

Objectifs

- Représenter une molécule en perspective de Cram avec plusieurs atomes de carbone asymétriques.
- Définir une molécule chirale.
- Représenter des énantiomères ou des diastéréoisomères.
- Déterminer la configuration absolue d'un atome de carbone asymétrique.
- Identifier des couples d'énantiomères et des diastéréoisomères.
- Extraire et exploiter des informations sur les propriétés biologiques de stéréoisomères.

I. Chiralité

Définition

Un objet est dit **chiral** s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. On appelle **énantioméris** la relation existant entre cet objet et son image.

Critères de chiralité

Les molécules peuvent être chirales si elles possèdent au moins un atome de carbone asymétrique et ne présentent pas d'axe, de plan ou de centre de symétrie.

Carbone C*

Un atome de carbone asymétrique est un atome de carbone avec 4 substituants différents.

Remarque : Deux énantiomères sont des stéréoisomères de configuration.

II. Molécules Avec Un Atome De Carbone Asymétrique

Pour différencier des énantiomères, il est nécessaire d'étudier la configuration absolue du (des) atome(s) de carbone asymétrique(s) présent(s) dans les molécules.

II.1. Règles CIP

Trois chimistes ont travaillé sur la chiralité et ont proposé des règles à suivre pour déterminer la configuration absolue d'un atome de carbone asymétrique : ceux sont les règles CIP (Cahn, Ingold et Prelog).

Règles CIP

Règle n°1 : Un atome de numéro atomique plus élevé a la priorité sur un atome de numéro atomique plus faible

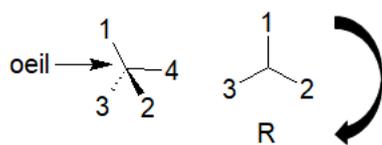
Règle n°2 : En cas d'égalité pour les atomes au 1er rang, on applique la même règle aux atomes qui leurs sont liés (2nd rang), et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on atteigne une différence.

Règle n°3 : Une liaison multiple équivaut à plusieurs liaisons simples entre les 2 atomes

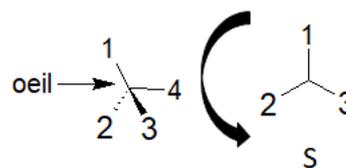
II.2. Configuration Absolue

Une fois que l'on a identifié l'ordre de priorité, on peut classer les groupes liés à un atome de carbone asymétrique C* par ordre de priorité : $1 > 2 > 3 > 4$. On regarde ensuite dans l'axe C* → 4 et on observe dans l'ordre de priorité décroissant 1-2-3 les 3 autres substituants.

On aura alors deux configurations absolues possibles : la configuration R ou la configuration S.



Configuration (R)



Configuration (S)

♥ Configuration R/S

- R (rectus) : le volant tourne vers la droite
- S (sinister) : le volant tourne vers la gauche

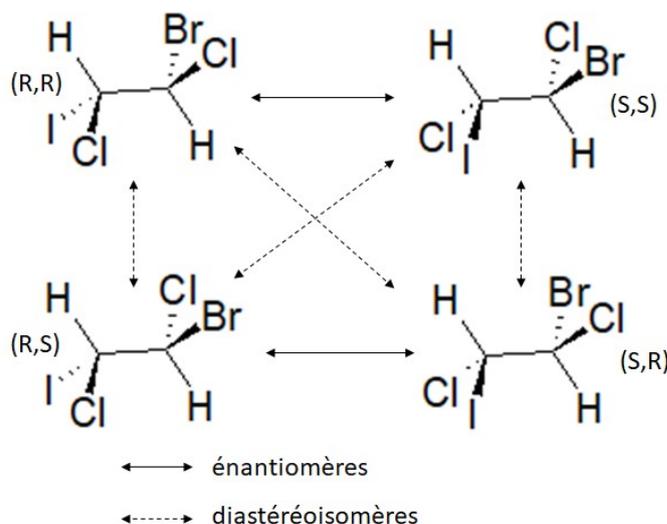
III. Molécules Avec Deux Atomes De Carbone Asymétriques

Lorsque l'on a deux atomes de carbone asymétriques côte à côte dans une même molécule, il est possible de représenter cette molécule de quatre façons différentes : on obtient alors 4 isomères. Les isomères images l'un de l'autre par un miroir plan sont des énantiomères.

♥ Diastéréoisomères

Les isomères qui ne sont pas images l'un de l'autre par un miroir plan sont des diastéréoisomères.

Exemple avec les différents isomères du 1-bromo-1,2-dichloro-2-iodoethane



Deux énantiomères et deux diastéréoisomères sont fondamentalement différents :

- Pour un couple d'énantiomères, les distances entre atomes non liés sont identiques. Les énantiomères possèdent alors les mêmes propriétés physiques et chimiques. Seul le signe du pouvoir rotatoire les distingue.
- Pour deux diastéréoisomères certaines distances entre atomes non liés ou des valeurs d'angles sont forcément différentes. Leurs propriétés physiques et chimiques sont alors différentes (point de fusion, solubilité, pKa, densité, ...)

IV. Isomérisation Z Et E

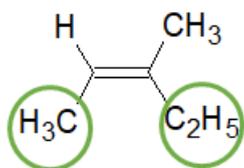
L'isomérisation Z et E ne s'applique qu'aux molécules possédant des doubles liaisons C=C. Pour chaque atome de carbone d'une double liaison C=C on détermine les substituants prioritaires, d'après les règles CIP.

♥ Isomérisation Z/E

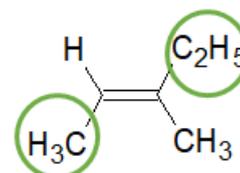
Si les deux premiers substituants prioritaires sont du même côté de la double liaison, il s'agit de l'isomère Z (Zusammen)

Si les deux premiers substituants prioritaires sont de chaque côté de la double liaison, il s'agit isomère E (Entgegen)

Exemple :



(Z)-3-méthylpent-2-ène



(E)-3-méthylpent-2-ène

Comme ces deux isomères (Z et E) ne sont pas images l'un de l'autre et ne se superposent pas, ce sont des diastéréoisomères.