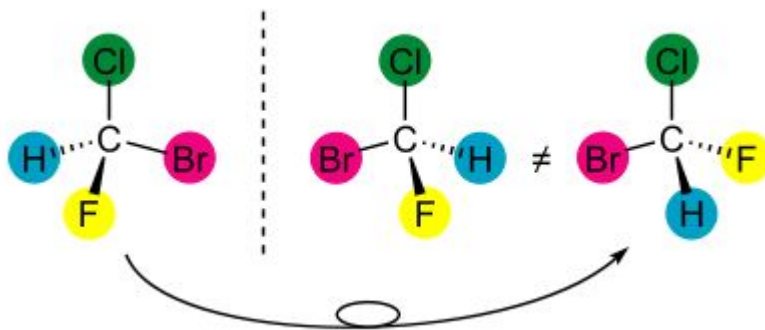




Isomérisme de configuration: chiralité et CIP

En chimie, un composé est dit **chiral** s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. (d'où l'importance de savoir les dessiner!)

Cela arrive quand une molécule possède un ou plusieurs centres asymétriques. En chimie organique, cela correspond 99% du temps à **des carbones asymétriques (4 substituants différents)**.





Règles CIP

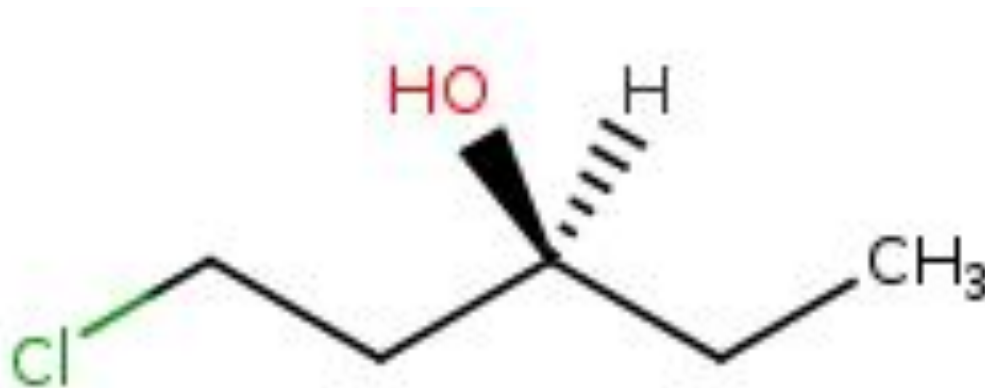
On définit d'abord la priorité d'un substituant par le numéro atomique Z de l'atome directement lié (avec une seule liaison) au centre stéréogène. L'atome avec le numéro atomique le plus élevé aura la priorité la plus importante, et le numéro avec le 2^e numéro atomique le plus élevé la 2^e priorité etc... jusqu'à 4.

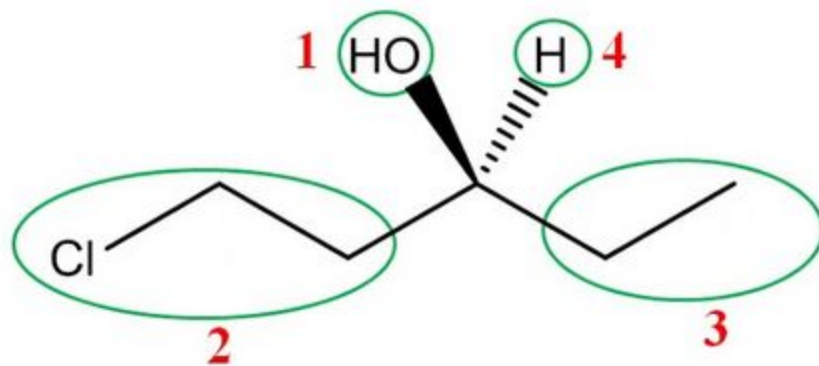
Si deux atomes sont identiques, on regarde les atomes auxquels ils sont liés, et on applique la même méthode et ainsi de suite.





Règles CIP: exercice







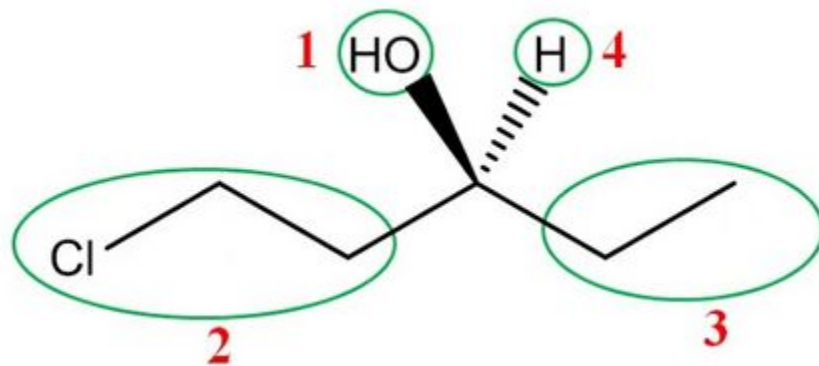
Nommer un centre asymétrique

On relie les 3 premiers substituants CIP sous la forme d'un cercle. Si le 4 est en arrière du plan:

- Le cercle est tracé dans le sens des aiguilles d'une montre: **R**
- Le cercle est tracé dans le sens inverse des aiguilles d'une montre: **S**

Si 4 est en avant du plan, il suffit d'échanger!





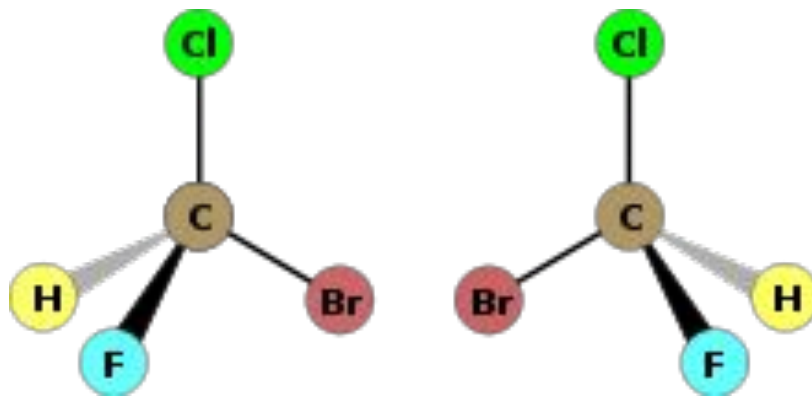
Le carbone est de configuration **S**!





Énantiomères

Les énantiomères sont l'image l'un de l'autre dans un miroir plan, mais ne sont pas superposables. Ils ont cependant **les mêmes propriétés physico-chimiques** mais un **pouvoir rotatoire opposé** (dévient la lumière polarisée dans une direction). Un mélange équimolaire de 2 énantiomères (racémique) ne dévie pas la lumière polarisée.

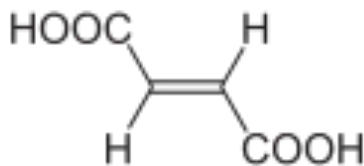
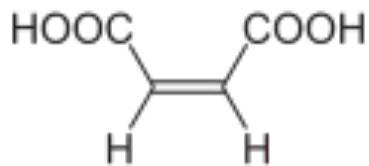




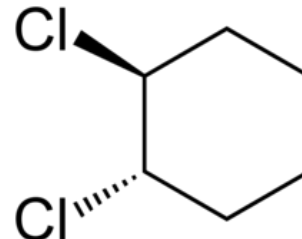
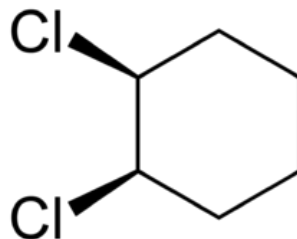
Diastéréoisomérisie

Toute isomérisie de configuration qui n'est pas une énantiomérisie! Donc deux molécules non superposables et non images par rapport à un miroir.

Cela implique des propriétés physico-chimiques différentes!



Isomères Z et E

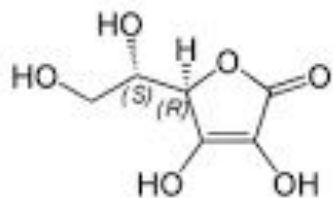


Isomères cis et trans

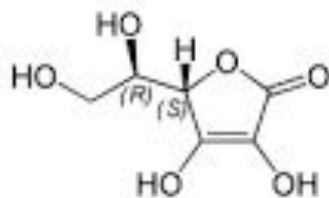




Et les règles CIP dans tout ça?



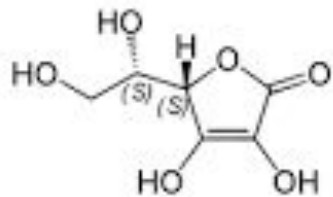
1a



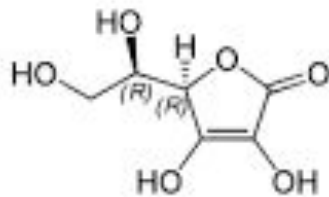
1b

Deux molécules dont toutes les configurations C* sont inversées sont **énantiomères**.

Si seulement certaines sont inversées: **diastéréoisomères**.



2a



2b



