

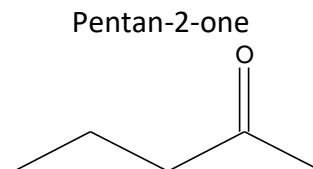
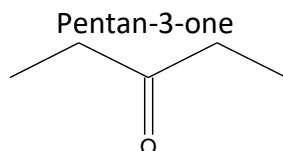
Stéréoisoméries des molécules organiques

I. Rappels sur la notion d'isomères :

Deux molécules sont isomères si elles ont des formules brutes identiques, mais des formules semi-développées (ou développées) différentes.

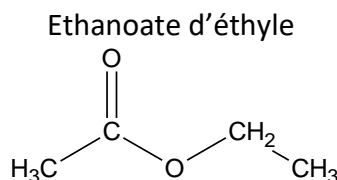
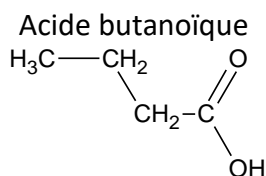
Il peut y avoir plusieurs causes d'isomérisation. Définir dans les exemples ci-dessous la cause de l'isomérisation

- Isomères de formule brute $C_5H_{10}O$



Les deux molécules sont isomères car, bien qu'elles soient toutes les deux des cétones, la position du groupe carbonyle n'est pas la même.

- Isomères de formule brute : $C_4H_8O_2$

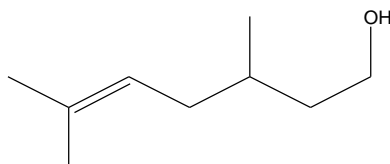


Les deux molécules sont isomères car les groupes fonctionnels de ces molécules sont différents : elles appartiennent donc à des familles différentes.

II. Stéréoisomérisation :

Deux molécules sont stéréoisomères si leurs formules développées (ou semi-développées) sont identiques, mais leurs représentations spatiales sont différentes.

Exemple : Le **citronellol** est un composé organique de formule brute $C_{10}H_{20}O$. Utilisé en parfumerie, il est obtenu par distillation des essences de géranium et de citronnelle. Il est également présent dans la rose ainsi que dans la noix de muscade. Sa formule topologique est présentée ci-dessous :

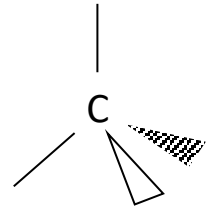


Si cette molécule « sent » la citronnelle ou le géranium, c'est parce que la disposition spatiale des atomes constituant le citronellol peut varier. On dit qu'il existe différents stéréoisomères du citronellol.

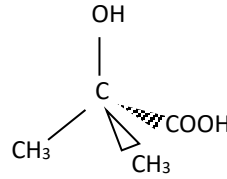
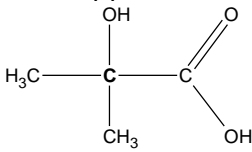
Après avoir étudié les activités ci-dessous, vous identifierez quel type de stéréoisomérisation est responsable des propriétés odorantes du citronellol.

1. Activité : représentation de Cram de l'atome de carbone

Cette représentation permet de représenter dans l'espace les liaisons d'un carbone tétragonal.

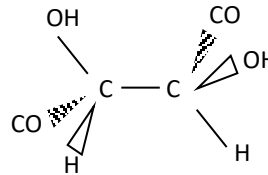
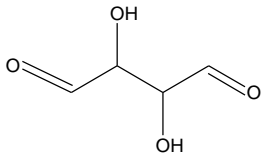


- 1.1. Utiliser la représentation de Cram pour représenter la répartition des atomes autour du carbone tétragonal représenté en gras dans la formule semi-développée suivante :



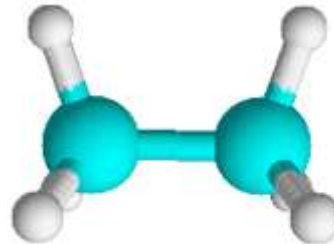
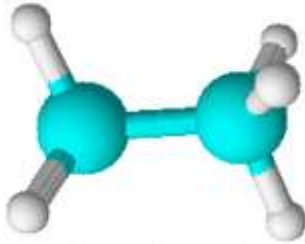
2 liaisons sont dans le plan de la feuille, l'une sort vers l'avant, l'autre rentre vers l'arrière.

- 1.2. Dans la molécule suivante, repérer les deux carbones tétragonaux. Utiliser la représentation de Cram pour détailler dans la formule topologique la répartition spatiale des atomes autour de ces deux atomes de carbone.

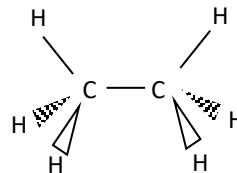
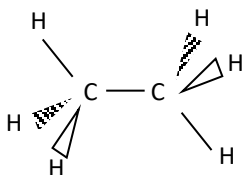


2. Activité : Stéréoisomères de conformation

- 2.1. A l'aide du logiciel chemsketch, visualisons le modèle moléculaire de l'éthane.



- 2.2. Il existe deux conformations possibles de la molécule : la conformation décalée et éclipsée. Dessiner ces deux conformations en utilisant la représentation de Cram pour les 2 atomes de carbone tétragonaux.



- 2.3. Le passage d'une conformation à l'autre nécessite-t-elle la rupture d'une liaison ?
Aucune rupture de liaison car il y a libre rotation autour de la liaison simple.

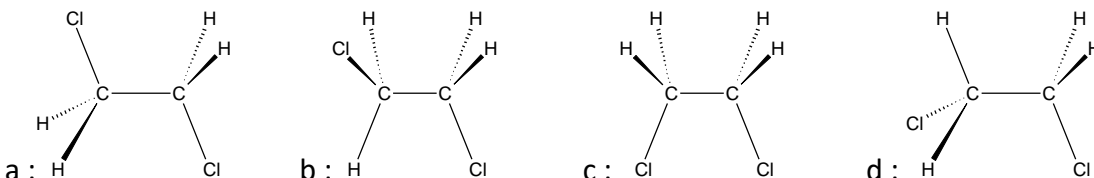
- 2.4. La conformation qui possède l'énergie potentielle la plus faible correspond à la conformation la plus stable.

L'énergie potentielle est d'autant plus élevée que les liaisons (domaines électroniques) sont proches les unes des autres.

En déduire quelle est la conformation la plus stable pour la molécule d'éthane.

La forme décalée est la plus stable.

- 2.5. On considère la molécule de 1,2-dichloroéthane. L'atome de chlore est un « gros » atome. Voici différentes conformations de cette molécule :

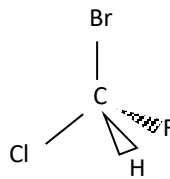
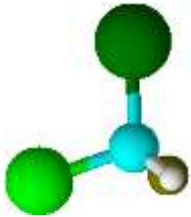


Classer les conformations de la plus stable à la moins stable : $a > d > b > c$

- 2.6. En général, l'énergie apportée par le milieu ambiant (énergie thermique) suffit pour passer d'une conformation à l'autre. Est-il possible d'isoler une conformation ? Que peut-on dire de la probabilité d'« observer » l'une ou l'autre des conformations ?
Plus la forme est instable, moins on a de la chance de l'observer.

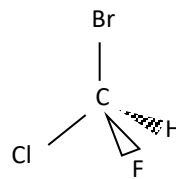
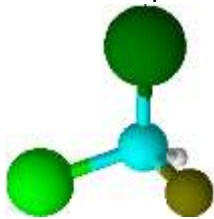
3. Activité : stéréoisomères de configuration : les énantiomères

- 3.1. A l'aide d'une boîte moléculaire, construire la molécule de bromochlorofluorométhane.

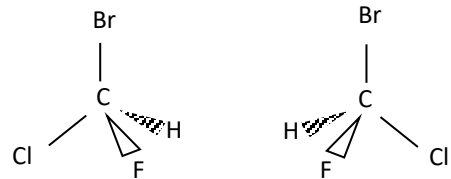


Représenter la molécule avec la représentation de Cram (atome Br vers le haut, Cl dans le plan de la feuille)

- 3.2. Inverser les positions des atomes F et H. Donner la représentation de Cram de cette molécule.



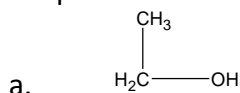
- 3.3. Les deux molécules dessinées sont-elles superposables ? Non
Que sont-elles l'une par rapport à l'autre ?
Elles sont l'image l'une de l'autre dans un miroir.



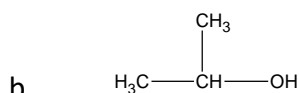
- 3.4. Une molécule est chirale (prononcer « kirale ») si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. Citez des objets chiraux de la vie courante.
mains, chaussures...

- 3.5. La particularité d'une molécule chirale est de posséder un **carbone asymétrique** : il s'agit d'un atome de carbone tétraédrique qui possède 4 substituants (voisins ou groupes voisins) différents. Deux molécules chirales et images l'une de l'autre dans un miroir sont dites **énantiomères**. Ce sont des stéréoisomères de configuration.

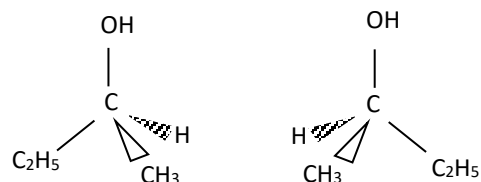
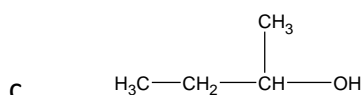
Parmi les exemples suivants, préciser celles qui possèdent un énantiomère ; dessiner alors le couple d'énantiomères :

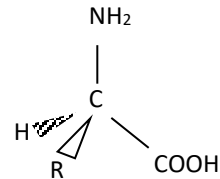
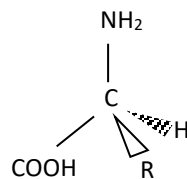
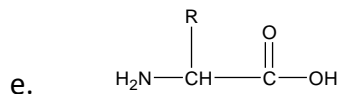
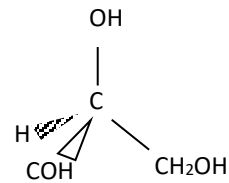
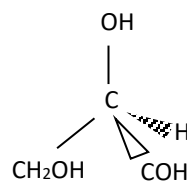
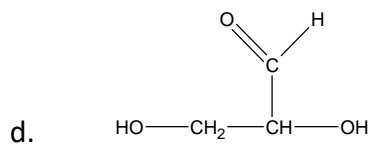


pas de C asymétrique / pas d'énantiomères



pas de C asymétrique / pas d'énantiomères





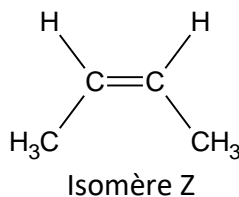
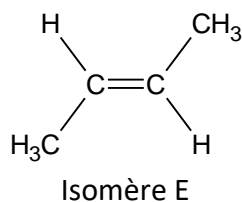
A quel type de molécules appartient la molécules e. ?
il s'agit d'un acide aminé.

4. Activité 4 : diastéréoisomères, énantiomères de configuration

On appelle diastéréoisomères des molécules de même formule semi-développée, non superposables qui ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir plan.

4.1. Diastéréoisomères Z/E

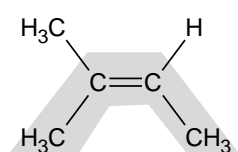
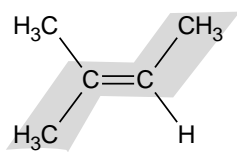
Ecrire les deux diastéréoisomères correspondant au but-2-ène.



Le passage d'un isomère à l'autre nécessite-t-il beaucoup d'énergie ? Justifier.

Oui, il faut casser une liaison covalente double. L'énergie thermique ambiante ne suffit pas.

Le 2-méthylbut-2-ène possède-t-il des diastéréoisomères ? Justifier.



La molécule est la même car 1 des deux carbones de la double liaison porte 2 groupements identiques. Il n'y a pas lieu de différencier des isoméries Z ou E pour cette molécule.

Quelles doivent être les 2 propriétés d'une molécule pour posséder de diastéréoisomères Z/E ?

=> la chaîne doit comporter une double liaison

=> les deux carbones de la double liaison portent chacun des groupes différents.

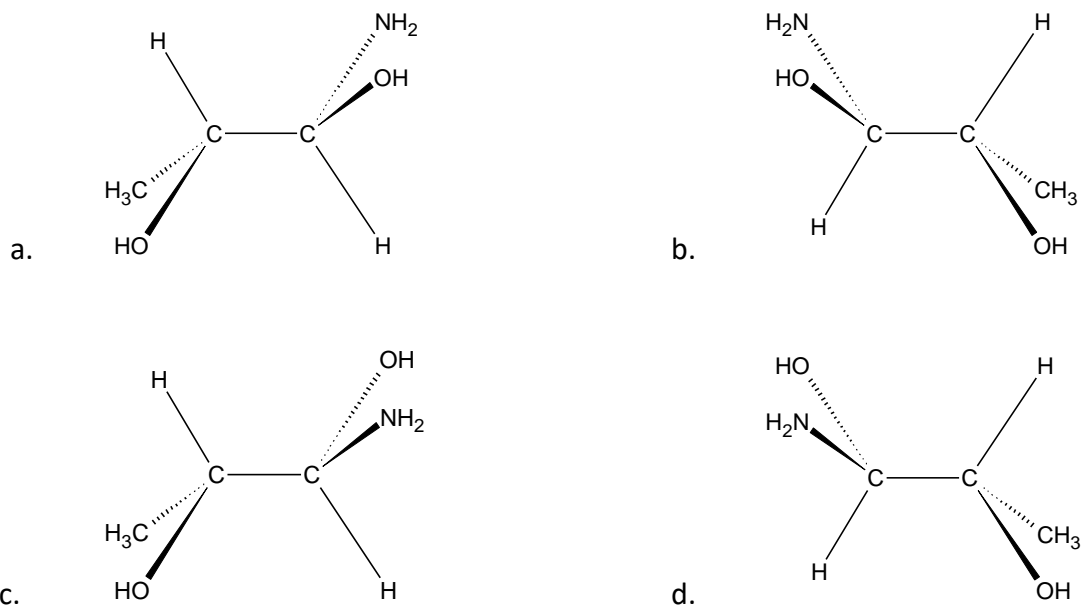
4.2. Molécules à deux atomes de carbone asymétriques.

Dessiner les stéréoisomères de la molécule représentée, sachant que :

a et b sont énantiomères (images l'une de l'autre dans un miroir => 1 inversion sur chaque carbone)

a et c sont diastéréoisomères (non superposables + ne sont pas l'image l'une de l'autre dans un miroir => 1 seule inversion sur 1 des carbones tétragonal)

c et d sont énantiomères (images d'une de l'autre dans un miroir)



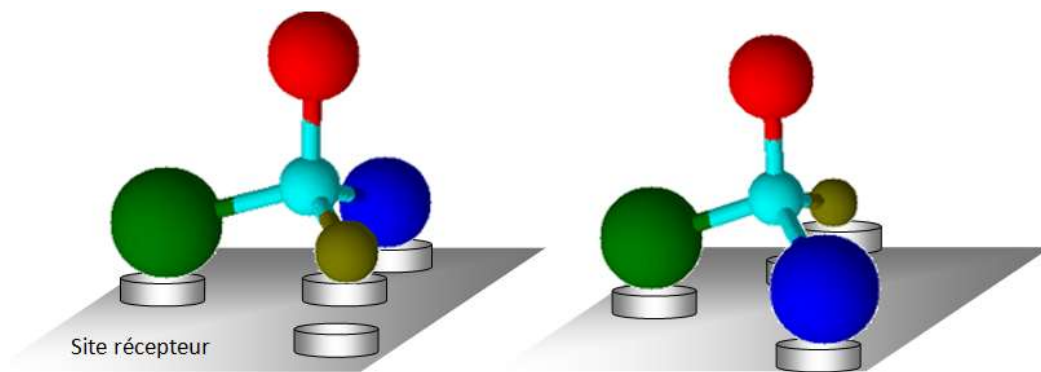
Quels couples de stéréoisomères forment b et d ? b et c ?

b et d sont diastéréoisomères

b et c sont diastéréoisomères

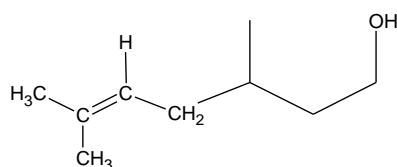
4.3. Document : stéréospécificité des récepteurs olfactifs

Certains récepteurs olfactifs sont stéréospécifiques : selon le stéréoisomère avec lequel ils interagissent, ils transmettent une information olfactive différente.

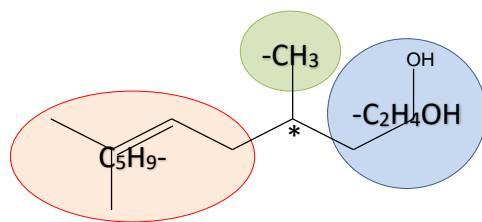


Réponse au problème posé

- La stéréoisomérisie spécifique des récepteurs olfactifs ne relève pas d'une stéréoisomérisie de conformation : en effet si la réponse olfactive relevait d'une simple conformation de la molécule, on ne pourrait distinguer l'odeur du géranium de celle de la citronnelle, le citronnelol se transformant constamment d'une conformation à l'autre.
- La liaison double présente dans la molécule n'est pas à l'origine d'une stéréoisomérisie Z/E : en effet, 1 des deux carbones porte 2 groupes - CH₃



- La molécule possède un seul carbone asymétrique (que l'on note « * » en général) : elle possède donc 2 diastéréoisomères, images l'un de l'autre dans un miroir



Représentons les deux diastéréoisomères utilisant la représentation de Cram du carbone asymétrique :

