

## Chapitre VI

### Stereochimie : definitions et exemples

#### Plan

\*\*\*\*\*

<b>I- Conformations.....</b>	<b>2</b>
1- <b>Définition :.....</b>	<b>2</b>
2- <b>Etude énergétique .....</b>	<b>2</b>
a- <i>Molécule d'éthane .....</i>	<i>2</i>
b- <i>Molécule de butane.....</i>	<i>3</i>
c- <i>Cyclohexane .....</i>	<i>4</i>
d- <i>Cyclohexane substitué.....</i>	<i>4</i>
<b>II- Configuration.....</b>	<b>5</b>
1- <b>Définition.....</b>	<b>5</b>
a- <i>Atome asymétrique.....</i>	<i>5</i>
b- <i>Double liaison .....</i>	<i>6</i>
c- <i>Cas général.....</i>	<i>6</i>
2- <b>Classement des substituants selon la règle de Cahn-Ingold-Prelog. ....</b>	<b>6</b>
3- <b>Configuration d'un atome asymétrique.....</b>	<b>6</b>
4- <b>Configuration Z / E autour d'une double liaison .....</b>	<b>7</b>
<b>III- Stereoisomérisation.....</b>	<b>7</b>
1- <b>Différents types d'isomères : définition.....</b>	<b>7</b>
2- <b>Stereoisomères.....</b>	<b>8</b>
3- <b>Enantiomères.....</b>	<b>8</b>
a- <i>Chiralité d'une structure.....</i>	<i>8</i>
b- <i>Activité optique.....</i>	<i>9</i>
c- <i>Enantiomérisation.....</i>	<i>9</i>
4- <b>Diastéréoisomères.....</b>	<b>10</b>
5- <b>Séparation d'énantiomères par formation de diastéréoisomères.....</b>	<b>10</b>

\*\*\*\*\*

La stéréochimie porte sur l'étude de la position d'atomes ou groupes d'atomes dans l'espace. On distingue 2 types de stéréochimie :

- la **stéréochimie statique** avec l'étude des **conformères** et des **stéréoisomères** de configuration ;
- la **stéréochimie dynamique** qui porte sur l'étude de l'influence de la position de groupes d'atomes dans l'espace au cours d'une réaction chimique.

La stéréochimie statique fait l'objet de ce présent chapitre. La stéréochimie dynamique est étudiée à travers quelques mécanismes. Elle est plus difficile à appréhender bien que plus importante !

## I- Conformations.

### 1- Définition :

Il s'agit de structures qui ne diffèrent que par la rotation autour d'une liaison simple : on parle alors de **conformères**.

Les différents conformères d'une molécule sont en équilibre, à température élevée, une molécule pouvant passer d'une conformation à l'autre très rapidement. Il faut donc se placer à très basse température pour bloquer la molécule dans une conformation particulièrement.

Les énergies d'activation pour passer d'une conformation à l'autre sont très faibles, elles deviennent de plus en plus importantes lorsque l'encombrement stérique (c'est-à-dire la taille) des substituants est de plus en plus important.

Lorsque la libre rotation de  $360^\circ$  autour d'une liaison simple est empêchée, on obtient alors des **atropoisomères**, structures pouvant être chirale.

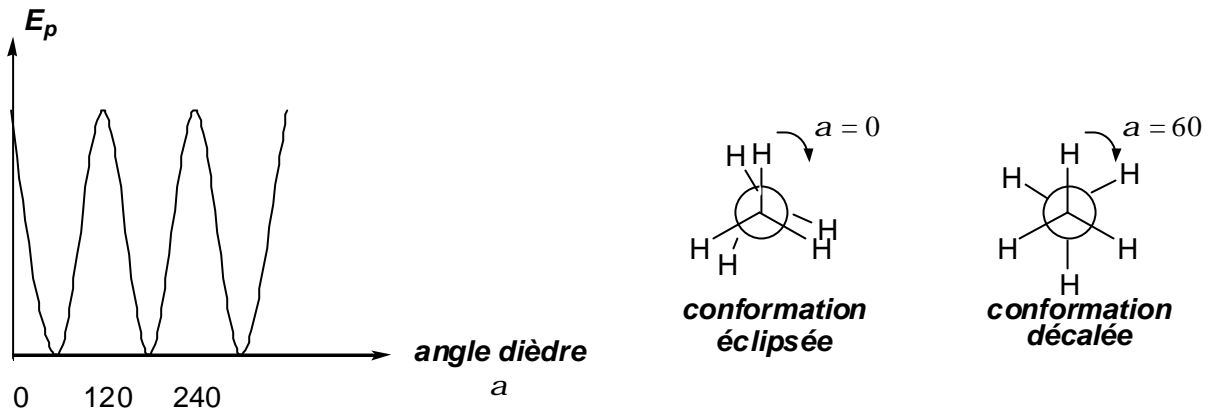
### 2- Etude énergétique

Les doublets d'électrons liants entre 2 atomes de carbone adjacents génèrent entre eux des répulsions électrostatiques. Les différents conformères sont plus ou moins stables selon la position de ces doublets.

Nous allons donner quelques exemples d'études énergétiques de conformères.

#### a- Molécule d'éthane

Il existe un conformère privilégié obtenu lorsque tous les liens sont décalés à  $60^\circ$ . L'encombrement stérique dû aux répulsions entre les électrons de valence des atomes ou groupe d'atomes est alors minimal. Les électrons de valence des atomes et ceux des liens se repoussent entre eux, la molécule adoptant une géométrie où ces répulsions deviennent minimales. Les barrières d'énergie d'activation pour passer d'une conformation à une autre sont très faibles dans l'éthane. A température élevée, il n'y a pas de conformation privilégiée.

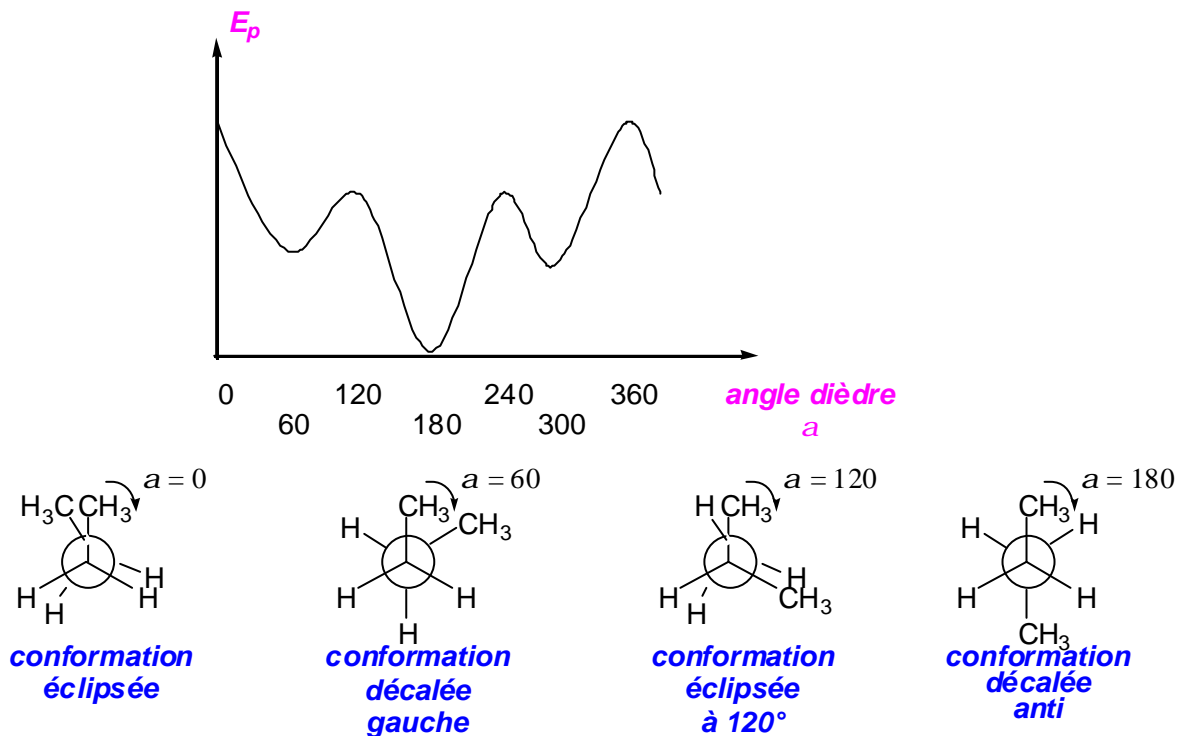


*Diagramme énergétique pour les différentes conformations de l'éthane*

**b- Molécule de butane**

Pour le butane, il existe un conformère privilégié obtenu lorsque les substituants les plus volumineux (ici les méthyles) sont en *anti* (dans le même dans le plan et faisant entre eux de  $180^\circ$ ).

A noter que la conformation décalé gauche présente une certaine stabilité. Les barrières d'énergie d'activation pour passer d'une conformation à une autre sont plus importantes que celles de l'éthane.

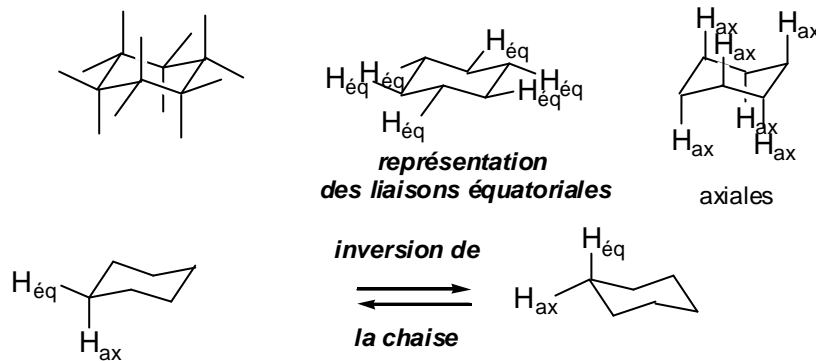


*Diagramme énergétique pour les différentes conformations du butane*

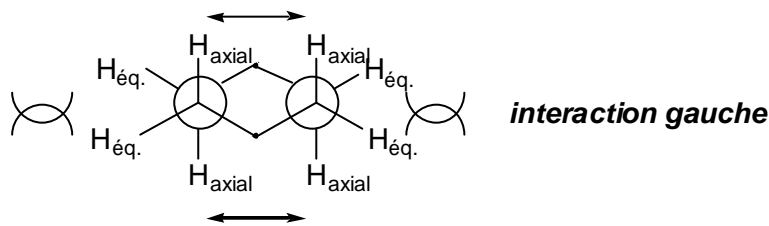
**c- Cyclohexane**

Il existe une conformation privilégiée du cyclohexane : il s'agit de la conformation nommée **chaise** obtenue, lorsque tous les liens C-H entre carbone adjacents sont décalés à 60°.

La chaise peut s'inverser en une autre chaise : il s'agit de l'**inversion de chaise**. Pour le cyclohexane, les deux chaises sont équivalents. On passe d'une chaise à l'autre en passant par différentes conformations, dont notamment la conformation bateau, une conformation un peu moins stable pour le cyclohexane que la conformation chaise.



**Représentation en perspective de la conformation chaise**



**Représentation en Newman de la conformation chaise**

**d- Cyclohexane substitué**

Lorsque le cyclohexane porte des substituants, ceux-ci se place en une position où les répulsions stériques sont les plus faibles.

En **position axiale**, le substituant développe des **interactions 1,3-diaxiales** qui sont très déstabilisantes car les distances entre les substituants situés dans le même demi-plan sont courtes.

En **position équatoriale**, il développe des **interactions gauche** mais qui restent moins déstabilisantes que les précédentes. Le substituant a donc une préférence pour la position équatoriale : on parle de **préférence équatoriale**.