

## STEREOCHIMIE

### Préface au cours de Chimie Organique :

La plupart d'entre vous a déjà une vague idée de ce qu'est la chimie organique : c'est cette branche peu passionnante d'une matière elle-même bien fastidieuse que vous a asséné votre professeur de première ou de terminale à deux semaines de la fin des cours.

Plus scientifiquement, la chimie organique se définit comme la chimie des composés carbonés, et étudie les réactions possibles à partir de la structure spatiale des molécules. Bien entendu cette définition ne vous reconciliera pas avec vos mauvais souvenirs de lycée, mais ce que j'essaie de faire percer à travers elle, c'est l'aspect extrêmement logique de cette discipline : il est en effet bien souvent possible de prévoir la production d'un composé en ayant une connaissance basique des grands principes que sont ceux de la stéréochimie, de l'encombrement stérique et de la polarité de la liaison.

C'est dans ce souci, et après avoir défini les concepts précédemment énoncés, que l'on tentera de montrer la logique de chaque réaction, et c'est également dans cet optique que je vous conseillerai de travailler cette matière : on retiendra toujours mieux une réaction si l'on en connaît les principes qui la régissent, et pour peu que les réactifs soient connus, les produits attendus découleront d'eux-mêmes de ces grands principes.

Autant de grands mots pour finalement définir quelque chose de simple : ne vous abrutissez pas à retenir des réactions « types » qui ont fort peu de chances de faire l'objet d'une question d'examen, mais préférez la compréhension d'un phénomène qui vous permettra de parer à toute éventualité.

Bon courage ☺

### Introduction

Des **isomères** sont des molécules possédant une même **formule brute mais des formules développées différentes**.

Les isomères se décomposent en **isomères de constitution** (mêmes formules brutes mais formules semi-développées différentes) et en **stéréoisomères** qui se distinguent par des **formules brutes identiques mais un agencement dans l'espace différent**.

Les isomères de constitution peuvent être **isomères de position, de fonction ou de squelette**, les stéréoisomères sont quant à eux soit des **conformères**, soit des **isomères de configuration** (énantiomères, diastéréoisomères, isomérisation Z/E)

### I. Les représentations

Il existe divers formalismes de représentations des molécules dans l'espace, nous en verrons **trois** que sont **la perspective de Cram, la représentation de Newman et la représentation de Fisher**

#### 1. Perspective de Cram

La représentation de Cram permet **de visualiser la position des différents substituants** autour d'un atome de carbone **hybridé sp<sup>3</sup>** ;

Les liaisons partant de l'atome de carbone en question sont de trois formes différentes :

-en **traits fins** sont représentées **les liaisons dans le plan de la feuille**

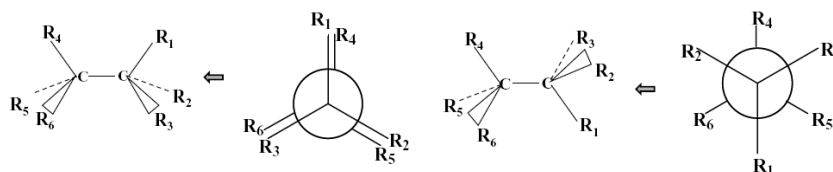
-les liaisons qui partent « **vers l'avant** », c'est-à-dire qui « sortent » de la feuille pour aller vers l'observateur sont représentées par **un triangle**

-à l'inverse les liaisons allant « **vers l'arrière** » c'est-à-dire « derrière la feuille » sont représentées par **un trait pointillé**.



#### 2. La représentation de Newman

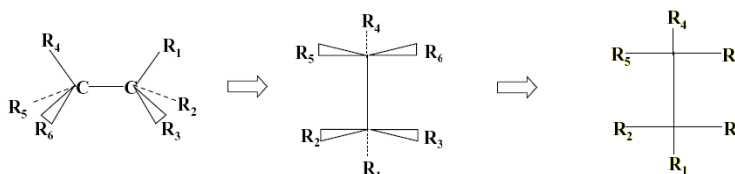
Elle permet **de visualiser sur un même plan les différents groupements de deux carbones** liés par une liaison simple. L'observateur se place **dans l'axe de cette liaison** et représente les substituants liés aux deux atomes de C ; ainsi on trouvera au premier plan les groupements du carbone le plus proche de l'œil et au second plan les groupements de l'autre carbone engagé dans la liaison d'intérêt.



Formes éclipsées et décalées de la molécule en représentation de Newman (ces deux formes sont des conformères, voir plus bas)

### 3. La représentation de Fisher

C'est une **projection dans le plan de la feuille** de la représentation de Cram d'une molécule donnée. Ici, la **barre verticale représente la chaîne carbonée la plus longue**, le groupement carboné **le plus oxydé se trouvant en haut** et le plus hydrogéné en bas, de plus **les liaisons horizontales sont dirigées vers l'avant et « sortent » du plan.**

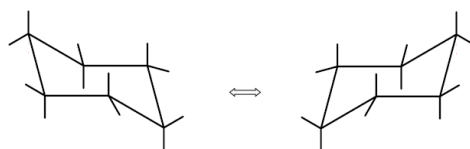


Construction de la représentation de Fisher à partir d'une perspective de Cram

## II. Les stéréoisomères de conformation (ou conformères)

Ce sont des molécules dont **la formule semi développée est la même**, et qui **ne diffèrent l'une de l'autre que par la rotation autour d'une liaison simple C-C** : il n'y a donc pas de rupture de liaison, simplement « torsion » de celle-ci.

Les conformères **sont soumis à des règles de stabilité** qui font que certaines formes sont plus largement présentes en solutions que d'autres : par exemple, les formes où **deux groupement volumineux sont éclipsés** (voir représentation de Newman) sont bien **moins stables** que celles où ces deux groupements sont **décalés** et opposés l'un à l'autre.



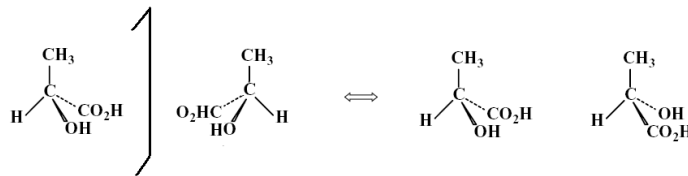
Cas du cyclohexane : Interconversion possible à tout moment entre les deux formes « chaise », les liaisons strictement **verticales** sont appelées **équatoriales**, les autres sont appelées **axiales**. **Les groupements les plus volumineux sont préférentiellement stabilisés en équatorial.**

## III. Les stéréoisomères de configuration

### 1. Chiralité

Une molécule est dite **chirale** si elle n'est **en aucun cas superposable à son image par un miroir plan** (exemple : la main gauche est l'image de la droite dans un miroir, mais on ne peut les superposer l'une à l'autre dans le même sens). Les molécules chirales sont **optiquement actives**, c'est-à-dire qu'elles **dévient un faisceau de lumière polarisée dirigé contre une solution les contenant** (on parle de **pouvoir rotatoire**).

**Les molécules chirales ne possèdent ni centre ni axe de symétrie.** Toute molécule superposable à son image dans un miroir ou possédant un axe et/ou un plan de symétrie est dite **achirale**.



L'image de la molécule dans un miroir, une fois remise dans le bon sens, ne lui est plus superposable, les deux molécules sont chirales.

## 2. Carbone asymétrique

c'est un **atome de carbone** hybridé  $sp^3$  lié à **quatre substituants différents**, on le note avec une astérisque ( $C^*$ ) pour dénoter de son caractère asymétrique. Les carbones asymétriques d'une molécule sont **définis par leur configuration R ou S**, établies à partir des **règles de Cahn, Ingold et Prélog** (règles C.I.P).

### Configurations R et S

Pour déterminer la configuration d'un carbone asymétrique, **on classe les substituants par ordre d'importance** selon les règles C.I.P :

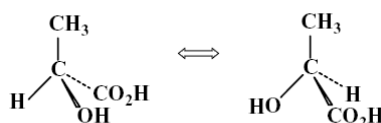
- Le substituant dont l'atome de liaison au carbone asymétrique a **le plus grand numéro atomique est prioritaire**
- Dans le cas où deux substituants auraient un même atome de liaison, **on regarde le numéro atomique du second atome du substituant**
- **Une liaison double compte comme deux atomes distincts** (exemple : dans le groupement CHO, on compte deux fois le O, ce qui le fait passer devant un groupement  $CH_2OH$ ).

Le groupement qui se classe en dernier ( $4^{ème}$ ) est placé en perspective de Cram à **l'arrière de la molécule** (liaison « pointillée ») de telle manière à ce que l'observateur se place **dans l'axe de la liaison  $C^*-4$**  ; on regarde ensuite **dans quel sens se lit la séquence 1,2 puis 3** des substituants par ordre décroissant d'importance.

Dans le **sens des aiguilles d'une montre** le  $C^*$  sera de **configuration R**

Dans le **sens inverse des aiguilles d'une montre** : il sera **S**

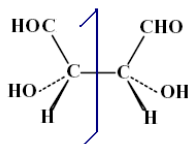
**Attention** : on peut déterminer une configuration avec le quatrième substituant à l'avant de la molécule, mais il faut dans ce cas inverser la configuration trouver pour trouver la vraie.



Ici, l'ordre de priorité des constituants est  $OH > COOH > CH_3 > H$ . Le carbone central est de configuration S.

**Attention** : Une molécule possédant un seul C\* est toujours chirale, mais **une molécule possédant plusieurs C\* peut ne pas être chirale**

Exemple : les **composés méso inactifs** : deux carbones d'une molécule sont asymétriques mais possèdent deux à deux les mêmes substituants, **ils peuvent alors avoir un axe de symétrie passant par le centre de la liaison C\* - C\***.



### 3. Stéréoisomères de configuration

Les stéréoisomères de configuration ont la **même formule semi-développée mais des formules développées différentes**. Les différents isomères sont ici obtenus par rupture d'une ou plusieurs liaisons.

Une molécule à **n carbones asymétriques possède  $2^n$  isomères de configuration**, dans le cas où il n'existe aucun composé méso.

Entre deux stéréoisomères de configuration il peut exister **deux types de relations** : **l'énantiomérisation ou la diastéréoisomérisation**.

Deux **énantiomères** sont **deux isomères images l'un de l'autre par un miroir plan** :

-Ils sont **chiraux**

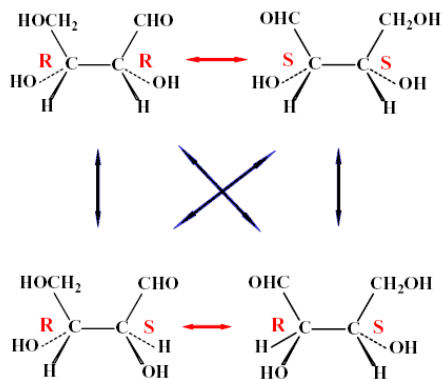
-**Les configurations R et S seront inversées d'un énantiomère à l'autre** pour chacun des carbones asymétriques.

-Ils ont donc le pouvoir de **dévier un faisceau de lumière polarisée** dirigée contre une solution les contenant (**pouvoir rotatoire**). Un des deux énantiomères est **lévogyre** (il dévie le faisceau vers la gauche), l'autre est **dextrogyre** (il dévie le faisceau vers la droite) : **l'angle de rotation est le même en valeur absolue** (on parle d'**inverses optiques**), c'est pourquoi un **mélange racémique** (contenant la **même quantité de chaque énantiomère**) sera **optiquement inactif**.

Deux **diastéréoisomères** sont deux stéréoisomères de configuration ne présentant pas de **relation d'énantiomérisation**. On distingue les diastéréoisomères optiques et les diastéréoisomères géométriques.

#### Diastéréoisomères optiques

Pour une molécule à **2 carbones asymétriques**, il existe  **$2^2=4$  stéréoisomères de configuration**. Chaque carbone aura sa propre configuration :



En rouge sont représentées les flèches liant deux énantiomères, en noir celles liant deux diastéréoisomères.

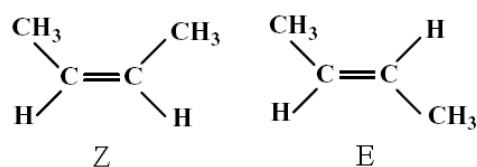
On voit que les deux **couples d'énantiomères** ont respectivement les configurations (RR/SS) et (RS/SR) : elles sont bien **inversées**. Les couples de **diastéréoisomères varient par la configuration d'un des deux carbones**, indépendamment de toute relation d'énantiomérisation.

### Diastéréoisomères géométriques

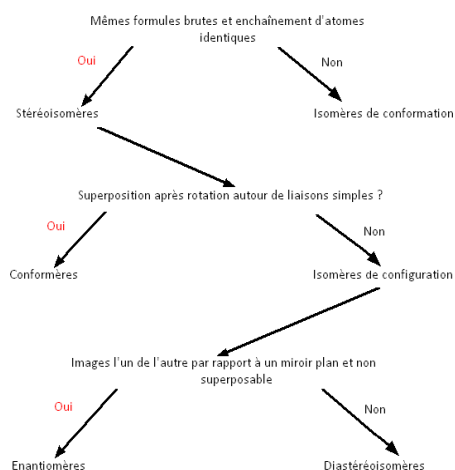
Une **double liaison entre deux carbones** (composé éthylénique) peut faire l'objet d'une classification en **deux types d'isomères géométriques** : Z et E.

**Attention** : la double liaison entre les deux carbones signifie bien que **ceux-ci ne sont pas asymétriques** puisque **hybridés  $sp^2$  et liés à seulement 3 substituants**.

Pour déterminer le type d'isomérisation, **on classe les substituants des deux carbones selon les règles de C.I.P** : Si les deux substituants prioritaires de chacun des carbones sont **du même côté de l'axe de la liaison double**, on **parle d'isomérisation Z**, en cas inverse, lorsque les deux substituants prioritaires sont **de part et d'autre de la liaison**, on parle **d'isomérisation E**.



**Pour résumer**, le schéma suivant permet de bien identifier le type d'isomérisation à laquelle on a affaire, en répondant à une série de questions simples :

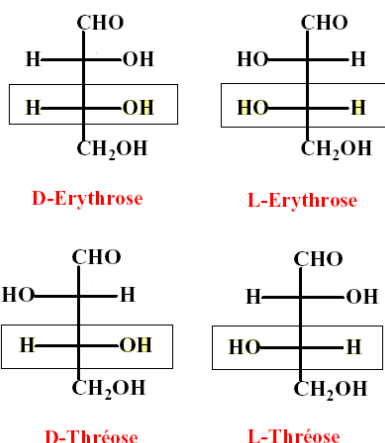


#### IV. Sucres et Acides aminés

##### 1. Sucres

Les **sucres ou oses** sont des **hydrates de carbone** de formule brute  $C_n(H_2O)_n$ . Il existe des **cétoses** et des **aldoses**, ces derniers étant **porteurs d'une fonction aldéhyde CHO** sur l'un des carbones terminaux. Les autres carbones sont **porteurs d'une fonction hydroxyle OH**.

On introduit pour ces composés une **nomenclature alternative basée sur la représentation de Fisher** : lorsque la fonction hydroxyle du dernier **carbone asymétrique est à droite**, on parle de **composé D**, à l'inverse si le **groupement OH est à gauche** on annote le composé de la lettre **L**.



On voit que les D et L Erythroses sont liés par une relation d'énantiométrie, de même pour les D et L Thréoses. En outre D Erythrose et D Thréose sont des diastéréoisomères, de même pour L Erythrose et L Thréose.

##### 2. Acides aminés

Les **acides aminés constitutifs des protéines** sont des composés portant une **fonction amine  $NH_2$**  et une **fonction carboxylique acide  $COOH$** .

Pareillement que pour les sucres, on annote de la **lettre L les composés ayant leur fonction amine à gauche** et **D les composés l'ayant à droite**. Exemple de l'alanine : la **D alanine** et la **L alanine** sont énantiomères, la **L alanine est S** et la **D alanine est R** (le **quatrième substituant (H)** vient vers l'avant en représentation de Fisher, c'est pourquoi on doit inverser l'ordre des substituants lors de la détermination de la configuration absolue) : Il n'y a aucune corrélation entre les deux configurations R/S et D/L.

