

Séquence 9

Isomérisation de configuration

A. Chiralité d'une molécule

A.1. Le carbone asymétrique P2

A.2. Chiralité et carbone asymétrique P2

B. Enantiomère

B.1. Définition P3

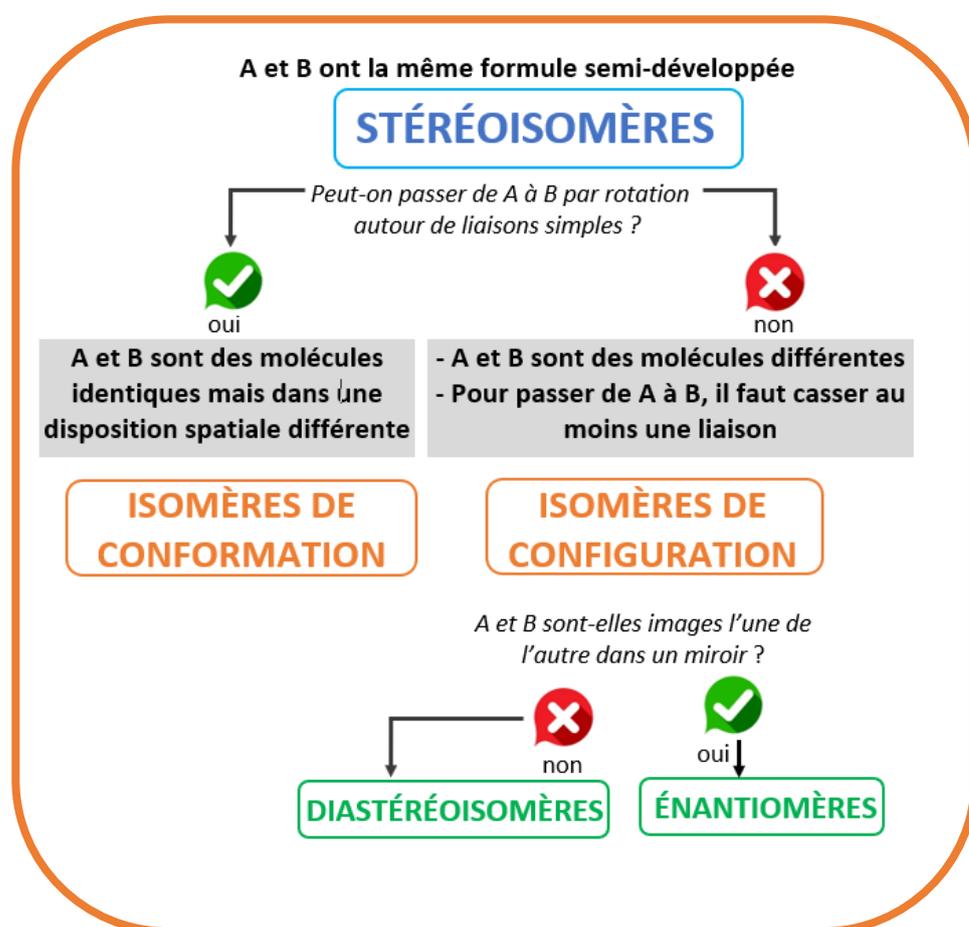
B.2. Différentiation des énantiomères P3

C. Diastéréoisomérisation

C.1. Définition P5

C.2. Diastéréoisomérisation et carbone asymétrique P5

C.3. Isomérisation Z et E P5

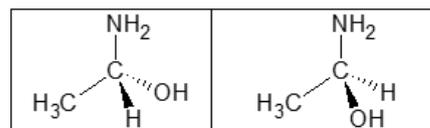


La stéréochimie, qui prend en compte dans tous ses détails les conséquences du caractère tridimensionnel des espèces moléculaires, est une discipline centrale de la chimie. Son importance est considérable dans l'étude des mécanismes réactionnels, dans la mise au point de nouveaux médicaments, dans la compréhension de processus biologiques, ...

Rappel :

- **Des isomères de configuration** sont des molécules différentes qui ont la même formule développée mais une représentation spatiale différente. Elles ne sont pas superposables.

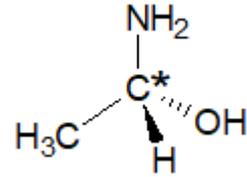
- **Pour passer d'une configuration à l'autre, il faut rompre des liaisons.**



A. Chiralité d'une molécule

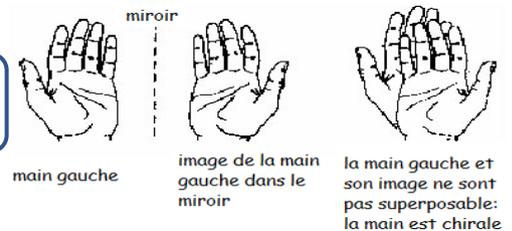
A.1. Le carbone asymétrique

♦ **Un atome de carbone asymétrique, noté C***, est un atome de carbone tétraédrique, lié à 4 groupes d'atomes tous différents.



A.2. Chiralité et carbone asymétrique

♦ **Un objet est dit chiral** s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

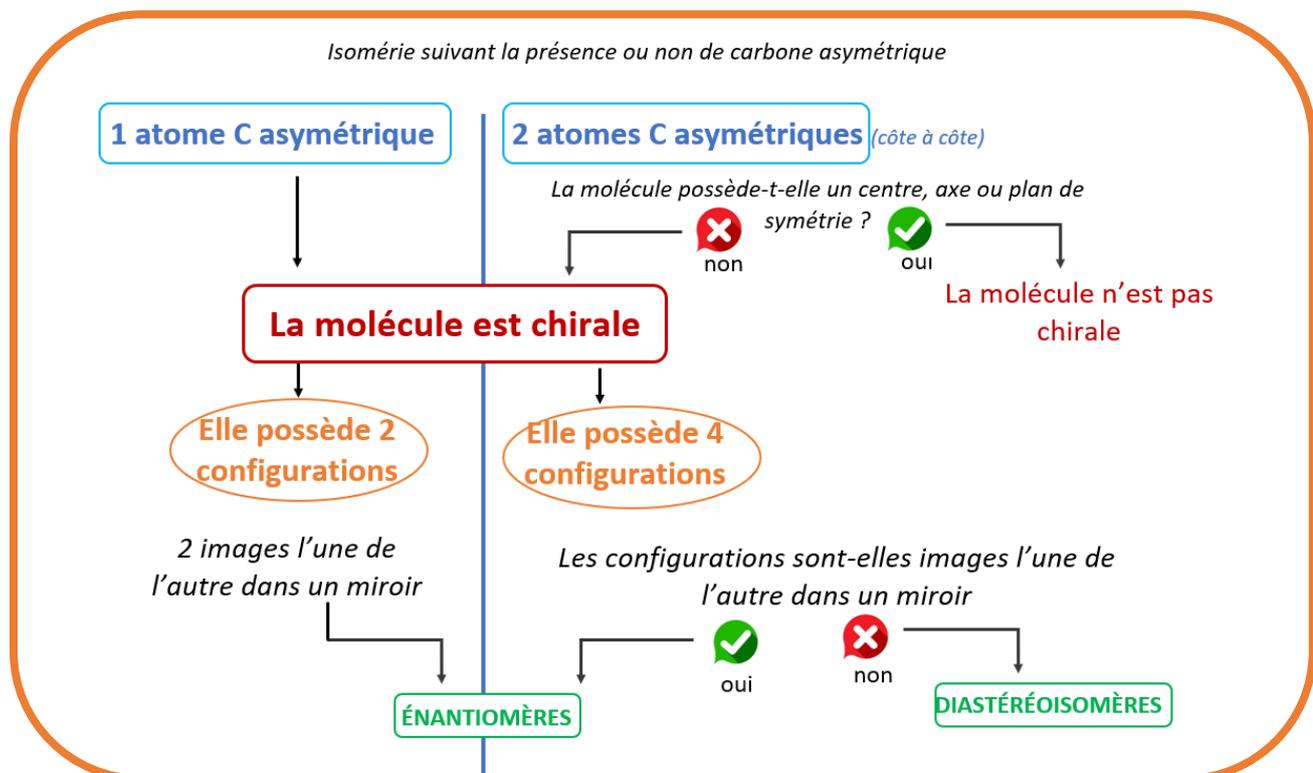


• De nombreux composés existant dans les organismes vivants sont chiraux.

Exemple : *une main est un objet chiral.*

♦ **Une molécule qui possède un seul atome de carbone asymétrique est forcément chirale**
 ♦ **Une molécule qui possède 2 atomes de carbones asymétriques est chirale si elle ne possède pas de centre, axe ou plan de symétrie**

• Si la molécule est chirale, elle possède plusieurs configurations dans l'espace qui peuvent avoir des propriétés physico-chimiques différentes ; il faut alors les différencier....



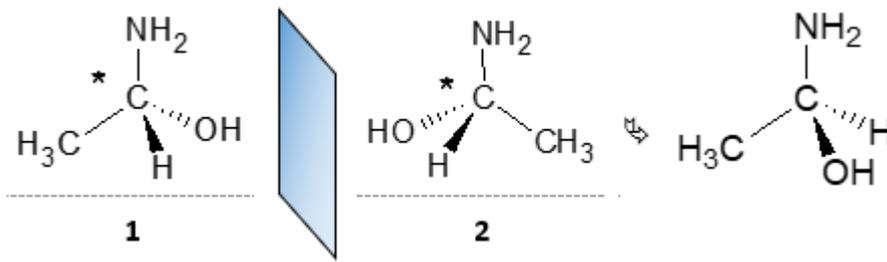
Lorsque les 2 atomes de carbone asymétriques sont identiquement substitués, l'une des configurations est achirale, il n'existe alors que 3 stéréoisomères de configuration

B. Enantiométrie

B.1. Définition

♦ Deux énantiomères sont 2 isomères de configuration images l'une de l'autre dans un miroir

Exemple :



Les molécules 1 et 2 sont images l'une de l'autre dans un miroir et sont non superposables : elles sont donc énantiomères.

♦ Un mélange racémique est un mélange contenant les deux énantiomères d'un composé en proportions égales

B.2. Différentiation des énantiomères

• Pour distinguer nommément deux énantiomères, on utilise les règles CIP proposées par 3 chimistes en 1966 (Cahn, Ingold et Prelog)

♦ On classe par un ordre de priorité, les groupes liés à l'atome de carbone asymétrique.

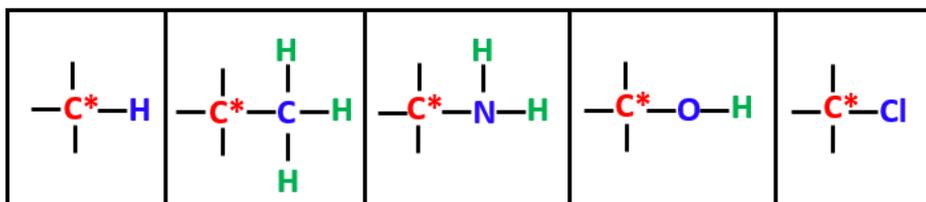
Règle 1 : priorisation des atomes de rang 1 (atomes directement liés à l'atome de carbone asymétrique)

H	C	N	O	Cl
Z = 1	Z = 6	Z = 7	Z = 8	Z = 17

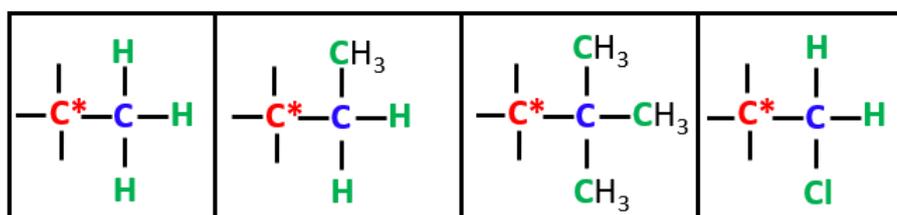
On priorise les atomes par la valeur de leur numéro atomique : Plus le numéro atomique d'un atome est élevé, plus l'atome est prioritaire

Règle n°2 :

En cas d'égalité pour les atomes au 1er rang, on applique la même règle aux atomes qui leurs sont liés (atomes de 2nd rang)

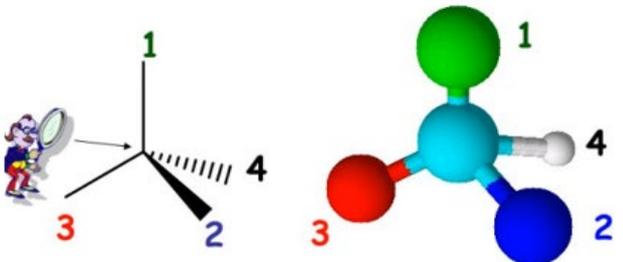
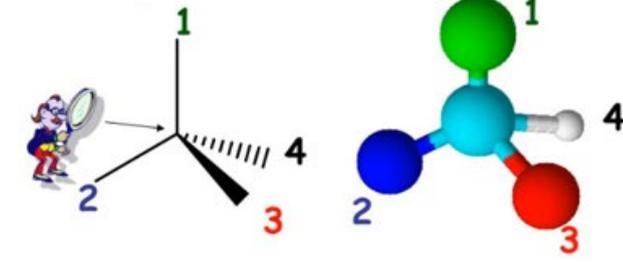


Priorité croissante



Méthode pour nommer les énantiomères :

- (1) On priorise les substituants liés à l'atome de carbone asymétrique en utilisant les règles CIP.
- (2) On affecte un numéro (1, 2, 3 et 4) aux substituants : (1) pour le substituant le plus prioritaire et (4) pour le moins
- (3) On tourne la molécule de façon à placer le substituant (4) en arrière du plan
- (4) On regarde dans l'axe C*—(4)
 - Si les substituants défilent (de 1 à 3) dans le sens des aiguilles d'une montre, on a l'**énantiomère de configuration (R)**
 - Si les substituants défilent (de 1 à 3) dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, on a l'**énantiomère de configuration (S)**

	<p>CONFIGURATION R</p> <p>Les substituants défilent par priorité décroissante dans le sens diRect des aiguilles d'une montre.</p> <p><i>(R) : du latin « Rectus » = droit</i></p>
	<p>CONFIGURATION S</p> <p>Les substituants défilent par priorité décroissante dans le sens inverSe des aiguilles d'une montre</p> <p><i>(S) : du latin « Sinister » = gauche</i></p>

C. Diastéréoisomérisation

C.1. Définition

♦ **Deux diastéréoisomères** sont 2 isomères de configuration qui ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir

C.2. Diastéréoisomérisation et carbone asymétrique

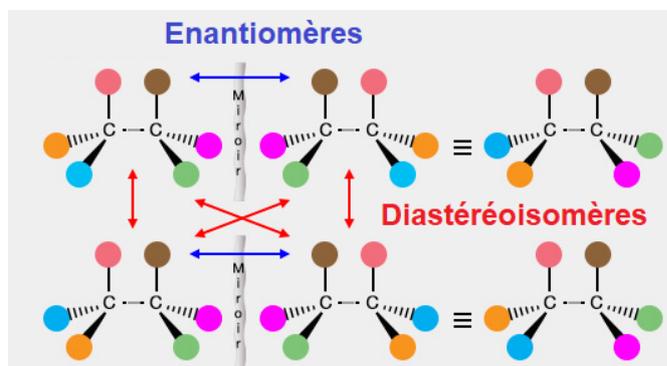
• Lorsque l'on a 2 atomes de carbone asymétrique côte à côte dans une même molécule, il est possible de représenter cette molécule de 4 façons différentes : on obtient alors 4 isomères

↳ Les isomères, images l'un de l'autre par un miroir plan sont **des énantiomères** :

La configuration des 2 atomes de carbone asymétrique est différente dans les énantiomères

↳ Les isomères qui ne sont pas images l'un de l'autre par un miroir plan sont **des diastéréoisomères**.

La configuration d'un seul atome de carbone asymétrique est différente dans les diastéréoisomères



C.3. Isomérisation Z et E

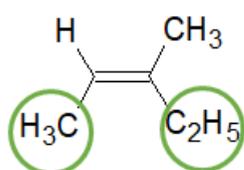
L'isomérisation Z et E ne s'applique qu'aux molécules possédant des doubles liaisons C=C.

Pour chaque atome de carbone d'une double liaison C=C on détermine les substituants prioritaires, d'après les règles CIP.

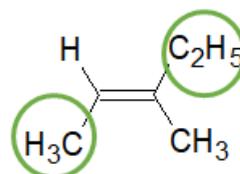
♦ **Si les deux premiers substituants prioritaires sont du même côté de la double liaison, il s'agit de l'isomère Z (Zusammen)**

♦ **Si les deux premiers substituants prioritaires sont de chaque côté de la double liaison, il s'agit isomère E (Entgegen)**

Exemple :



(Z)-3-méthylpent-2-ène



(E)-3-méthylpent-2-ène

Comme ces deux isomères (Z et E) ne sont pas images l'un de l'autre et ne se superposent pas, ce sont des diastéréoisomères.