



Nîce  
Tutorat  
FACULTE DE MEDECINE

## TUT' RENTREE 2010 - CHIMIE ORGANIQUE

### I. Structure des molécules

#### 1) Nomenclature systématique

##### ■ Intérêt

La chimie organique est la chimie des composés d'origine naturelle ou synthétique qui contiennent l'élément carbone.

Le nom de la molécule doit contenir toutes les informations sur l'organisation des atomes dans la molécule (nombre d'atomes de carbone dans la chaîne carbonée / ramifications / nature, nombre et position des fonctions organiques).

Ces règles permettent d'associer à chaque formule développée un nom qui ne peut appartenir qu'à elle et, inversement d'établir sans ambiguïté, à partir d'un nom, la structure du composé qu'il désigne.

##### ■ Principales fonctions organiques

Une molécule organique est constituée d'une chaîne carbonée sur laquelle viennent se greffer soit des atomes d'hydrogène soit des groupements d'autres atomes. Chacun de ces groupements permet de déterminer la fonction organique d'une molécule.

Voici les principales fonctions organiques rangées par ordre d'oxydation décroissante soit par **ordre de priorité décroissante** :

Fonction	Structure	Si substituant : Préfixe	Si fct° principale : suffixe	Fonction	Structure	Si substituant : Préfixe	Si fct° principale : suffixe
Acide carboxylique		carboxy-	acide -oïque	Acétal		-	-
Acide sulfonique		sulfo-	acide -sulfonique	Hémiacétal		-	-
Ester		R-oxycarbonyl	-oate d'-yle	Alcool		hydroxy-	-ol
Halogénure d'acyle		Halogéno carbonyl-	halogénure de -oyle	Thiol		sulfanyl-	-thil
Amide		carbamoyl-	-amide	Amine		amino-	-amine
Nitrile		cyano-	-nitrile	Ether oxyde		alkoxy	-
Aldéhyde		formyl-	-al	Sulfure		-	-
Cétone		oxo-	-one	Peroxyde		peroxy-	-
Imine		imino-	imine	Epoxyde		epoxy-	-
Les groupes halogéno- et nitro- sont <u>toujours</u> des substituants et sont placés en préfixe ; F, Cl, Br, I, NO <sub>2</sub>							

##### ■ Nomenclature des alcanes

Le nom des alcanes linéaires est composé d'un préfixe indiquant le nombre d'atomes de carbone et de la terminaison « ane » indiquant que la molécule appartient à la famille des alcanes.

Méthane	CH <sub>4</sub>	Heptane		Cyclohexane	
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Octane		Benzène (phényl)	
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Nonane		Naphtalène	
Butane		Décane		Pyrrole	
Pentane				Furane	
Hexane				Pyridine	

Pour les alcanes ramifiés, il faut indiquer la position et la nature des groupements alkyles. Le nom d'un groupement alkyle découle de celui de l'alcane de même nombre de carbone : on remplace la terminaison « ane » par « yl » : méthyl, éthyl, propyl, butyl...

1. on repère la chaîne carbonée la plus longue : c'est elle qui donnera son nom à l'alcane
2. on numérote cette chaîne de manière à ce que la ramification porte le plus petit numéro possible
3. on indique la position de la ramification, puis son nom, suivi du nom de l'alcane

S'il y a plusieurs ramifications, on les énumère par ordre alphabétique.

Compléter :

	Nom :
	Nom :

##### ■ Nomenclature des molécules complexes

Le nom systématique des autres molécules découle de celui des alcanes : on enlève le « e » au nom de l'alcane et on ajoute une terminaison qui indique à quelle famille la molécule appartient.

Quand une molécule possède plusieurs fonctions, celle qui donne la terminaison du nom et la numérotation de la chaîne carbonée est la fonction la plus oxydée, on parle de fonction prioritaire.

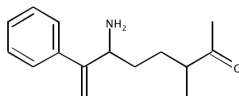
Les fonctions secondaires sont traitées comme les ramifications : on les indique par un préfixe précédé d'un indice de position.

Hiérarchie d'une molécule :

Préfixes	Hydruire Parent	Insaturations	Suffixe
----------	-----------------	---------------	---------

## Méthode universelle IUPAC :

- 1) identifier les fonctions de la molécule :  
*cétone et amine*
- 2) identifier la fonction principale et les autres deviennent des fonctions secondaires (substituants) :  
*cétone : principal, amine secondaire*
- 3) placer le nom de la fonction principale en suffixe et des fonctions secondaires en préfixe :  
*-one et amino-*
- 4) Identifier la chaîne carbonée la plus insaturée puis la plus longue qui porte la fonction principale (Hydruire parent) et la numéroté de façon à ce que la fonction principale ait le numéro le plus petit (devant suffixe).  
*8 carbones, octan-2-one.*
- 5) Placer les insaturations entre l'hydruire parent et le suffixe et les numéroté en faisant en sorte qu'elles aient le numéro le plus petit après la fonction principale.  
*Oct-7-én-2-one*
- 6) Placer les substituants en préfixes par ordre alphabétique (-ane devient -yl).  
*6-amino-3-méthyl-7-phényloct-7-én-2-one*




## 2) Représentation des molécules

### 1. Formules de constitution : exemple de l'éthane

<b>La formule brute</b>	ne donne que la composition de la molécule et ne renseigne pas sur l'arrangement des atomes.	
<b>La formule développée</b>	fait apparaître toutes les liaisons de la molécule.	
<b>La formule semi développée</b>	ne fait pas apparaître que les liaisons simples avec l'hydrogène	
<b>La formule topologique</b>	ne fait apparaître que les hétéroatomes et symbolise les liaisons carbone-carbone par un trait	

### 2. Représentation spatiale

Certaines molécules ne diffèrent que par l'arrangement des atomes dans l'espace, il est donc nécessaire de disposer de représentations rendant compte de la structure spatiale des molécules.

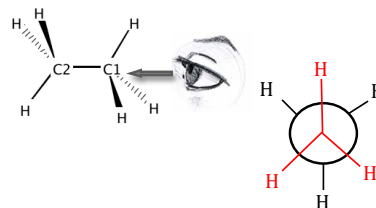
#### ■ Représentation de cram



La représentation de Cram du méthane CH<sub>4</sub> est la suivante :

- un trait plein représente une liaison dans .....
- un triangle noir représente une liaison .....
- un triangle hachuré représente une liaison en arrière du plan .....

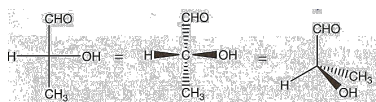
## Représentation en projection de Newman :



Pour passer de la représentation de Cram à celle de Newman, on regarde la molécule dans l'axe de la liaison entre deux carbones voisins et on projette dans un plan frontal.

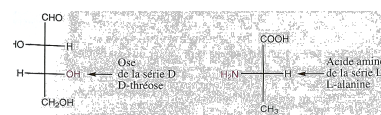
L'atome de devant est représenté par un point, les liaisons sont représentées par des segments issus de ce point. L'atome de derrière est un cercle, les liaisons sont représentées par des segments qui s'arrêtent à la périphérie du cercle.

#### ■ Représentation de Fisher



C'est une représentation en 2 dimensions, utilisée notamment pour les oses et les acides aminés. La molécule est construite en forme de croix, le carbone central est situé au point d'intersection.

Les lignes horizontales pointent vers l'avant, les lignes verticales vers l'arrière.



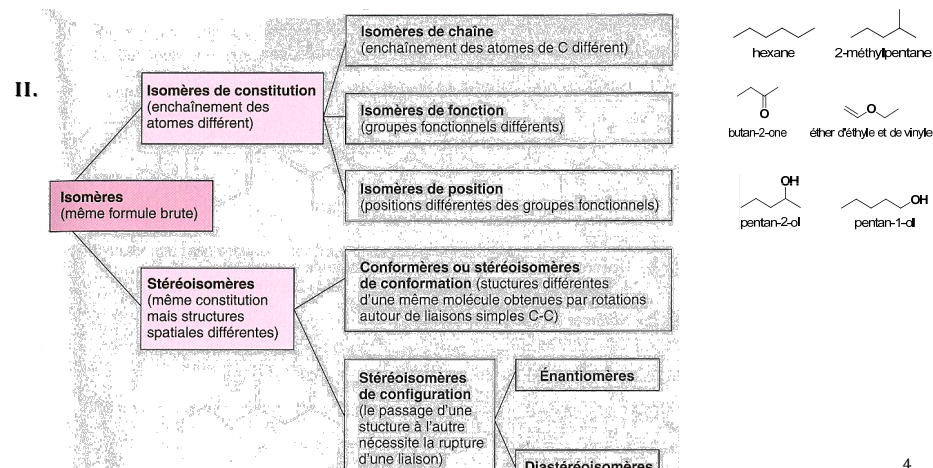
Pour les oses et les acides aminés, on place la chaîne carbonée la plus longue verticalement, la fonction la plus oxydée (principale) vers le haut, on numérote la chaîne carbonée de manière à ce que la fonction la plus oxydée ait le plus petit numéro (donc de haut en bas).

Si le stéréocentre de numéro le plus élevé est représenté en Fisher avec la fonction -OH ou -NH<sub>2</sub> vers la gauche, l'ose ou l'acide aminé appartient à la série L, sinon il appartient à la série D.

### 3. Isomérisie

On appelle isomère des molécules différentes ayant la même .....

L'isomérisie se divise en plusieurs familles :



## Stéréo-isomérie de conformation

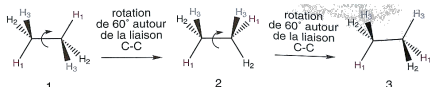
Une liaison simple carbone-carbone est libre de tourner, les substituants liés à ces carbones sont donc susceptibles d'occuper des positions différentes les uns par rapport aux autres. On appelle stéréo-isomérie de conformation la relation existant entre 2 structures se déduisant l'une de l'autre par rotation autour d'une liaison simple.

Le passage d'un conformère à un autre ne nécessite pas la rupture d'une liaison, la barrière d'énergie potentielle à franchir est en général faible. C'est pourquoi, à température ambiante, deux conformères ne sont généralement pas séparables.

### 1) Conformation des molécules linéaires

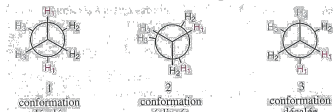
#### 1. Cas de la molécule d'éthane,

Dans la molécule d'éthane, la liaison carbone-carbone est libre de tourner, les deux groupements méthyles peuvent donc occuper une infinité de positions. On dira que l'éthane existe sous forme d'une infinité de conformère.



Puisque pour chaque méthyle, les 3 hydrogènes sont indiscernables, les conformations 1 et 3 sont identiques. En revanche, la position relative des hydrogènes diffère dans la conformation 2.

En représentant ces 3 structures en Newman, on constate que dans la conformation 2, les hydrogènes portés par le premier carbone éclipsent ceux portés par le second carbone : on parle de conformation éclipsée. Dans les conformations 1 et 3, tous les atomes sont en vis-à-vis : on parle de conformation décalée.

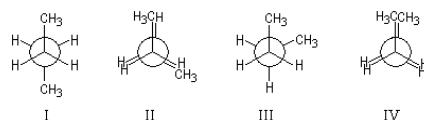
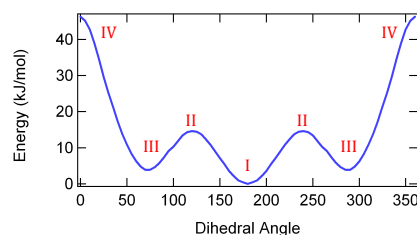


Entre ces 2 conformations extrêmes, existent une infinité de conformations intermédiaires pour lesquelles les hydrogènes portés par le premier carbone sont plus ou moins éloignés de ceux portés par le second.

Les conformations décalées et éclipsées n'ont pas la même énergie potentielle, en raison de l'existence de répulsions. Plus les atomes d'hydrogène sont éloignés, plus la structure est stable.

La conformation décalée est donc la ..... stable, la conformation éclipsée la ..... stable.

On peut représenter un diagramme donnant l'énergie potentielle en fonction de l'angle  $\alpha$  de torsion entre deux hydrogènes choisis arbitrairement sur chacun des atomes de carbone.



I : conformère anti, c'est le plus bas en énergie et un puits d'énergie

II : conformation éclipsée où les forces de répulsion sont maximales

III : conformère décalé gauche

IV : conformation syn: les 2 groupes principaux portés par les carbones sont proches (angle de 0°, l'énergie est maximale)

## 2. Généralisation

On appelle conformère ou stéréoisomères de conformation, deux structures qui découlent l'une de l'autre par rotation autour d'une liaison simple. La plus ou moins grande stabilité d'une conformation par rapport à une autre dépend des gênes stériques existant entre les différents atomes de la molécule : la conformation est d'autant plus stable que les atomes sont .....

### 2) Conformations des cycles à six atomes

#### 1. Cas de la molécule de cyclohexane

Le cyclohexane est un alcane cyclique à six atomes de carbone

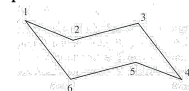


Dans cette molécule, chaque carbone est tétravalent et tend à adopter une géométrie tétraédrique, ce qui n'est pas compatible avec une géométrie plane de la molécule. Du fait des rotations autour des liaisons carbone-carbone, la molécule peut adopter plusieurs conformations dont la plus stable est dite conformation chaise. Il est important de savoir représenter soigneusement une telle conformation.

#### 2. Représentation en perspective du cyclohexane en conformation chaise

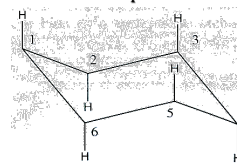
##### ■ Représentation de la structure carbonée

Dans cette conformation, les carbones 2, 3, 5 et 6 sont situés dans un même plan, le carbone 1 est au dessus de ce plan et le carbone 4 en dessous. Pour la représenter, on respecte les règles suivantes :



- chacune des six liaisons carbone-carbone est représentée par un trait plein
- les carbones 5 et 6 sont respectivement représentés en dessous (voire très légèrement à gauche) des carbones 2 et 3, les carbones 2 et 6 sont plus bas que les carbones 3 et 5 :
- les liaisons carbone-carbone sont parallèles deux à deux (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> parallèle à C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> parallèle à C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> parallèle à C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>)

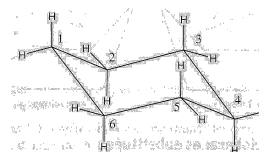
##### ■ Représentations des liaisons axiales



Les liaisons axiales sont représentées verticalement :

Sur les carbones 1, 3, 5 les liaisons axiales pointent vers le haut, sur les carbones 2, 4 et 6 les liaisons axiales pointent vers le bas

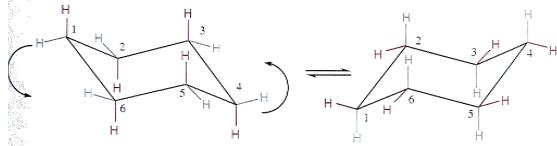
##### ■ Représentation des liaisons équatoriales



Les liaisons équatoriales sont parallèles aux liaisons C-C en  $\beta$  : la liaison équatoriale portée par le carbone 1 est parallèle à la liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> (ou C<sub>6</sub>-C<sub>5</sub>), la liaison équatoriale portée par le carbone 2 est parallèle à la liaison C<sub>4</sub>-C<sub>3</sub> (ou C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>) etc.

Pour chaque carbone, si la liaison axiale est montante, la liaison équatoriale est .....

Une autre conformation chaise existe. Le passage d'une chaise à l'autre ou interconversion chaise-chaise se fait par rotation autour des liaisons C-C : le plan C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> bascule légèrement, le carbone 1 passe en dessous du plan, le carbone 4 au dessus.



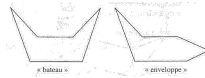
Lors de cette interconversion, on constate que :

- Les liaisons axiales deviennent équatoriales et inversement

- Les hydrogènes qui se trouvaient au dessus du plan restent au dessus.

Comme tous les hydrogènes sont identiques, ces 2 conformations chaise sont indiscernables, elles ont la même énergie potentielle. L'interconversion chaise-chaise se fait en passant par d'autres conformations plus hautes en énergie.

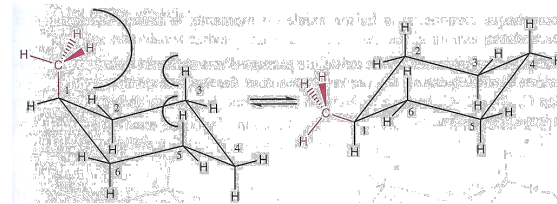
Citons par exemple, la conformation bateau et la conformation enveloppe :



### ■ Cas des cyclohexanes substitués

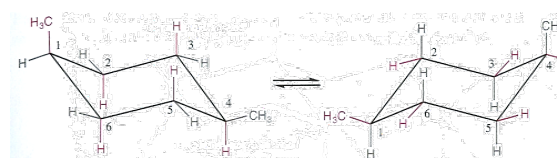
Si un ou plusieurs carbones du cycle sont substitués, les 2 conformations chaises ne sont plus nécessairement identiques.

Pour le méthylcyclohexane, les 2 conformations chaise sont les suivantes



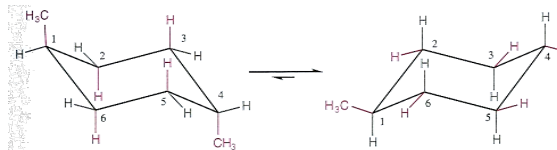
Dans la première conformation le groupement méthyle est en position axiale, dans la seconde, il est en position équatoriale. Lorsque le méthyle est en position équatoriale, il est loin du reste de la molécule. En revanche, en position axiale, il est proche des 2 hydrogènes axiaux situés du même côté de la molécule. Il en résulte une répulsion stérique, appelée interaction 1,3 diaxiale, conférant à cette conformation une plus grande énergie potentielle. Les 2 conformations sont en équilibre mais le conformère équatorial étant plus stable, il est prépondérant.

Pour les cyclohexanes portant plusieurs substituants, la conformation privilégiée sera celle qui permet au plus grand nombre de substituants ou aux substituants les plus volumineux de se trouver en position équatoriale.



Par exemple, pour le cis-1,4-diméthylcyclohexane (cis : les 2 groupements méthyles sont du même côté du cycle), les 2 conformations sont identiques, donc de même énergie potentielle.

En effet, pour chaque conformation, un groupement méthyle est en position axiale, l'autre en position équatoriale.



En revanche, le trans-1,4-diméthylcyclohexane (trans : les 2 groupements méthyles sont de part et d'autre du cycle peut exister sous 2 conformations chaise différentes :

La première conformation possède ces 2 groupements méthyles en position ..... elle est donc bien moins stable que la seconde pour laquelle les 2 groupements sont en position .....

## III. Stéréo-isomérisie de configuration

Des stéréoisomères de configuration ont la même formule développée et ne diffèrent que par l'arrangement des atomes dans l'espace. Contrairement aux stéréoisomères de conformation, le passage d'un stéréo-isomère de configuration à un autre nécessite la rupture de liaisons, et donc le franchissement d'une barrière d'énergie potentielle relativement élevée : des stéréoisomères de configuration sont .....

### 1) Classement des substituants

#### 1. Règles séquentielles de Cahn, Ingold, Prelog (CIP)

- règle 1 : la priorité des groupements augmente avec le numéro atomique Z de l'atome du substituant lié au carbone central.

Exemple :



1A																	2A											3A	4	5A	6	7A	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262
----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----	---	----	---	----	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

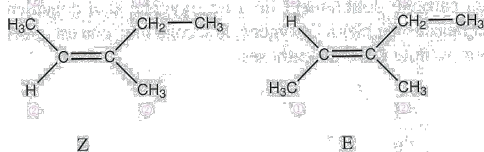


## 2. Applications

### • Configuration Z/E autour d'une double liaison carbone-carbone

Les rotations autour d'une double liaison carbone sont impossibles, la position des substituants des deux carbones doublement liés est donc .....

Dans le cas de carbones portant deux substituants différents, il en résulte deux géométries.



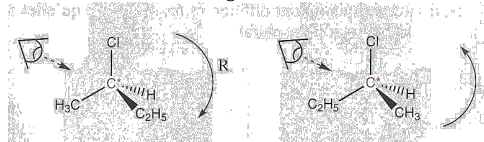
Pour distinguer ces deux molécules, on classe les 2 substituants portés par chaque carbone selon les règles CIP. Si les deux groupements prioritaires sont du même côté, la molécule est nommée ..... (zusammen, en allemand « ensemble »).

Si les deux groupements prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison, la molécule est nommée ..... (entgegen, en allemand « opposé »).

### • Configuration absolue d'un carbone asymétrique

Un carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à quatre substituants différents, les substituants peuvent alors s'arranger de deux manières différentes.

Une molécule possédant un et un seul carbone asymétrique existe sous une forme de 2 structures. Pour les nommer, on utilise les règles suivantes :



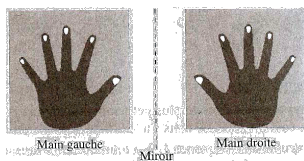
est de configuration R (*rectus*), sinon, elle est S (*sinister*).

- on numérote les 4 substituants du carbone asymétrique en utilisant les règles de CIP
- on regarde la molécule selon l'axe C\*-4, le petit substituant derrière
- si la séquence 1, 2, 3 est vue dans le sens des aiguilles d'une montre, le carbone asymétrique

## 2) Relation d'énantiomérie

### 1. Notion de chiralité

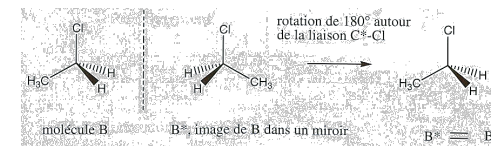
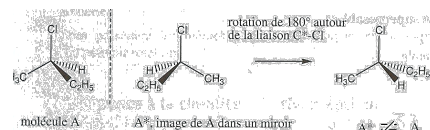
La chiralité est la propriété d'un objet de ne pas être superposable à son image dans un miroir. Le mot chiralité vient du grec *cheir* qui signifie main. En effet, si on place devant un miroir sa main droite, ce que l'on observe dans le miroir, c'est une main gauche, autrement dit l'image dans un miroir de la main droite est la main gauche et les deux mains, droite et gauche, sont différentes (on peut dire qu'elles ne sont pas superposables). La main est un objet .....



De la même manière, une chaussure est un objet chiral (l'image de la chaussure droite est la chaussure gauche et les deux chaussures sont différentes) mais une chaussette est en général un objet .....

**Donc, une molécule chirale est une molécule non superposable à son image dans un miroir plan. Une molécule chirale ne peut posséder ni plan ni axe de symétrie (l'absence de plan ou d'axe de symétrie est une condition à la chiralité).**

### Exemples :



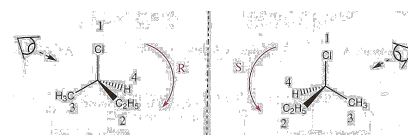
A et A\* (son image dans un miroir) sont deux structures différentes, on dira qu'elles sont non superposables. A est une molécule ..... (et par conséquent A\* aussi).

B et B\* sont en revanche identiques, B est une molécule ..... On aurait pu prévoir ce résultat, en effet, le plan passant par le carbone asymétrique, l'atome de chlore et le groupement -CH<sub>3</sub> est un plan de symétrie pour la molécule, B ne peut donc pas être chiral.

Attention, la présence de carbones asymétriques n'est ni une condition nécessaire, ni une condition suffisante à la chiralité : il existe des molécules chirales ne possédant pas de carbone asymétrique et des molécules possédant plusieurs carbones asymétriques et pourtant achirales. En revanche une molécule possédant un et un seul carbone asymétrique est nécessairement .....

Les molécules chirales existent sous forme deux énantiomères.

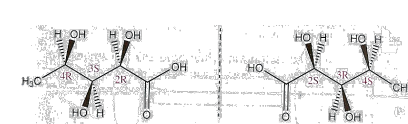
Deux énantiomères sont deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables.



Les deux molécules sont images l'une de l'autre dans un miroir plan et non superposables, ce sont deux énantiomères. L'énantiomère du (2R)-2-chlorobutane est le (2S)-2-chlorobutane.

la configuration absolue de TOUS les centres asymétriques.

Pour une molécule chirale possédant plusieurs carbones asymétriques, on passe d'un énantiomère à l'autre, en changeant



Exemple

Une molécule portant plusieurs carbones asymétriques peut être ACHIRALE, on parle de composé .....

L'énantiomère de l'acide (2R, 3S, 4R)-2,3,4-trihydroxypentanoïque est l'acide (2S, 3R, 4S)-2,3,4-trihydroxypentanoïque.

Pour revenir à l'exemple de la main, c'est un objet chiral, car elles sont non superposables. Et la main gauche et la main droite forment un couple d'énantiomère (l'énantiomère de la main droite est la main gauche).

Deux énantiomères possèdent les mêmes propriétés physiques et chimiques à l'exception de leur pouvoir rotatoire.

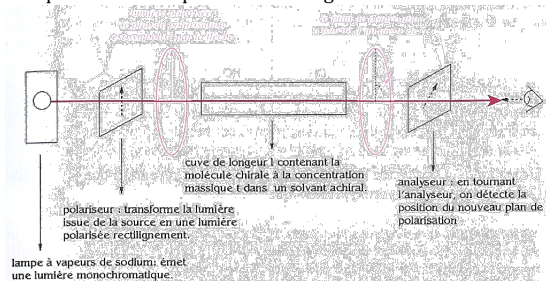
### 2. Une conséquence à la chiralité : l'activité optique

L'activité optique est une propriété physique de certaines molécules.

Une molécule optiquement active fait tourner le plan de la polarisation de la lumière polarisée rectilignement.

Attention, il ne faut surtout pas dire qu'une substance optiquement active dévie la lumière polarisée, c'est une erreur très fréquente. Ce n'est pas le rayon lumineux qui est dévié, il ne change pas de trajectoire, c'est le plan de polarisation qui tourne. (cette notion sera revue et détaillée dans le cours de biochimie).

Lorsque la lumière polarisée rectilignement traverse la cuve



de longueur  $l$  contenant la molécule chirale en solution dans un solvant achiral, le plan de polarisation est dévié d'un angle  $\alpha$  appelé pouvoir rotatoire.

La valeur de  $\alpha$  est donnée par la loi de Biot.

Une substance qui dévie le plan de polarisation vers la droite quand on regarde en direction de la source (par convention  $\alpha > 0$ ) est dite dextrogyre, une substance qui dévie le plan de polarisation vers la gauche ( $\alpha < 0$ ) est dite lévogyre.

La chiralité est une condition nécessaire et suffisante à l'activité optique autrement dit : une molécule est optiquement active si et seulement si elle est chirale.

Le pouvoir rotatoire spécifique est une grandeur caractéristique de la substance, il dépend de la température et de la longueur d'onde de la lumière utilisée.

Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques .....

Un mélange racémique est un mélange équimolaire de deux ....., un tel mélange est optiquement .....

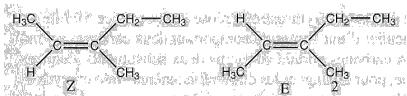
Attention il n'existe aucune relation entre le signe du pouvoir rotatoire et la configuration absolue du ou des éventuels carbones asymétriques de la molécule ou la série en Fisher.

### 3) Relation de diastéréoisomérisation

Deux diastéréoisomères sont deux stéréoisomères de configuration qui ne sont pas énantiomères.

Deux diastéréoisomères ont des propriétés chimiques, physiques et optiques différentes. Ils peuvent être séparés par distillation, cristallisation, chromatographie, contrairement à deux énantiomères.

#### 1. Diastéréoisomérisation Z/E

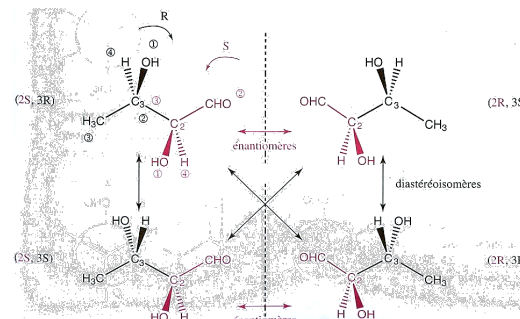


Les deux alcènes Z et E ont la même formule ..... mais des structures spatiales ..... ce sont des stéréoisomères. Pour passer d'une structure à l'autre, il faut rompre la double liaison, ce sont des stéréoisomères de configuration. Ils ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir, ce ne sont pas des énantiomères, il s'agit donc de diastéréoisomères.

## 2. Cas des molécules possédant plusieurs carbones asymétriques

Une molécule possédant  $n$  carbones asymétriques peut présenter jusqu'à  $2^n$  stéréoisomères de configuration puisque chaque carbone asymétrique peut être de configuration R ou S.

Une molécule possédant deux carbones asymétriques peut donc exister sous forme de ..... stéréoisomères de configuration.

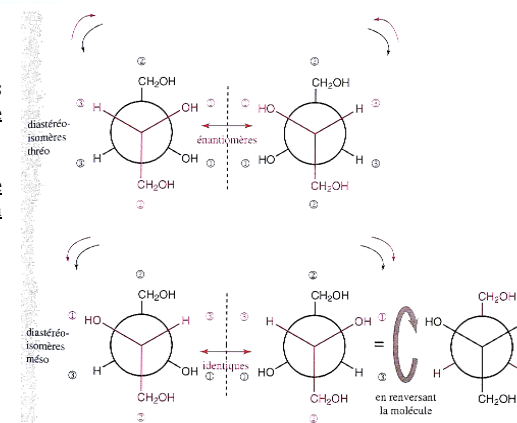


Prenons l'exemple du 2, 3, 4-trihydroxybutanal. La molécule existe sous forme de deux couples d'énantiomères (couple RR/SS et couple RS/SR).

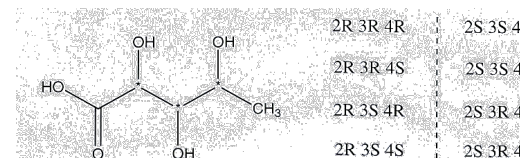
Entre deux structures non énantiomères, il existe une relation de .....

Attention, quand les deux carbones asymétriques sont liés à trois substituants identiques, il n'y a que ..... stéréoisomères de configuration.

L'un d'entre eux possède en effet un plan de symétrie, il est ..... et donc identique à son image (composé méso).



Pour une molécule possédant trois carbones asymétriques, il existe sous forme de  $2^3$  soit 8 stéréoisomères de configuration. Par exemple, pour l'acide 2,3,4-trihydroxypentanoïque, on a 4 paires d'énantiomères, entre toutes les autres structures, il existe une relation de .....



Si 2 stéréoisomères de configuration possèdent toutes leurs configurations absolues différentes ce sont des ..... Si au moins une configuration est identique ce sont .....