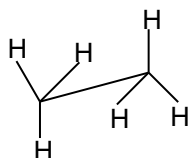


Stéréochimie

Certains composés peuvent avoir la même formule brute, la même formule développée plane et présenter des propriétés différentes.

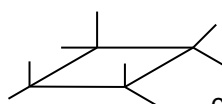
L'étude des molécules dans l'espace ou stéréochimie montre que les atomes peuvent être liés les uns aux autres dans le même ordre tout en ayant une disposition géométrique différente.

1-Représentation perspective :

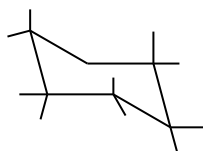


La liaison C-C est vue en perspective.

Cette présentation est très utile pour les molécules cycliques.

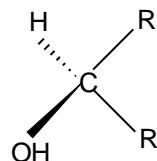
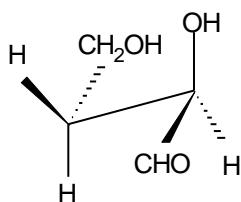


cyclobutane



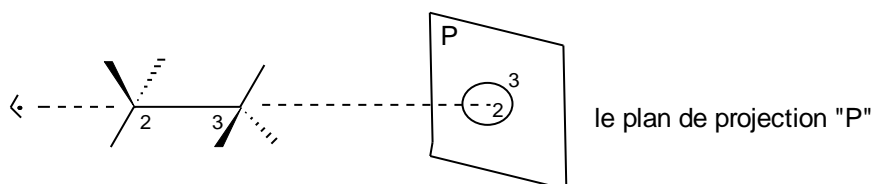
cyclohexane

2-Representation projective ou convention de Cram :



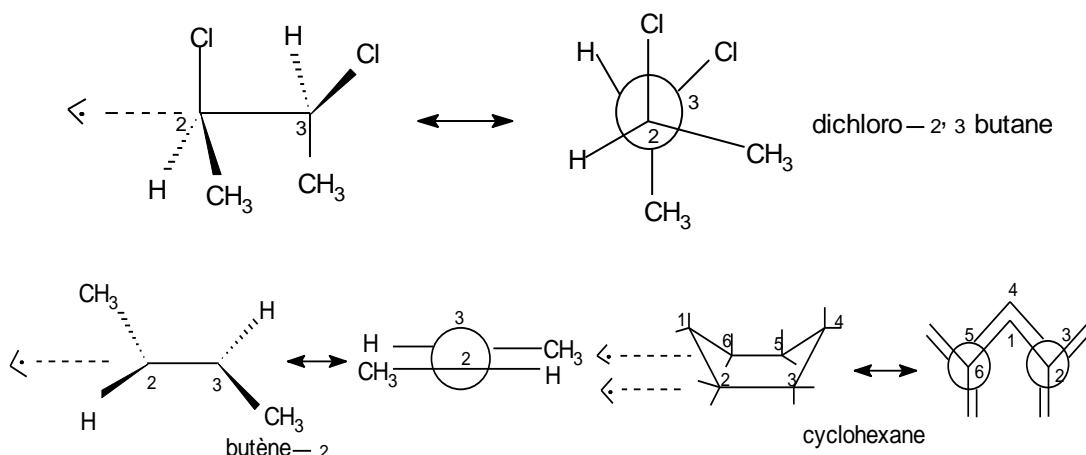
- Liaison dans le plan de projection
- Liaison en arrière du plan.
- Liaison en avant du plan.

3-Projection de Newman :



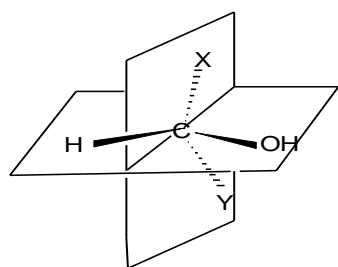
L'observateur du côté de ^2C regarde la molécule suivant l'axe $^2\text{C}-^3\text{C}$, ^2C et ^3C représentés par un cercle et son centre.

Les liaisons de l'atome ^2C partent du centre, celles de l'atome ^3C de la circonférence.

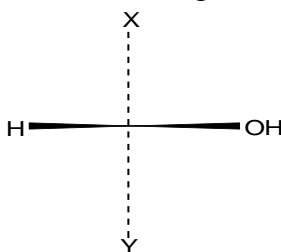


4-Projection de Fisher :

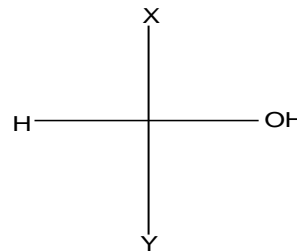
L'atome de carbone (d'hybridation SP^3) soit dans le plan de projection, avec 2 liaisons pointant vers l'avant et contenues dans un plan horizontal. Les deux autres atomes sont alors dans un plan vertical et dirigé vers l'arrière.



Vue spatiale

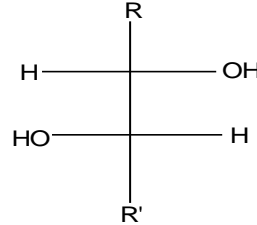
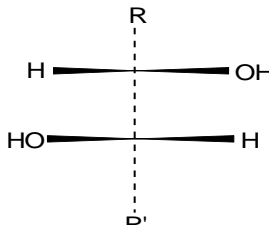
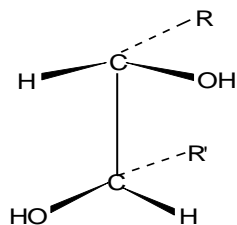


Représentation projective



Représentation de Fisher

Dans le cas d'une molécule contient plus de 2 atomes de carbone (SP^3)



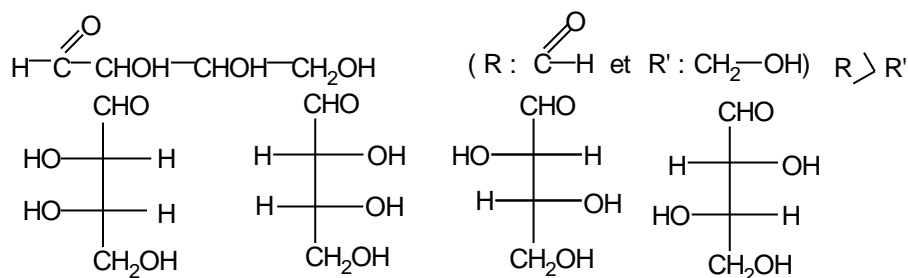
Projection de Fisher

La liaison C-C appartient au plan vertical contenant la chaîne principale, celle-ci étant dirigée vers l'arrière.

Le substituant dont le nombre d'oxydation est le plus élevé est placé en haut (ordre de priorité : $-\text{COOH} > -\text{CHO} > -\text{CH}_2\text{OH} > \text{C}_n\text{H}_{2n-1}$).

Dans le cas où les extrémités sont identiques : $R \equiv R'$, le C de l'indice « 1 » est placé en haut (selon la nomenclature de l'IUPAC).

Exemple :



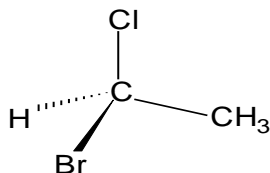
Stéréoisoméris

Des stéréoisomères sont des composés de la même constitution (même formule développée plane mais dont la disposition des atomes dans l'espace est différente, il existe deux types de stéréoisomères.

Centre d'asymétrie ou centre de chiralité :

Carbone asymétrique :

Un atome tétraédrique ou tétragonal portant quatre substituants différents (hybridé sp^3) : (C^* astérisque)

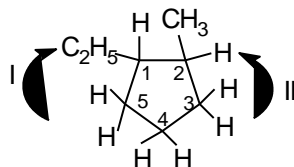


Molécules cycliques :

Pour chaque carbone 2 substituant sont remplacés par le cycle.

Exemple : éthyle-1 méthyl-2 cyclopentane

Quand on parcourt le cycle dans les sens (I) et (II) :

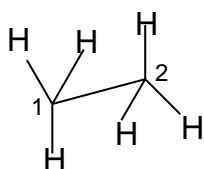


Pour 1C { (I): 2CHCH_3 , 3CH_2 , 4CH_2 , 5CH_2 .
 (II): 5CH_2 , 4CH_2 , 3CH_2 , 2CHCH_3 .

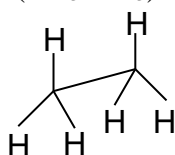
L'ensemble des groupes (sens I et II) ne se superpose pas \rightarrow $^1C^*$ et $^2C^*$ (sont asymétriques).

Isomères conformationnels ou conformères :

Exemple : Molécule d'éthane (CH_3-CH_3)

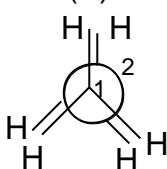
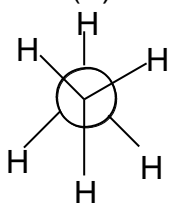


(A)



(B)

perspective



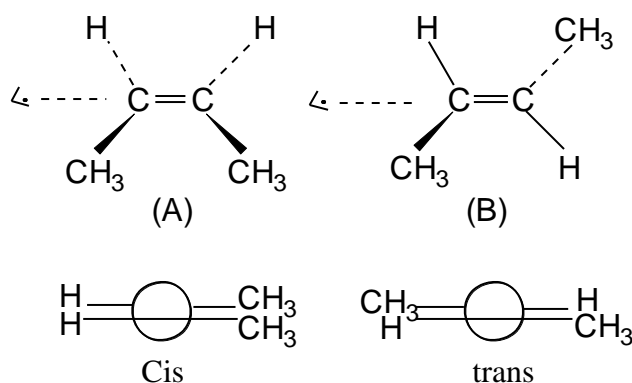
Newman

(A) conformation décalée (B) conformation éclipsee

Une relation autour $^1C-^2C$ permet de passer de (A) \rightarrow (B), il existe une infinité des conformères. D'après l'angle α de rotation la molécule (A) est plus stable où les atomes d'hydrogène sont plus éloignés \leftrightarrow les effets répulsifs sont minimums).

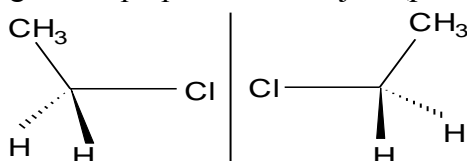
Isomères configurationnels ou isomères de configuration :

Exemple : butène -2 ($CH_3-CH=CH-CH_3$)

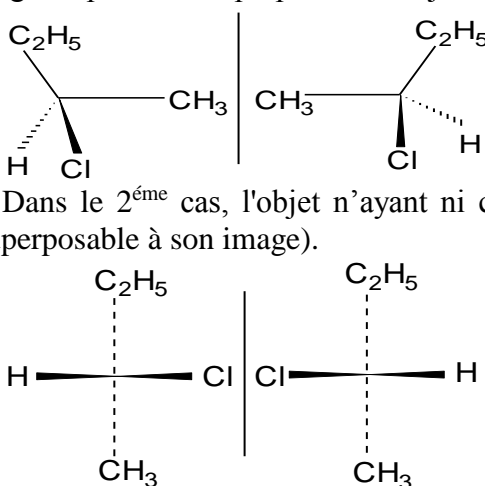
**Enantiométrie :**

Si nous comparons un objet et son image dans un miroir plan, deux cas peuvent se présenter.

1-L'image est superposable à l'objet : (possède un plan ou centre de symétrie)



2-L'image ne peut être superposée à l'objet : (main gauche et droite)



Dans le 2^{ème} cas, l'objet n'ayant ni centre ni plan de symétrie, est un chiral (non superposable à son image).

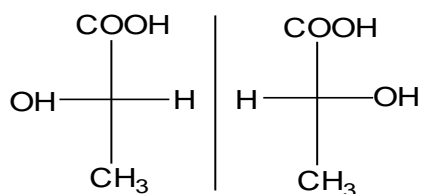
Les deux molécules sont des stéréoisomères → Enantiomères

L'activité optique des énantiomères :

Si un faisceau de lumière polarisée traverse une substance chirale, celle-ci fait tourner le plan de vibration d'un angle α .

« Pour qu'un composé soit optiquement actif il faut et il suffit que sa molécule soit chirale ».

Exemple : l'acide lactique :



acide (+) ou d lactique acide (-) ou l lactique

Les deux configurations sont des énantiomères leur pouvoir rotatoire est égale en valeur absolue mais de signe opposé :

$$[\alpha]_D = +3,5^0 \quad [\alpha] = -3,5^0$$

$\alpha > 0 \rightarrow$ L'observateur tourne l'analyseur vers la droite :

La substance est alors dextrogyre (d ou +).

$\alpha < 0 \rightarrow$ L'observateur tourne l'analyseur vers la gauche

La substance est alors lévogyre (l ou -).

Remarque :

Le mélange équi-moléculaire de deux énantiomères est un mélange Racémique (n'a aucun effet sur la lumière polarisée).

Configuration absolue d'un carbone asymétrique :

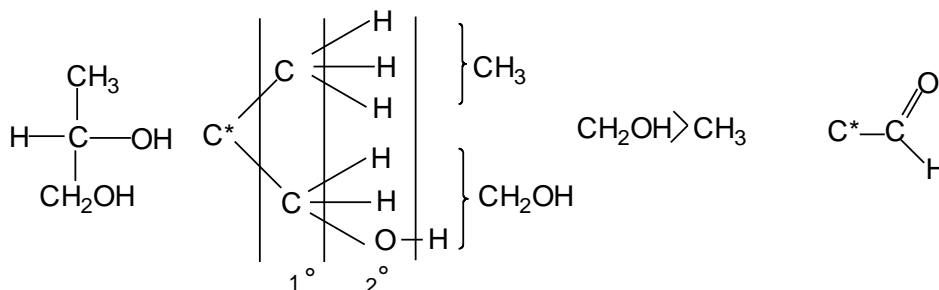
1-Nomenclature: R, S

Cette nomenclature R, S est établie de la façon suivante :

a- On classe les substituant par ordre décroissant des numéros atomiques « Z ».

Quand deux atomes identiques liés au C*, on considère les atomes en 2^{ème} position, celui de numéro atomique le plus élevé à priorité.

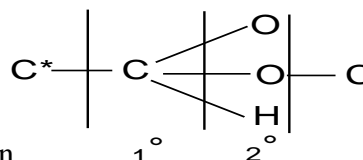
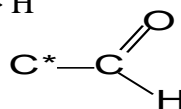
Exemple : ${}_8\text{O} > {}_6\text{C} > {}_1\text{H}$



$\text{OH} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{CH}_3 > \text{H}$

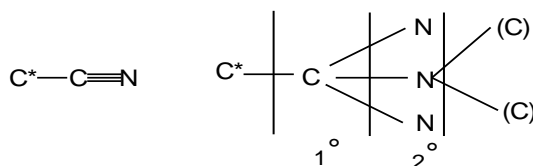
Remarques :

1/ est représenté par

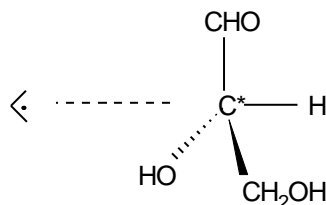


L'atome doublement lié compté 2 fois en 2^{ème} position.

2/



b- On regarde la molécule suivant la liaison formée par le C* et le substituant classé dernier. Le C* est placé en avant.



c- Si l'ordre des substituants est vu dans le sens des aiguilles d'une montre \rightarrow

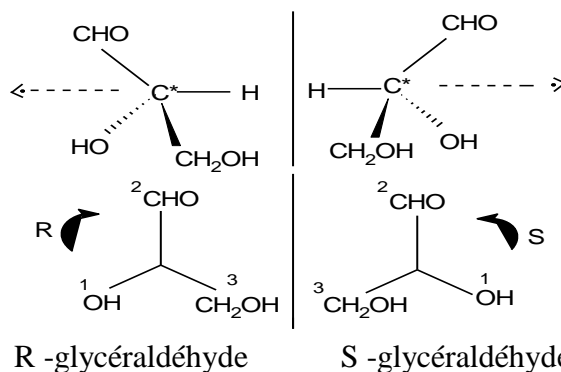
La configuration dite R (Rectus).

- Si l'ordre des substituants est vu dans le sens inverse des aiguilles d'une montre \rightarrow

La configuration dite S (Sinister).

Nous remarquons que les deux configurations R et S sont énantiomères.

Exemple: $\text{OH} > \text{CHO} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$



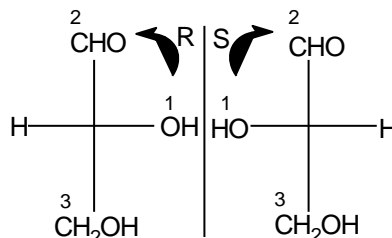
2-Nomenclature D et L de Fischer:(utilisée dans la série des Oses et acides aminés).

Dans la molécule de D – glycéraldéhyde, le groupe hydroxyde-OH est situé à droite dans la projection de Fischer :

La configuration D et L uniquement structurale et non physique

D \neq d (dextrogyre) et L \neq l (lévogyre).

L'arrangement spatial \neq pouvoir rotatoire spécifique.



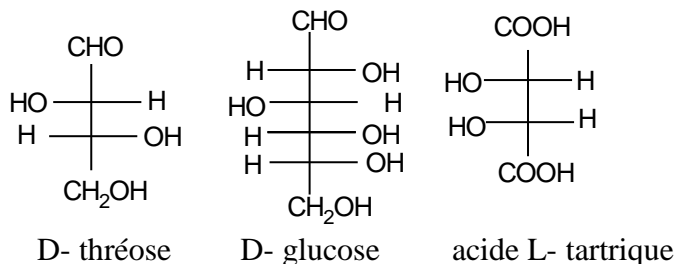
D- glycéraldéhyde L- glycéraldéhyde.

Remarques :

1-la chaîne carbonée comporte n carbones :

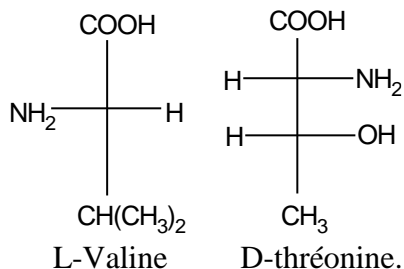
La configuration est D lorsque le carbone C* porte l'indice (n-1) est de configuration D:

Exemple :

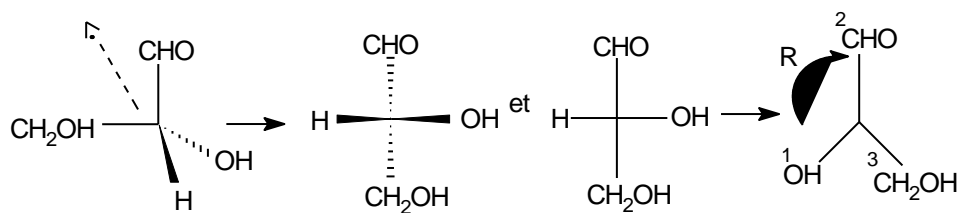


2-dans les cas des acides aminés : le groupe NH₂ est pris comme référence.

Exemple :



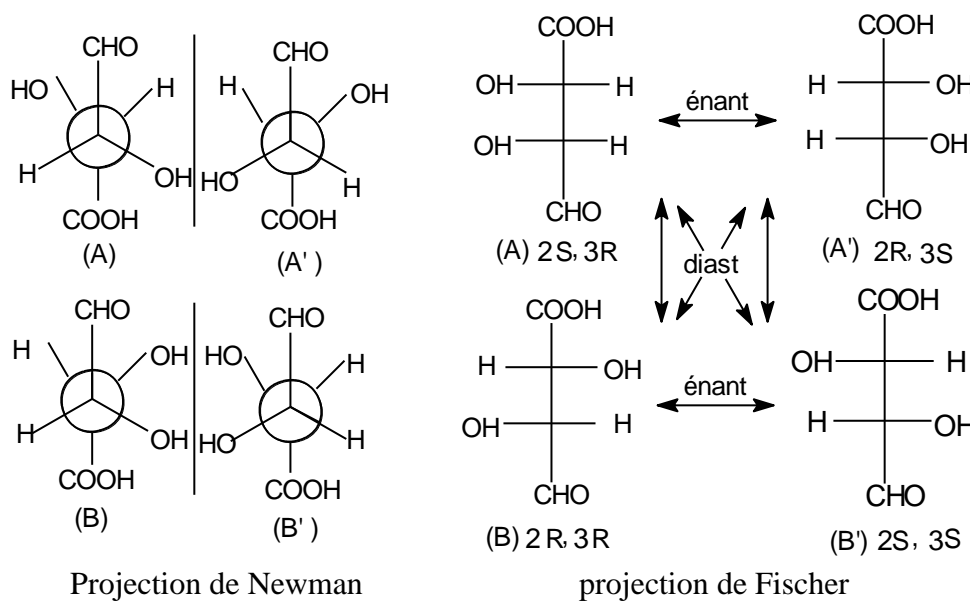
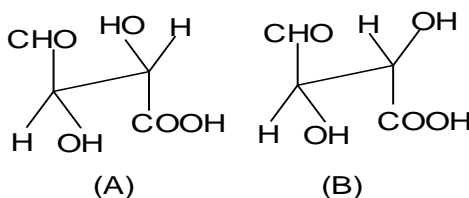
3-Convention de Cram \rightarrow projection de Fischer \rightarrow configuration R et S.



Molécules ayant deux centres d'asymétrie :

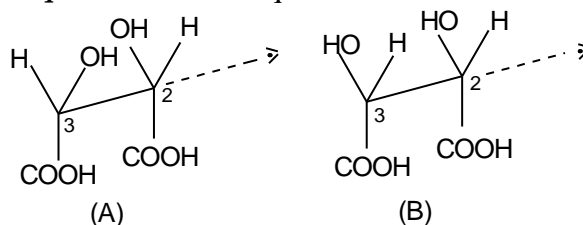
Molécules à chaînes ouvertes :

1- Les deux C^* sont différents : $\text{CHO}-^*\text{CHOH}-^*\text{CHOH}-\text{COOH}$

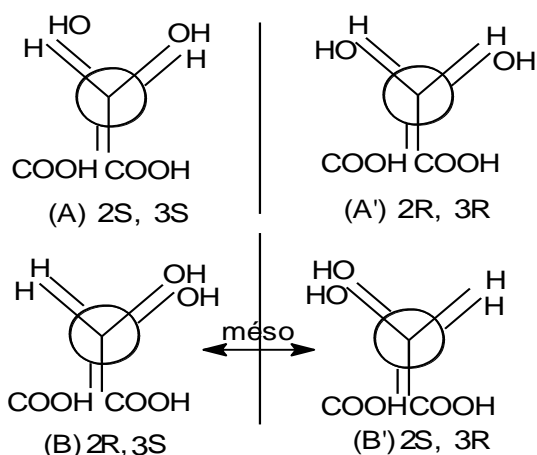


\longleftrightarrow Relations d'énantiométrie, \longleftrightarrow Relations de diastéréoisométrie.
 Les configurations de diastéréoisomères ne sont pas images l'une de l'autre. Il y a 4 couples de diastéréoisomères.

2- Les 2 C^* sont identiques : acide tartrique $\text{COOH}-^*\text{CHOH}-^*\text{CHOH}-\text{COOH}$.



(B) présente un plan de symétrie.
 (A) n'a aucun élément de symétrie

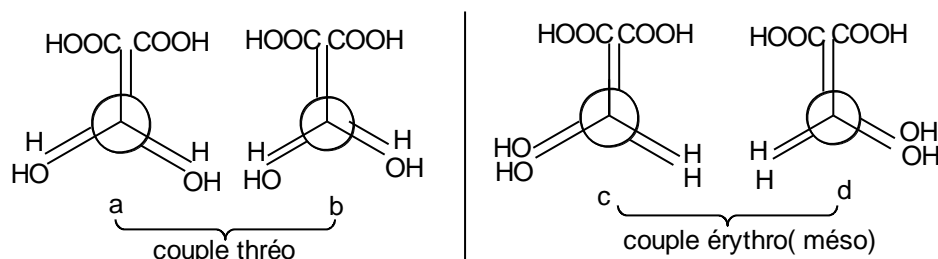


(B') est superposable à (B)
une rotation de $180^\circ \rightarrow$
configuration achiral
(présence d'un élément de
symétrie).

Nomenclature : érythro – thréo :

Dans le cas de 2 C* (au moins 2 couples de substituants identiques) isomère érythro : dans la conformation éclipsé les substituants identiques sont en vis à vis.

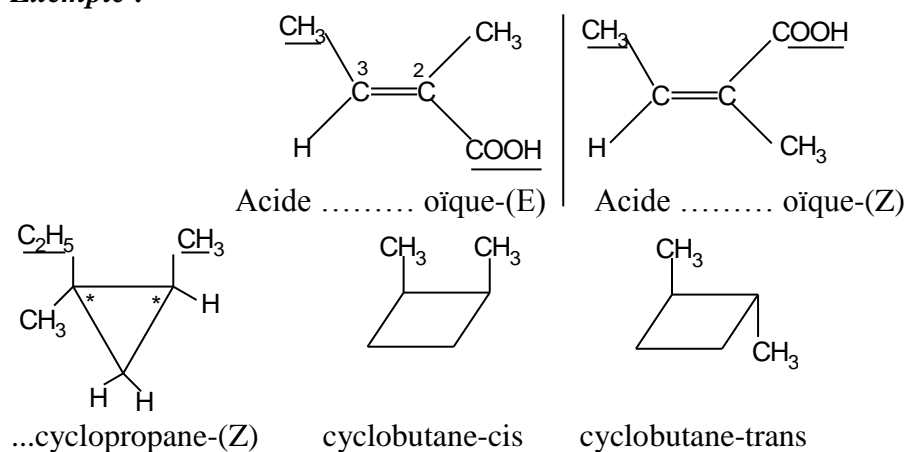
Les isomères érythro et thréo sont facile a observer en projection de Fischer.



La nomenclature Z et E : (Isomère éthylénique) :

Sur chaque atome de carbone doublement lié on détermine le substituant prioritaire. Si les 2 substituants prioritaire sont d'un même coté de la double liaison (relation cis) \rightarrow la configuration est Z s'ils sont de part et d'autre (relation trans) \rightarrow la configuration E

Exemple :



Polarisation des liaisons

Effet inductif :

La liaison ionique, rencontrée dans les combinaisons d'éléments d'électro-négativité très différente. Dans une liaison covalente dissymétrique la densité électronique est plus forte autour de l'élément le plus électronégatif $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$.

L'effet inductif est caractéristique, des enchaînements comportent plusieurs liaisons covalentes consécutives.

Soit la molécule $^3C - ^2C - ^1C - Cl$ la liaison $-^1C - Cl$ est polarisée, l'attraction que le chlore exerce sur les électrons n'affecte pas seulement ceux qui sont les plus proches de lui, mais elle fait également sentir sur les électrons plus lointains des liaisons avoisinantes : $\overset{+}{C}1 \ll \ll \overset{-}{C}1 \ll \overset{-}{C}2 < C3$.

Si le carbone porte un élément moins électronégatif que lui (un métal) : $Na \gg \gg C \gg \gg C \gg C$.

Classement des effets inductifs :

La référence est l'atome de l'hydrogène :

* effet inductif attracteur d décroissant (-I) :

$NO_2 > SO_3H > F > Cl > OH > OCH_3 > NH_2 > NHR > H$.

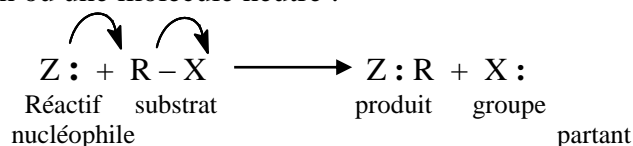
*effet inductif donneur croissant (+I).

$H < -CH_3 < -C_2H_5 < -CH(CH_3)_2 < -C(CH_3)_3 < -C(C_2H_5)_3 < MgX < Na$.

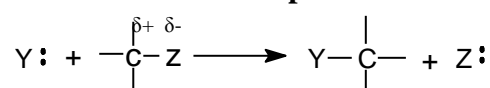
Les grands classes de réactions :

I- Substitutions nucléophile (SN) :

Le nucléophile, dans tous les cas, porte un doublet libre et ce peut être un anion ou une molécule neutre :



Substitutions nucléophiles sur un carbone saturé :

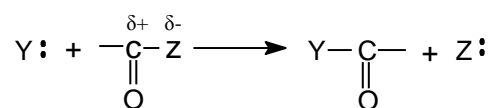


Y: OH^- , RO^- , ArO^- , CN^- , $RC \equiv C$

Substrat : dérivés halogène.

Z (groupe partant) : X^-

Substitution nucléophile sur un carbone insaturé :



Y : R^- , NH_3 , amine, $RCOO^-$, RO^-

Substrat : chlorure d'acide.

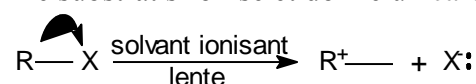
Z : Cl^-

L'étude cinétique et stéréochimique des SN conduit à envisager 2 processus différents représentés par deux mécanismes l'un dit SN1, l'autre SN2.

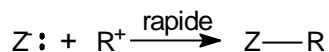
a-Mécanisme SN1 :

La RX se décompose en deux étapes

*le substrat s'ionise et donne un carbocation :



*le carbocation est rapidement attaqué par Z^- :

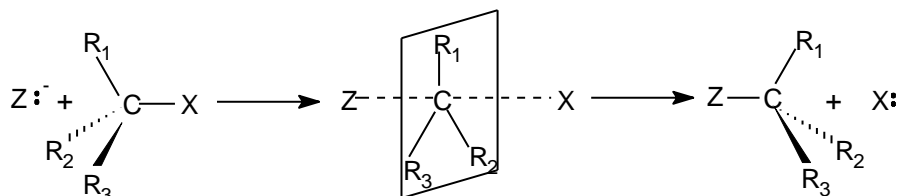


La RX « SN1 » est monomoléculaire

b-mécanisme SN2 :

Le passage par un complexe intermédiaire, qui due a un début de formation de liaison Z - C.

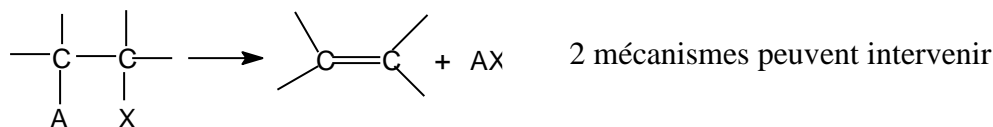
La fixation du nucléophile Z⁻ et le départ du nucléophile X⁻ sont simultanés :



Une seule étape : la RX « SN2 » est bimoléculaire.

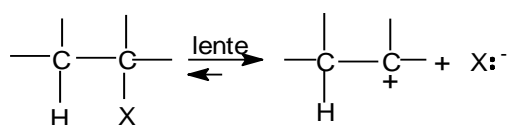
II- Eliminations :

L'inverse de RX d'addition une molécule perd deux atomes ou groupe d'atomes portés par 2 atomes de carbones (élimination 1, 2 : deux carbones voisins).

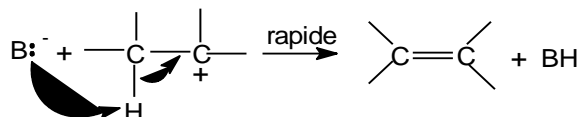


a-Mécanisme E1 : en 2 étapes.

*formation lente d'un carbocation sous l'action d'un solvant ionisant :



*le carbocation est rapidement attaqué par la base B⁻ qui arrache un proton H⁺ :

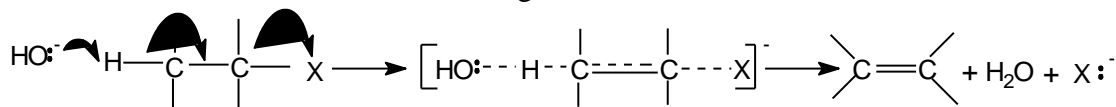


E1 est monomoléculaire.

b-Mécanisme E2 :

La RX est concertée, continue, avec transfert électronique :

Réactif → substrat → nucléofuge

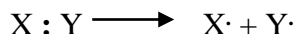


La base attaque la liaison C - H et liaison C - X se polarise, cette polarisation est plus élevée que la liaison C - X est parallèle et de sens contraire à la liaison C-H

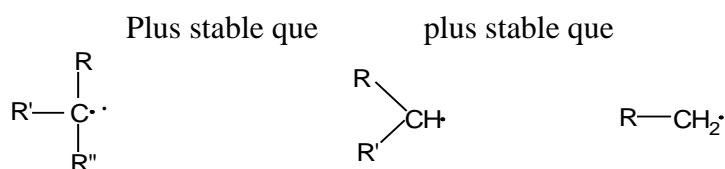
La RX « E2 » est bimoléculaire.

III- Réaction Radicalaires :

La rupture homolytique d'une liaison covalente.

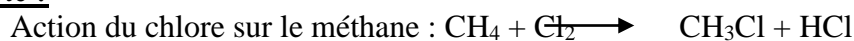


Conduit à la formation de 2 radicaux libres (atomes possédant un électron impaire, sans charge électronique).

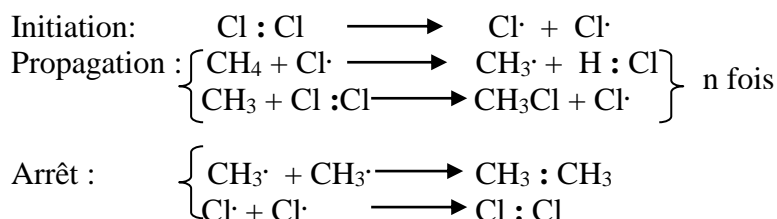


Radicaux tertiaires radicaux secondaire radicaux primaires

Exemple :



C'est une RX « en chaîne », photochimique, qui s'effectue grâce à une quantité d'énergie sous la forme de rayonnement ultraviolet :



Addition Radicalaire :

Dans les alcènes et les alcynes. La faible énergie de liaison π permet sa rupture homolytique :



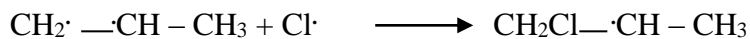
La réaction s'effectue suivant 3 étapes :

1- initiation : le radical amorce la réaction (sources de radical les peroxyde).



2- propagation : $\text{R} - \text{O}^\bullet + \text{HCl} \longrightarrow \text{R} - \text{OH} + \text{Cl}^\bullet$

Cl^\bullet : attaque alors une molécule de substrat (C_3H_6) où il partage son électron célibataire avec un électron π .



La RX se propage: $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}^\bullet - \text{CH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{Cl}^\bullet$

Terminaison :

La RX se termine par épuisement du substrat ou des radicaux dans le milieu réactionnel.

