

DESCRIPTION ET STEREOCHIMIE DES MOLECULES ORGANIQUES

Préambule : Rappels de TS

Le but de cette série d'exercices est de raviver les connaissances acquises en terminale S.

I. REPRESENTATION PLANE DES MOLECULES ORGANIQUES

1. Rappels sur les représentations

Plusieurs représentations planes peuvent être utilisées pour décrire l'enchaînement des atomes dans une molécule :

Type de représentation	Formule développée	Formule semi-développée	Formule topologique
Exemple : <i>propan-2-ol</i>			
Commentaires	Il s'agit de la formule de Lewis	les liaisons avec les atomes d'hydrogène H ne sont pas développées.	La chaîne carbonée est une ligne brisée, chaque extrémité de segment représente un C. Les H sont implicites (pour que chaque C complète son octet)

2. Nomenclature

a. Nom des hydrocarbures

- **préfixe** numérique correspondant au nombre **n** d'atomes de carbone :

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
préfixe	méth...	éth...	prop...	but...	pent...	hex...	hept...	oct...	non...	dec...

- **suffixe** indiquant le degré d'insaturation du carbone :

- **ane** pour un **hydrocarbure saturé** (alcane) (aucune liaison multiple).
- **ène** pour un **hydrocarbure insaturé** (alcène).

Exemples :

CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	CH ₂ =CH ₂
Butane	Ethène

b. Fonctions chimiques

Fonctions usuelles	Alcool : R-OH	Cétone : 	Aldéhyde : 	Acide carboxylique :
Nomenclature :	-ol	-one	-al	Acide -oïque
Exemple	Pentan-2-ol 	Pentan-3-one 	Propanal 	Acide propanoïque

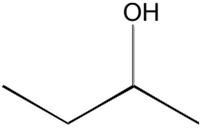
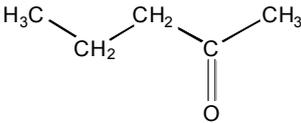
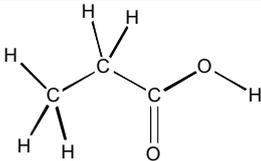
3. Entraînement

- a. Donner la formule brute des molécules ci-dessous :

Le styrène est une molécule constituant l'unité de base d'un polymère de grande importance à l'échelle industrielle : le polystyrène (17 millions de tonnes produites dans le monde en 2003!)	L'Allantoïne est une molécule que l'on trouve dans les crèmes à raser. Elle facilite la cicatrisation lors de coupures.
Formule brute :	Formule brute :

C_8H_8 $C_4H_4N_2O_2$

b. Compléter le tableau ci-dessous

Nom de la molécule et famille chimique	Formule développée	Formule semi-développée	Formule topologique
Propane (Alcane)			
			
			
			

butan-2-ol, pentan-2-one, acide propanoïque

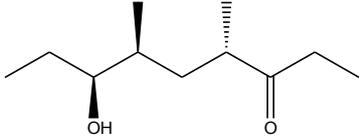
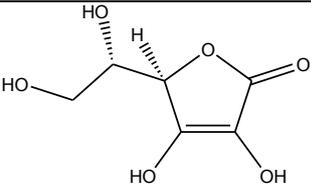
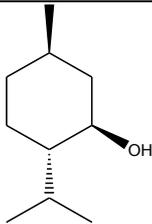
II. CENTRES STEREOGENES ET CHIRALITE

1. Atome de carbone asymétrique

Un atome de carbone est **asymétrique** s'il est lié à 4 **atomes** ou **groupes d'atomes** différents. Un atome de carbone asymétrique est repéré sur une molécule par un astérisque * et constitue un **centre stéréogène** (car il génère une possible stéréoisomérie).

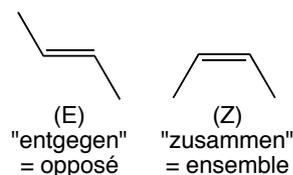


Entraînement : Repérer les atomes de carbone asymétriques sur les molécules ci-dessous :

		
Phéromone sexuelle du scarabée cigarette (<i>Lasioderma serricorne</i>)	Vitamine C	Menthol, extrait de l'essence de menthe.

2. Double liaison disymétrique Z ou E.

Les **double liaisons C=C disymétriques**, c'est à dire qui génèrent une stéréoisomérie Z/E sont aussi des centres stéréogènes.



3. Chiralité

Définition : Une molécule est douée de **chiralité** lorsqu'elle n'est **pas superposable** à son image par rapport à un miroir plan. Une telle molécule est dite **chirale**. Une molécule qui n'est pas chirale est dite **achirale**.

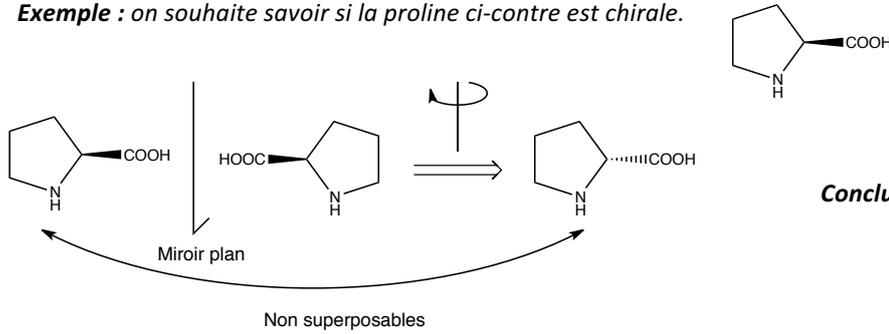


Comment savoir si une molécule est chirale ?

Représenter son image par un miroir plan, puis comparer cette image à la molécule de départ. Sont-elles superposables (l'image peut être retournée pour tenter d'être superposée) ?

Si oui, la molécule n'est pas chirale (achirale), si non, la molécule est chirale.

Exemple : on souhaite savoir si la proline ci-contre est chirale.



Entraînement : Parmi les molécules ci-dessous, repérer celles qui sont chirales :

Chirale ?	Chirale ?	Chirale ?
Chirale ?	Chirale ?	Chirale ?

A, C, D, F : chirales B, E : achirales

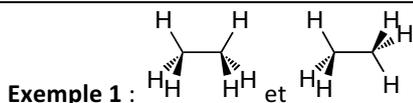
Généralisation :

- Une molécule qui ne possède **qu'un seul** carbone asymétrique (exemple : l'acide lactique) est toujours chirale.
- Une molécule qui possède un **plan de symétrie** (exemple : l'acide fumarique) est toujours achirale.
- **Dans tous les autres cas**, pour savoir si une molécule est chirale, dessiner son image par un miroir plan.

III. ISOMERIE, ENANTIOMERIE ET DIASTEREISOMERIE

1. Stéréoisomérisie

On appelle stéréoisomères (« stéréo » = espace) des isomères dont la formule semi-développée est identiques (même enchaînement d'atome) qui ne diffèrent que par la disposition de leurs atomes dans l'espace.



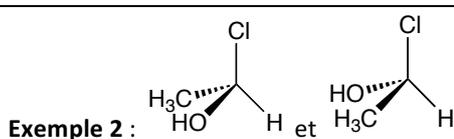
→ Même formule semi-développée ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$)
→ Disposition spatiale des atomes différente

} ⇒ Ce sont **deux stéréoisomères**

On passe de l'un à l'autre **par rotation autour d'une liaison simple**



Ce sont deux **stéréoisomères de conformation**, c'est à dire **deux conformations de la même molécule**.



→ Même formule semi-développée (HO-CH-CH_3)
→ Disposition spatiale des atomes différente

} ⇒ Ce sont **deux stéréoisomères**

On ne passe **pas** de l'un à l'autre par rotation autour d'une liaison simple. Les deux molécules ont des **configurations différentes**.



Ce sont deux **stéréoisomères de configuration**.

Remarque : Le terme « stéréoisomérisie » désigne souvent de manière implicite la stéréoisomérisie de configuration.

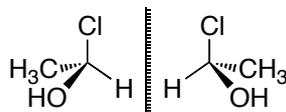
Il existe deux types de relation de stéréoisomérisie de configuration : l'énantiomérisie et la diastéréoisomérisie.

2. Enantiomérisie

a) Définition

On appelle **énantiomères** deux stéréoisomères de configuration **image l'un de l'autre par un miroir plan**.

Exemple :



Propriétés :

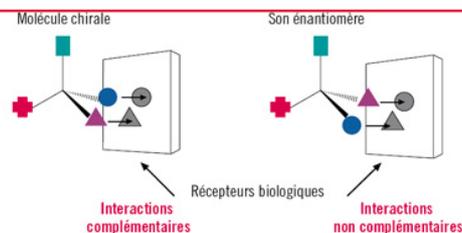
- Les configurations de tous les carbones asymétriques sont inversées.
- Une molécule possède un énantiomère si et seulement si elle est chirale (puisque'il faut que son image par un miroir plan soit un de ses stéréoisomères, donc ne lui soit pas identique).

Définition : Un mélange équimolaire de deux énantiomères est appelé **racémique**.

b) Propriétés physiques, chimiques et biologiques de deux énantiomères

- **Propriétés physiques** : Deux énantiomères présentent des propriétés physiques identiques (T_{fus} , T_{eb} , moment dipolaire...) sauf en ce qui concerne leur pouvoir rotatoire : leurs pouvoirs rotatoires spécifiques sont opposés (l'un est lévogyre, l'autre est dextrogyre). (Cette dernière propriété sera expliquée ultérieurement).
- **Propriétés chimiques** : Deux énantiomères possèdent la même réactivité, sauf vis à vis de réactifs eux même chiraux.

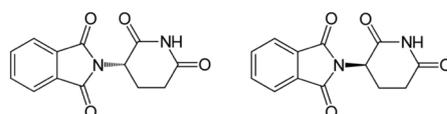
- **Propriétés biologiques** : Deux énantiomères ne possèdent pas la même réactivité vis-à-vis de réactifs chiraux. Cette propriété est illustrée par de nombreux exemples dans le vivant, milieu où de nombreux récepteurs sont chiraux.



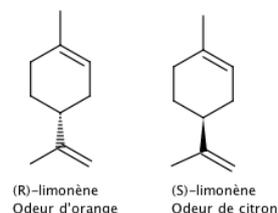
Exemple 1 : Les récepteurs olfactifs sont chiraux. Ainsi, deux énantiomères peuvent interagir différemment avec les récepteurs et ne pas avoir la même odeur ou le même goût.

Exemple 2 : Médicaments

Les récepteurs dans les cellules sont souvent chiraux. Deux énantiomères peuvent donc avoir des effets différents. Exemple de la thalidomide :



(S)-Thalidomide : Tératogène (R)-Thalidomide : Analgésique

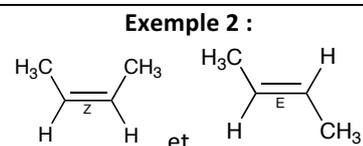
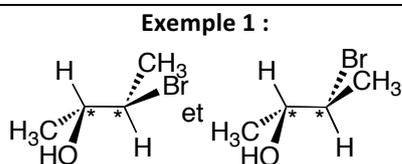


Ayant les mêmes propriétés, il sera très difficile de séparer deux énantiomères ou de les synthétiser séparément.

3. Diastéréoisomérisation

a) Définition

On appelle **diastéréoisomères** deux stéréoisomères de configuration qui ne sont **pas image** l'un de l'autre par un miroir plan (donc pas énantiomère).



Propriétés : Une molécule possède des diastéréoisomères :

- s'il y a **plusieurs carbones asymétriques**
- ou - s'il y a au moins **une double liaison** pouvant adopter une configuration **Z** ou **E**.

b) Propriétés physico-chimiques de deux diastéréoisomères

Deux diastéréoisomères possèdent des propriétés physico-chimiques différentes. Il sera aisé de les séparer (par distillation, chromatographie...)

Exemple :

Structure	T _{fus}	Solubilité dans l'eau (à 25°C)	Acidité : pK _{A1} , pK _{A2}
 Acide maléique	131°C	788 g.L ⁻¹	1,9 ; 6,3
 Acide fumarique	287°C	7 g.L ⁻¹	3,1 ; 4,4

4. Résumé : arbre d'isomérisation

A et B ont la même formule brute mais des formules dans l'espace qui diffèrent :
Ce sont des **Isomères**

A et B ont-ils la même formule semi-développée ?

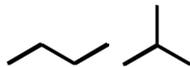
NON

A et B sont des **Isomères de constitution**

Parmi les isomères de constitution, on distingue :

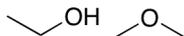
- Les isomères de chaînes, qui diffèrent par la structure de leur chaîne carbonée.

Ex : Le butane et le 2-méthylpropane, de formule brute C_4H_{10} :



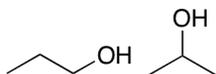
- Les isomères de fonction, qui diffèrent par la nature des fonctions chimiques présentes.

Ex : L'éthanol et le méthoxyméthane, de formule brute C_2H_6O :



- Les isomères de position, qui diffèrent par la position d'une même fonction chimique.

Ex : Le propan-1-ol et le propan-2-ol, de formule brute C_3H_8O :



OUI

A et B sont des **Stéréoisomères**

Peut-on passer de A à B et suite à la libre rotation autour des **liaisons simples** ?

OUI

A et B sont deux **conformations** de la même molécule (ou « stéréoisomères de conformation »)
Exemple :

sont deux conformations de la même molécule

NON

A et B sont des **stéréoisomères de configuration**

A et B sont-elles images l'une de l'autre par rapport à un miroir plan ET non superposables ?

OUI

A et B sont des **énantiomères**
Exemple :

sont deux énantiomères

NON

A et B sont des **diastéréoisomères**
Exemple :

sont deux diastéréoisomères

5. Entraînements



a) Donner la relation de stéréoisomérisie la plus précise liant les molécules A et B ci-dessous :

A	B	Relation de stéréoisomérisie
<p>Acide lactique</p>	<p>Acide lactique</p>	
<p>Acide maléique $T_{fus} = 140-142^{\circ}C$</p>	<p>Acide fumarique $T_{fus} = 299-300^{\circ}C$</p>	
Donner le descripteur stéréochimique (Z ou E) des deux configurations ci-dessus.		
<p>cis-isohumulone</p>	<p>trans-isohumulone</p>	

c) Le menthol

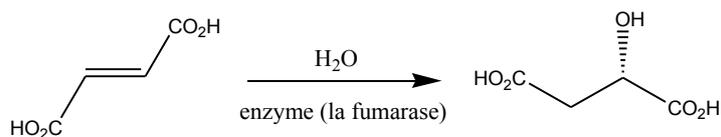
Dessiner l'énantiomère et un diastéréoisomère du menthol.

Menthol	Enantiomère	Un diastéréoisomère

Combien peut-on prévoir de stéréoisomère en tout pour le menthol (en incluant le menthol lui même dans le décompte) ?

d) L'acide malique

Le cycle de l'acide citrique, plus connu sous le nom de cycle de Krebs, a pour rôle de fournir des intermédiaires énergétiques aux cellules. Une des étapes de ce cycle met en jeu l'addition de molécules d'eau sur l'acide fumarique pour former de l'acide malique comme le montre le schéma ci-dessous :

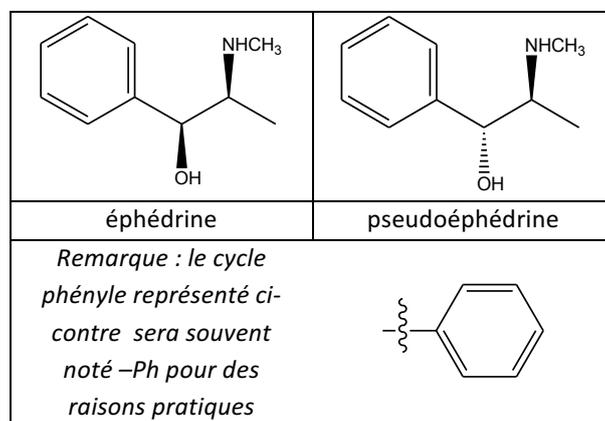


- Entourer et nommer les groupes caractéristiques présents dans l'acide malique.
 - Repérer le(s) centre(s) stéréogène(s) éventuel(s) dans l'acide fumarique et l'acide malique.
 - Représenter un autre stéréoisomère de configuration de l'acide malique et préciser leur relation de stéréoisomérisie :
-
- Lorsqu'on procède à l'addition d'une molécule d'eau en milieu acide, et en l'absence d'enzyme, sur l'acide fumarique, un mélange équimolaire des deux stéréoisomères précédents est obtenu. Comment le chimiste organicien nomme-t-il un tel mélange ?
-
- Représenter un autre stéréoisomère de configuration de l'acide fumarique et préciser leur relation de stéréoisomérisie :

a) Ephédrine et pseudo-éphédrine

L'éphédrine est un composant du « Ma Huang », un remède chinois traditionnel extrait de l'espèce *Ephedra*. On l'utilise aussi en spray nasal comme décongestionnant. La pseudoéphédrine est le composant actif d'un décongestionnant, le Sudafed.

- Repérer les atomes de carbone asymétriques de ces molécules.
- Préciser la relation de stéréoisomérisie qui lie ces deux molécules :



- Sera-t-il aisé de séparer l'éphédrine de la pseudo-éphédrine ?
- Existe-t-il d'autres stéréoisomères de configuration de l'éphédrine ? Si oui, combien ? Les représenter tous, en précisant leurs relations de stéréoisomérisie entre eux.