

S-1 : Stéréoisomérisation

ISOMERES
Même formule brute $C_xH_yO_zN_vX_w$
Nombre d'insaturations et de cycles $n_i = \frac{2x+2-y+v-w}{2}$

Même formule Semi développée

NON

OUI

ISOMERES de CONSTITUTION

STEREOISOMERES

Même chaîne carbonée

Superposables par rotation autour des liaisons simples

OUI

NON

OUI

NON

Même position des fonctions

ISOMERES de CHAÎNE

STEREOISOMERES de CONFORMATION

STEREOISOMERES de CONFIGURATION

OUI

NON

Forme décalée de l'éthane
Forme décalée anti et décalée gauche du butane
Formes chaises du cyclohexane

Même fonctions

ISOMERES de POSITION

Images l'un de l'autre dans un miroir

OUI

NON

OUI

NON

IMPOSSIBLE !!!

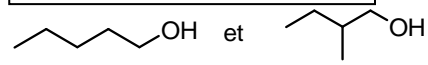
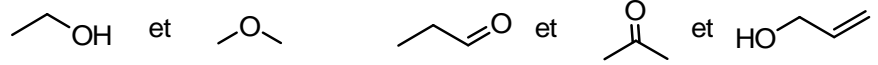
ISOMERES de FONCTION

ENANTIOMERES

DIASTEREOISOMERES

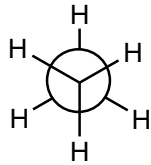
Forme avec 1 ou plusieurs C*
Forme sans C*

Forme avec plusieurs C*
Cas des cyclohexanes polysubstitués
Alcènes (Z)/€

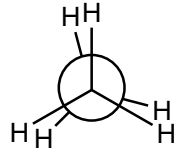


STEREOISOMERES de CONFORMATION

Ethane :

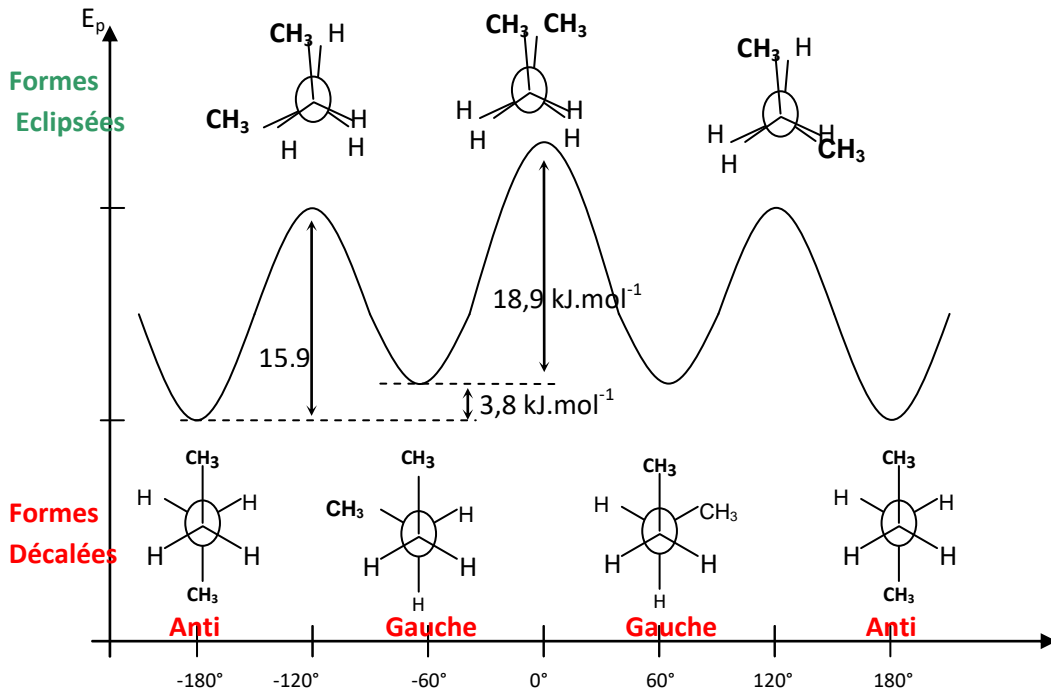


Conformère Décalé



Conformation Eclipsée

Butane :



STEREOISOMERES de CONFIGURATION

Toute molécule optiquement active est **chirale**. Un objet est dit chiral s'il est différent de son symétrique dans un miroir

Csqce : Toute molécule avec un plan ou un centre de symétrie est **achirale**.

Chaque stéréoisomère de configuration **chiral** est **optiquement actif**. Il fait donc tourner le plan de polarisation de la lumière. L'angle de déviation obéit à la loi de BIOT : $\alpha = [\alpha]_D^{20} \cdot \ell \cdot c$

- $[\alpha]_D^{20}$ pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce étudiée. (D : raie D du sodium ; 20 : à 20°C)
- c : concentration en l'espèce optiquement active.
- ℓ : longueur de la cuve (usuellement en dm, pour $[\alpha]_D^{20}$ en $(\text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL}^1)$ et c en $(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$)

Cette loi est additive, les valeurs de α peuvent être positives ou négatives. Pour un observateur qui reçoit la lumière : si elle est déviée vers la droite : la solution est **dextrogyre (+)**, vers la gauche **lévogyre (-)**.

2 énantiomères ont des $[\alpha]_D^{20}$ opposés.

Un mélange racémique : mélange équimolaire d'énantiomères est optiquement inactif.

Il n'existe aucune relation entre (R), (S) et (+), (-)

(R),(S) est une notion purement théorique basée sur le classement CIP qui est arbitraire mais commun à tous les chimistes. (+),(-) est une notion purement expérimentale.

2 énantiomères ont même propriétés physiques et chimiques.

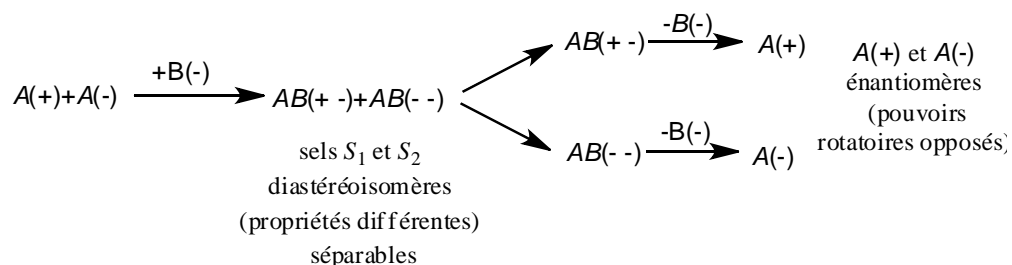
2 diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes ($T_{\text{changement d'état}}$, solubilité...)

Le nombre maximal de diastéréoisomères est 2^{n+p} avec n le nombre de C* et p le nombre de double liaison C=C induisant une isomérisation (Z)/(E).

Résolution ou dédoublement d'un racémique : séparation des énantiomères d'un mélange

Pour séparer deux énantiomères, il faut les mettre en présence d'une **entité chirale** (formation de deux diastéréoisomères) qui peut prendre différentes formes :

- dédoublement par chromatographie sur phase stationnaire chirale : les migrations des énantiomères se font alors avec des vitesses différentes ;
- transformation en deux diastéréoisomères selon le processus suivant mettant en jeu une réaction **renversible** avec une substance chirale B(-). C'est la méthode historique de Pasteur.



Synthèse énantiosélective : synthèse d'un seul énantiomère

Dans le cadre de la chimie verte, pour obtenir majoritairement un énantiomère pur en fin de synthèse et éviter le dédoublement vu précédemment, il faut obligatoirement qu'une entité chirale intervienne **soit au départ avec l'utilisation du fond chiral** ou pool chiral (molécules chirales d'origine naturelle, sucre, acide aminé...) **soit au cours de la synthèse : catalyseur chiral, réactif chiral ou auxiliaire chiral** (qui est lié temporairement au substrat de façon covalente puis détaché de celui-ci en fin de réaction). On parle dans ce dernier cas d'induction asymétrique : formation prédominante d'un énantiomère sous l'influence d'un facteur chiral. (prix Nobel 2021 sur la catalyse organique asymétrique !!!)