

Chapitre 01 : Stéréochimie

Définitions à connaître parfaitement :☐ **Isomères de constitution**

Composés qui ont la même formule brute mais qui diffèrent par l'ordre ou la nature des liaisons.

☐ **Stéréoisomères**

Isomères qui ont la même formule développée plane mais qui diffèrent par l'arrangement spatial des atomes.

☐ **Configuration**

On appelle configuration d'une molécule la disposition spatiale de ses différents atomes sans tenir compte des possibilités de rotation autour des liaisons simples.

☐ **Stéréoisomère de configuration**

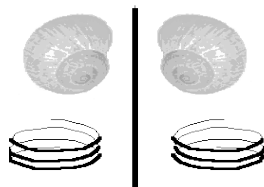
Ce sont deux structures de même constitution et de configuration différente ; elles représentent deux corps purs différents.

☛ **Attention** : On ne peut pas passer d'un stéréoisomère de configuration à un autre sans rompre de liaison !!

☐ **Chiralité**

☑ La **chiralité** désigne la propriété d'un objet de ne pas être superposable à son image dans un miroir plan. L'objet doué de chiralité est dit **chiral**.

☑ Lorsqu'un objet est identique à son image dans un miroir plan, il est dit **achiral**.

☐ **Enantioméris**

Relation entre deux structures images l'une de l'autre dans un miroir plan, et non superposables. Chacune de ces structures est donc chirale. Ces deux structures sont énantiomères l'une de l'autre.

☑ Le passage d'un énantiomère à l'autre implique une **inversion de configuration pour tous les carbones asymétriques**.

☐ **Mélange racémique**

Mélange équimolaire d'énantiomères.

☐ **Diastéréoisoméris**

Relation liant deux stéréoisomères non énantiomères.

☐ **Conformation**

Les conformations sont les différentes dispositions des atomes dans l'espace qui ne se différencient que par des rotations autour des liaisons simples.

☐ **Stéréoisomère de conformation**

Structures de même constitution, **de même configuration**, mais de conformation différente. Ces structures détectables, non séparables, sont les différentes formes d'une même molécule.

Relation liant deux stéréoisomères non énantiomères.

☐ **Conformères**

Conformation correspondant à un minimum significatif d'énergie potentielle.

Méthodes à connaître

☐ **Effectuer l'analyse conformationnelle d'une molécule** revient à étudier les stabilités relatives des différentes conformations, les plus favorables étant celles pour lesquelles l'énergie potentielle est la plus faible. Pour une molécule, les **conformères** sont les conformations correspondant à un minimum local d'énergie potentielle. L'analyse conformationnelle peut se faire qualitativement en tenant compte essentiellement de deux facteurs :

- une **répulsion électrostatique entre les électrons des doublets d'électrons liants** entourant les différents atomes, qui sera minimisée

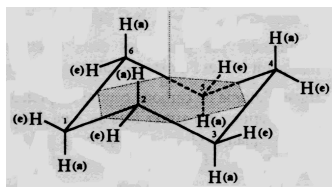
si les liaisons sont les plus éloignées possible au sein de la molécule (c'est une idée analogue à celle introduite par la méthode VSEPR) ;

- une **gêne stérique** ou **encombrement stérique**, qui est la répulsion qui s'exerce entre les substituants portés par des atomes différents par la taille de leurs nuages électroniques ; la gêne stérique est d'autant plus importante que les substituants sont proches et volumineux.

❑ Représenter en perspective la conformation chaise du cyclohexane

La **méthode** est la suivante pour effectuer sa représentation en perspective :

- Dessiner le squelette carboné (qui équivaut à la notation topologique), dans lequel les liaisons sont deux à deux parallèles.
- Placer les liaisons axiales (verticales) alternativement au-dessus et au-dessous.
- Placer les liaisons équatoriales, qui sont parallèles aux liaisons CC qui suivent celles du carbone auquel elles sont liées. Ces liaisons partent vers l'extérieur du cycle de façon à respecter une géométrie tétraédrique autour de chaque atome de carbone. On peut aussi remarquer que les 3 de droite pointent vers la droite et les 3 de gauche vers la gauche).
- Compléter avec les substituants (qui ne sont pas forcément des hydrogènes).



Remarque : Vous pouvez éventuellement vous aider des carreaux de vos feuilles...

Les liaisons axiales (a) sont parallèles à l'axe de la molécule. Les liaisons équatoriales (e) ont leur direction proche du plan moyen de la molécule. Un **substituant axial** est lié par une liaison axiale et un **substituant équatorial** est lié par une liaison équatoriale.

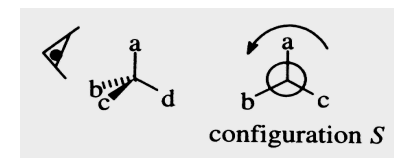
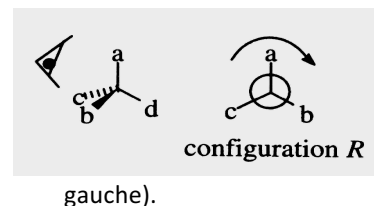
❑ Déterminer la configuration absolue (stéréodescripteur) d'un carbone asymétrique

La configuration absolue est désignée par les **descripteurs stéréochimiques R ou S**, selon la convention suivante :

- on classe les quatre substituants à l'aide des règles CIP :

$a > b > c > d$;

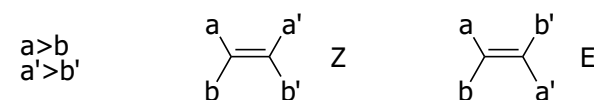
- on regarde la molécule dans l'axe de la liaison C*-d de telle sorte que C* cache d, substituant de plus faible priorité ;
- si la séquence $a \rightarrow b \rightarrow c$ se distribue dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration absolue est notée **R** (du latin *rectus* qui signifie droite), sinon, elle est notée **S** (du latin *sinister* qui signifie



❑ Déterminer la configuration absolue (stéréodescripteur) d'une double liaison

La configuration d'une double liaison doit être précisée pour indiquer sans ambiguïté les positions relatives des différents groupements de part et d'autre. C'est nécessaire si les groupements sont 2 à 2 différents sur chacun des atomes de la double liaison. La configuration est désignée par les **descripteurs stéréochimiques Z et E**, selon la convention suivante :

- on classe pour chaque atome de la double liaison ses deux substituants par ordre de priorité suivant les règles CIP : $a > b$ et $a' > b'$;
- si les substituants les plus prioritaires sont du même côté de la double liaison, la configuration est notée **Z** (de l'allemand *zusammen* qui signifie ensemble), sinon elle est notée **E** (de l'allemand *entgegen* qui signifie opposé).



❑ Déterminer le nombre de stéréoisomères de configuration

Une molécule qui possède **n parties à deux configurations possibles** (carbone asymétrique ou double liaison à deux configurations possibles) possède **au maximum 2^n stéréoisomères** de configuration. Le nombre peut être réduit par la symétrie (plans ou centres de symétrie) ou des contraintes structurales (présence d'un ou de plusieurs cycles).

