

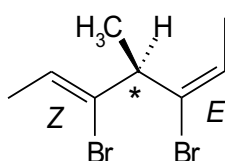
Corrigé exercice 9

ATOMES DE CARBONE ASYMÉTRIQUES ?

Rappel : Le terme d'atome **asymétrique** sert à désigner un atome en environnement tétraédrique (AX_4 en VSEPR), tel que les quatre directions du tétraèdre soient différentes, de telle sorte qu'il existe deux dispositions possibles des quatre groupes, appelées configurations absolues, qui ont la propriété essentielle d'être images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables. L'une de ces configurations absolues est désignée par le stéréodescripteur R , et l'autre par le stéréodescripteur S .

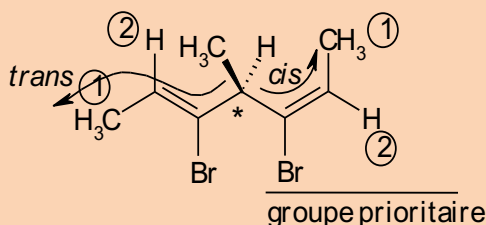
a) Les liaisons doubles restant identiques à elles-mêmes lorsqu'on regarde leur image dans un miroir, le groupe Z , le groupe E , le groupe méthyle et l'hydrogène constituent bien quatre directions de l'espace fondamentalement différentes, que l'on peut disposer en configuration absolue R ou S comme s'il s'agissait de quatre simples atomes différents.

? est un atome asymétrique.

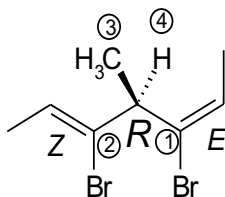


Pour information :

On peut donc attribuer un stéréodescripteur R ou S à cet atome asymétrique. Pour cela, il faut décider laquelle de la branche Z ou de la branche E est prioritaire. Comme l'arbre de développement CIP habituel est exactement le même dans les deux groupes, on doit ajouter une règle complémentaire : « Dans le cas de groupes diastéréo-isomères dus à une liaison double, on donne la priorité à la double liaison dont le groupe prioritaire opposé au C^* est en *cis* du C^* . »



D'où le descripteur R pour désigner la configuration absolue de cet atome asymétrique :



La molécule contenant un atome asymétrique et un seul, elle est **chirale**.

Cette molécule possède un énantiomère, dont le descripteur de l'atome asymétrique est S . Elle possède également deux diastéréo-isomères : celui dont les deux liaisons doubles sont Z et celui où les deux liaisons doubles sont E . Ces deux molécules sont achirales, l'atome de carbone n'est alors pas asymétrique.

Il y a donc 4 stéréo-isomères du 3,5-dibromo-4-méthylhepta-2,5-diène :
($2E,4R,5Z$) ; ($2E,4S,5Z$) ; ($2E,5E$) ; ($2Z,5Z$)

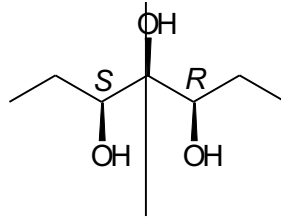
b) L'atome ? est bien lié à quatre groupes différents, mais deux d'entre eux sont énantiomères ; dans ce cas :

l'atome ? n'est pas asymétrique mais pseudo-asymétrique.

On ne le qualifie pas d'asymétrique car la répartition des groupes autour de lui ne s'inverse pas si on prend l'image de la molécule dans un miroir. En effet, la molécule possède un **plan de symétrie** passant entre les deux atomes asymétriques et par l'atome ? : c'est un composé **méso**.

Cette molécule est achirale.

plan de symétrie



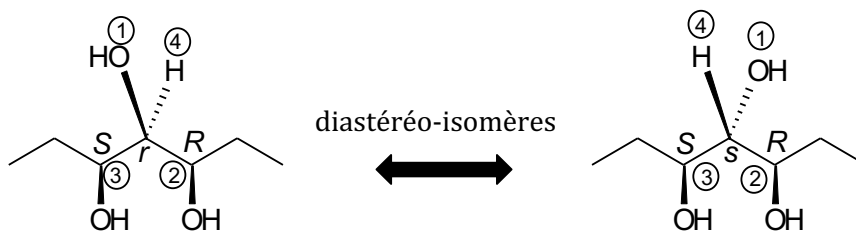
Néanmoins, si on permute les groupes *R* et *S* liés à ?, on obtient un composé différent ; comme la molécule n'a pas d'énantiomère, c'est nécessairement un diastéréo-isomère.

Pour information :

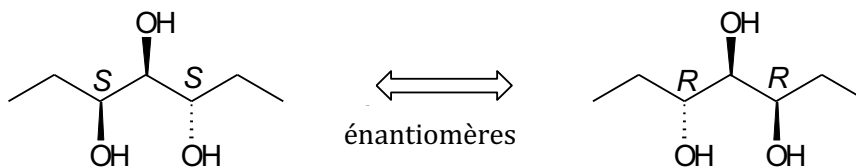
Afin de distinguer ces deux diastéréo-isomères qui ne diffèrent que par la répartition des quatre groupes autour d'un atome pseudo-asymétrique, on utilise la nomenclature *r/s* (règles identiques à *R/S* mais un atome de configuration *r* ou *s* ne s'inverse pas dans un miroir ; c'est un descripteur de configuration relative, et non pas absolue).

Pour déterminer ce stéréodescripteur, il faut classer les deux groupes énantiomères par ordre de priorité, ce que l'arbre classique CIP ne permet pas. On ajoute donc une nouvelle extension aux règles CIP :

« Dans le cas de groupes énantiomères dus à des atomes asymétriques, on donne la priorité au groupe portant le descripteur *R* sur le premier atome rencontré en venant de *C**. » On peut dire : « *R* est prioritaire sur *S* ».



Dans le cas où les deux groupes portés par ? portent le même stéréo-descripteur, l'atome ? possède alors deux groupes strictement identiques. Il n'est alors ni asymétrique, ni pseudo-asymétrique. On obtient alors deux énantiomères :



Finalement :

Il y a 4 stéréo-isomères de l'heptane-3,4,5-triol :
(*3R,4r,5S*) ; (*3R,4s,5S*) ; (*3S,5S*) ; (*3R,5R*)

c) Ce cas est le (*3S,5S*)-heptane-3,4,5-triol, que l'on a vu dans la question précédente. On rappelle les conclusions :

L'atome ? n'est pas asymétrique ; la molécule est chirale ;
il y a 4 stéréo-isomères de l'heptane-3,4,5-triol.

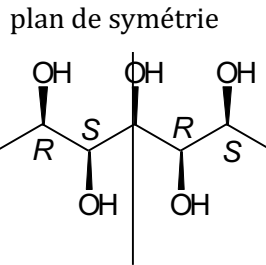
d) Ce cas est similaire au b) :

L'atome ? est bien lié à quatre groupe différents, mais deux d'entre eux sont énantiomères ; dans ce cas :

l'atome ? n'est pas asymétrique mais pseudo-asymétrique.

La molécule possède un plan de symétrie passant par l'atome ? : c'est un composé **méso**.

Cette molécule est achirale.



On distingue cette molécule de son diastéréo-isomère par la nomenclature *r/s* de l'atome pseudo-asymétrique :



(les priorités sont déterminés par le premier atome asymétrique des substituants : $R > S$)

Pour déterminer tous les stéréo-isomères, il faut envisager toutes les possibilités de descripteurs pour les atomes asymétriques des substituants. Afin d'alléger l'écriture, on ne reprend ci-dessous que les descripteurs sans redessiner à chaque fois la molécule :

$RSRS$	$RSsRS$	4 composés méso
$SSrRR$	$SSsRR$	
$SSSS$	$RRRR$	2 couples d'énantiomères avec 4 atomes asymétriques
$RSSR$	$SRRS$	
$RRRRS$	$SSSSR$	4 couples d'énantiomères avec 5 atomes asymétriques
$RRSRS$	$SSRSR$	
$RRRSR$	$SSSRS$	
$RRSSR$	$SSRRS$	

Total : 16 stéréo-isomères

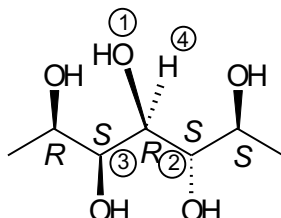
e) Ce cas est le *RSRSS* (identique à *SSRSR* dans la liste de la question précédente).

L'atome ? est dans ce cas lié à deux groupes diastéréo-isomères, donc :

? est asymétrique, la molécule est chirale,
il y a 16 stéréo-isomères.

Pour déterminer le descripteur de l'atome asymétrique ? de cette molécule, on recourt à une nouvelle extension aux règles CIP :

« Dans le cas de groupes diastéréo-isomères dus à **deux** atomes asymétriques, on donne la priorité au groupe portant deux descripteurs identiques (*RR* ou *SS*) par rapport à deux descripteurs différents (*RS* ou *SR*). » On dit : « *like est prioritaire sur unlike* ».



En conclusion :

Un atome de carbone est **asymétrique** s'il est lié à quatre groupes d'atomes **différents**.

Par groupe **différents**, on entend :

- des groupes constitués d'atomes différents ;
- des groupes constitués des mêmes atomes mais enchaînés différemment (groupes isomères de structure) ;
- des groupes **diastéréo-isomères**.

Par contre, si deux groupes sont **énantiomères** entre eux (cas b et d), alors l'atome n'est pas asymétrique mais **pseudo-asymétrique**. Il existe bien deux configurations, mais elles ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir. On utilise alors les descripteurs *r* ou *s* (lettres minuscules) pour désigner chacun des deux diastéréo-isomères.