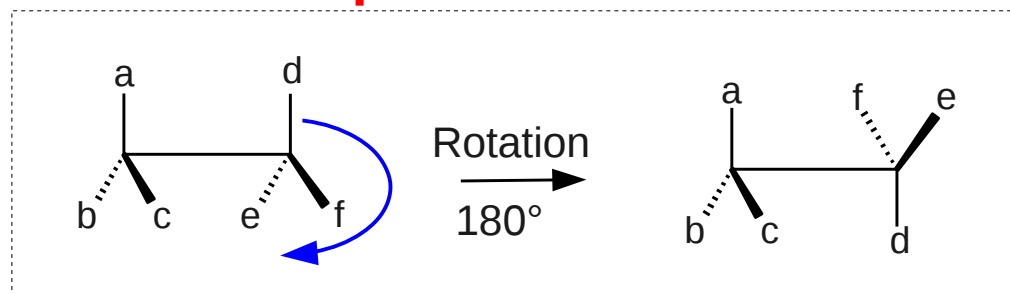


CHAPITRE III STEREOCHIMIE

Étude de l'arrangement spatial relatif des atomes au sein des molécules organiques

Passage de 3 dimensions à 2 dimensions sur une feuille de papier ou un tableau
Utilisation de la boîte de modèle moléculaire

A) Représentation par différenciation de liaisons

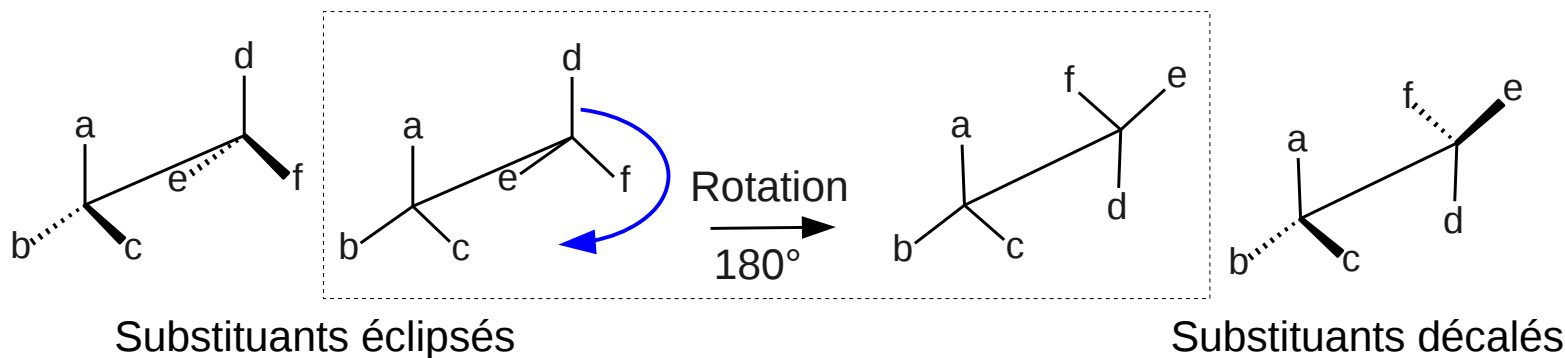


Substituants éclipsés

Substituants décalés

Liaisons en trait gras : en avant
Liaisons en trait pointillé : en arrière
Liaisons en trait plein : dans le plan

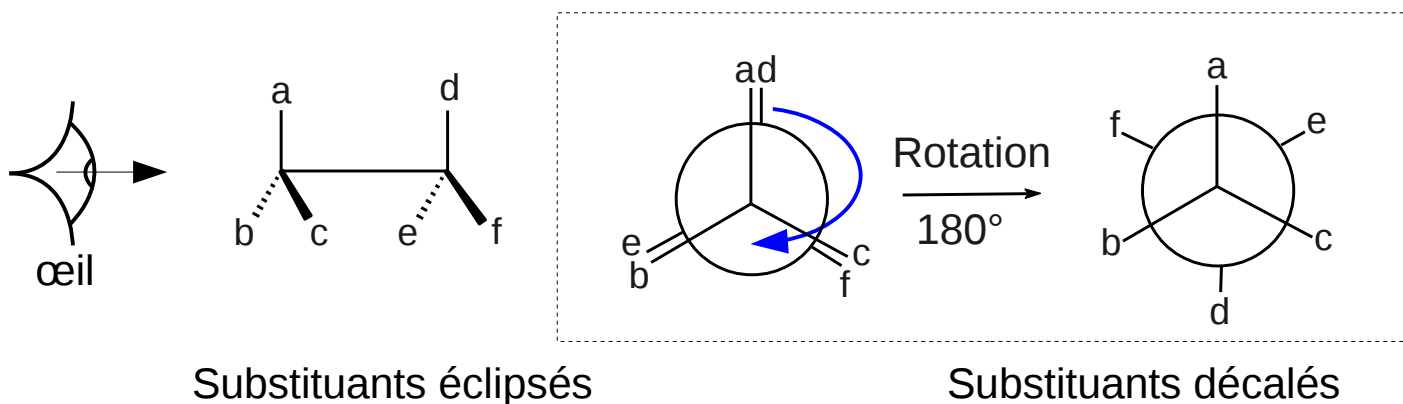
B) Représentation perspective



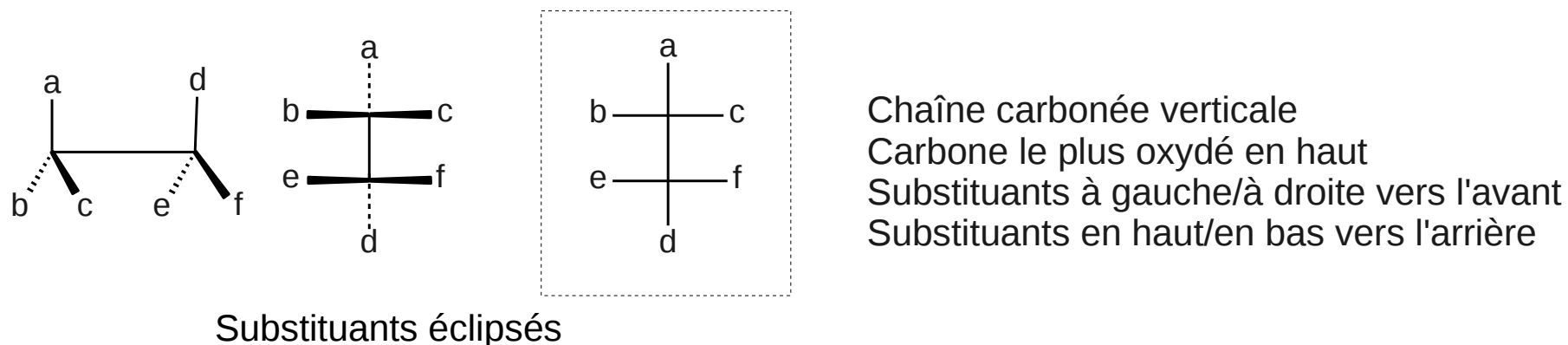
Substituants éclipsés

Substituants décalés

C) Représentation de Newman



D) Représentation de Fischer

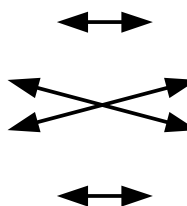


SAVOIR PASSER D'UNE REPRESENTATION A UNE AUTRE

Représentation par
différentiation de liaisons



Représentation de Newman



Représentation perspective



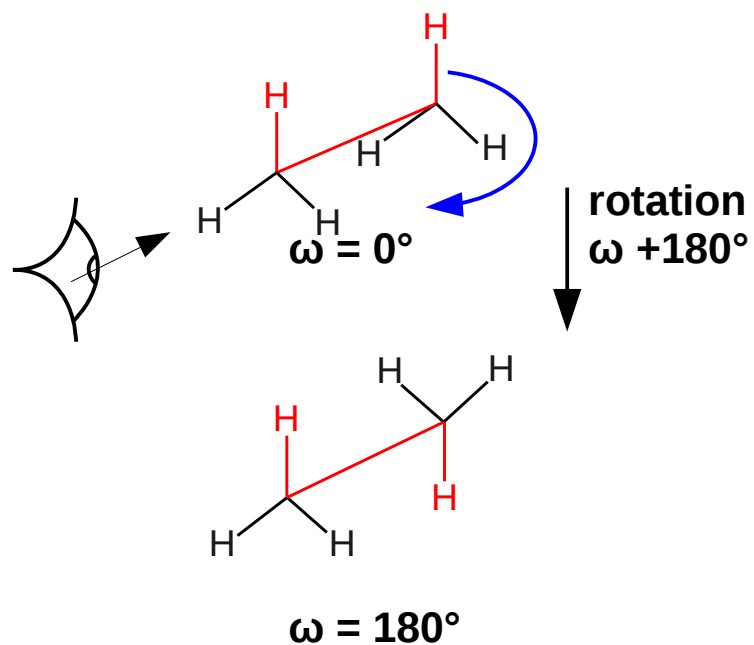
Représentation de Fischer

E) Notion de conformations

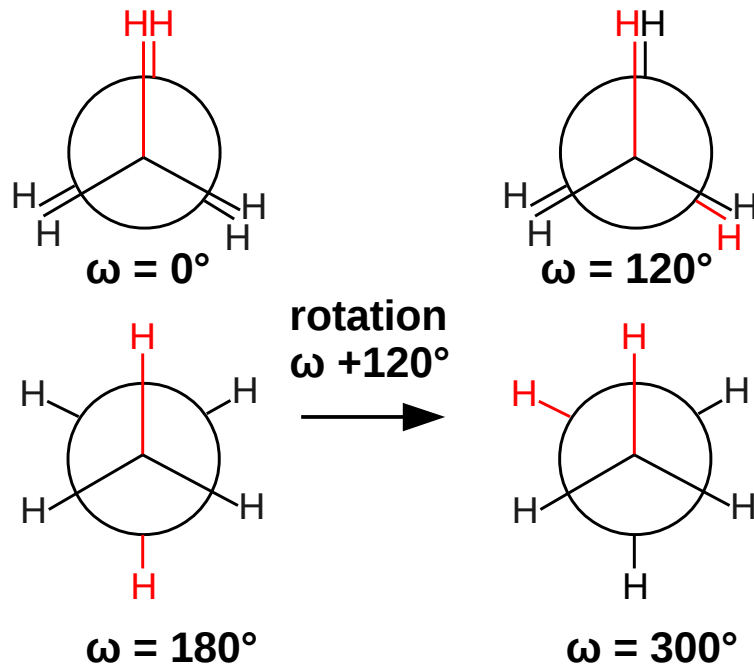
Passage d'une **conformation extrême** à une autre par **rotation** autour de l'**angle dièdre ω**

Cas de l'éthane

représentation perspective



représentation de Newman



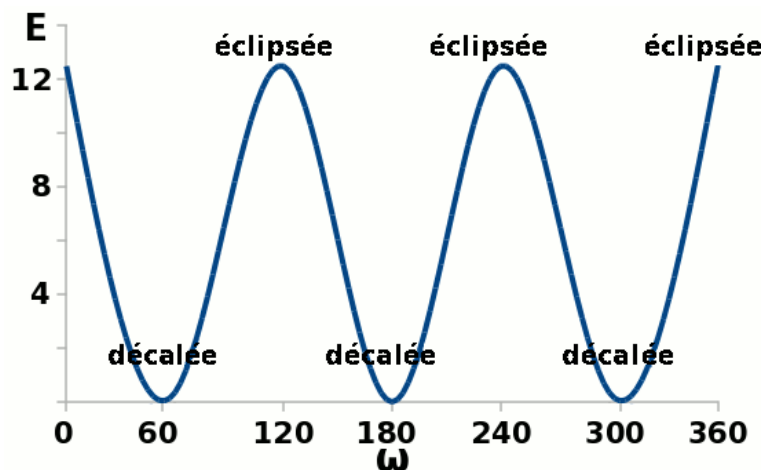
Conformation
éclipsée

Conformation
décalée

$$y = f(x)$$

$$E = f(\omega)$$

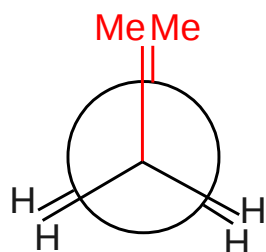
Système périodique symétrique
par rapport à 180°



Conformation décalée + stable :
Encombrement stérique faible
(entre hydrogènes)

$$\Delta E_{(\text{décalée-éclipsée})} \sim 12 \text{ kJ/mol}$$

Cas du *n*-butane



Angle dièdre

$$\omega = 0^\circ$$

Conformations

éclipsée-I

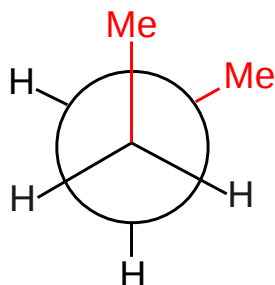
Interactions stériques

+++

(Int. stér.)

ΔE (kJ/mol)

~30

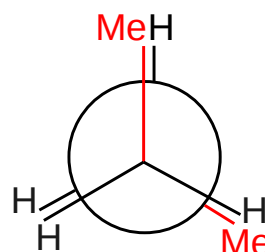


$$\omega = 60^\circ$$

décalée-I

+

~5

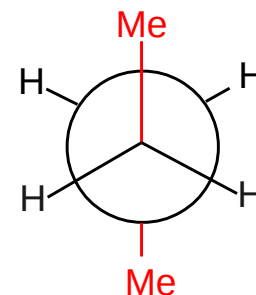


$$\omega = 120^\circ$$

éclipsée-II

++

~15



$$\omega = 180^\circ$$

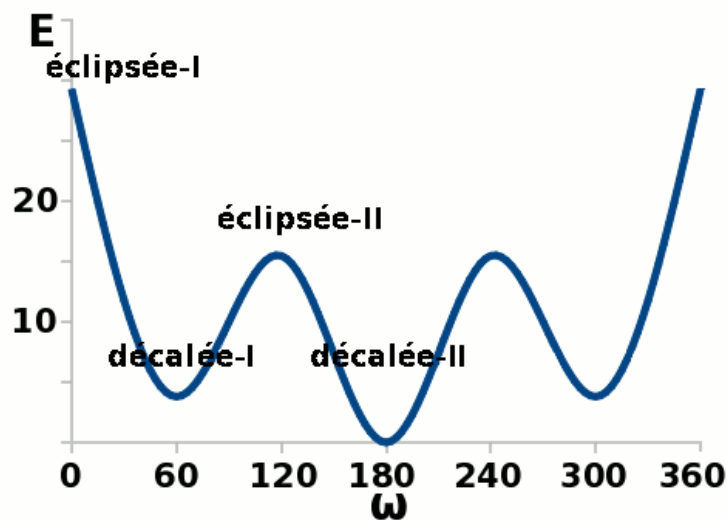
décalée-II

-

0

$$E = f(\omega)$$

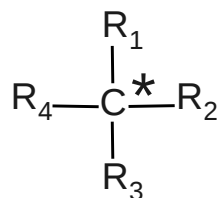
Système périodique symétrique
par rapport à 180°



Int.stér. conf.éclipsée-I >> Int.stér. conf.éclipsée-II >> Int.stér. conf.décalée-I > Int.stér. conf.décalée-II

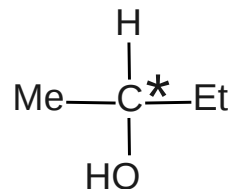
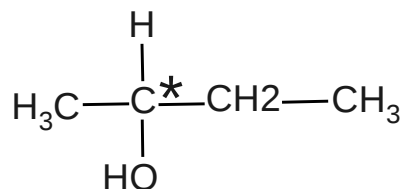
F) Notions de carbone asymétrique - configurations « R » & « S »

Carbone asymétrique

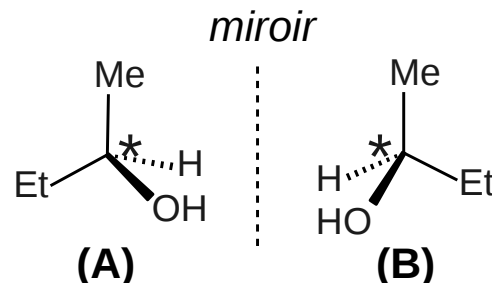


Hybridation « sp³ » de l'atome de carbone
Carbone asymétrique symbolisé par une astérisque
Groupements $R_1 \neq R_2 \neq R_3 \neq R_4$

Exemple 1 : Butan-2-ol

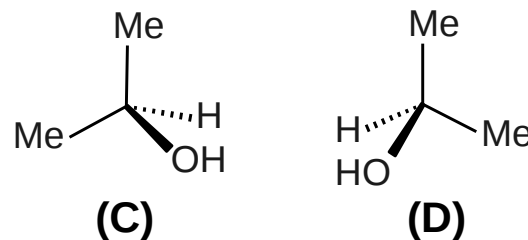


Représentation par différenciation
de liaisons



- Structures (A) et (B) ne sont pas superposables → **différentes**.
- Pour passer de (A) à (B), deux liaisons sont cassées puis inversées : **notion de configuration**.

Exemple 2 : Propan-2-ol



- Structures (C) et (D) sont superposables → **identiques** (absence de carbone asymétrique).
→ inutilité de différencier (C) à (D)
- Pour passer de (C) à (D), un simple changement d'orientation est effectué.

Utilisation des règles de Cahn - Ingold - Prelog (CIP) pour différencier (A) et (B)

Comparaison des **numéros atomiques des atomes liés au carbone asymétrique**.

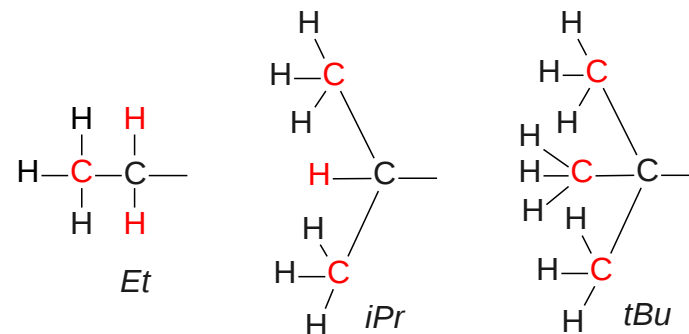
(si deux atomes ont le même numéro atomique, les atomes suivants dans l'arbre de liaisons sont comparés)

* $I- > Br- > Cl- > S- > P- > Si- > F- > O- > N- > C- > H-$

* $CH_3-CH_2-CH_2- > CH_3-CH_2- > CH_3-$ (car $C > H$)

* $Cl-CH_2- > CH_3-$

* $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C- \\ | \\ CH_3 \end{array} > \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH- \\ | \\ CH_3 \end{array} > CH_3-CH_2-$

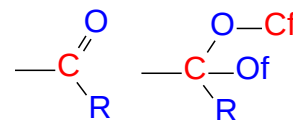
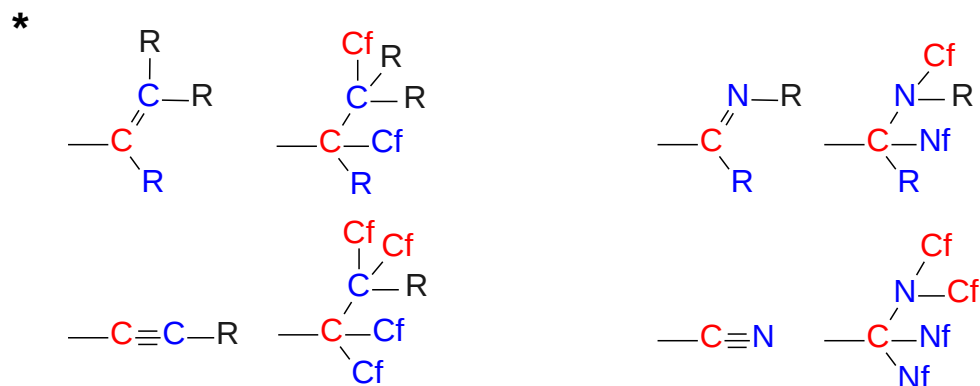


* $I- > Br- > Cl- > HO_3S- > HS- > F- > ROCO- > RO- > HO- > O_2N- > R_2N- > ROCHN- > RHN- > H_2N- > RO_2C- > HO_2C- > H_2NOC- > ROC- > OHC- > HOH_2C- > NC- > R_3C- > R_2HC- > RH_2C- > H_3C- > H-$

* ${}^3_1T > {}^2_1D > {}^1_1H > :$

Tritium et deutérium : isotopes de l'hydrogène; même numéro atomique Z; nombre de masse différent.

Tritium : 1 proton, 2 neutrons; **Deutérium** : 1 proton, 1 neutron; **Hydrogène** : 1 proton, 0 neutron.



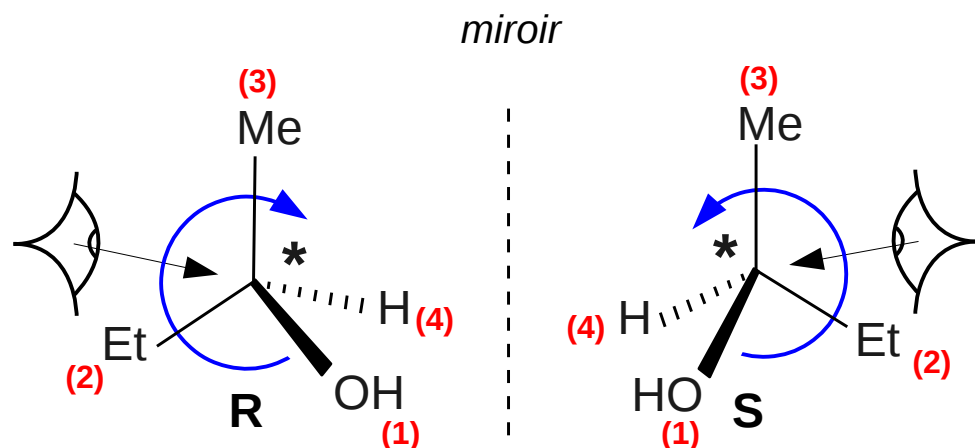
Cf : « carbone fantôme »
carbone lié à aucun atome

Configurations absolues « R » & « S »

Définition d'un **ordre de priorité croissant** des substituants du carbone asymétrique (1), (2), (3) et (4), d'un **sens de rotation** et d'un **axe d'observation**.

Si ordre de priorité = sens de rotation des aiguilles d'une montre quand l'axe d'observation est $C^* \rightarrow (4)$
le C^* est « R »

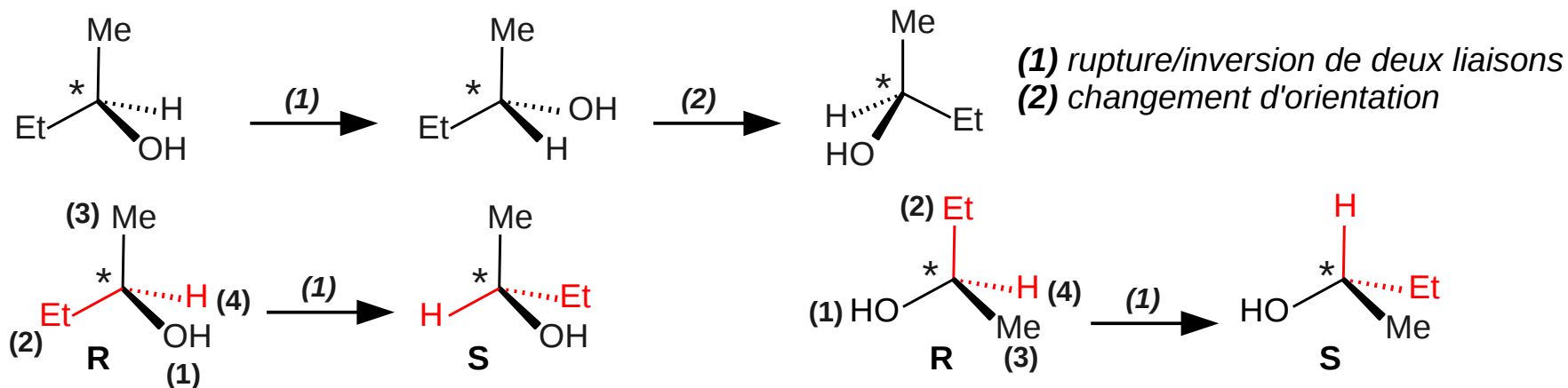
Si ordre de priorité = sens inverse de rotation des aiguilles d'une montre quand l'axe d'observation est $C^* \rightarrow (4)$
le C^* est « S »



Configurations « R » et « S » sont images l'une de l'autre dans un miroir.

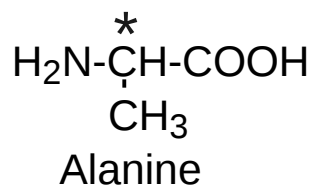
Pour passer de la **configuration « R »** à « S », deux liaisons sont cassées puis inversées

Exercices

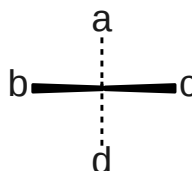


Configurations relatives « D » et « L »

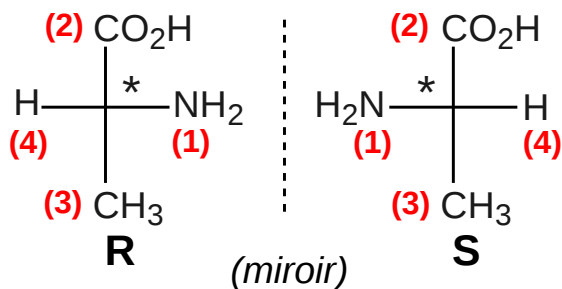
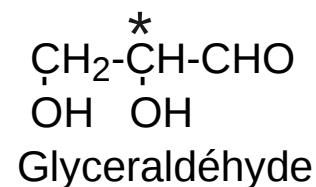
Acides α-aminés



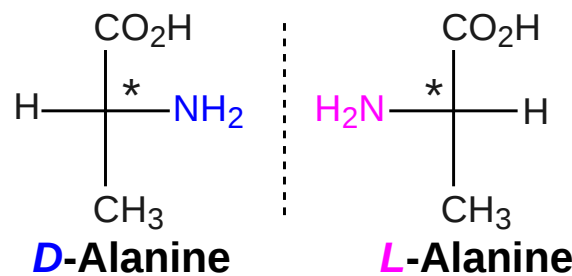
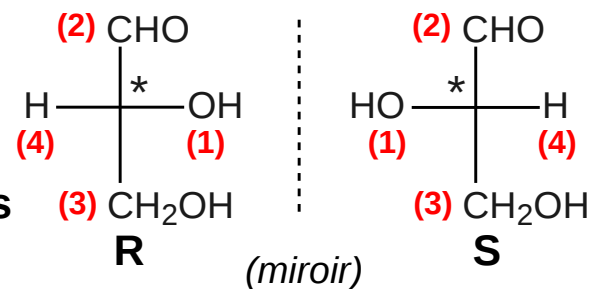
Représentation de
Fischer



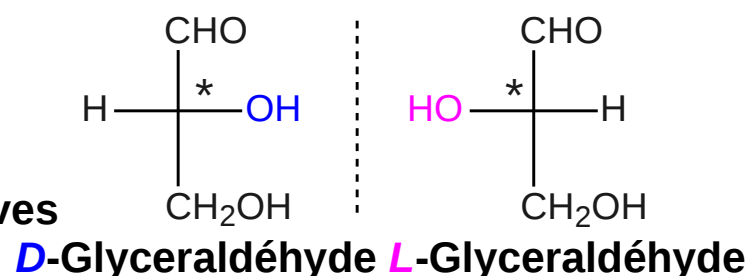
Oses



Configurations absolues



Configurations relatives

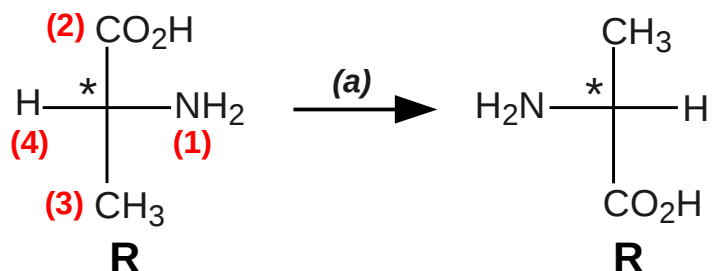


D = dexter (droit); L = laevus (gauche)

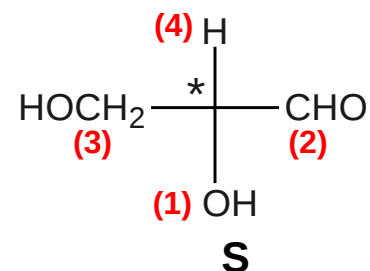
Les acides aminés naturels sont de la série L; les oses naturels sont de la série D.

L-Cystéine : carbone asymétrique « R » → Aucune relation R/S versus D/L

Exercices



(a) deux ruptures/inversions
successives de deux liaisons



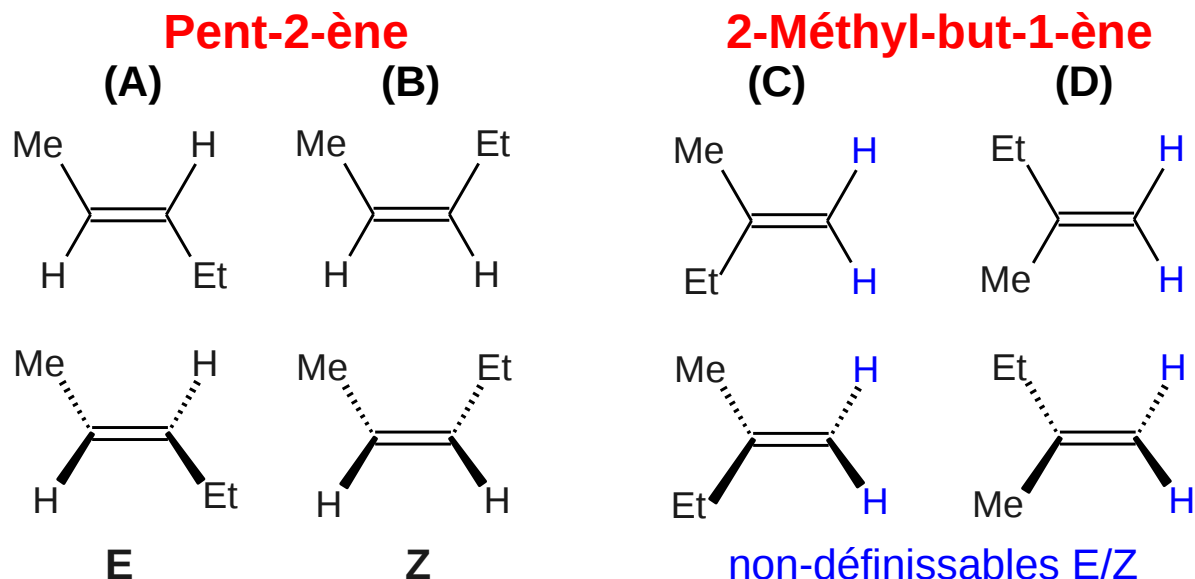
G) Doubles liaisons - configurations « Z » & « E »

Structures

Représentation // au plan de la feuille

Représentation ⊥ au plan de la feuille

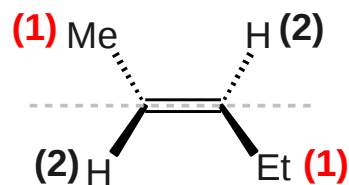
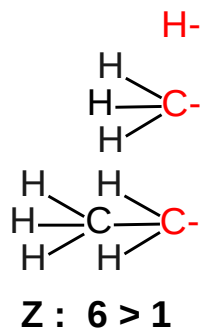
Configuration



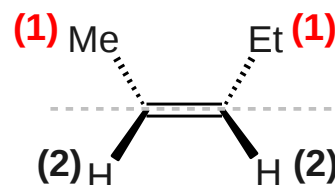
Structures (A) et (B) ne sont pas superposables → **différentes**.

Pour passer de (A) à (B), deux liaisons sont cassées puis inversées : **notion de configuration**.
Structures (C) et (D) sont superposables → **identiques**.

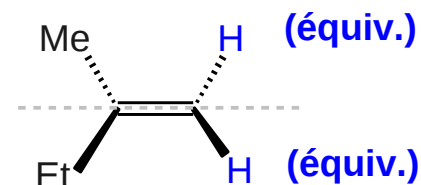
Selon les règles de Cahn - Ingold - Prelog (CIP), (A) est « E » et (B) est « Z ».
(comparaison du numéro atomique) (C) et (D) sont non-définissables.



«E»ntgegen



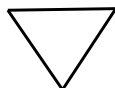
«Z»usammen



Comparaison des atomes de part et d'autre de la double liaison
Jamais de comparaison entre atomes du même côté de la double liaison

H) Représentation des cyclanes - configuration « Cis » & « Trans »

- Cyclopropane : C_3H_6

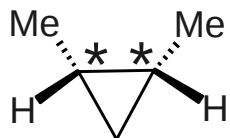


(indice d'insaturation « i » = 1)

Carbones forment des angle de 60° alors que l'hybridation des carbones est « sp^3 »
Hydrogènes sont non-représentés (sous-entendus).

Substituants du cycle sont orientés vers **le haut et le bas**,
définissant des **relations « Cis » ou « Trans »** entre deux substituants

Exemple : diméthylcyclopropane : 2 carbones asymétriques



S,R & R,S sont superposables
Cis-1,2-diméthylcyclobutane



S,S & R,R ne sont pas superposables/sont différents
Trans-1,2-diméthylcyclobutane

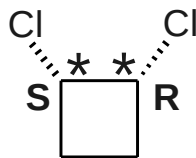
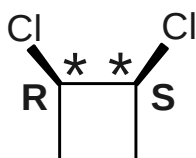
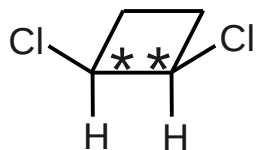
- Cyclobutane : C_4H_8



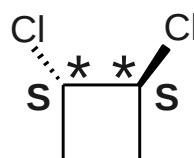
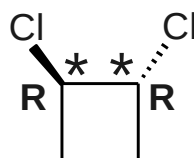
(indice d'insaturation « i » = 1)

Exemple : diméthylcyclobutane (hydrogènes sous-entendus)

2 carbones asymétriques

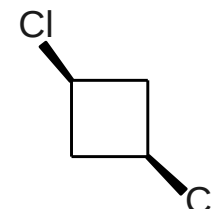
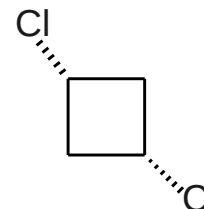


Superposables
Cis-1,2-dichlorocyclobutane



Non-superposables
Trans-1,2-dichlorocyclobutane

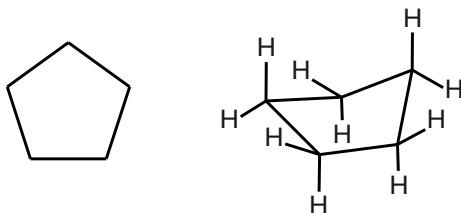
Absence de carbone asymétrique



Cis-1,3-dichlorocyclobutane

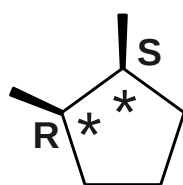
- Cyclopentane : C_5H_{10}

(indice d'insaturation « i » = 1)

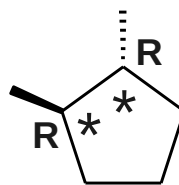


Cycle plié et forme d'enveloppe

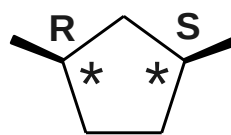
Exemple : diméthylcyclopentane



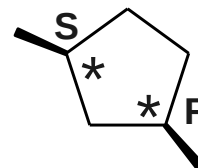
Cis-1,2



Trans-1,2



Cis-1,3

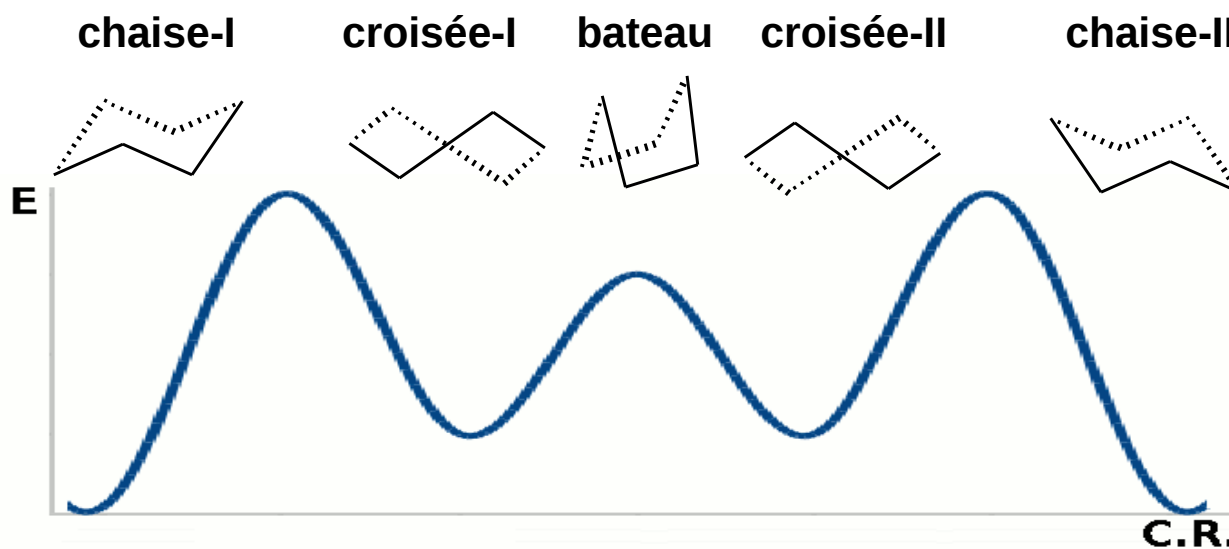


Cis-1,3

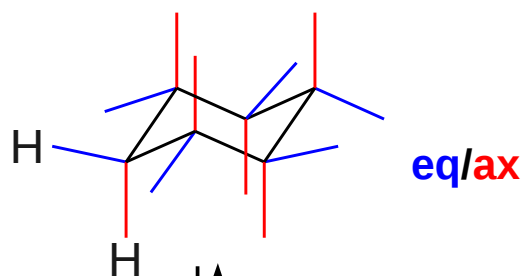
- Cyclohexane : C_6H_{12}

(indice d'insaturation « i » = 1)

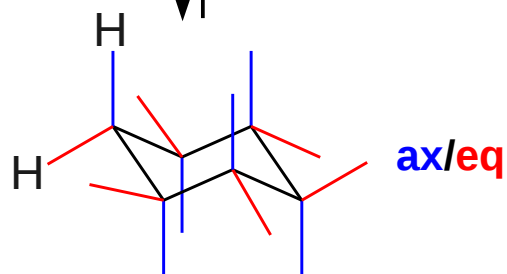
Différentes conformations en équilibre



coordonnées
réactionnelles

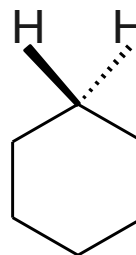


Équilibre conformationnel



Vue dans l'espace

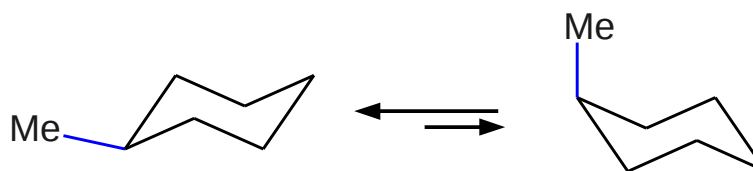
Liaisons équatoriales et axiales



Vue de dessus

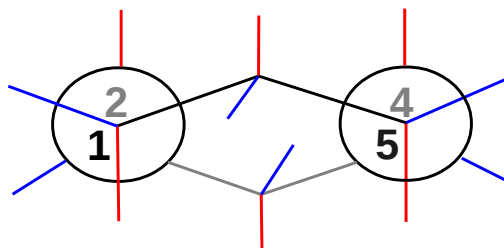
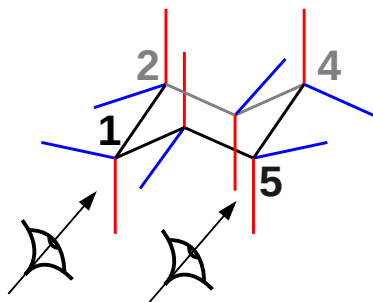
Liaisons devant et derrière

- Toutes les 4 liaisons du cycle sont //
- Une liaison équatoriale sur deux vers le haut/bas
- Une liaison axiale sur deux vers le bas/haut
- Chaque liaison équatoriale est // à une liaison du cycle située à deux liaisons

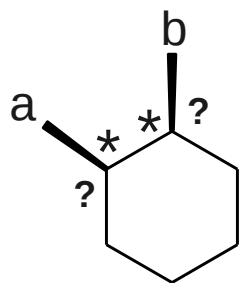


Équilibre conformationnel

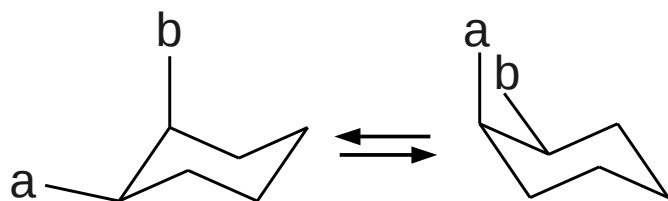
La conformation la plus stable est celle où le substituant le plus encombrant est en position équatoriale



Vue de dessus Équilibre conformationnel



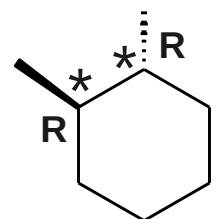
Cis 1, 2



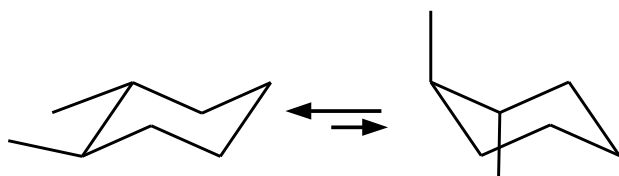
Groupements a, b = méthyle

eq, ax

ax, eq



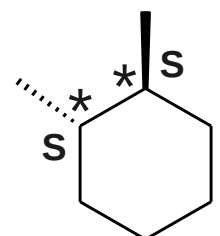
Trans 1, 2



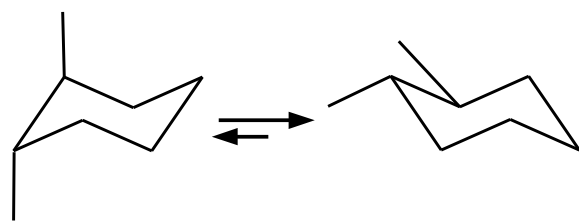
eq, eq

ax, ax

Exercices



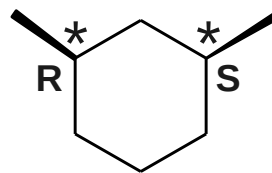
Trans 1, 2



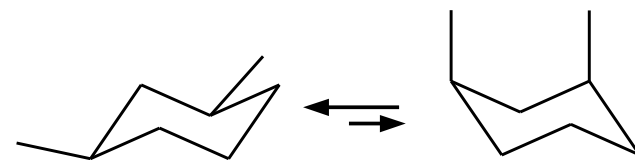
ax, ax

eq, eq

Vue de dessus Équilibre conformationnel

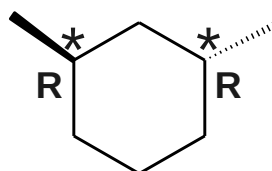


Cis 1,3

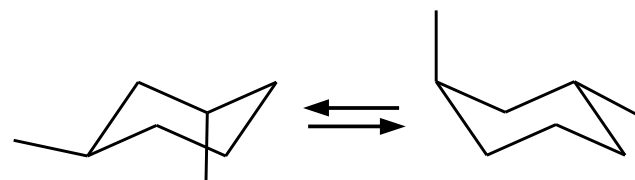


eq, eq

ax, ax

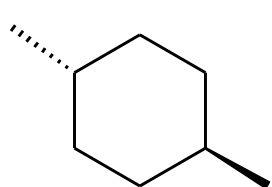


Trans 1,3

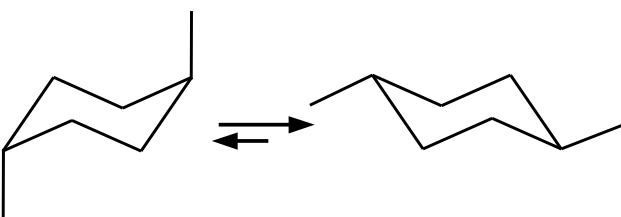


eq, ax

ax, eq

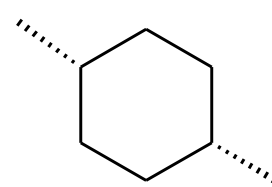


Trans 1,4

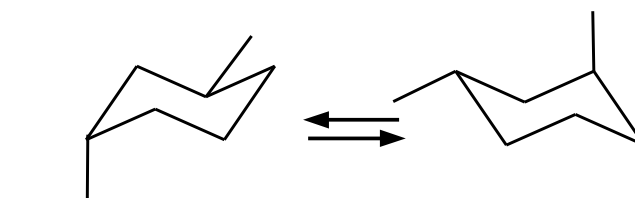


ax, ax

eq, eq

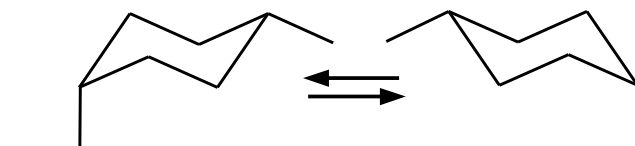


Cis 1,4



ax, eq

eq, ax



ax, eq

eq, ax