

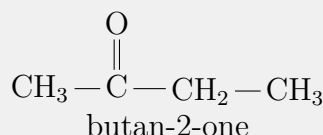
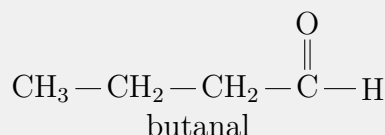
1 La stéréoisomérisation

1.1 Isomérisation

Des isomères sont des molécules ayant la même formule brute mais des structures différentes. On distingue principalement deux grandes catégories :

- Isomérisation structurale (ou isomérisation de constitution) : les atomes sont liés différemment. C'est le cas des isomérisations de chaîne, de position et de fonction.

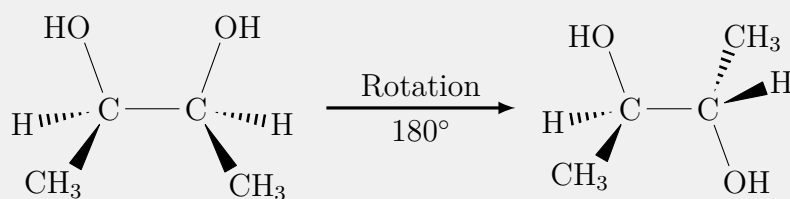
Exemple : On considère la molécule de formule brute suivante : C_4H_8O



Le butanal et la butan-2-one ont la même formule brute mais leurs atomes sont liés différemment : Il s'agit d'une isomérisation structurale.

- Isomérisation spatiale (ou stéréoisomérisation) : les atomes sont liés dans le même ordre, mais leur disposition spatiale diffère.

Exemple : La molécule de butan-2,3-diol obtenue après rotation de 180° autour de la liaison C-C.



Ces deux molécules ont la même formule brute mais la disposition spatiale des atomes n'est pas la même : Il s'agit d'une isomérisation spatiale.

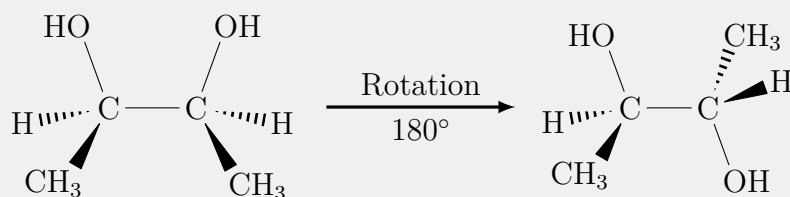
1.2 Stéréoisomérisation

Les stéréoisomères sont des isomères qui ont la même formule développée plane (même enchaînement d'atomes), mais des configurations spatiales différentes. Elles ne sont pas superposables.

Il existe deux types de stéréoisomères :

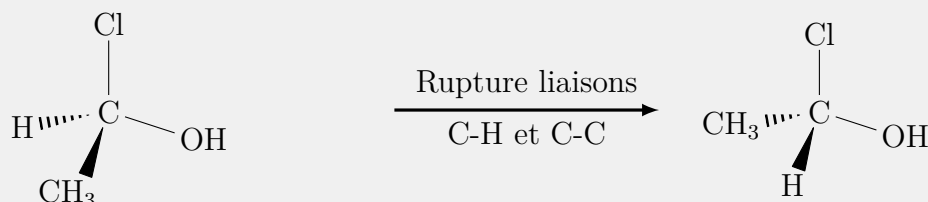
- les stéréoisomères de conformation : On passe d'un stéréoisomère de conformation à un autre par rotation autour d'une simple liaison. Le passage d'une conformation à une autre se fait sans rupture des liaisons simples.

Exemple : La molécule de butan-2,3-diol obtenue après rotation de 180° autour de la liaison C-C.



- les stéréoisomères de configuration : On passe d'un stéréoisomère de configuration à un autre par rupture d'une liaison. Les deux stéréoisomères sont des molécules différentes.

Exemple : La molécule de 1-chloroéthan-1-ol. Pour passer d'une molécule à une autre il faut casser les liaisons puis les reformer.



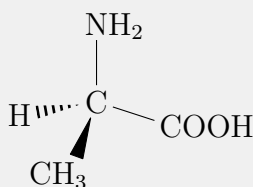
2 Représentations des molécules organiques

2.1 Représentation de Cram

La représentation de Cram est la visualisation des molécules dans l'espace. C'est une représentation en perspective. Pour cela, on adopte les conventions suivantes :

- Les liaisons dans le plan : A — B
- Les liaisons vers l'avant du plan : A \blacktriangleright B
- Les liaisons vers l'arrière du plan A \cdots B

Exemple : Représentation de Cram de l'alanine



Dans cet exemple, l'atome de carbone (C), le groupement d'atomes amino (NH_2) et le groupement d'atomes carboxyle (COOH) sont dans le plan. Le groupement d'atomes méthyle (CH_3) est devant le plan. Et l'atome d'hydrogène (H) est derrière le plan.

2.2 Projection de Fischer

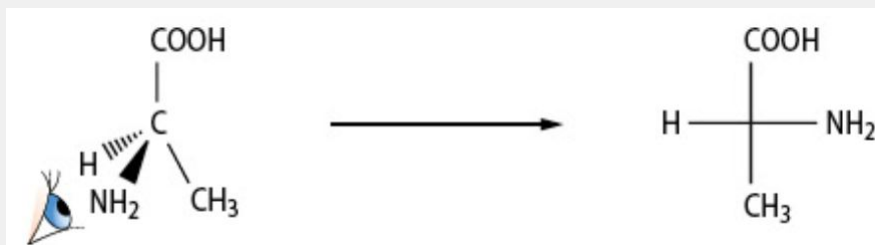
Il s'agit d'un mode de représentation plane d'une molécule. C'est une projection plane de la molécule à partir d'une représentation dans l'espace. Elle est surtout utilisée pour représenter les oses et les acides α aminés.

Le carbone central occupe le point d'intersection de deux lignes formant une croix ; les atomes ou groupements d'atomes liés à ce carbone occupent les extrémités de la croix.

Dans la représentation de Fischer, par convention, les liaisons horizontales ne sont pas dans le plan, mais pointent vers l'avant (vers l'observateur). Et les liaisons verticales pointent vers l'arrière.

Il faut toujours placer la chaîne carbonée principale à la verticale. Le carbone le plus oxydé (aldéhyde, acide carboxylique) est en haut.

Exemple : Représentation de Fischer de l'alanine



3 Centres stéréogènes et chiralité

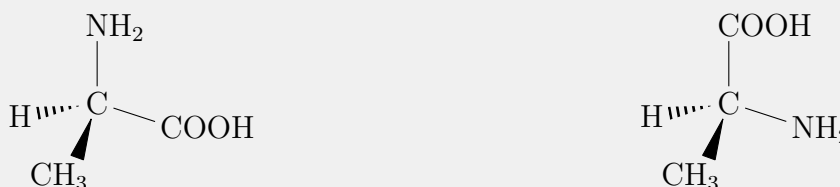
3.1 Centres stéréogènes

Un centre stéréogène est un atome d'une molécule qui peut donner naissance à des stéréoisomères distincts en changeant la disposition spatiale de ses substituants.

Il existe 2 types de centres stéréogènes :

- Cas d'un atome de carbone asymétrique (C*) : Un atome de carbone asymétrique est un atome de carbone lié à quatre atomes (ou groupe d'atomes) tous différents. On le note C*.

Exemple : Représentation de l'alanine

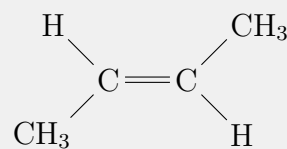
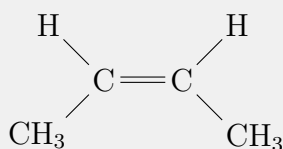
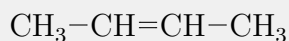


Dans cet exemple, les deux molécules ne sont pas superposables. Elles ne peuvent pas se déduire l'une de l'autre par des rotations autour des liaisons simples : pour passer de l'une à l'autre, il faut permuter deux groupements, donc casser des liaisons et en former de nouvelles.

Ces deux molécules constituent deux stéréoisomères de configurations distincts. Le carbone central est un carbone asymétrique, c'est un centre stéréogène.

- Cas d'une double liaison C=C : Une liaison C=C dont chacun des atomes de carbone C possède deux substituants différents est un centre stéréogène.

Exemple : On considère la molécule de but-2-ène de formule semi-développée :



Ces deux molécules ne sont pas superposables. La rotation autour d'une double liaison étant impossible, on ne peut pas passer de l'une à l'autre sans casser des liaisons.

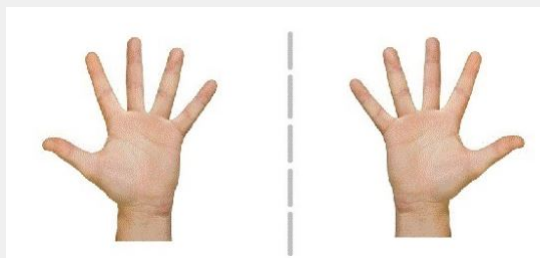
Ces deux molécules constituent deux stéréoisomères de configurations distincts du but-2-ène. La liaison C=C est un centre stéréogène.

3.2 Chiralité

3.2.1 Notion de chiralité

Un objet est chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. L'objet et l'image de cet objet ne sont donc pas identiques. Un objet qui n'est pas chiral est dit achiral.

Exemple : Les mains droite et gauche sont des objets chiraux. En effet, la main gauche est l'image de la main droite dans un miroir mais ne sont pas superposables.



3.2.2 La chiralité des molécules

Comme pour les objets, une molécule est chirale si et seulement si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

Exemple 1 : Les deux molécules ci-dessous sont chirales. Elles sont images l'une de l'autre dans un miroir, elles ne sont pas superposables. Ces deux molécules possèdent un centre stéréogène (le carbone asymétrique central).



Exemple 2 : Les deux molécules ci-dessous sont chirales. Elles sont images l'une de l'autre dans un miroir, elles ne sont pas superposables. Mais ces deux molécules ne possèdent pas de centre stéréogène.



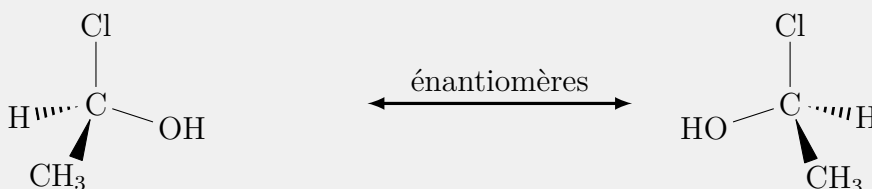
Remarque : Une molécule possédant un seul carbone asymétrique est toujours chirale. Par contre, une molécule possédant deux carbones asymétriques n'est pas nécessairement chirale, elle ne doit pas posséder d'axe, de centre ou de plan de symétrie.

4 Énantiomères et diastéréoisomères

D'une manière générale, deux stéréoisomères de configuration sont soit des énantiomères, soit des diastéréoisomères.

- Des stéréoisomères de configuration qui sont images l'un de l'autre dans un miroir sont des énantiomères.

Exemple : La molécule de 1-chloroéthan-1-ol. Les deux stéréoisomères de configuration sont images l'un de l'autre dans un miroir. Ils forment un couple d'énantiomères.



- Des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir sont des diastéréoisomères.

Exemple : Les deux stéréoisomères ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir. Ils forment un couple de diastéréoisomères.



5 Description des stéréoisomères

Quand une molécule contient un centre stéréogène, on doit pouvoir décrire précisément sa configuration dans l'espace, c'est-à-dire l'ordre spatial des groupes autour de ce centre. Pour cela, on utilise des descripteurs. Il existe trois types principaux de descripteurs :

- Descripteurs R ou S
- Descripteurs Z ou E
- Descripteurs L ou D

5.1 Règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP)

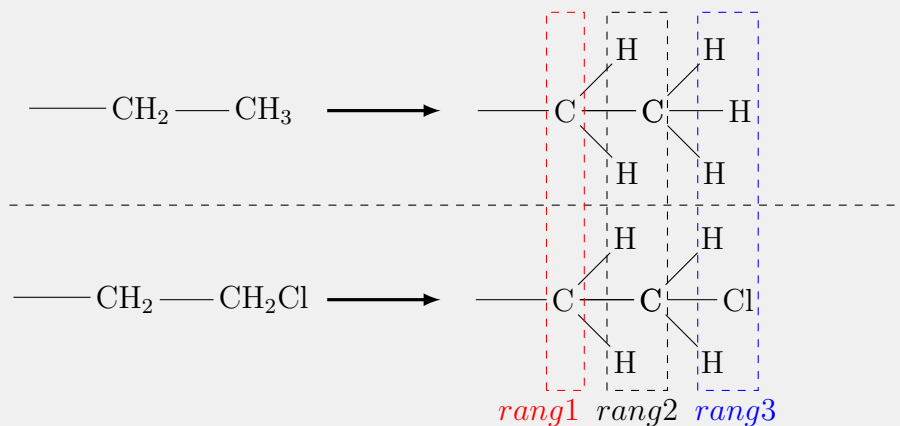
Pour certaines nomenclatures utilisées pour les énantiomères et les diastéréoisomères, il est nécessaire de définir des règles de priorité appelées CIP pour les trois chimistes Cahn, Ingold et Prelog.

- Règle n°1 : On classe les atomes par ordre décroissant des masses molaires (ou numéro atomique).

Exemple : $-\text{Cl}$ ($M(\text{Cl}) = 35 \text{ g.mol}^{-1}$) $>$ $-\text{OH}$ ($M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$) $>$ $-\text{NH}_2$ ($M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$) $>$ $-\text{CH}_3$ ($M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$) $>$ $-\text{H}$ ($M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$)

- Règle n°2 : En cas d'égalité pour l'atome directement lié, on applique la même règle avec les atomes adjacents (atomes de deuxième rang), s'il y a encore ambiguïté on passe aux atomes de troisième rang

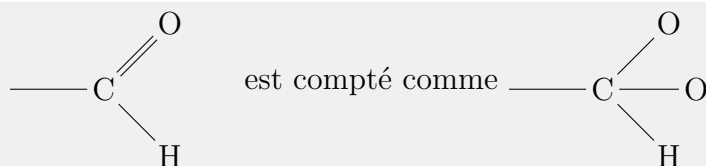
Exemple : $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$



- Rang 1 : Egalité entre les deux atomes : (C) et (C)
- Rang 2 : Egalité entre les trois atomes : (C, H, H) et (C, H, H)
- Rang 3 : (H, H, H) et (H, H, Cl) Cl est prioritaire donc $-\text{CH}_2-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$
Remarque : Une priorité suffit quels que soient les autres substituants : $-\text{CH}_2-\text{Cl} > -\text{C}-(\text{CH}_3)_3$ car au rang 2 (H, H, Cl) $>$ (C, C, C)

- Règle n°3 : Une liaison multiple équivaut à plusieurs liaisons simples avec le même atome.

Exemple :

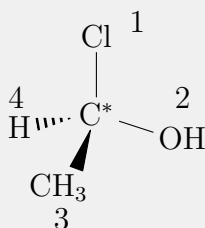
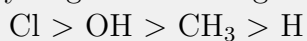


5.2 Descripteurs R et S d'un atome de carbone stéréogène

Lorsqu'une molécule possède un atome de carbone stéréogène (carbone asymétrique), il existe deux énantiomères. Pour ces deux énantiomères, l'atome de carbone stéréogène (carbone asymétrique) présente deux descripteurs différents : le descripteur R (Rectus) et de le descripteur S (Sinister).

Pour déterminer le type de descripteur (descripteur R ou S) d'un carbone stéréogène, on doit classer les quatre substituants en utilisant les règles de priorité CIP. Le plus prioritaire est classé 1 et le moins prioritaire est classé 4.

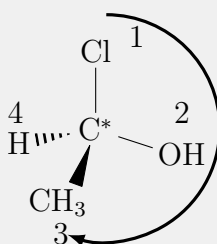
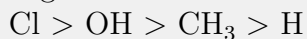
Exemple : Dans le cas de la molécule de 1-chloroéthan-1-ol, et en appliquant les règles CIP, l'atome de chlore Cl est le groupement prioritaire numéro 1, le groupement hydroxyde OH est le groupement numéro 2, le groupement méthyle CH_3 est le groupement numéro 3 et enfin l'atome d'hydrogène H est le groupe numéro 4.



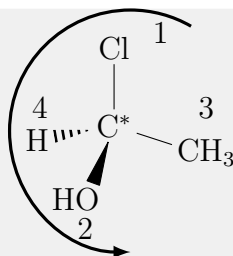
Pour obtenir le type de descripteur du carbone stéréogène, il faut regarder la molécule dans l'axe $\text{C}^* \rightarrow 4$ avec le groupement 4 placé à l'arrière. Si pour passer de 1 à 2 à 3 on tourne :

- dans le sens des aiguilles d'une montre, le carbone stéréogène C^* est R (rectus)
- dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, le carbone stéréogène C^* est S (sinister)

Exemple : Dans le cas de la molécule de 1-chloroéthan-1-ol, on passe de 1 à 2 à 3 dans le sens des aiguilles d'une montre donc il s'agit du descripteur R.



Dans la situation ci-dessous, en considérant toujours la molécule de 1-chloroéthan-1-ol, on passe de 1 à 2 à 3 dans le sens inverse des aiguilles d'une montre donc il s'agit du descripteur S.



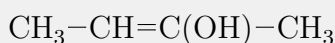
5.3 Descripteurs Z et E d'une liaison C=C stéréogène

Les descripteurs Z et E ne s'appliquent qu'aux molécules possédant une liaison C=C stéréogène. Pour chaque atome de carbone d'une double liaison C=C, on détermine les substituants prioritaires, d'après les règles CIP.

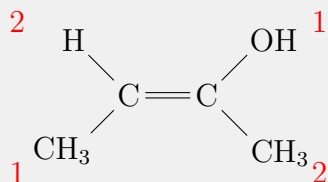
- Si les deux premiers groupements prioritaires sont du même côté de la double liaison, il s'agit du descripteur Z (Zusammen)
- Si les deux premiers groupements prioritaires sont de chaque côté de la double liaison, il s'agit du descripteur E (Entgegen)

Les deux molécules avec les descripteurs Z et E sont des diastéréoisomères.

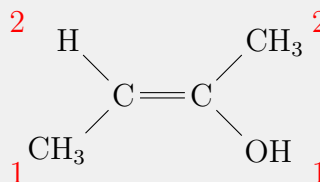
Exemple : On considère la molécule de but-3-èn-2-ol de formule semi-développée :



Pour les deux groupements à gauche de la double liaison, $\text{CH}_3 > \text{H}$ d'après les règles CIP et pour les deux groupements à droite de la double liaison $\text{OH} > \text{CH}_3$ d'après les règles CIP. On a donc les deux stéréoisomères suivants :



Descripteur E (les 2 groupements prioritaires du côté opposé)



Descripteur Z (les 2 groupements prioritaires du même côté)

5.4 Descripteurs L et D

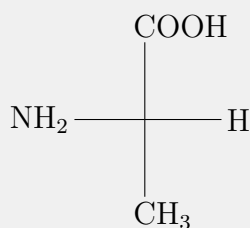
Les descripteurs D (Dexter) et L (Laevus) sont définis par rapport à la position du substituant (OH ou NH_2) lié au carbone asymétrique le plus éloigné de la fonction la plus oxydée. Si les groupements OH ou NH_2 sont à droite, le composé correspond au descripteur D. Dans le cas contraire, il appartient au descripteur L. Cette détermination des descripteurs se fait toujours à partir de la représentation de Fischer.

5.4.1 Cas des acides α aminés

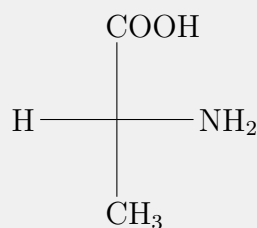
A l'aide de la représentation de Fischer, on peut également représenter les énantiomères des acides α aminés. Avec cette représentation, les deux énantiomères auront les descripteurs L et D. Dans le cas des acides α aminés, on regarde la position du groupement NH_2 .

- Si -NH_2 est à droite dans cette représentation alors l'énantiomère est de descripteur D.
- Si -NH_2 est à gauche dans cette représentation alors l'énantiomère est de descripteur L.

Exemple 1 : Représentation de Fischer des énantiomères L et D de l'alanine

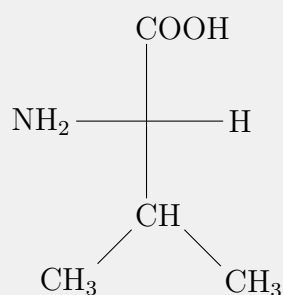


Descripteur L (le groupement NH_2 est situé à gauche) : L-alanine

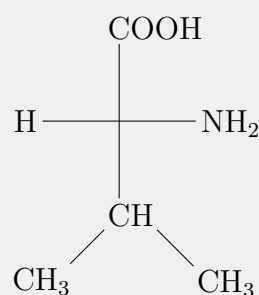


Descripteur D (le groupement NH_2 est situé à droite) : D-alanine

Exemple 2 : Représentation de Fischer des énantiomères L et D de la valine



Descripteur L (le groupement NH_2 est situé à gauche) : L-valine



Descripteur D (le groupement NH_2 est situé à droite) : D-valine

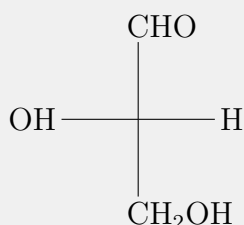
| Remarque : La majorité des acides aminés naturels appartiennent à la série L.

5.4.2 Cas des oses

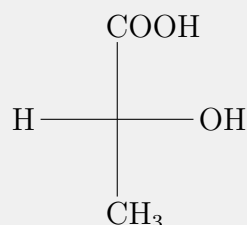
Dans le cas des oses, à l'aide de la représentation de Fischer, on peut également représenter les deux énantiomères avec les descripteurs L et D. Dans le cas des oses, on regarde la position du groupement OH.

- Si -OH est à droite dans cette représentation alors l'énantiomère est de descripteur D.
- Si -OH est à gauche dans cette représentation alors l'énantiomère est de descripteur L.

Exemple : Représentation de Fischer des énantiomères L et D du glycéraldéhyde



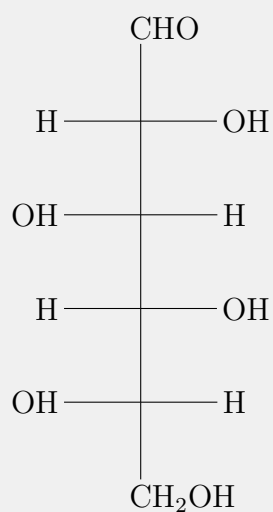
Descripteur L (le groupement OH est situé à gauche) : L-glycéraldéhyde



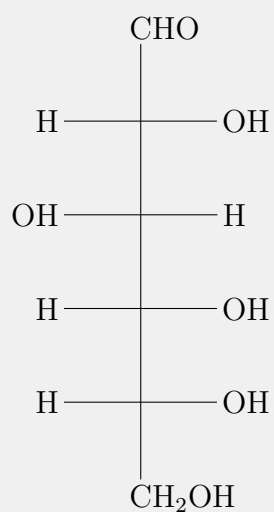
Descripteur D (le groupement OH est situé à droite) : D-glycéraldéhyde

Dans le cas où l'ose comporte plusieurs groupement OH, c'est le dernier carbone stéréogène (carbone asymétrique) de la chaîne (carbone asymétrique le plus bas dans cette chaîne placée suivant la convention de Fischer qui donne son descripteur (D) ou (L) à l'ensemble de la molécule :

Exemple : Représentation de Fischer des énantiomères L et D du glucose



Descripteur L (le dernier groupement OH est situé à gauche) : L-glucose



Descripteur D (le dernier groupement OH est situé à droite) : D-glucose

| Remarque : La plupart des sucres naturels (glucose, ribose ...) sont de série D.