

- STEREOCHIMIE -

SYNTHESE GENERALE :

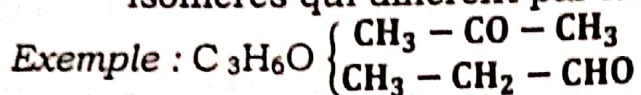
Activité 1 : Rappels.

1-1- Définitions :

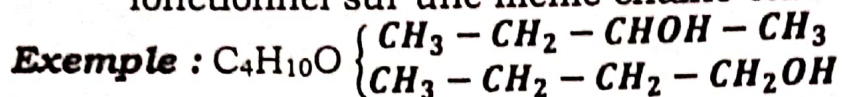
- On appelle isomères des molécules différentes ayant la même formule brute.
- Des isomères plans sont des molécules qui ont la même formule brute mais des formules semi développées différentes.

1-2- Types d'isomères plans :

1-2-1- Isomères de fonction : On appelle isomères de fonction des isomères qui diffèrent par la nature du groupement fonctionnel.



1-2-2- Isomères de position : On appelle isomères de position des isomères qui diffèrent par la position du même groupement fonctionnel sur une même chaîne carbonée.

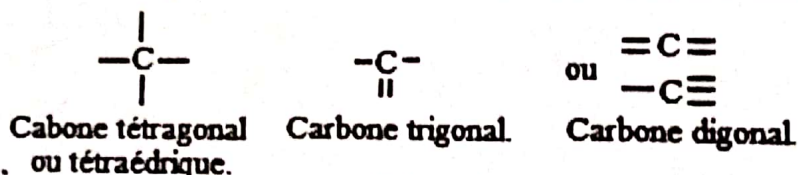


1-2-3- Isomères de chaîne : On appelle isomères de chaîne, des isomères qui diffèrent par la forme de leur chaîne carbonée.

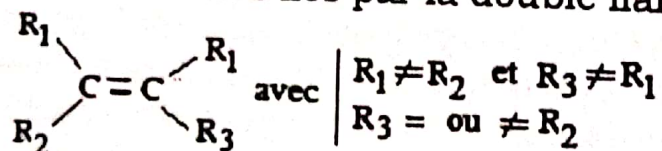
Exemple : Trouve deux isomères de chaîne pour la formule brute C_4H_{10} .
 $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ et $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$.

1-3- Isomères géométriques Z/E :

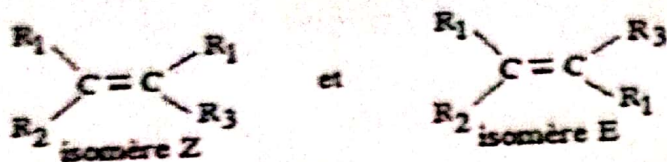
1-3-1- Carbone tétraédrique : Un carbone tétraédrique est un atome de carbone possédant 4 liaisons covalentes simples.



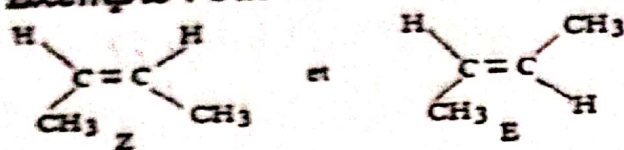
1-3-2- Isomères géométriques : On appelle isomères géométriques des isomères qui diffèrent par la position d'un même substituant sur deux carbones liés par la double liaison.



Deux isomères sont alors possibles : l'isomère Z (Zusammen (en allemand) = ensemble) si les substituants identiques portés par les carbones doublement liés sont du même côté, et l'isomère E (Entgegen = opposé) si les substituants identiques sont de part et d'autre de la double liaison.



Exemple : but-2ène :

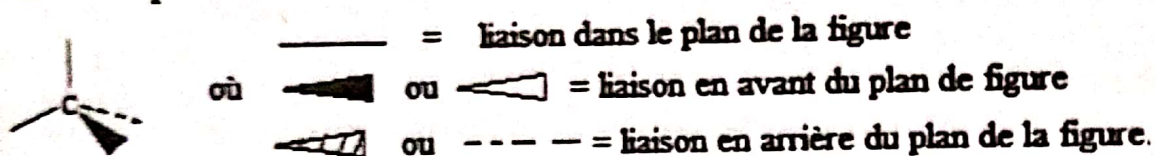


Activité 2 : La stéréo-isomérisation.

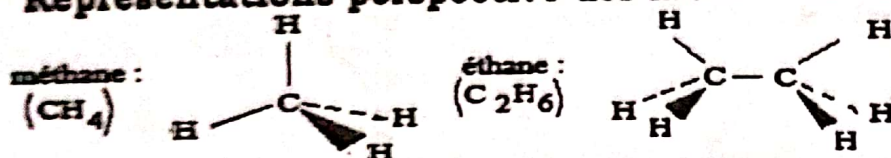
2-1- Définitions :

- La stéréochimie est l'étude de la structure des molécules dans l'espace.
- On appelle stéréo-isomères, des molécules ayant la même constitution mais qui diffèrent par la disposition de ses atomes dans l'espace.

2-2- Représentation perspective ou convention de Cram : elle permet de représenter conventionnellement les 4 liaisons d'un carbone tétraédrique.



- Représentations perspective des molécules de :



2-3- Projection de Newman :

Convention de Newman :

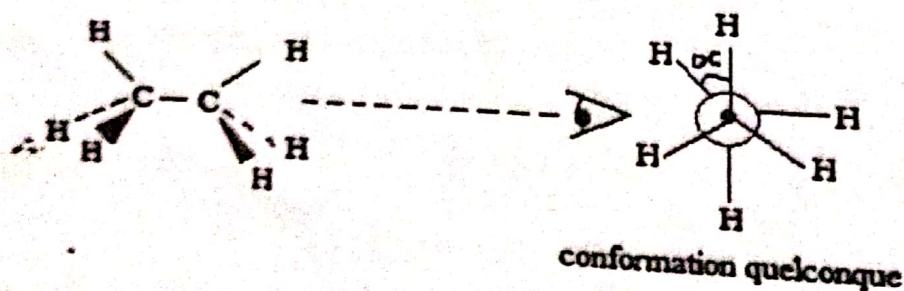
On regarde la molécule dans l'axe de deux carbones tétraédriques consécutifs (C - C) ;

On projette l'ensemble sur un plan perpendiculaire à l'axe (C - C) ;

Le deuxième carbone est représenté par un cercle et le premier par un point au centre du cercle.

Les autres liaisons sont représentées en respectant leur position relative.

Exemple :

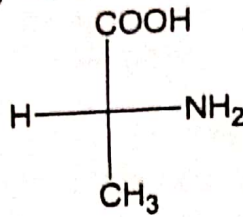
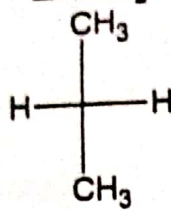


2-4- Convention de Fischer : Les liaisons sont représentées par des traits horizontaux et verticaux.

- Un trait vertical correspond à une liaison dans le plan de figure ou en arrière de ce plan ;
- Un trait horizontal correspond à une liaison dirigée en avant.

NB : La chaîne principale est toujours disposée verticalement.

Exemple : C_3H_8 , $CH_3-CH(NH_2)-COOH$



2-5- Les divers types de stéréoisomères :

Il existe deux groupes de stéréoisomères :

2-5-1- Isomères de conformation :

2-5-1-1-Définitions :

- On appelle conformations d'une molécule les différentes formes résultant de la rotation autour d'une liaison simple C-C.
- Des isomères de conformation sont des molécules qui diffèrent par une rotation autour d'une liaison simple C-C.

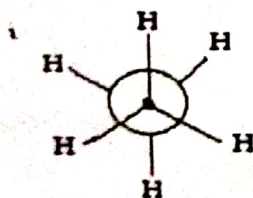
2-5-1-2-Exemples :

- **Cas d'une chaîne ouverte :** conformations de la molécule d'éthane (C_2H_6) :

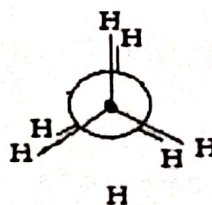
La liaison covalente simple C-C permet la libre rotation des groupes méthyle CH_3 - autour de la droite C-C. D'un instant à l'autre, une molécule peut prendre des formes variées. On peut concevoir ainsi une infinité de conformations dont deux principales :

- La conformation décalée ou étoilée correspond à l'éloignement maximal des atomes d'hydrogènes des deux atomes de carbone C_1 et C_2 . Les interactions électrostatiques répulsives entre les atomes d'hydrogènes sont minimales. Elle correspond à la conformation la plus stable.
- La conformation éclipsée où les atomes d'hydrogène du second carbone sont entièrement cachés par ceux du premier carbone.

- **Principales conformation de l'éthane :**



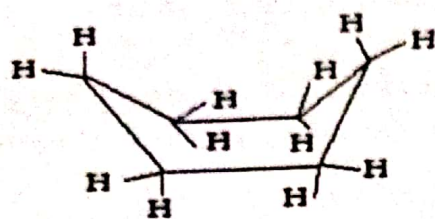
conformation décalée (ou étoilée)



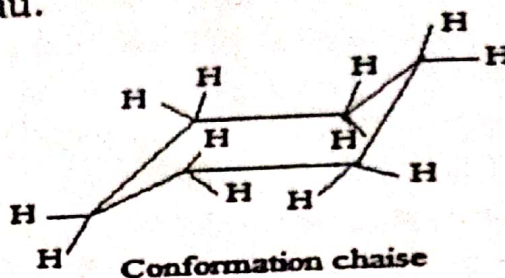
conformation éclipsée

- **Cas d'une chaîne cyclique :** Cas du cyclohexane (C_6H_{12}) :
Dans ce cas, les libres rotations entravées par la chaîne carbonée cyclique conduisent également à une infinité de conformations dont

deux principales : la conformation chaise qui est la conformation la plus stable et la conformation bateau.



Conformation bateau



Conformation chaise

2-5-2- Isomères de configuration :

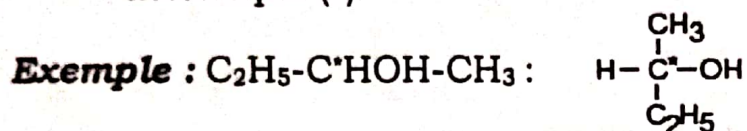
2-5-2-1- Définitions :

- On appelle configurations d'une molécule les différentes formes résultant de la rupture de liaisons.

- Carbone asymétrique :

Un carbone asymétrique est un atome de carbone tétraédrique portant 4 substituants différents.

Dans une molécule, le carbone asymétrique est désigné par un astérisque (*).



- Chiralité :

La chiralité est la propriété d'un objet de ne pas être superposable à son image dans un miroir plan.

Une molécule chirale est une molécule qui n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

La principale cause de la chiralité est la présence d'un carbone asymétrique dans une molécule.

2-5-2-2- Différents types d'isomères de configuration :

On distingue deux types d'isomères de configuration :

✓ Les diastéréoisomères :

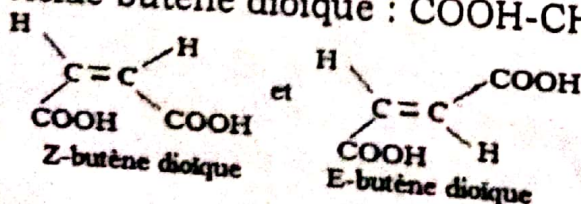
On appelle diastéréoisomères, un couple d'isomères de configuration dont les molécules ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir plan.

Les principales causes de la diastéréoisomérisation sont : la présence d'une double liaison $C=C$ ou de plusieurs carbones asymétriques dans une molécule.

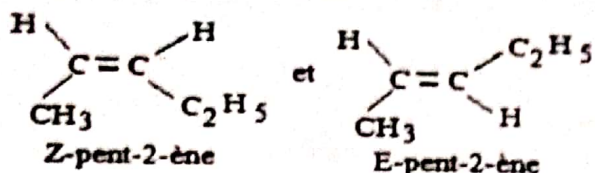
Exemples : Les isomères géométriques Z/E.

La présence d'une double liaison $C=C$ dans une molécule bloque toute possibilité de libre rotation. Cette rigidité de la double liaison $C=C$ est à l'origine de l'isomérisation Z/E.

- Acide butène dioïque : $COOH-CH=CH-COOH$

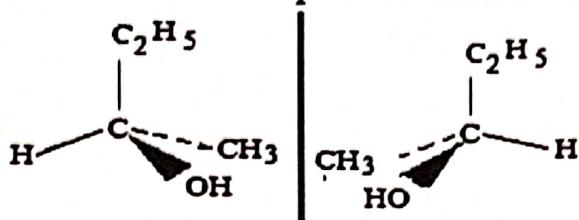


- pent-2-ène : $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$



✓ Les énantiomères :

- L'énantiométrie est la relation existant entre deux isomères de configuration, image l'un de l'autre dans un miroir et non superposables.
- Les énantiomères sont deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir plan mais non superposables.



- Propriétés des énantiomères :

Les énantiomères sont doués de propriétés rotatoire opposées : ce sont des isomères optiques.

L'une des molécules fait tourner le plan de polarisation de la lumière vers la droite : c'est le dextrogyre noté (+) ;

L'autre le fait tourner vers la gauche : c'est le Levogyre noté (-).

Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires égaux et opposés : ce sont des inverses optiques.

- **Un mélange racémique** est un mélange équimolaire des énantiomères d'une même molécule. Il est optiquement inactif.

- Pouvoir rotatoire spécifique d'une substance en solution :

L'angle α de rotation du plan de vibration de la lumière polarisée dépend du nombre et de la nature des molécules de la substance transparente traversée par la lumière polarisée. On définit le pouvoir rotatoire spécifique α_0 d'une substance par la loi de Biot :

$\alpha = \alpha_0 \cdot l \cdot C$ où α est l'angle de rotation (en degré) ; l est la longueur du chemin parcouru par la lumière dans la solution (en dm) ; C est la concentration de la substance en solution (en g/cm³).

- Différences entre conformères et isomères de configuration :

Pour passer d'une configuration à une autre, il faut rompre au moins une liaison, pendant que le passage d'une conformation à une autre se fait par simple rotation autour d'une liaison simple C-C.

Deux conformères sont des isomères non séparables et représentent la même molécule, tandis que deux isomères de configuration sont séparables et constituent deux molécules différentes, elles ont des propriétés différentes.