

# Stéréochimie

La *stéréochimie* étudie l'arrangement des atomes dans l'espace. L'isomérisie qui résulte d'un arrangement différent des atomes d'une molécule dans l'espace, porte le nom de *stéréoisomérisie*. On distingue 2 types de stéréoisomérisie : l'isomérisie de conformation et l'isomérisie de configuration. Pour dessiner ces arrangements spatiaux, on se sert de représentations graphiques :

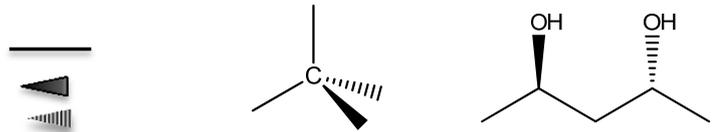
## Projections de Cram et Newman

### Cram

Liaison dans le plan

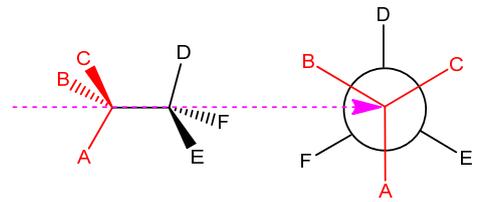
Liaison vers l'avant du plan

Liaison vers l'arrière du plan

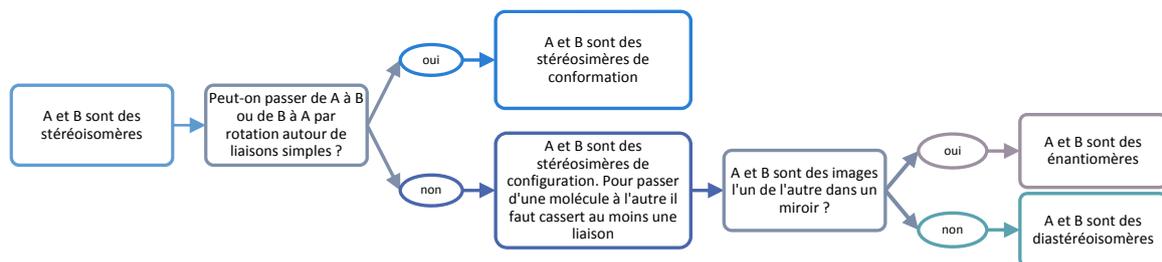


### Newman

On regarde la molécule dans l'axe d'une liaison C-C et on projette les autres liaisons sur un plan perpendiculaire à l'axe. Le carbone arrière (ici noir) est représenté par un cercle et le 1<sup>er</sup> carbone (ici rouge) par un point.

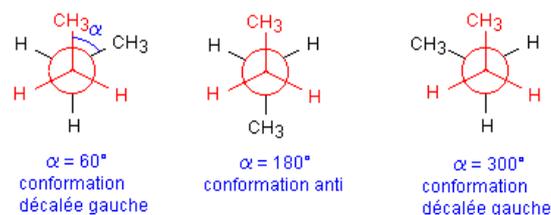


## Stéréoisomères



## Stéréoisomérisie de Conformation

La théorie prévoit le principe de la libre rotation autour d'une liaison simple (ici C-C). Il s'ensuit que, pour une rotation complète de 360°, la molécule peut adopter 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 le butane :



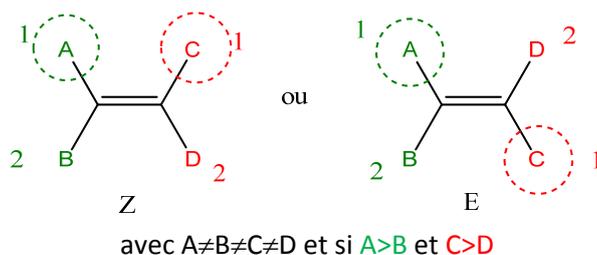
Les conformations éclipsées sont moins stables que les décalées. Le butane est plus stable lorsque  $\alpha = 180^\circ$  (anti) : les  $\text{CH}_3$  sont alors en opposition et se repoussent moins. Ces isomères de conformations peuvent exister comme produits isolables seulement quand la libre rotation est empêchée par exemple par la présence de substituants volumineux.

## Stéréoisomérisation 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).

### 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 :

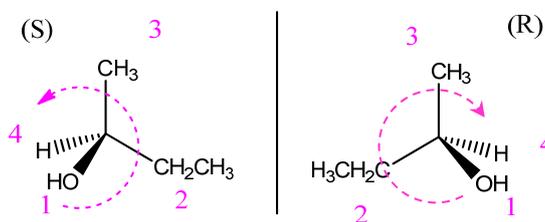


Pour les distinguer et leur attribuer une configuration, on utilise les règles CIP. On détermine la priorité sur chaque atome de carbone de la liaison double. Ensuite, on examine la position relative des substituants prioritaires par rapport à la liaison double. Ces substituants se trouvent du même côté de l'axe de la liaison, la molécule a la configuration Z (Zusammen = ensemble) ; s'ils se trouvent de part et d'autre, il s'agit de la configuration E (Entgegen = opposé). Et finalement, plusieurs doubles liaisons entraînent une isomérisation Z/E pour chacune d'elles.

Lorsqu'on se limite à des composés ayant 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 plan. Une condition suffisante de chiralité (mais non nécessaire) est une molécule possédant un seul carbone asymétrique (carbone lié à 4 substituants tous différents), noté C\*. 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 plan. L'existence de diastéréoisomères est due à la présence d'une double liaison ou de plusieurs atomes de carbone asymétriques. Une structure possédant n atomes de carbone asymétriques comporte au maximum  $2^n$  stéréoisomères.