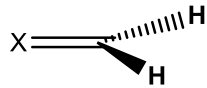
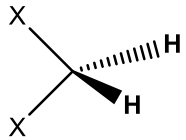
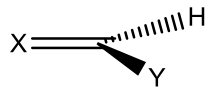
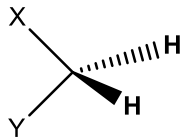


## e) Facteur d'énantiospécificité

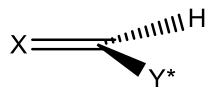
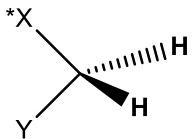
### i. Isomérisme et topicité : rappels



- 2 atomes (faces) homotopes : *indiscernables* par un réactif/milieu chiral ou achiral



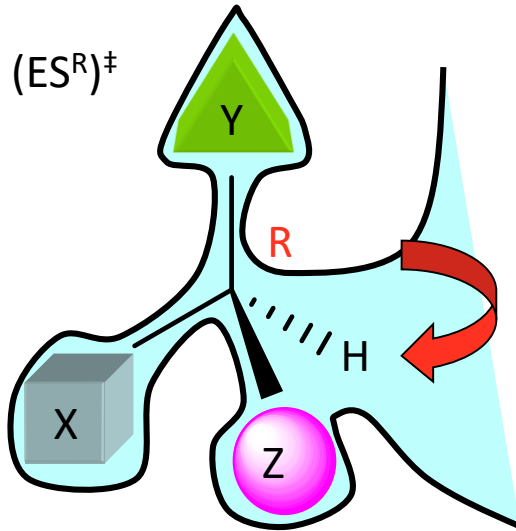
- 2 atomes (faces) énantiotopes : *discernables* par un réactif/milieu **chiral** (indiscernables par réactif/milieu achiral). *Idem pour 2 énantiomères.*



- 2 atomes (faces) diastéréotopes : *discernables* que le réactif/milieu soit chiral ou achiral. *Idem pour deux diastéréoisomères.*

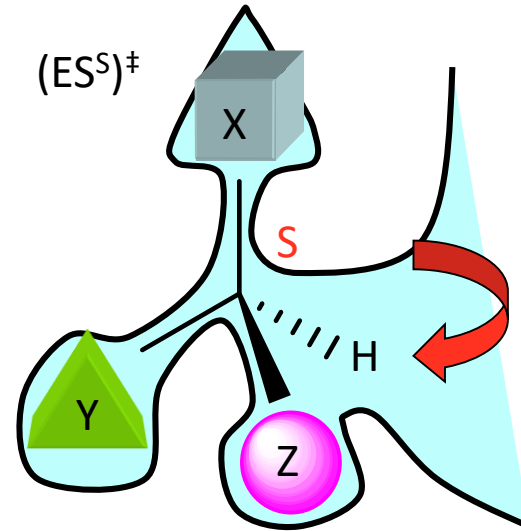
## ii. Discrimination énantiomérique et dédoublement cinétique

Exemple : E spécifique énantiomère R ( $X > Y > Z$ )



*Interactions favorables*

$$V_o^R = (k_{\text{cat}}/K_M)^R [E][S^R]$$



*Interactions défavorables*

$$V_o^S = (k_{\text{cat}}/K_M)^S [E][S^S]$$

$$\Delta G^\ddagger_{ES^R} < \Delta G^\ddagger_{ES^S}$$



$$V_o^R > V_o^S$$

**Dédoublement cinétique enzymatique**

$$E = \frac{V_o^R}{V_o^S} = \frac{(k_{\text{cat}}/K_M)^R}{(k_{\text{cat}}/K_M)^S}$$

$$-RT \ln E = \Delta \Delta G^\ddagger$$

Produit optiquement actif

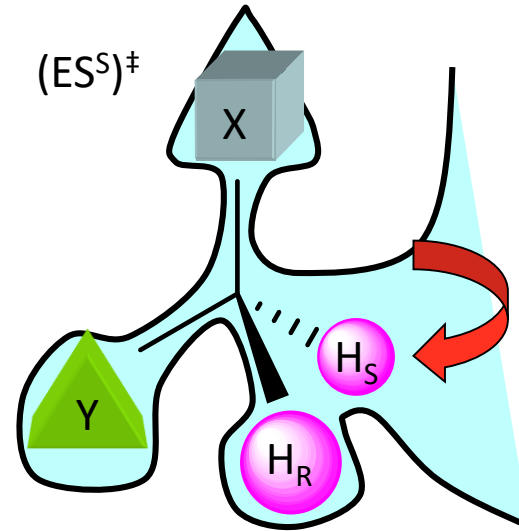
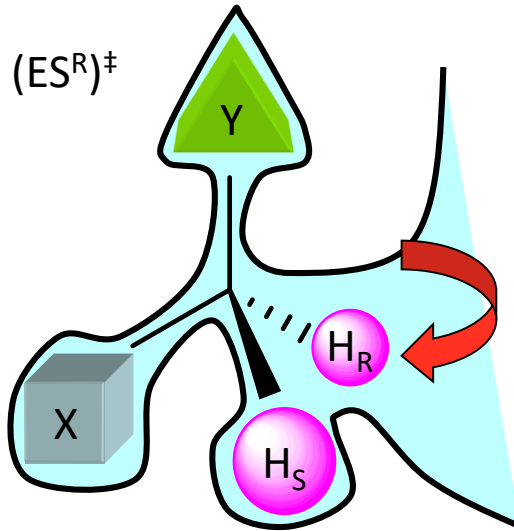
E = facteur d'énantiospécificité



### iii. Discrimination énantiotopique et création de centre(s) stéréogène(s)

❖ Atomes (groupes d'atomes) énantiotopiques :

Exemple : E spécifique H proR ( $H_R$ ) de  $XYCH_2$  ( $Y > X$ )



$$V_o^R = (k_{\text{cat}}/K_M)^R [E][S]$$

$$V_o^S = (k_{\text{cat}}/K_M)^S [E][S]$$

$$\Delta G^\ddagger_{ES^R} < \Delta G^\ddagger_{ES^S}$$



$$V_o^R > V_o^S$$

**Création d'un centre stéréogène**

$$E = \frac{V_o^R}{V_o^S} = \frac{(k_{\text{cat}}/K_M)^R}{(k_{\text{cat}}/K_M)^S}$$

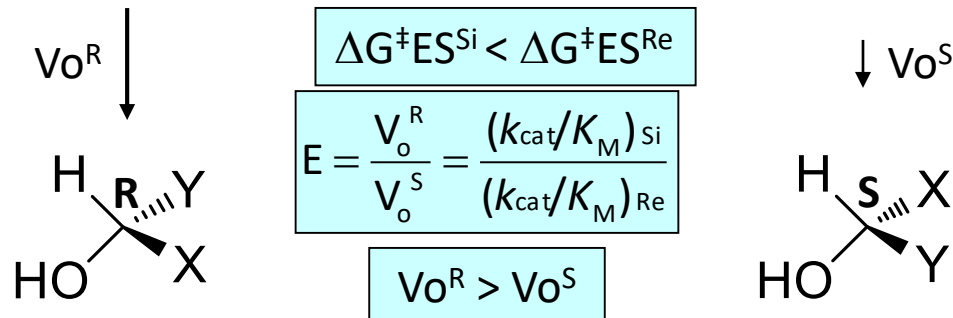
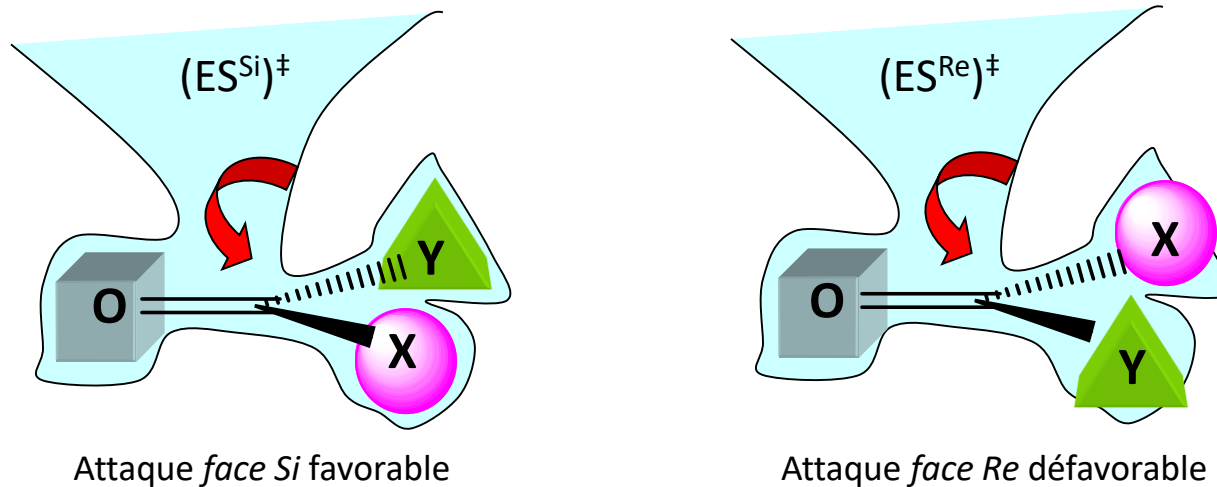
$$-RT \ln E = \Delta \Delta G^\ddagger$$

**Produit optiquement actif**

E = facteur d'énantiospécificité

## ❖ Faces énantiotopiques :

Exemple : E (Déshydrogénase) spécifique *face Si* O=CXY (faces prochirales : O > X > Y)



**Création d'un centre stéréogène**

Produit optiquement actif