

# La stéréochimie

## Introduction :

La stéréochimie a pour objet l'étude des caractéristiques géométriques des molécules, de la façon dont les atomes sont disposés les uns par rapport aux autres dans l'espace. Cette disposition pouvant être à l'origine de certaines propriétés et comportements des corps.

Au sens large du terme, on appelle isomères, des composés chimiques ayant une même formule brute mais des formules développées différentes. Ainsi, on distingue deux types d'isoméries :

- **Isométrie plane** (structurale ou de constitution) : composés de même formule brute mais de formule développée plane différente.
- **Isométrie stérique** ou **Stéréoisométrie** : composés de même formule brute et même formule développée, mais dont l'arrangement spatial des atomes est différent. Ce type d'isométrie comprend :
  - Isométrie géométrique.
  - Isométrie optique.

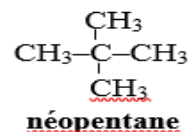
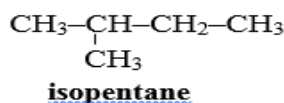
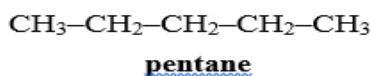
## 1- Isométrie plane

- |                                |  |
|--------------------------------|--|
| - <b>Isométrie structurale</b> | } concernent les molécules réelles isolables                     |
| - <b>Isométrie de fonction</b> |  |
| - <b>Isométrie de position</b> |  |
| - <b>Isométrie dynamique</b>   | } concerne un équilibre entre deux formes isomères non isolables |

### 1- 1- Isométrie structurale ou de chaîne

On appelle deux composés isomères de chaîne : quand ces composés ont la même formule brute, mais l'enchaînement des atomes de carbone est différent.

Exemple :



### 1- 2- Isométrie de fonction

Il s'agit des composés qui diffèrent par la nature d'une fonction.

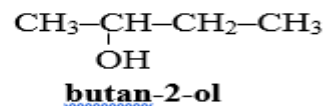
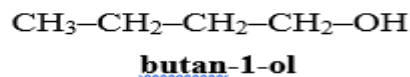
$C_4H_{10}O$  :

- $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH \begin{array}{l} \diagup OH \\ : \\ \diagdown H \end{array}$  : butanol (alcool)
- $CH_3 - CH_2 - CH_2 - O - CH_3$  : propoxyméthane (cétone)

### 1-3- Isomérisation de position de fonction :

Se dit des composés qui diffèrent par la position d'une fonction.

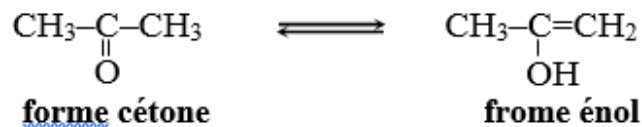
$C_4H_{10}O$



### 1-4- isomérisation dynamique (Tautomérie) :

Ce type d'isomérisation est un cas particulier de l'isomérisation de fonction, il est présent dans des composés carbonylés en équilibre chimique avec une forme énolique (ou iminol).

a) Equilibre céto-énolique :



b) Equilibre amido-iminol (tautomérie des amides) :



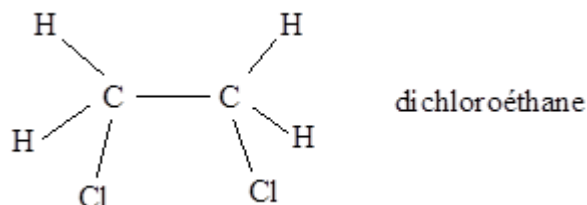
## 2- Stéréoisomérisation

Les stéréoisomères sont des molécules organiques de constitution identique c'est-à-dire qui présentent la même formule brute, la même formule développée plane mais qui ne diffèrent que par un ou des arrangements différents de leurs atomes dans l'espace.

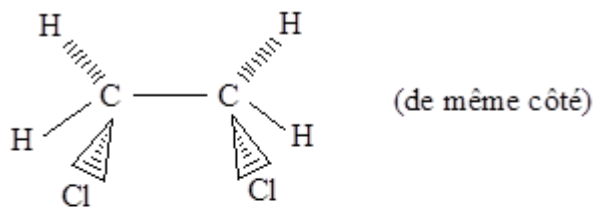
On notera que les représentations planes ne précisent pas la répartition spatiale des atomes d'une molécule, ce qui oblige le passage aux représentations spatiales tridimensionnelles et nécessite par conséquent la maîtrise de certains modes de représentation avant d'aller plus loin dans l'étude des différentes stéréo-isomérisations.

### 2-1- Principe de la libre rotation :

Exemple :



- **Première représentation : (représentation en Cram)**  
**1ère possibilité :**

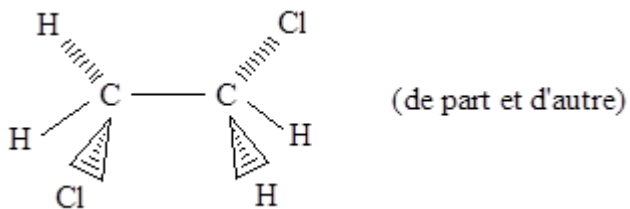


— : plane → sur le plan

▲ : triangle hachuré → devant le plan

▨ : traits hachurés → derrière le plan

**2ème possibilité :**



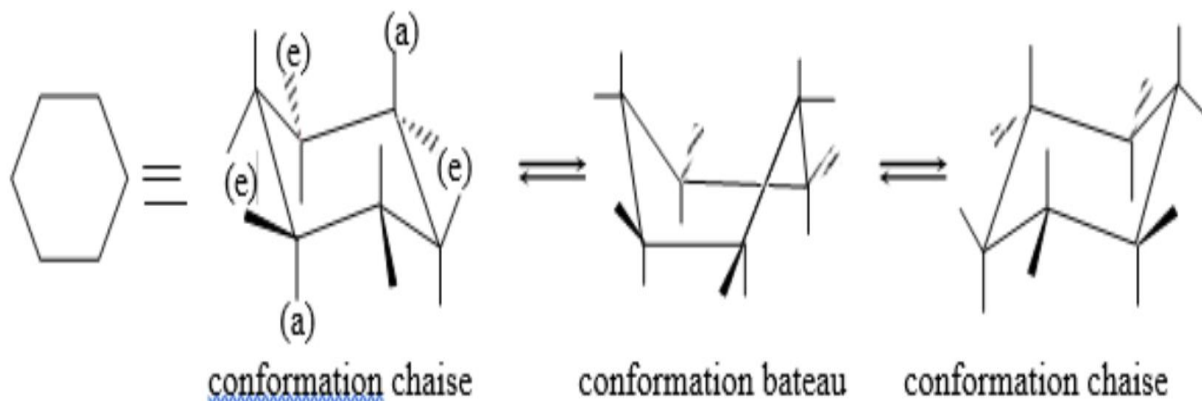
Puisqu'il y a une libre rotation, donc on peut dire qu'il y a une seule représentation de dichloroéthane (Entre la 1ère et 2ème possibilité)

Ce sont des « rotomères » = mêmes structures obtenues par rotation = conformères = conformations.

Dans le cas des chaînes cycliques (exemple : 1,2-diméthylcyclopentane)



Dans le cas du cyclohexane, sont les plus intéressants. De sorte qu'il existe trois possibilités pour représenter le cyclohexane : deux formes chaise et une forme bateau.



On remarque que l'on peut passer d'une forme chaise à l'autre en passant par un intermédiaire forme bateau. On parlera alors de la conformation chaise et chaise inverse.

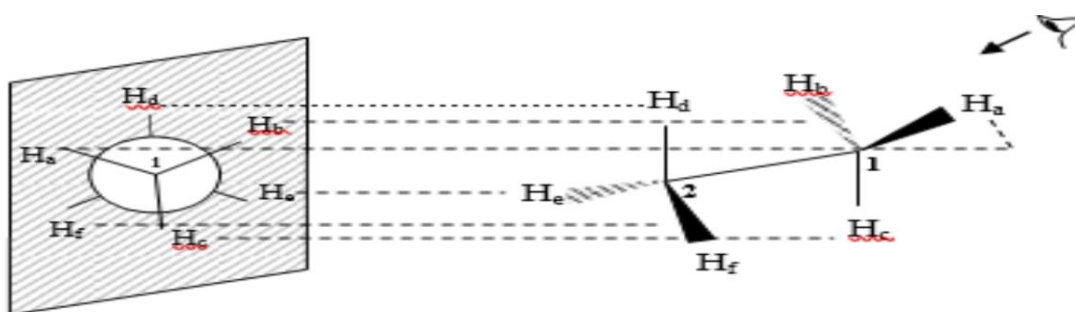
Les substituants qui se trouvent à la verticale sont des atomes en position dite axiale (a), par contre les autres ils sont en position équatoriale (e). Ainsi au cours du passage de la forme chaise à la forme chaise inverse les liaisons C-substituant initialement axiales deviennent équatoriales et inversement.

- **Deuxième représentation : (représentation de Newmen)**

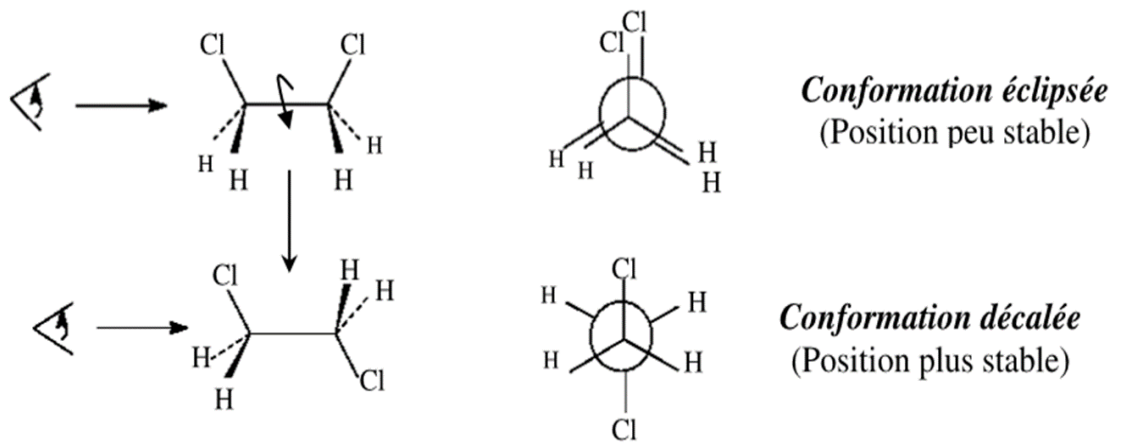
- Pour cette représentation, il faut d'abord dessiner la molécule en projection cavalière.
- Puis on projette l'atome à l'état d'hybridation  $sp^3$  sur un plan dans la direction de l'une des liaisons.
- Exemple la structure tétraédrique du méthane, elle est projetée sur le plan de la feuille selon l'axe C  $\longrightarrow$  H2.



- Cas de deux atomes de carbones, exemple l'éthane, ils se représentent en effectuant une projection dans la direction de la liaison C-C (un devant et l'autre en arrière). Les carbones de cette liaison sont figurés respectivement par un point (carbone situé à l'avant) et par un cercle (carbone situé à l'arrière).



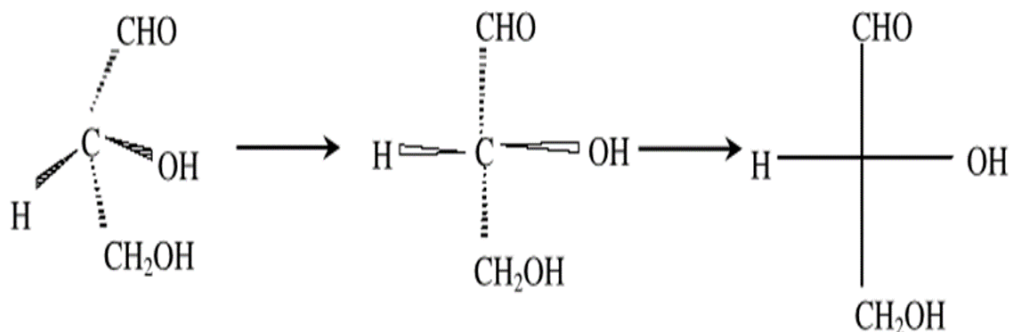
- Les substituants sont placés en fonction de la stéréochimie de la molécule de départ. Ils peuvent être en position **éclipsée** (l'un derrière l'autre) mais c'est une position peu stable à cause de l'encombrement stérique ; ou bien en position **décalée** pour donner une conformation la plus stable (cette conformation est aussi appelée position ou conformation gauche).
- **Exemple** : représentation de 1,2-dichloroéthane



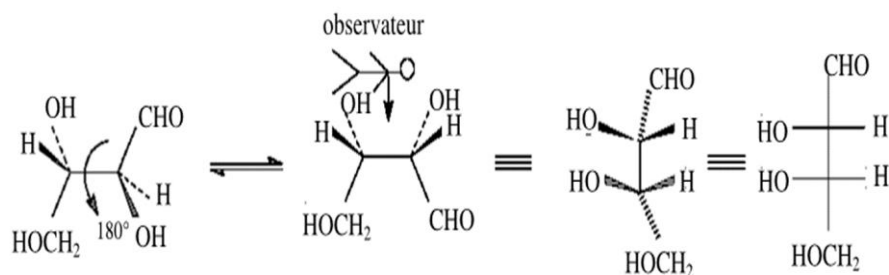
- Entre les deux possibilités de représentation, on dit qu'il y a une rotomérisation.
- Il faut écrire le dichloroéthane à partir de sa structure la plus stable.
- La structure décalée est la représentation la plus stable (peu d'énergie) «  $\Delta E \downarrow$  ».
- La structure éclipée est la représentation la plus instable (énergie plus élevée) «  $\Delta E \uparrow$  ».

### Troisième représentation (Fisher) :

- Représenter les glucides et les acides aminés. Les principes de cette représentation sont les suivants :
  - Disposer la chaîne carbonée principale sur l'axe vertical du plan du papier en positionnant le carbone le plus oxydé dans la partie supérieure de l'axe. Les liaisons des carbones terminaux pointent en arrière du plan.
  - Placer les substituants des atomes de carbone appartenant à la chaîne carbonée sur la gauche et la droite de ces atomes. Signalons que leurs liaisons pointent en avant du plan c'est-à-dire vers l'observateur.



- Si la chaîne principale contient plusieurs carbones, on choisit par convention la conformation la plus éclipée possible de la chaîne carbonée principale de la molécule. On lui applique ensuite le principe précédent.

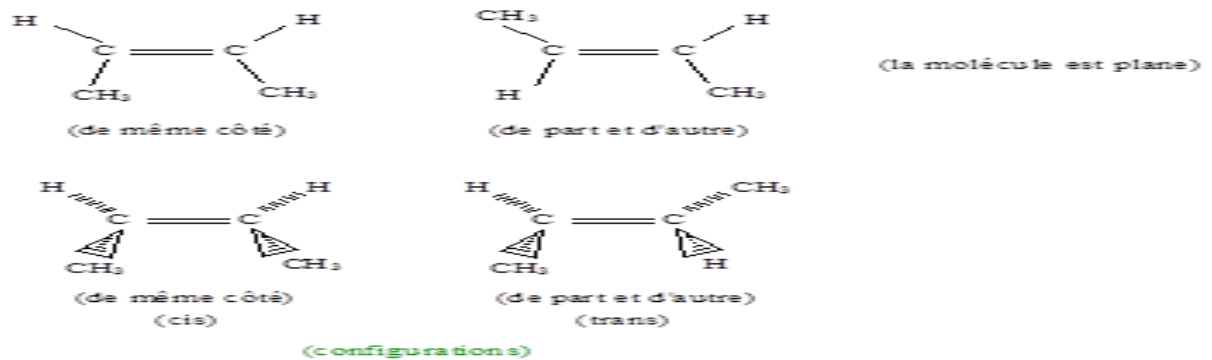


## 2-2- Empêchement à la libre rotation :

Des stéréoisomères qui ne sont pas des conformères sont des **stéréoisomères de configuration**. De façon générale, le passage de l'un à l'autre nécessite des ruptures de liaisons.

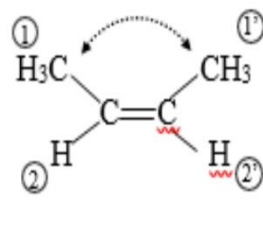
- **Isomérisation géométrique :**

- **Cas des composés éthyléniques : isomérisation géométrique ou cis – trans :**



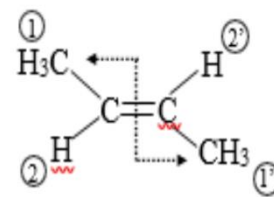
- Un isomère est dit « cis » quand deux radicaux identiques (ou volumineux) sont d'un même côté de la double liaison.

- Un isomère est dit « trans » quand deux radicaux identiques (ou volumineux) sont de part et d'autre.



**(Z) but-2-ène**

les deux méthyles du même côté par rapport au plan de la double liaison

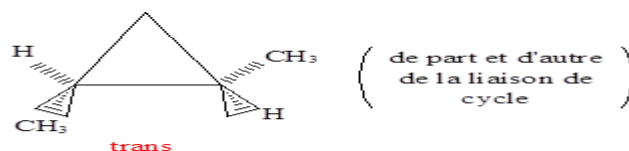
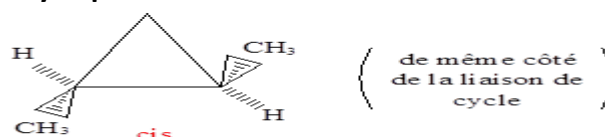


**(E) but-2-ène**

les deux méthyles de part et d'autre de la double liaison

On remarque que ces deux isomères ne sont pas images l'un de l'autre par un miroir plan, ce qui se traduit par la présence de deux **diastéréoisomères** de configuration E et Z

- **Cas des composés cycliques :**



**NB :** - Il y a une isomérisation géométrique cis – trans s'il y a des carbones doublement liés ou des liaisons cycliques.

- Un composé possédant  $n$  liaisons doubles comporte au maximum  $2^n$  isomérisations géométriques.
- Pour passer d'un isomère Z à un isomère E il faut rompre la liaison et ceci par thermolyse ou par photolyse.
- Les isomères géométriques présentent des propriétés chimiques voisines et des propriétés physiques différentes.

### Isomérisation optique :

L'isomérisation optique, intervient à chaque fois qu'une molécule ne possède ni plan, ni centre de symétrie. Une telle molécule est dite **chirale** (du nom grec cheir : la main) c'est-à-dire non superposable à son image dans un miroir plan.

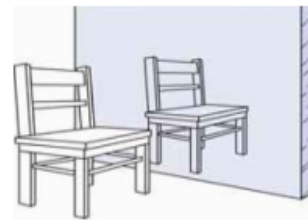
Exemple :

☞ La main gauche est l'image de la droite dans un miroir, mais on ne peut les superposer l'une à l'autre dans le même sens.



Objet chiral

☞ la chaise est l'image d'elle-même dans un miroir et on peut les superposer l'une à l'autre dans le même sens



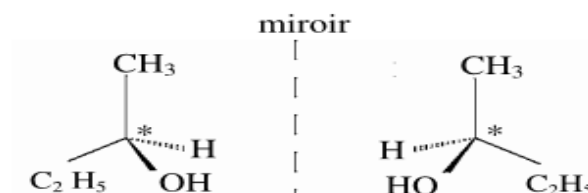
Objet achiral

L'origine la plus courante de l'isomérisation optique (chiralité) est la présence d'un carbone asymétrique. Par définition, un carbone asymétrique (centre chiral) est un atome hybridé  $sp^3$ , portant quatre substituants différents et noté :  $C^*$

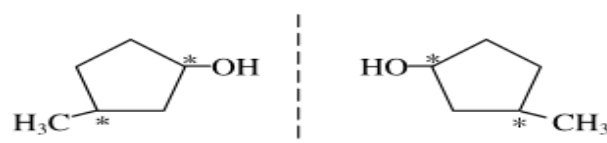
Exemple :

a) butan-2-ol

$OH \neq C_2H_5 \neq CH_3 \neq H$



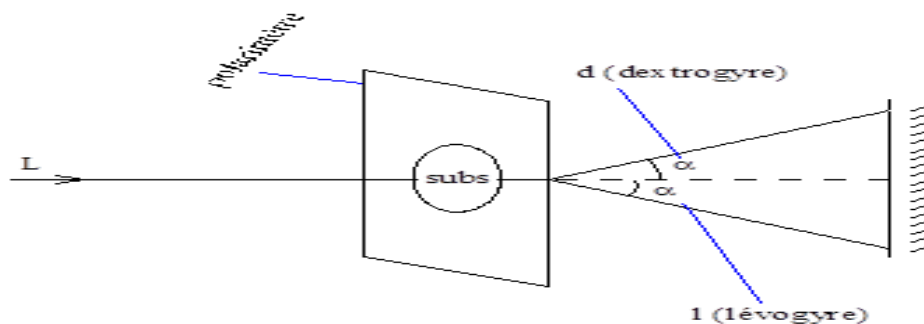
b) 4-méthylcyclopentanol



A retenir que deux structures symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan (miroir) et non superposables sont dites **énantiomères** (du nom grec énantio : opposé) ou inverse optiques (on dit aussi énantiomorphe ou antipode optique). De plus, deux énantiomères présentent des propriétés physiques et chimiques identiques, à l'exception de leur action sur la lumière polarisée.

- **Activité optique :**

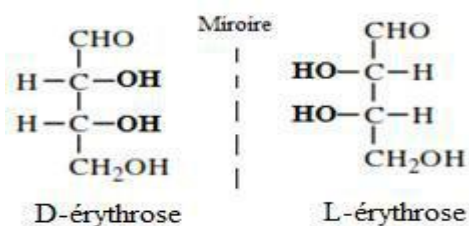
Ils se réagissent de la lumière polarisée (sucres).



- Si  $\alpha > 0$  (la déviation à droite pour l'observateur = sens des aiguilles d'une montre), l'énantiomère est dit **dextrogyre (D)** et le pouvoir rotatoire est compté positif (+).
- Si  $\alpha < 0$  (la déviation à gauche pour l'observateur = sens inverse des aiguilles d'une montre), l'énantiomère est dit **lévogyre (L)** et le pouvoir rotatoire est compté négatif (-).
- Si  $\alpha = 0$ , soit la molécule est achirale, soit il s'agit d'un mélange racémique c'est-à-dire un mélange équimolaire de 2 énantiomères à 50D-50L. On désigne le mélange racémique par le symbole ( $\pm$ ).

- **Forme de stéréoisomérie :**

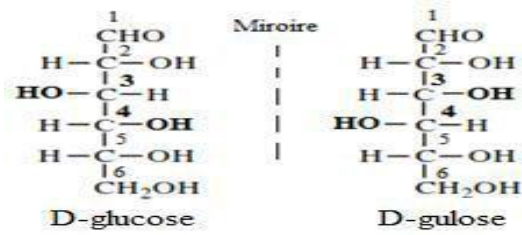
**a. Enantiomères ou antipodes :** deux isomères qui diffèrent par la configuration absolue de tous leurs carbones asymétriques et sont images l'un de l'autre dans un miroir.



**b. Diastéréoisomères :** deux isomères sont dits **diastéréoisomères** si la différence porte sur un nombre de C\* compris entre 1 et leur nombre total **n** de C\*.

**Exemple :** le D-glucose et le D-gulose sont diastéréoisomères car ils diffèrent par les configurations de 2 sur 4 de leurs C\*.



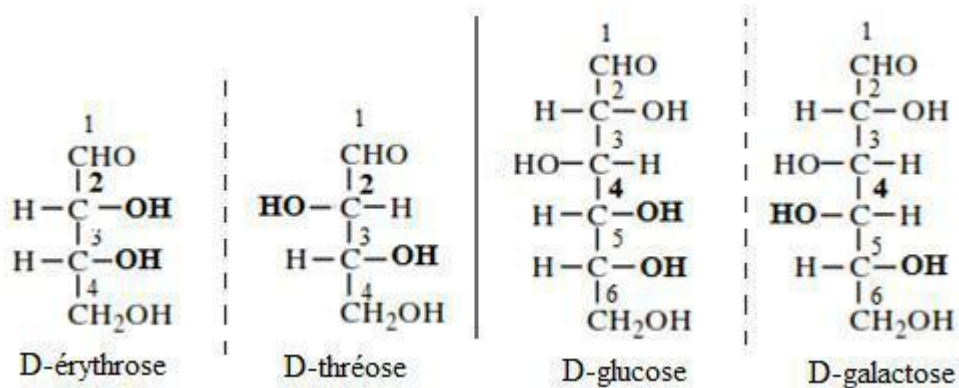


c. **Epimères** : sont deux isomères ne différant que par la configuration absolue d'un seul C\*.

**Exemples :**

- Le D-érythrose et le D-thréose sont épimères au niveau du C2

- Le D-glucose et le D-galactose sont épimères au niveau du C4.

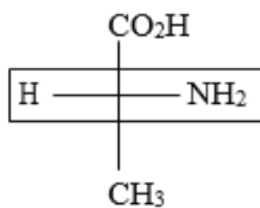


➤ Dans le cas général, lorsqu'une molécule renferme  $nC^*$  le **nombre maximum de stéréoisomères est  $2^n$**  groupés en  $2^{n-1}$  **couples d'énantiomères** et  $2^n$  **de diastéréoisomères**.

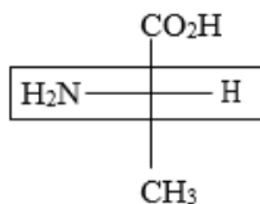
**Le cas des acides aminés : Configuration D et L**

Les acides aminés constitutifs des protéines sont des composés portant une fonction amine  $NH_2$  et une fonction acide carboxylique  $COOH$

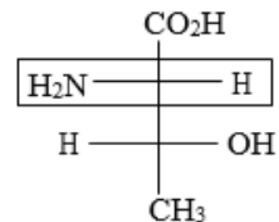
Pareillement que pour les sucres, on retiendra que la configuration L est réservée pour les composés ayant leur fonction amine à gauche alors que la configuration D est pour les composés l'ayant à droite. A retenir que la configuration est déterminée par la position de  $NH_2$  sur le carbone asymétrique porteur du  $COOH$  (exemple : L-thréonine).



D-alanine

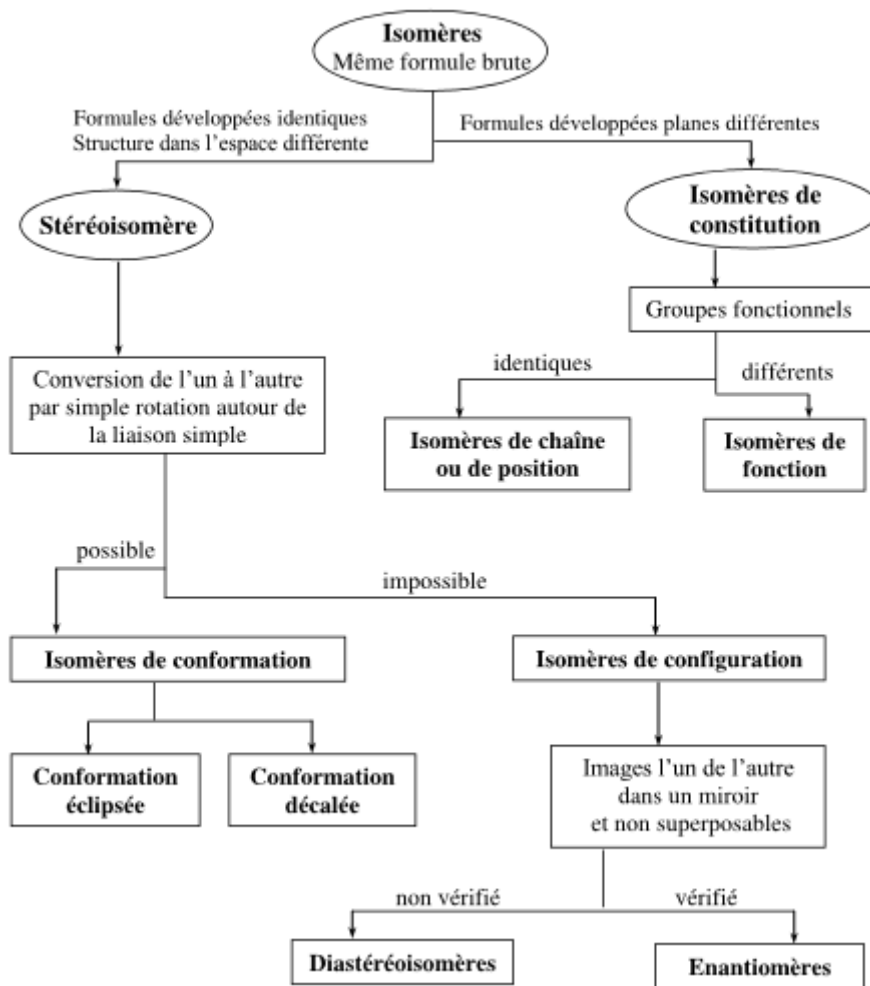


L- alanine



L-thréonine

## Organiogramme des relations d'isomérisation



**Ressources bibliographiques :**

**Paul Arnaud, Brigitte Jamart, Jacques Bodiguel, Nicolas Brosse. Les cours de Paul Arnaud - Cours de Chimie organique. Sciences Sup, Dunod. 19<sup>e</sup> édition. 2015.**

**Guy Descodts. Les Bases de la chimie organique : Cours et exercices corrigés. Editions Médecine Science Flammarion. 2<sup>de</sup> édition. 1994.**

**Kahina Kouachi. Cours de chimie avec exercices. Université Abderahmene mira, faculté des sciences de la nature et de la vie.**