

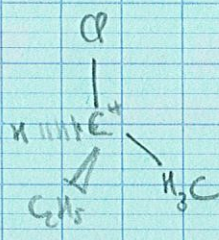
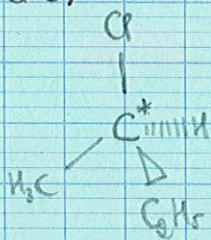
Chimie organique

Stereochimie organique : configuration

Un **carbone asymétrique**, noté **C***, est un carbone tétraédrique portant 4 substituents différents.

Deux **énantiomères** sont des **stéréoisomères de configuration** image l'un de l'autre par un **miroir plan** et non superposables.

Ex: une molécule possédant un carbone asymétrique existe sous forme de 2 énantiomères (R et S)

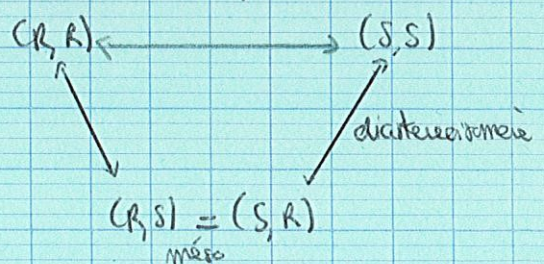
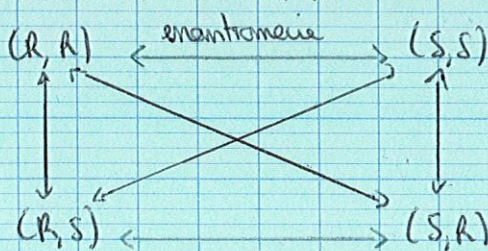


ordre de priorité
 $Cl > C_6H_5 > CH_3 > H$
 classement num. atomique

Des **diastéréoisomères** sont des stéréoisomères de configuration non énantiomères. On distingue les **diastéréoisomères géométriques** (diastéréoisomères Z et E) des **diastéréoisomères optiques** (cas de molécules à plusieurs carbones asymétriques).

Une **molécule chirale** est une molécule non superposable à son image par un miroir plan. Cette molécule possède une **activité optique** (rotat° de la direct° de polarisat° d'une onde plane rectilignement).

Pour une molécule qui possède **n C***, il existe au plus **2ⁿ stéréoisomères**. En l'absence de plan ou de centre de symétrie, il y a exactement **2ⁿ stéréoisomères** qui sont tous chiraux. Si la molécule possède un plan ou un centre de symétrie, il existe moins de **2ⁿ stéréoisomères** dont certains sont achiraux (composés méso).



Dans le cas d'une molécule à deux C^* , s'il n'y a pas d'élément de symétrie, il existe 4 stéréoisomères : deux couples (RR) - (SS) et (RS) - (SR).

S'il existe un plan ou un centre de symétrie, il existe seulement 3 stéréoisomères : un couple d'énantiomères (RR) - (SS) et un composé méso (RS).

Pour passer d'un stéréoisomère à son énantiomère, il faut changer la config. des deux C^* . Pour passer d'un stéréoisomère à un diastéréoisomère, il suffit de modifier la config. d'un seul C^* .

• Soit le (-)-éphédrine ou (1R, 2S)-1-phenyl-2-(N-méthyl)amino propane-1-ol

On donne $[\alpha]_D^{25} = -6 \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^3$

d carbones asymétriques : $C_1^* : O > C_2 > Ph > H$

$C_2^* : N > C_1 > CH_3 > H$

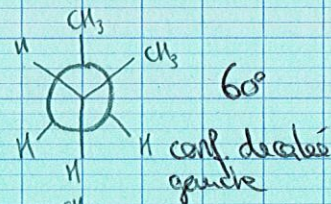
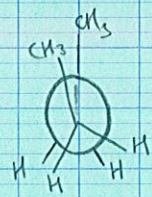
$[\alpha]_D^{25}$ est négatif d'où le (-) → lévogyre (polarisé vers la gauche)

↳ pouvoir rotatoire spécifique

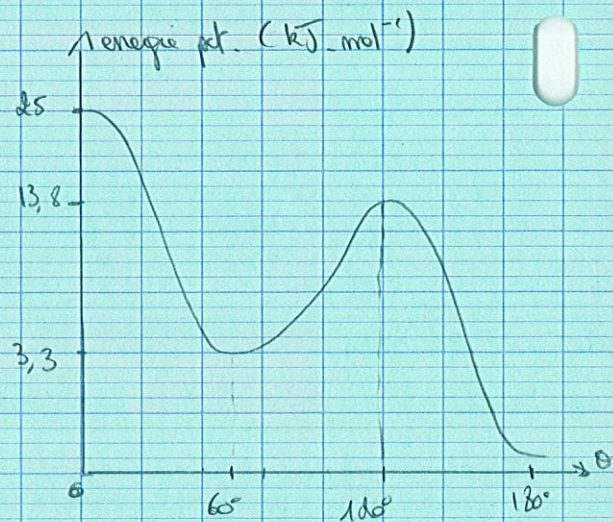
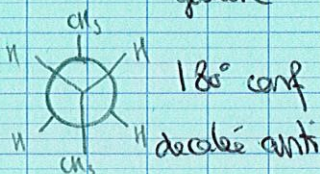
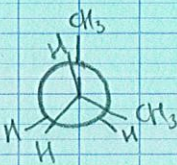
Stereochimie organique : conformation

• On étudie l'énergie (en kJ mol^{-1}) du butane en fctⁿ de l'angle dièdre (C_2-CH_3, C_3-CH_3) qui varie entre 0 et 180°

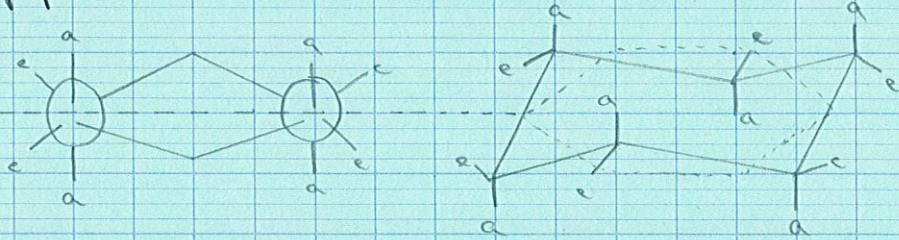
angle dièdre 0°
conformation éclipsée



angle dièdre 180°
conformation éclipsée



Dans le cyclohexane, la "flexion" autour des liaisons C-C permet une α de conformation respectant les liaisons et à peu près les angles de valence. Deux de ces conformations, dites chaises, respectent le mieux les angles de valence de 109° . Elles sont superposables.



C-e = liaison équatoriale

C-a = liaison axiale

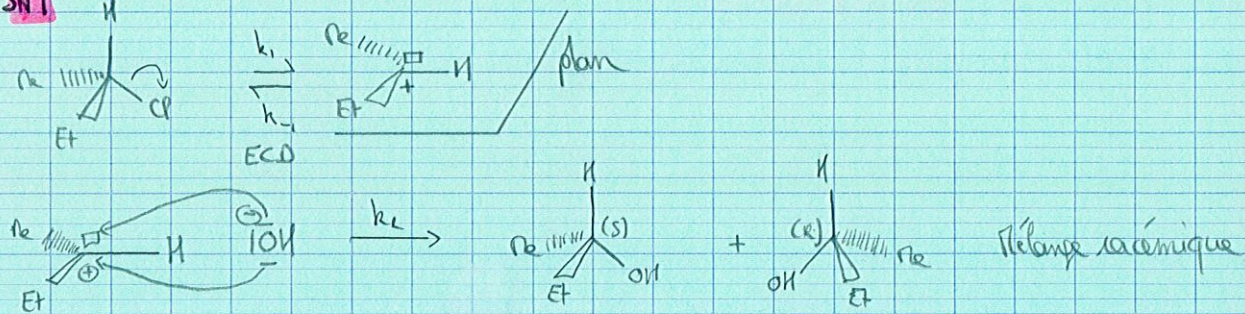
Reactivité et acidité

- Les **réactifs électrophiles** sont des composés ayant une **vacance électronique**, donc des acides de Lewis, chargés positivement au moins, par ex.: H^+ , $AlCl_3$, BF_3 . Par extension, **tous carbones déficitaires en électrons** (peu ou d'une charge positive δ^+) sont **nécessairement** posséder de **vacances** sont qualifiés d'électrophiles.
- Les **réactifs nucléophiles** apportent les 2 électrons permettant de créer la nouvelle **liaison**. Ce sont des **bases de Lewis** chargés au moins par ex.: OH^- , H_2O , NH_3 , CN^- . La nucléophilie est un concept cinétique : on étudie la vitesse à laquelle ces composés réagissent, alors que la basicité est un concept thermodynamique. Par ex., EtO^- est meilleur nucléophile que $tBuO^-$ (encombrement stérique) qui est une meilleure base.
- Un **carbocation** est une entité **déficitaire en électrons** ($6e^-$ de valence), il est donc stabilisé par tous les effets donneurs : inductif ou mésomère (très favorable). Un **carbanion** est une espèce **chargée négativement**, il est stabilisé par tous les effets attracteurs inductifs ou mésomères.

Substitutions nucléophiles

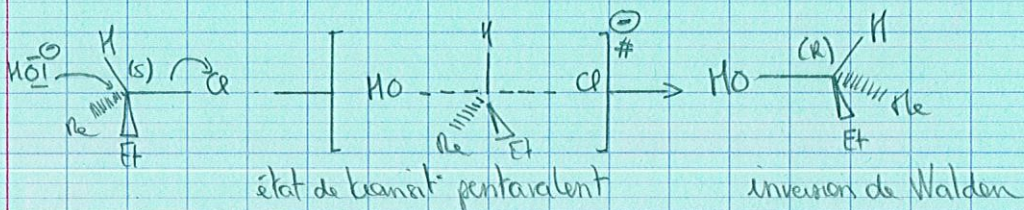
Les mécanismes **SN1** et **SN2** pour le traitement du 2-chlorobutane par HO^-

SN1



Cette react° n'est pas stéréosélective

SN2



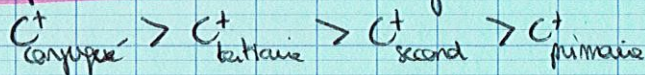
La **SN2** est énantiospécifique = partant du (S)-2-chlorobutane, on obtient le (R)-butane-2-ol et partant du (R)-2-chlorobutane \rightarrow (S)-butane-2-ol

SN1 = Substitut Nucléophile Monomoléculaire

Cinétique ordre 1 $v = k[\text{RX}]$

2 actes élémentaires dont le format du carbocat° est l'E.C.D monomoléculaire

Influence du substit° \rightarrow regarder la stabilité du carbocat° intermédiaire



La **SN1** est d'autant plus favorisée que le carbocat° éventuellement formé est stable.

Influence du nucléophile : le nucléophile n'intervient pas dans l'étape cinétiquement limitante, il n'a donc pas d'influence sur la réactivité.

SN2 = Subst. Nucléo. Bimoléculaire

Cinétique ordre 2 $v = k[\text{Nu}][\text{RX}]$

1 acte élémentaire bimoléculaire

Influence du substrat : $C_{tertiaire} < C_{secondaire} < C_{primaire}$.

Das de son approche, le nucleophile est tres sensible a l'encombrement sterique du substrat car l'etat de transit pentavalent est destabilise par les genes steriques.

Influence du nucleophile : La vitesse augmente avec la nucleophilie de nucleophile (constant cinetique plus eleve) et sa concentration.

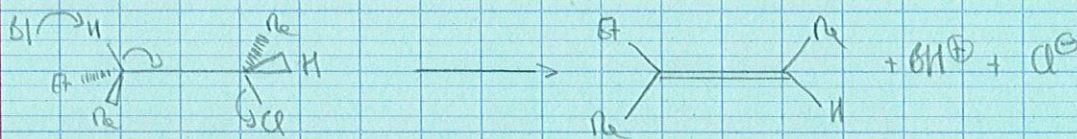
Elimination

Les react d'elimination conduisent a former un alcene en "supprimant" un groupe nucleofuge (dit en position α) et un proton voisin (dit en position β).

L'elimination est possible s'il existe ces 2 potageristes

nucleofuge = groupe partant

Plus le pKa de l'acide conjuge du nucleofuge est bas, meilleur sera le nucleofuge. ($TSO^- > I^- > Br^- > Cl^- > H_2O$)



E2 = Elimination bimoléculaire

Cinétique d'ordre 2 $v = k[Bax][RX]$: un acte élémentaire

La vitesse ↑ avec la basicité de la base (cette cinétique plus élevée) et sa concentration

La vitesse ↑ avec le pouvoir nucleofuge ($TSO^- > I^- > Br^- > Cl^- > H_2O$)

Méthode d'analyse

La spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la matière et une onde électromagnétique. L'onde qui traverse une substance, se retrouve partiellement absorbée et transmise.

L'énergie totale d'une molécule isolée résulte, outre son énergie de translation (non quantifiée et liée au mouvement du centre de masse de la molécule), de la réunion

de trois termes quantifiés indépendants : ses énergies de rotat^o E_{rot} , de vibrat^o E_{vib} et électronique E_{elec} .

L'absorpt^o d'un rayonnement électromagn. par une substance correspond à la transit^o d'un noy d'énergie E_n vers un état excité d'énergie E_m supérieur tq

$$\Delta E = E_m - E_n = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\sigma$$

RMN

↳ Le proton possède un spin nucléaire $I = 1/2$ quantifié pouvant prendre $2I + 1 = 2$ valeurs ($+1/2$ et $-1/2$), auquel est associé un moment magnétique

Un proton soumis au champ magnétique B_0 possède 2 états de spin séparés par l'énergie ΔE . On provoque le passage de ce noyau de l'état d'énergie le plus basse à l'état d'énergie le plus haute en lui envoyant une onde EM d'énergie $h\nu_0 = \Delta E$.

↳ cette relat^o traduit la condit^o de résonance entre l'onde EM et le proton plongé dans le champ B_0

↳ la fréq. de résonance du proton dans le vide en présence du champ B_0 est $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ où γ est une cte caract. du noyau 1H (rapport gyromagnétique)

Un noyau 1H d'une struct. moléculaire ne ressent pas exactement le champ magnétique B_0 appliqué. Les e^- de son environnement proche, mis en mouvement par B_0 , créent un courant et donnent naissance à un champ magnétique induit opposé à B_0

↳ cette cte : $-\sigma$ est appelée le "blindage" du noyau.

↳ localement le noyau ressent un champ $B_{local} = B_0 - \sigma B_0 = B_0(1 - \sigma)$

$\Rightarrow \nu = \nu_0(1 - \sigma)$ condit^o de résonance

(dans la pratique $\sigma \ll 1$)

Pour plus de commodité, on travaille avec des valeurs relatives et on se donne donc une réf., le tétraméthylsilane $Si(CH_3)_4$ (noté TMS), dont les protons donnent un seul signal à la fréq. ν_{TMS} : on définit alors la

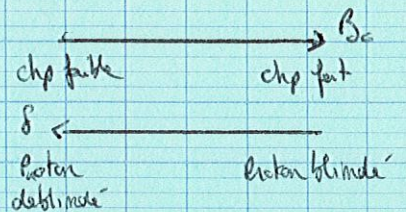
grandeur déplacement chimique δ_H par rapport au TMS $\delta_H = \nu_{TMS} - \nu_H$
 Le TMS constitue l'origine sur l'échelle δ_H ($\delta_{TMS} = 0$).

En pratique $|\nu_{TMS} - \nu_H| \sim 10^5 - 10^6$

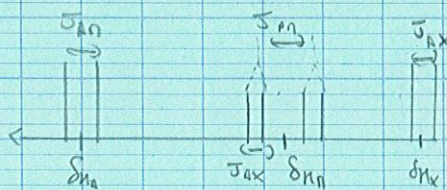
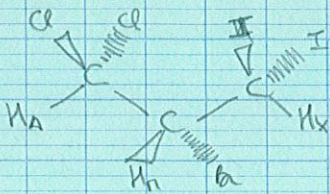
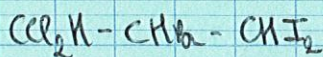
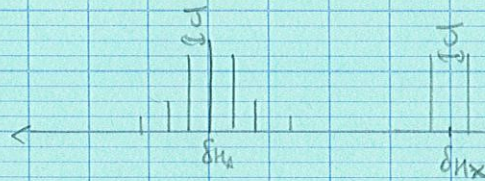
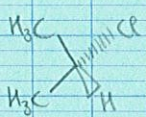
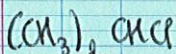
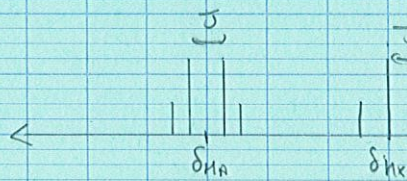
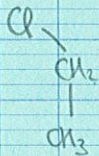
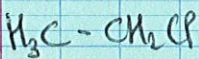
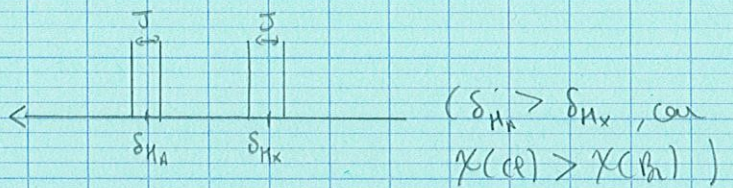
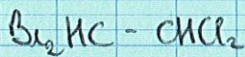
en multipliant δ_H par $10^6 \rightarrow$ partie par million (ppm)

$$\delta_H = 10^6 (\nu_{TMS} - \nu_H) = 10^6 \frac{\nu_H - \nu_{TMS}}{\nu_0}$$

Les protons équivalents "voient" la même chose



Exemples



nombre d'instantané $m_i = \frac{1}{2} (2m_c - m_H - m_{cc} + m_N + 2)$

$$m_{cc} \equiv F, ce, ba, I$$