

Stéréochimie

- 1- Des **stéréoisomères** (ou isomères de configuration) sont des composés de même formule brute, mais qui diffèrent seulement par la disposition des atomes dans l'espace. Les stéréoisomères correspondent à des **configurations** différentes.
- 2- Une molécule de configuration donnée est **chirale** si elle est non superposable à son image dans un miroir plan (elle est dépourvue de plan et de centre de symétrie). Deux **énantiomères** (ou inverses optiques ou antipodes optiques) sont donc symétriques l'un de l'autre dans un miroir **ET** non superposables.
- 3- Un **carbone asymétrique**, noté C*, est un carbone tétraédrique (sp³), dont les 4 substituants sont tous différents.
- 4- L'existence d'**UN ET d'UN SEUL** carbone asymétrique est une condition suffisante de chiralité. Elle n'est pas du tout nécessaire: *Voir 5-*
- 5- Il existe des molécules sans carbone asymétrique qui sont chirales : certains allènes, certains spiranes, les biphényles orthodisubstitués (atropoisomérisation) ... par exemple.
Il existe des molécules qui possèdent plusieurs carbones asymétriques et qui ne sont pas chirales : composés méso par exemple. *Voir 14-*
- 6- La **configuration relative** d'un carbone asymétrique est déterminée par les règles de Cahn-Ingold-Prelog (**C.I.P.**) qui établissent un ordre de priorité conventionnel entre les 4 substituants différents du C*.
- 7- Une molécule est **optiquement active** (ou **possède un pouvoir rotatoire**) si elle fait dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée ; vers la droite la molécule est dite dextrogyre, noté (d) ou (+) ; vers la gauche elle est dite lévogyre, (l) ou (-)
- 8- Principe de Pasteur : une molécule est optiquement active si et seulement si elle est chirale.
- 9- Il n'y a AUCUNE relation entre la configuration relative et le signe du pouvoir rotatoire : un composé (R) peut être lévogyre ou dextrogyre ; mais si le composé chirale est dextrogyre, son énantiomère est nécessairement lévogyre.
De même la nomenclature (D) et (L) n'a PAS de rapport avec le signe du pouvoir rotatoire. De plus il n'y a AUCUN rapport entre (R)/(S) et (D)/(L).
- 10- Un mélange équimolaire de 2 énantiomères est optiquement inactif (par compensation) : c'est un **mélange racémique**. Symbole : (±)
- 11- Deux énantiomères :
 - ont les mêmes distances interatomiques et donc les mêmes constantes physiques : température de changement d'état, densité ...
 - n'ont pas la même action sur la lumière polarisée : leurs pouvoirs rotatoires sont identiques en valeur absolue, mais opposés.
 - ont les mêmes propriétés chimiques vis à vis d'un réactif achiral.
 - ont des comportements chimiques différents vis à vis d'un réactif chiral (une chaussure droite distingue un pied droit d'un pied gauche, alors qu'une chaussette ne le fait pas !). Ceci induit des comportements biologiques très différents.
- 12- Des **diastéréoisomères** sont des stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères. Cela n'a donc rien à voir avec l'isomérisation optique : un diastéréoisomère donné peut être chiral ou achiral.
- 13- Un premier exemple de diastéréoisomérisation (sans qu'il y ait isomérisation optique) est la stéréoisomérisation de type **Z, E** due à une double liaison carbone-carbone. On parle de **stéréoisomérisation géométrique**.
- 14- Un second exemple de diastéréoisomérisation est due à la présence de 2 carbones asymétriques dans une molécule. Si les 2 C* sont différemment substitués, il y a 4 stéréoisomères tous chiraux formant 2 couples d'énantiomères (le couple **érythro** et le couple **thréo**).
Attention : dans le cas où les 2 C* sont identiquement substitués, il n'y a que 3 stéréoisomères, qui sont le couple thréo (les deux sont chiraux), et le composé méso (achiral : existence d'un plan de symétrie).
Chaque énantiomère érythro (ou le méso) est diastéréoisomère de chaque énantiomère thréo.
Dans le cas des cyclanes disubstitués, on a la nomenclature cis-trans.
- 15- Des diastéréoisomères :
 - n'ont pas les mêmes propriétés chimiques
 - n'ont pas les mêmes propriétés physiques ; cette différence permet de **dédoubler** le racémique par réaction avec un composé chiral (formation de deux diastéréoisomères que l'on pourra donc séparer).