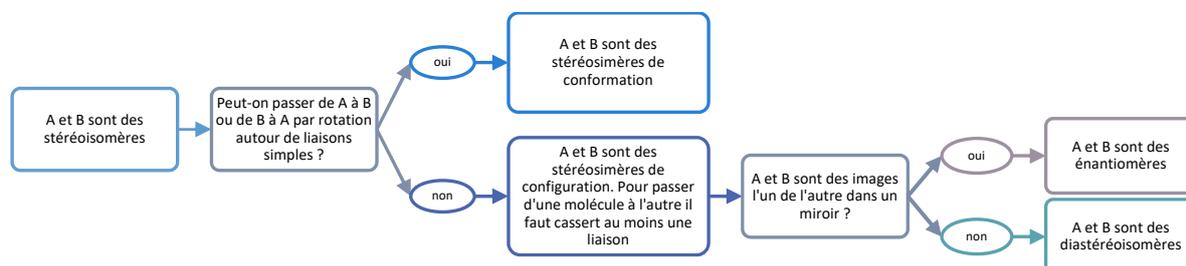


# Stéréochimie

La *stéréochimie* étudie l'arrangement des atomes dans l'espace. L'isomérie qui résulte d'un arrangement différent des atomes d'une molécule dans l'espace, porte le nom de *stéréoisomérie*.



## Isomérie de Constitution

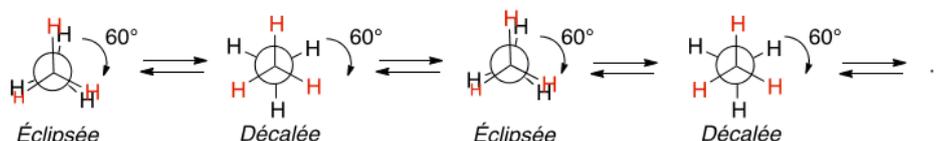
On parle d'isomérie quand deux molécules possèdent la même formule brute mais ont des structures différentes. À partir d'une même formule brute plusieurs enchaînements d'atomes sont donc possibles en respectant la valence des atomes : on parle d'**isomérie de constitution ou de structure**.

Isomérie de fonction		Butan-1-ol
		Éther diéthylique
Isomérie de position		Butan-1-ol
		Butan-2-ol
Isomérie de squelette		Butan-1-ol
		2-Méthylpropan-1-ol

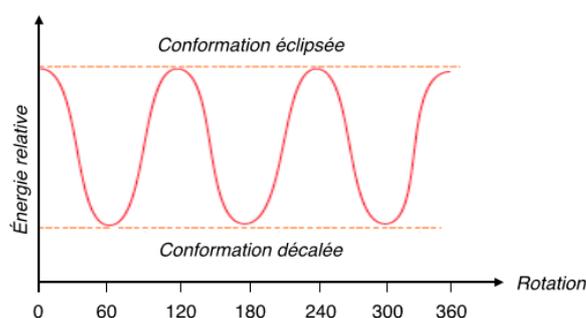
Pour passer de l'une à l'autre il faut casser des liaisons.

## Stéréoisomérie de Conformation

La libre rotation autour d'une liaison simple (ici C-C) entraîne une infinité de **conformations**. Une conformation représente donc une des positions relatives de la molécule lors de sa rotation autour de l'axe C-C. Par exemple l'éthane :



Les conformations éclipsées sont moins stables que les décalées.



## Stereoisomérie de configuration

L'isomérisation de configuration correspond à un arrangement différent des atomes de la molécule ; les isomères configurationnels sont isolables et il n'est pas possible de passer d'un isomère à un autre sans réaliser la rupture d'au moins une liaison. Il existe 2 types d'isomérisation de configuration : l'isomérisation géométrique (Z/E et cis/trans) et l'isomérisation optique (S/R). Pour nommer les différents isomères, il faut appliquer les règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP).

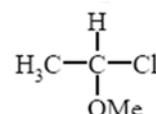
## Règles CIP

Il s'agit de classer par un ordre de priorité les groupes liés à un atome dit central. Le classement par priorité décroissante s'applique d'abord aux atomes liés à l'atome central, dit de rang 1. La **priorité des atomes diminue quand leur numéro atomique Z diminue**. Pour deux isotopes, l'atome de nombre de masse le plus élevé a priorité.

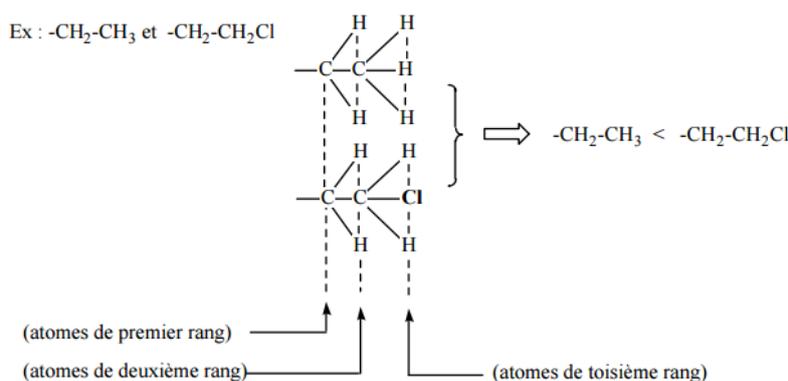
Exemple : 1-chloro-1-méthoxyéthane

Les atomes de rang 1 sont classés  $_{17}\text{Cl} > _8\text{O} > _6\text{C} > _1\text{H}$

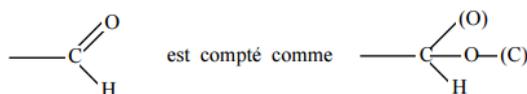
La priorité décroissante des groupes est alors :  $-\text{Cl} > -\text{OMe} > -\text{CH}_3 > -\text{H}$



Dans le cas de plusieurs atomes identiques au même rang, on recommence le classement sur les atomes de rang 2, puis si nécessaire de rang 3 jusqu'à ce que l'on atteigne un atome de nature différente qui permet alors une distinction de priorité.

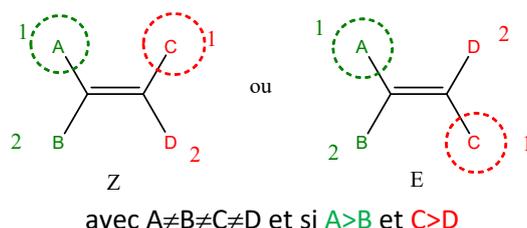


Enfin, une liaison multiple est comptée comme autant de liaisons simples, ainsi chaque atome engagé dans une liaison multiple est répété autant de fois qu'il est lié dans cette liaison (éléments fantômes). Par exemple, le cas de la fonction acide carboxylique :



## Isomérisation géométrique éthylénique

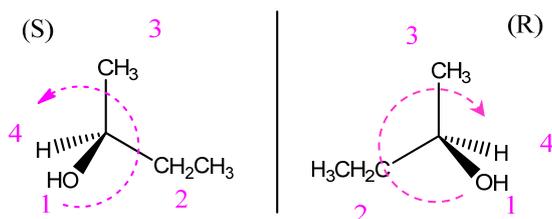
La présence d'une double liaison introduit une rigidité dans la molécule et il n'y a plus possibilité de libre rotation. Pour une molécule éthylénique ayant 4 substituants différents on constate l'existence de deux isomères distincts, isolables, non superposables :



Pour les distinguer et leur attribuer une configuration, on utilise les règles CIP. On détermine la priorité sur chaque atome de carbone de la liaison double. Lorsque le composé possède une double liaison disubstituée (chaque atome de carbone de la double liaison porte un hydrogène) alors l'isomérisation est appelée **cis/trans**.

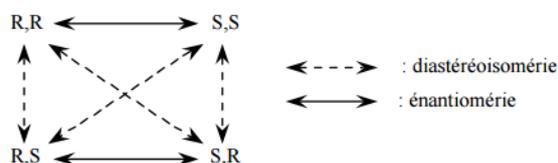
### Isomérisation optique

Une molécule est dite chirale si et seulement si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir. Une condition suffisante de chiralité (mais non nécessaire) est une molécule possédant un seul centre asymétrique (atome « A » lié à 4 substituants tous différents), noté A\*. La configuration de ce centre asymétrique est réalisée par les règles CIP. L'énantiomérisation est la 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 s'appelle inversion de configuration.



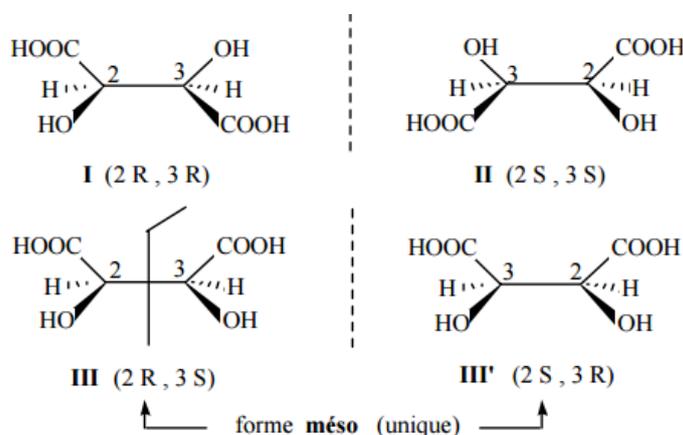
Des diastéréoisomères sont des isomères de configuration, non image l'un de l'autre dans un miroir. L'existence de diastéréoisomères est due à la présence d'une double liaison ou de plusieurs centres asymétriques. Une structure possédant n centres asymétriques comporte au maximum  $2^n$  stéréoisomères.

Exemple pour n=2 : 4 stéréoisomères au maximum



### Composé Méso

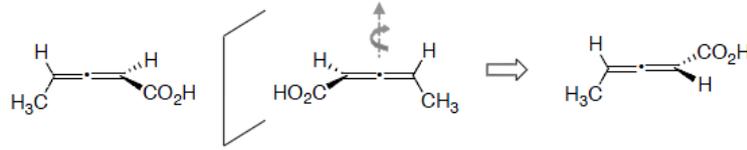
Un composé méso est un stéréo-isomère qui possède un plan ou un centre de symétrie. Par exemple, cherchons les isomères de l'acide tartrique :



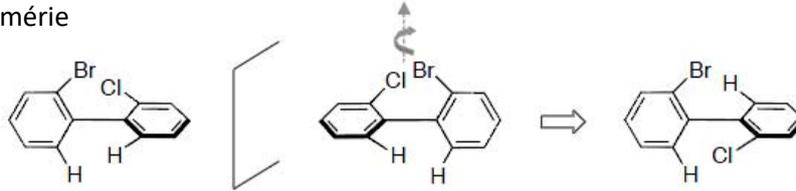
Les isomères III et III' sont identiques à cause du plan de symétrie. Au total, il n'y a que 3 stéréoisomères.

## Chiralité axiale et atropoisomérisation

La chiralité est une propriété globale de la molécule. Elle est liée à l'absence de plan et de centre de symétrie. Une molécule peut être chirale sans posséder de centres stéréogènes : c'est le cas de la chiralité axiale

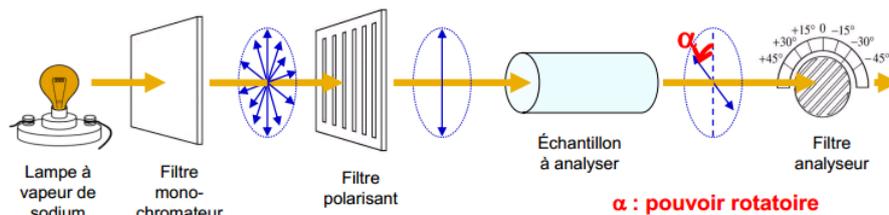


ou de l'atropoisomérisation



## Propriétés physiques des énantiomères et diastéréoisomères

Deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques différentes (températures de changement d'état, densité...) et sont donc facilement séparables. Deux énantiomères ont toutes les propriétés physiques identiques à l'exception de leur pouvoir rotatoire (les énantiomères n'interagissent pas de la même façon sur une onde plane polarisée rectilignement).



Deux énantiomères sont optiquement actifs et si le pouvoir rotatoire de l'un vaut  $\alpha$  alors celui de l'autre énantiomère vaudra  $-\alpha$ . Deux diastéréoisomères chiraux sont optiquement actifs. Il n'y a cette fois-ci aucune relation entre leur pouvoir rotatoire. Si  $\alpha = 0$ , soit la molécule est achirale, soit il s'agit d'un mélange racémique (mélange de deux énantiomères à 50-50). Par exemple, l'acide mandélique :

