

Chimie organique CHAPITRE 2 : Stéréochimie des molécules organiques

Programme

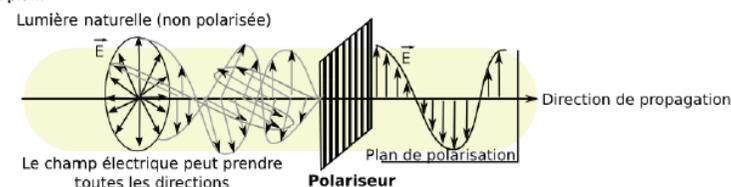
<p>Structure des entités chimiques organiques Isomérisie de constitution. Stéréoisomérisie de conformation en série aliphatique non cyclique ; ordre de grandeur de la barrière conformationnelle. Représentation de Newman. Représentation topologique.</p>	<p>Comparer la stabilité de plusieurs conformations. Interpréter la stabilité d'un conformère donné.</p>
<p>Stéréoisomérisie de configuration : chiralité, énantiomérisie, diastéréoisomérisie descripteurs stéréochimiques R, S, Z, E.</p>	<p>Attribuer les descripteurs stéréochimiques aux centres stéréogènes. Déterminer la relation d'isomérisie entre deux isomères. Représenter une entité chimique organique à partir de son nom, fourni en nomenclature systématique, en tenant compte de la donnée d'éventuelles informations stéréochimiques, en utilisant un type de représentation donné.</p>
<p>Activité optique, pouvoir rotatoire, loi de Biot.</p>	<p>Relier la valeur du pouvoir rotatoire à la composition d'un mélange de stéréoisomères. Déterminer la composition d'un système chimique ou suivre une transformation chimique en utilisant l'activité optique.</p>
<p>Séparation de diastéréoisomères et d'énantiomères.</p>	<p>Citer des analogies et différences de propriétés entre des diastéréoisomères et des énantiomères. Reconnaitre des protocoles de séparation de stéréoisomères.</p>

Plan

Parties	Notions à maîtriser
Chap 1	- représentations et nomenclatures des molécules (rapp - isomérisie et stéréoisomérisie
Chap 2 1 : Stéréoisomérisie de conformation	Étude l'éthane Étude du butane
2 : Stéréoisomérisie de configuration	- centres stéréogènes : carbone asymétrique et double liaisons règles de Cahn-Ingold et Prelog - Chiralité - configuration (R)/(S) et (Z)/(E) - activité optique, lévogyre/dextrogyre, loi de Biot - Séparation d'un mélange racémique

Documents

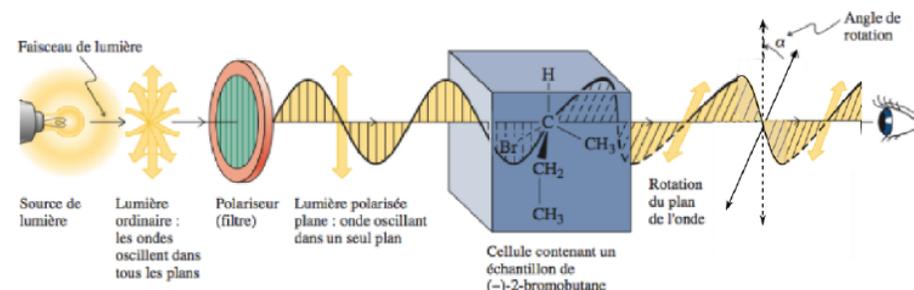
Document 1 : Polarisation d'une lumière



Remarque : le champ magnétique n'est pas représenté pour plus de clarté.

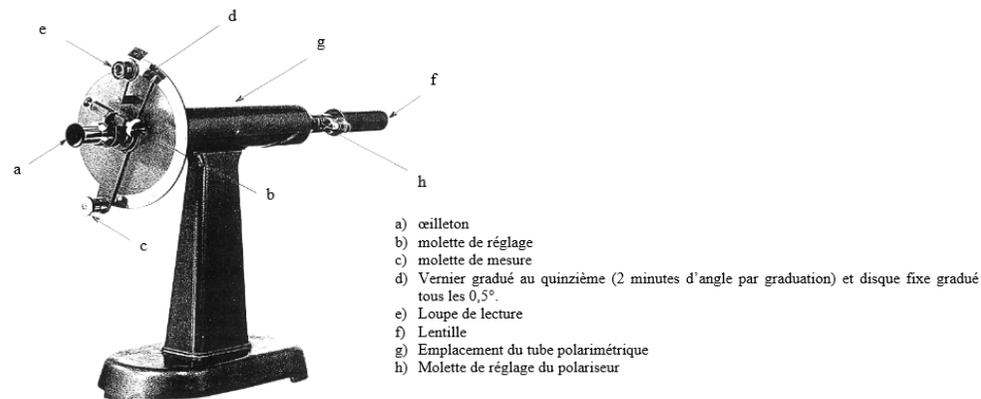
En 1812, Biot a découvert que :

Toute espèce chirale possède une activité optique : elle est capable de dévier le plan de polarisation d'une lumière incidente polarisée rectilignement.

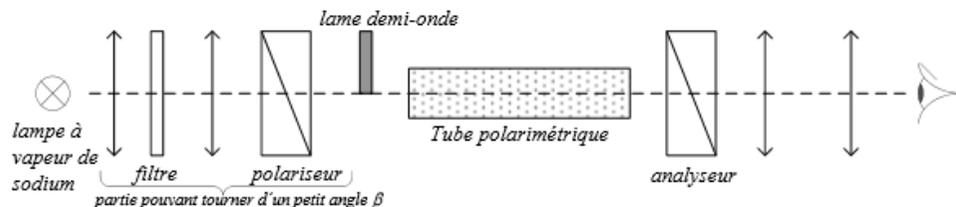


Remarque : Ce phénomène n'est pas perceptible à l'œil nu.

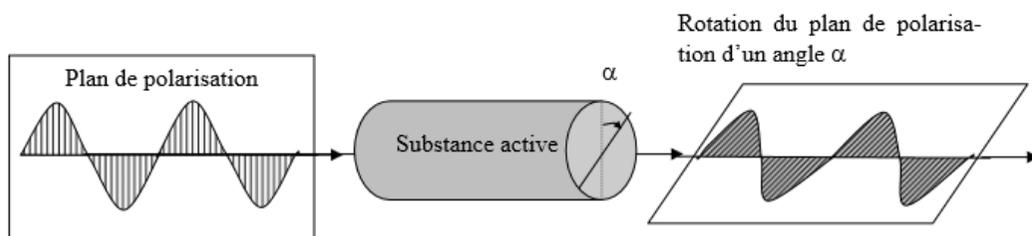
Document 2 : Polarimètre de Laurent



- a) œilleton
- b) molette de réglage
- c) molette de mesure
- d) Vernier gradué au quinzième (2 minutes d'angle par graduation) et disque fixe gradué tous les 0,5°.
- e) Loupe de lecture
- f) Lentille
- g) Emplacement du tube polarimétrique
- h) Molette de réglage du polariseur



Une substance active fait tourner le plan de polarisation d'un faisceau de lumière polarisée rectilignement.



2) Loi de Biot (1812)

Pour une substance optiquement active en solution liquide dans un solvant inactif (c'est à dire qu'il n'y a pas d'associations moléculaires), le pouvoir rotatoire produit par une longueur l de solution pour une radiation donnée est proportionnel à la **concentration massique** ρ de la solution (masse de substance active par unité de volume), proportionnelle à la longueur l traversée et proportionnelle au **pouvoir rotatoire spécifique** $[\alpha]_D$ de la substance active dissoute.

$$\text{Pouvoir rotatoire : } \alpha = [\alpha]_D \rho l$$

$[\alpha]_D$ dépend peu de la température (5/10 000 de sa valeur par °C) mais est fonction de la longueur d'onde de la lumière utilisée. La rotation croît du rouge au violet : c'est le phénomène de **dispersion rotatoire** : $[\alpha]_D = A/\lambda^2$.

Pour cette raison, le pouvoir rotatoire spécifique est donné dans les tables pour la raie D émise par une lampe à vapeur de sodium ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$).

Dans le système international, $[\alpha]_D$ est exprimé en $\text{rad} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^2$

Si ρ est exprimé en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ et α en degrés, $[\alpha]_D$ est donné en $^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$

Document 3 : Règles de Cahn, Ingold et Prelog

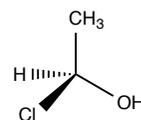
Les règles CIP permettent d'établir un classement des groupements liés à un atome de carbone.

On commence par examiner la nature des atomes directement liés à l'atome de carbone (= atomes de rang 1) et on les classe par ordre de priorité de la manière suivante :

Règle N°1 : La priorité des atomes diminue quand leur numéro atomique Z diminue.

Annexe : L'isotope ayant un nombre de masse A plus élevé est prioritaire devant l'isotope ayant un nombre de masse plus faible : $^3\text{H} > ^2\text{H} > ^1\text{H}$.

Exemple : Classifier les groupements liés à l'atome de carbone asymétrique du 1-chloroéthan-1-ol :

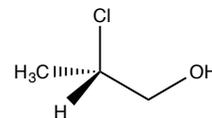


Que faire si les atomes du rang 1 sont identiques ?

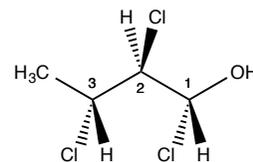
Règle N°2 : Si certains atomes de rang 1 sont identiques, on établit l'ordre de priorité entre les branches de priorité indéterminée en comparant 2 à 2 les atomes de rang 2 UNIQUEMENT pour les branches à départager.

Remarque : Si les premiers prioritaires de rang 2 sont identiques, on compare les deuxièmes prioritaires 2 à 2.

Exemple : Classifier les groupements liés à l'atome de carbone asymétrique du 2-chloropropan-1-ol :



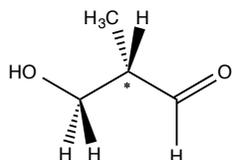
Exemple : Classifier les groupements liés à l'atome de carbone asymétrique N°2 du 1,2,3-trichlorobutan-1-ol :



Règle N°3 : Si le rang 2 ne permet pas de conclure, on établit l'ordre de priorité en comparant 2 à 2 les atomes de rang 3 **UNIQUEMENT** pour les branches à départager.

Règle N°4 : Si un atome X est lié à un atome Y par une liaison double (ou triple), on considère que l'atome X est lié à 2 (ou 3) atomes Y : un atome réel et des "répliques" notées entre parenthèses.

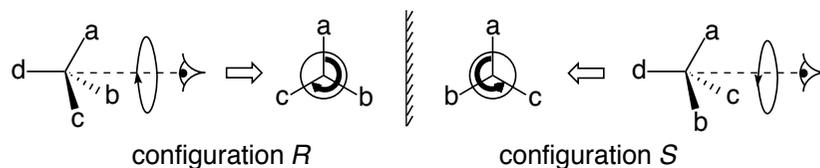
Exemple : Classer les groupements liés à l'atome de carbone asymétrique du 2-chloropropan-1-ol :



Règle complémentaire : Lorsque la seule distinction entre deux groupements est d'ordre stéréochimique, les groupements Z sont prioritaires aux groupements E, et les groupements R sont prioritaires aux groupements S.

Document 6 : Méthode pour la détermination de la configuration absolue R ou S d'un atome de carbone asymétrique

- » Etape N°1 : Classer les 4 substituants d'un atome de carbone asymétrique par ordre de priorité conformément aux règles CIP. On supposera que cet ordre est $a > b > c > d$.
- » Etape N°2 : Faire tourner éventuellement la molécule pour que le groupement le moins prioritaire d soit vers l'arrière.
- » Etape N°3 :
 - Si le sens de rotation (du point de vue de l'observateur) permettant de passer de $a \rightarrow b \rightarrow c$ est celui des aiguilles d'une montre, la configuration absolue du C* est R.
 - Si le sens de rotation (du point de vue de l'observateur) permettant de passer de $a \rightarrow b \rightarrow c$ est le sens inverse des aiguilles d'une montre (sens trigonométrique), la configuration absolue du C* est S.



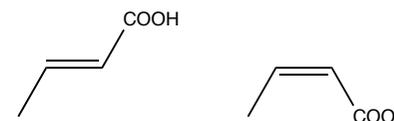
Exemple : Déterminer la configuration absolue de la double liaison de ces composés :



Document 4 : Méthode pour la détermination de la configuration absolue Z ou E d'une double liaison

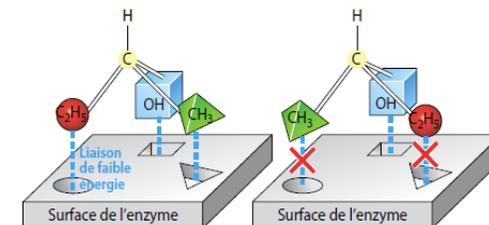
- » Etape N°1 : Classer les substituants de chaque atome de la double liaison par ordre de priorité conformément aux règles CIP.
- » Etape N°2 :
 - Si les groupements prioritaires de chacun des atomes de carbone sont du même côté de l'axe de la double liaison, la configuration de la double liaison est Z.
 - Si les groupements prioritaires de chacun des atomes de carbone sont de part et d'autre de l'axe de la double liaison, la configuration de la double liaison est E.

Exemple : Déterminer la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique de ces composés :



Document 5 : Propriétés biologiques des énantiomères

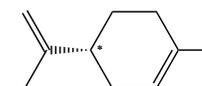
De nombreux récepteurs du vivant étant chiraux, deux énantiomères n'ont pas les mêmes effets biologiques. En effet, de nombreux phénomènes physiologiques (perception des odeurs, action thérapeutique ...) nécessitent la fixation d'un substrat sur le site actif d'une protéine. Or celle-ci est elle-même chirale et n'interagira pas de la même façon avec ces 2 énantiomères.



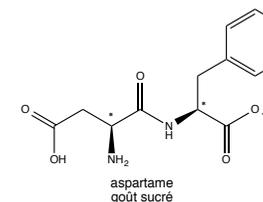
- Exemples du goût et de l'odeur :



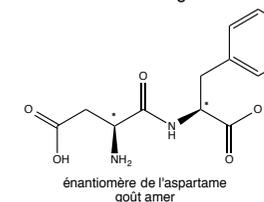
(S)-limonène
odeur de citron



(R)-limonène
odeur d'orange



aspartame
goût sucré



énantiomère de l'aspartame
goût amer