

Stéréochimie des molécules organiques

1) Représentation des molécules

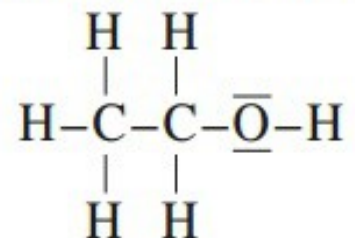
1) Formule brute

La formule brute d'un composé indique la nature et le nombre des divers atomes constituant la molécule. Ex : l'éthane : C_2H_6 .

2) Formule de constitution ou formule développée plane

La formule de constitution (ou formule développée plane) d'une structure précise les enchaînements des atomes par des tirets figurant les liaisons covalentes.

La formule de constitution de l'éthanol est ainsi :



Cette formule peut être simplifiée en formule semi-développée, en ne mentionnant pas les liaisons avec les atomes d'hydrogène.

Exemple : $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$ pour la molécule d'éthanol.

3) Formule topologique des molécules

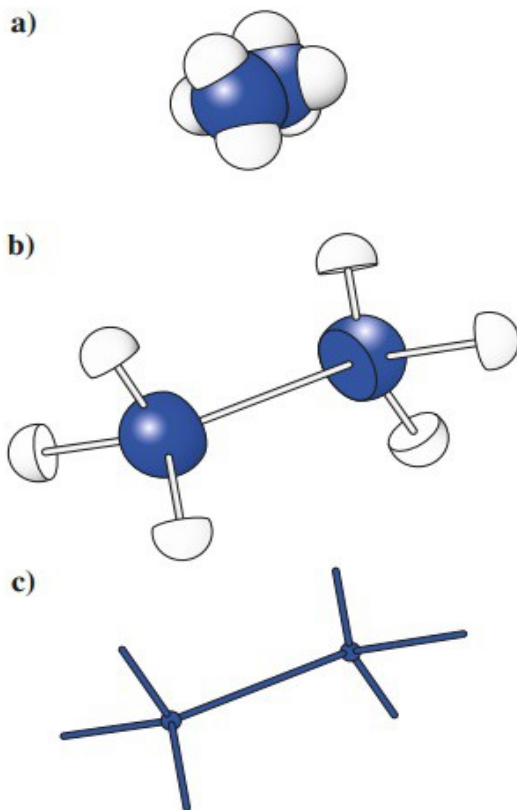
Les liaisons carbone-carbone sont représentées par des lignes brisées, chaque extrémité de segment représente un atome de carbone ; la multiplicité des liaisons est précisée ; les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ne sont généralement pas représentés (ils sont en nombre tel que la tétravalence du carbone est assurée). Les autres atomes (appelés hétéroatomes), sont indiqués. Les atomes d'hydrogène sont souvent représentés lorsqu'ils sont liés à un hétéroatome.

Exemples :

formule semi-développée					
formule topologique					
nom	propane	cyclohexane	2-méthylbuta-1,3-diène	éthoxyéthane	éthanol

4) Structures spatiales

La nécessité de tenir compte du caractère tridimensionnel de l'arrangement des atomes d'une structure est apparue vers 1870. LE BEL et VAN'T HOFF proposèrent le modèle du carbone tétraédrique en 1874.



Doc. 2 Modèles moléculaires représentatifs de la molécule d'éthane :

- a) modèle compact ;
- b) modèle éclaté ;
- c) modèle de Dreiding.

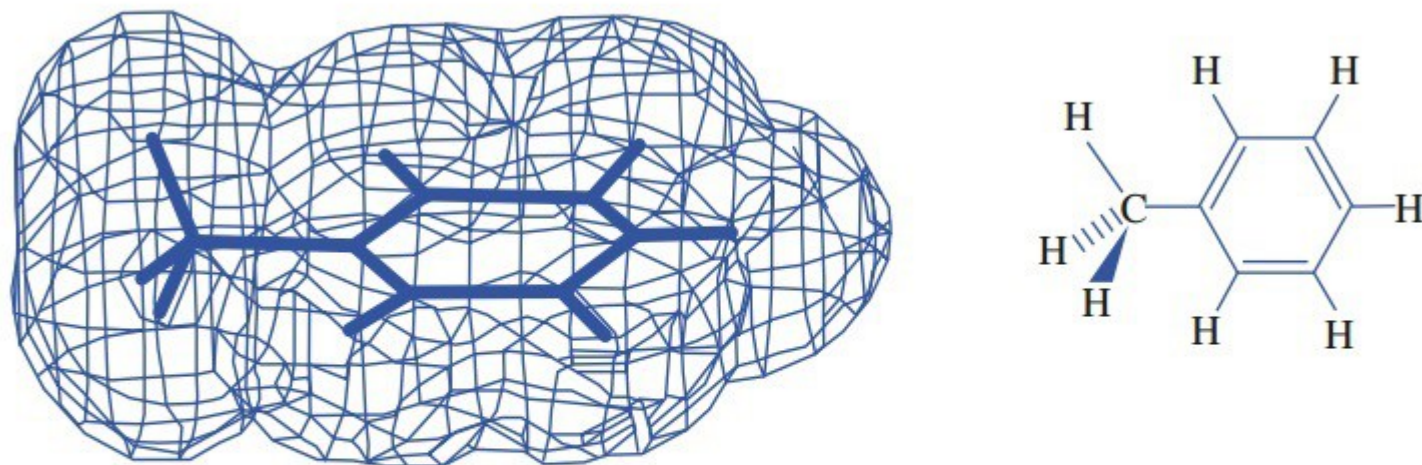
* Modèles moléculaires :

Il existe 3 types de modèles moléculaires permettant une représentation facile des molécules :

- dans un modèle compact, les dimensions relatives des atomes sont respectées ;
- dans un modèle éclaté, les particules (atomes ou ions) sont petites par rapport aux distances internucléaires ;
- dans un modèle de Dreiding, des tiges représentent les liaisons CC, CH,

* Représentations au micro-ordinateur

Des logiciels permettent de visualiser en trois dimensions des molécules de plus en plus complexes. Ces représentations permettent, par exemple, de prévoir l'adaptation d'une molécule de médicament à la structure de la cible qu'elle doit atteindre pour réagir. Ces logiciels peuvent en outre calculer l'énergie de la structure telle qu'elle est représentée.



Représentation de la molécule de toluène C₆H₅-CH₃. Le « grillage » autour du squelette correspond à des points d'isodensité électronique et traduit la forme de la molécule et son encombrement.

2) Représentation plane des structures spatiales

1) Représentation de Cram

Les conventions de représentation des liaisons par rapport au plan de la figure sont les suivantes :



Un trait plein représente une liaison entre deux atomes situés dans le plan de la figure. Les angles entre les liaisons ainsi représentées doivent être respectés.



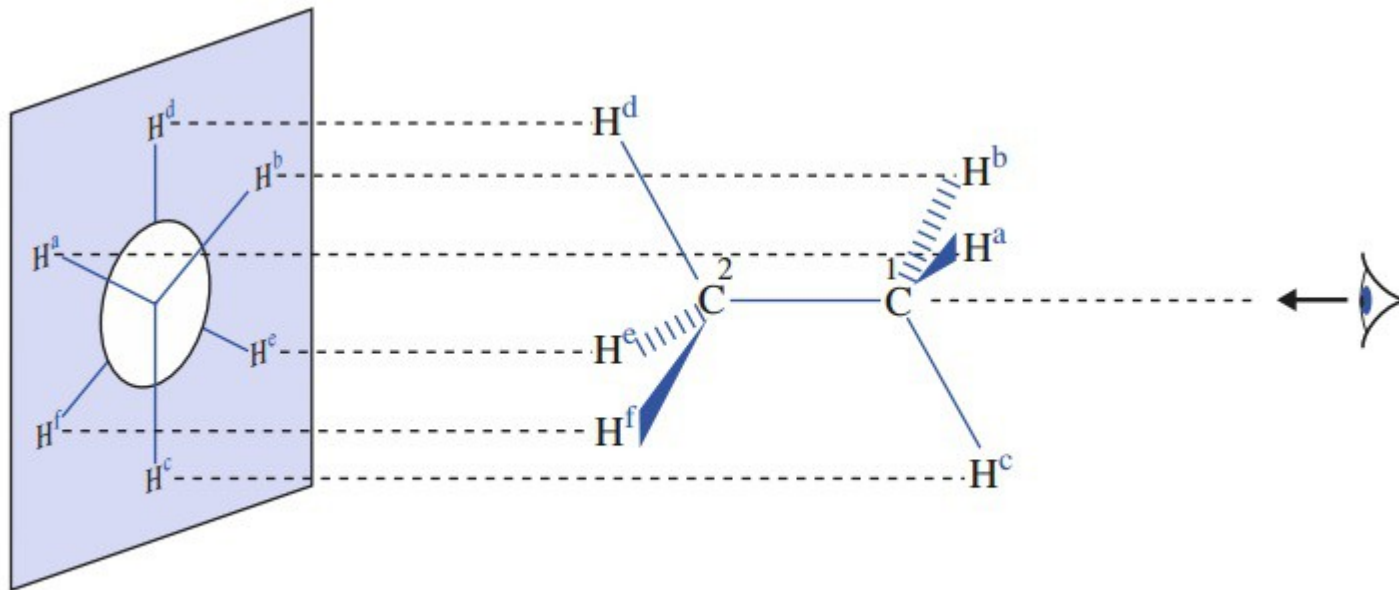
Un triangle allongé plein représente une liaison entre un atome situé dans le plan de la figure (à la pointe du triangle) et un atome situé en avant de ce plan (à la base du triangle), donc une liaison dirigée du plan de la figure vers l'observateur.



Une ligne de traits parallèles rapprochés représente une liaison entre un atome dans le plan de la figure et un atome situé en arrière du plan de la figure^(*)

2) Représentation en projection de Newman

- La molécule est regardée dans l'axe de la liaison entre deux atomes voisins
 - L'atome de devant est représenté par un point ; l'atome de derrière est masqué par celui de devant et est représenté par un cercle.
 - Les liaisons issues des deux atomes sont projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison étudiée : les liaisons de l'atome le plus éloigné sont représentées par des segments radiaux qui s'arrêtent à la périphérie du cercle ; celles de l'atome le plus proche de l'observateur sont figurées par des segments issus du centre du cercle.
- Les liaisons établies par un atome de carbone tétragonal donnent, par projection, trois segments à 120° les uns des autres.

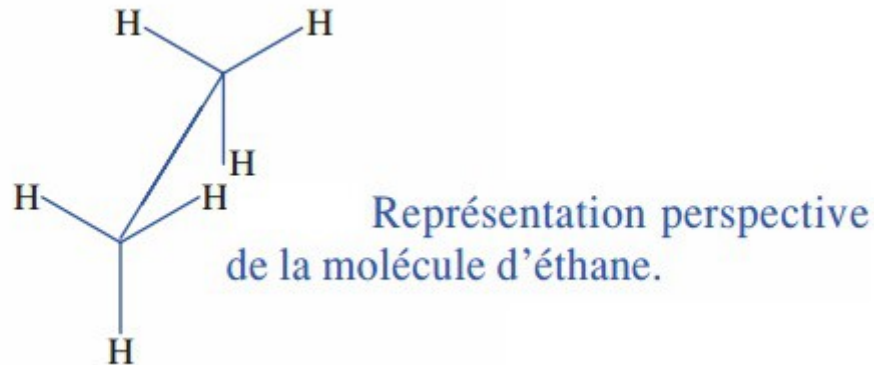


Projection de Newman de la molécule d'éthane.

3) Représentation perspective

Il s'agit de perspective cavalière, dont le point de fuite est à l'infini. Des liaisons parallèles dans la structure sont représentées par des segments parallèles.

Cette représentation est essentiellement utilisée pour le cyclohexane et ses dérivés.

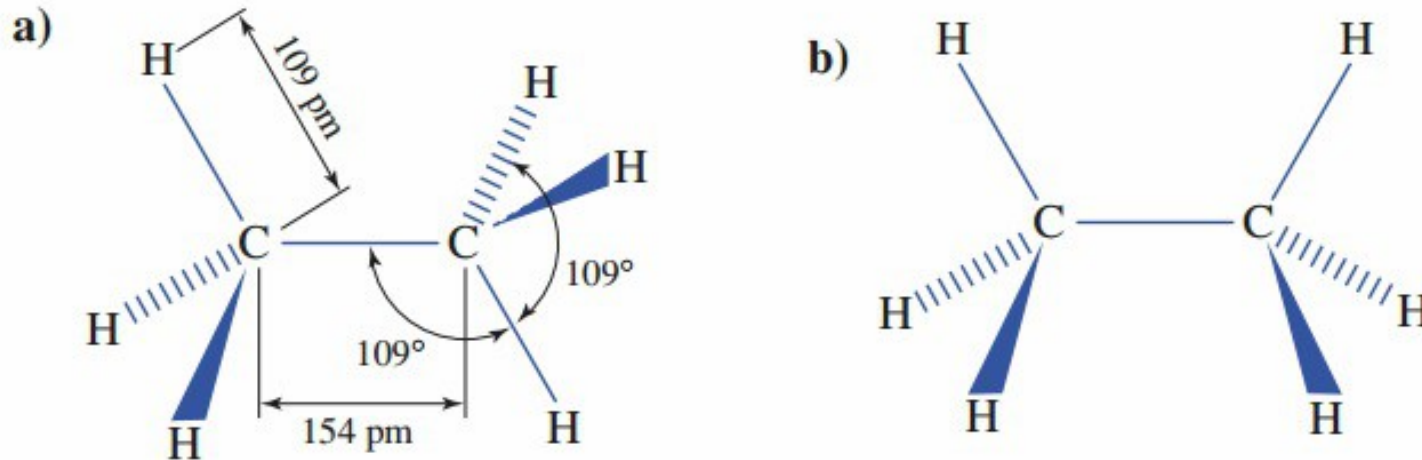


3) Conformations

1) Géométrie

Des structures qui ne diffèrent que par rotation autour d'une liaison simple sont appelées conformations de la molécule. L'expérience montre qu'à la température ordinaire ces structures ne sont pas séparables.

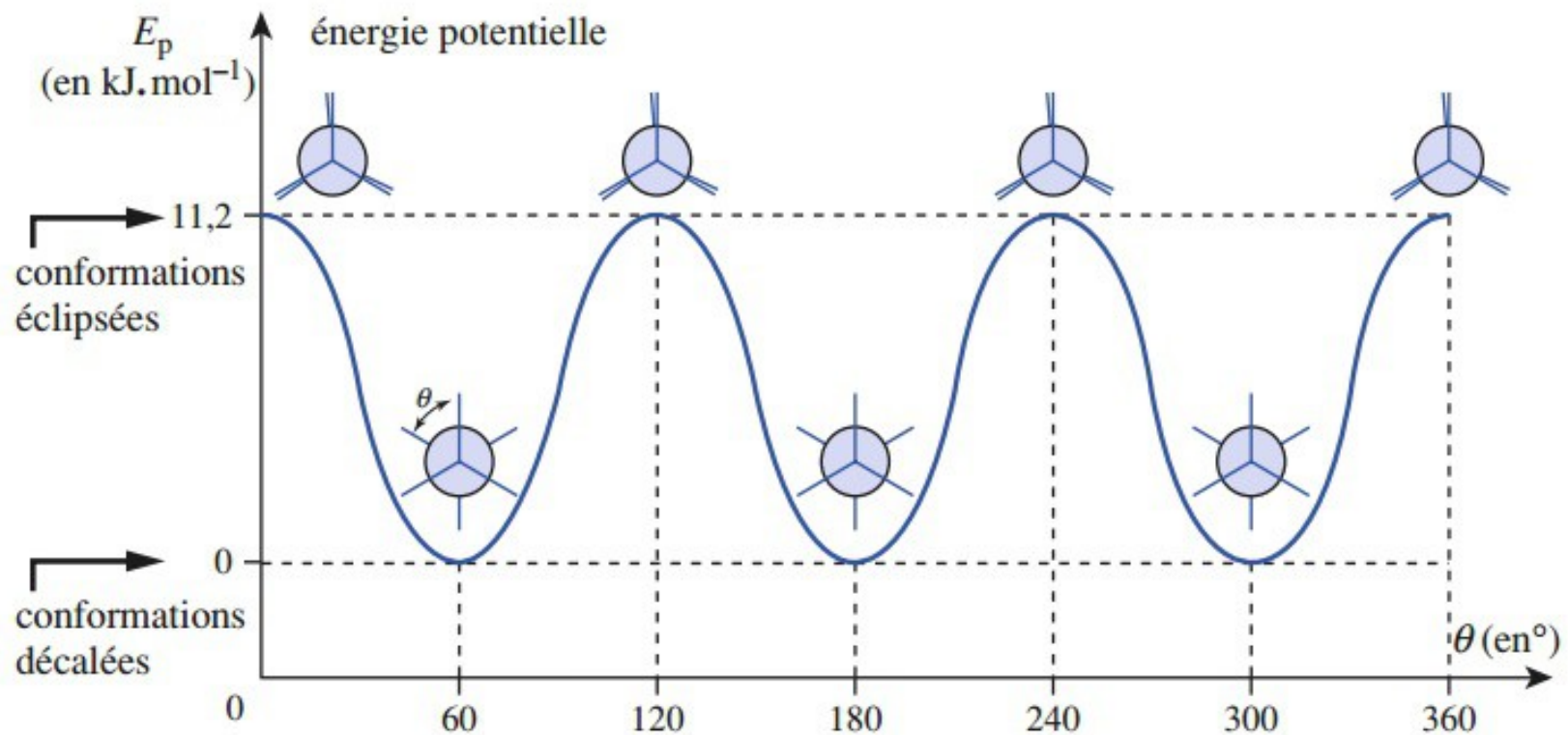
Il existe les conformations éclipsées et décalées (ou étoilées).



Deux conformations de la molécule d'éthane :

- a) décalée ;
- b) éclipsée.

* Étude énergétique : la rotation affecte l'énergie de la molécule. La rotation n'est pas réellement libre, elle est possible, mais gênée. La variation de l'énergie potentielle de la molécule d'éthane en fonction de l'angle de rotation θ , appelé angle de torsion, est représentée ci-après.



Conformations éclipsées et décalées et variation de l'énergie potentielle E_p de la molécule d'éthane en fonction de l'angle de torsion θ (les valeurs de E_p sont rapportées à une mole de molécules).

L'énergie potentielle de la molécule d'éthane est minimale en conformation décalée et maximale en conformation éclipsée.

Au niveau de chaque atome de carbone, l'énergie est minimisée par la structure tétragonale. L'énergie potentielle totale est minimale lorsque les répulsions entre les doublets de liaisons C – H issues des deux atomes de carbone sont minimales, c'est-à-dire lorsque les distances entre ces doublets sont maximales : c'est le cas dans la conformation décalée.

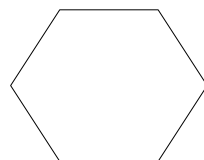
On désigne par conformère une conformation correspondant à un minimum significatif d'énergie potentielle. Les conformations décalées constituent des conformères de l'éthane.

La différence d'énergie entre la valeur maximale et la valeur minimale constitue ce que l'on appelle une barrière d'énergie entre deux conformations décalées voisines. Sa valeur, dans le cas de l'éthane, est du même ordre de grandeur que l'énergie moyenne d'agitation thermique à la température ordinaire.

Au hasard des chocs, les molécules peuvent acquérir suffisamment d'énergie cinétique pour franchir cette barrière d'énergie : toutes les conformations sont alors accessibles. Il y a équilibre dynamique entre ces conformations. Mais la conformation décalée est plus probable (environ 80 % de molécules en conformation décalée à température ordinaire).

2) Étude du cyclohexane

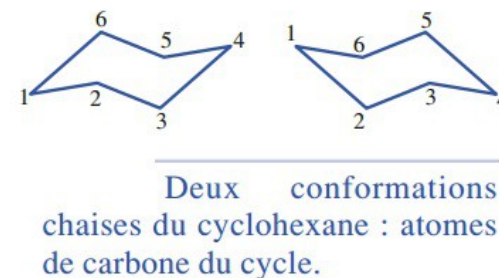
Le cyclohexane est un hydrocarbure saturé de formule brute C_6H_{12} .



* Géométrie :

La rotation autour des liaisons C – C lui permet d'adopter une infinité de conformations respectant les longueurs de liaison et approximativement les angles valentiels.

Deux conformations respectent au mieux les angles valentiels CCC de 109° . Ces deux conformations, dites chaises, sont superposables. Elles sont parfois dites rigides, car difficilement déformables.



- Les liaisons C – H

Les liaisons C – H du cyclohexane sont de deux types :

- les liaisons axiales, perpendiculaires au plan moyen du cycle (donc verticales si le plan moyen du cycle est horizontal) ;
- les liaisons équatoriales, situées approximativement dans le plan moyen du cycle, mais alternativement un peu au-dessus ou au-dessous de ce plan.

- Le passage d'une conformation chaise à l'autre, dite inversion de conformation chaise, se fait par des rotations autour de liaisons C – C et aussi par des torsions, les angles valentiels CCC s'écartant quelque peu de la valeur de 109° .

Doc. 17 a) Représentation perspective du cyclohexane et nature des liaisons C-H.

C-a : liaison axiale,
C-e : liaison équatoriale.

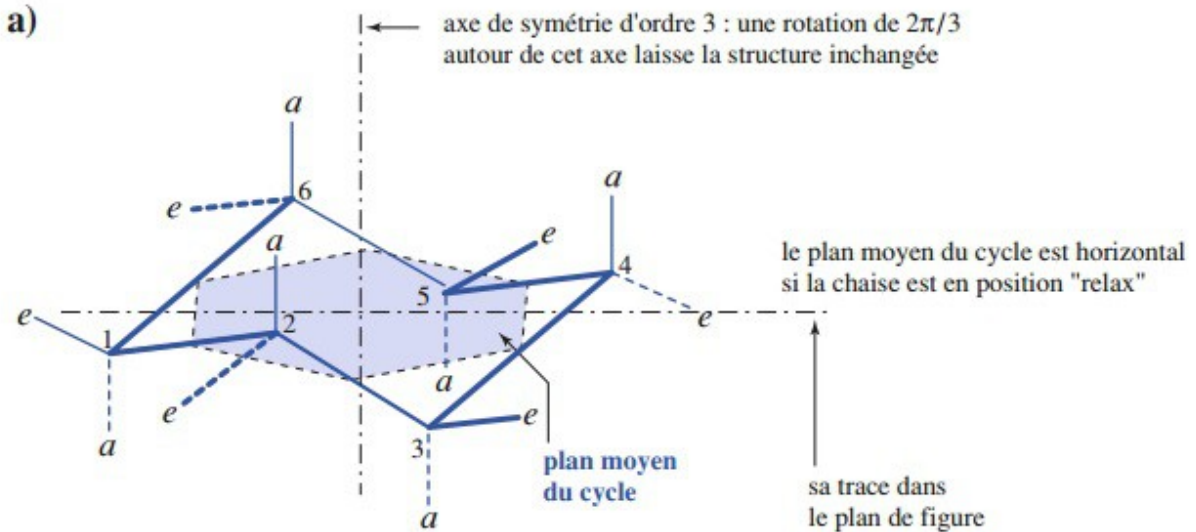
b) Liaisons parallèles dans la molécule de cyclohexane en représentation perspective.

Consignes de dessin en perspective cavalière pour le cyclohexane :

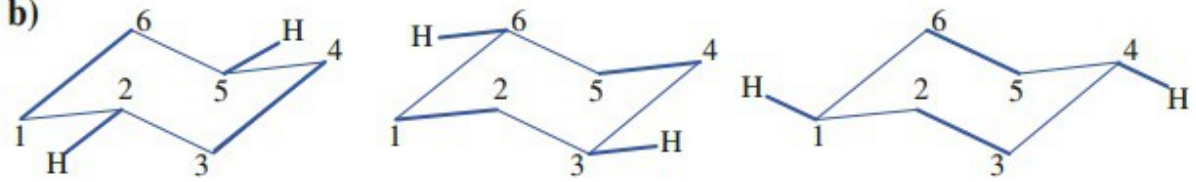
Les liaisons parallèles doivent être tracées parallèles : il en est ainsi des liaisons C¹-C⁶ et C³-C⁴, C²-C³ et C⁵-C⁶, C¹-C² et C⁴-C⁵.

Dans cette représentation, les atomes de carbone 2, 3, 5 et 6 sont dans un plan incliné par rapport à l'horizontale, mais le plan moyen du cycle, obtenu en joignant les milieux des segments C-C est horizontal. C'est alors que les liaisons C-H axiales sont verticales. Les liaisons C-H équatoriales sont parallèles aux deux côtés du cycle adjacents à ceux qui aboutissent au carbone porteur de la liaison C-H envisagée ; les liaisons équatoriales C-H des atomes de carbone 2 et 6 dessinent, avec les liaisons C⁶-C¹ et C²-C¹, un W ; de même pour les liaisons équatoriales C³-H et C⁵-H avec les liaisons C⁵-C⁴ et C³-C⁴.

► a)

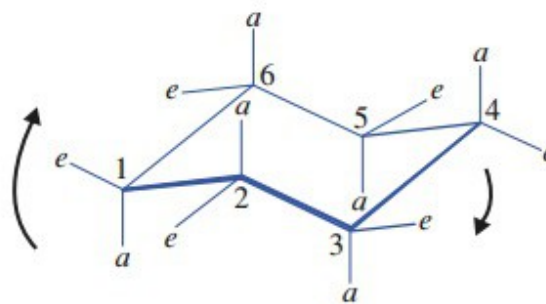


b)

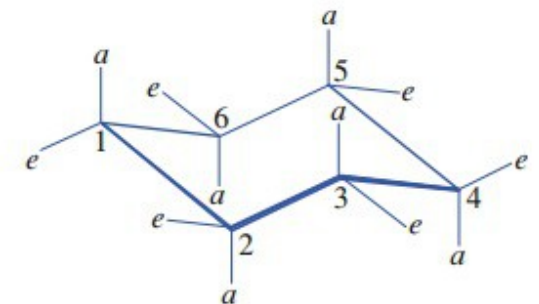


L'inversion des conformations chaises :

- transforme une liaison axiale en liaison équatoriale et réciproquement ;
- laisse cette liaison pointer du même côté du plan moyen du cycle.



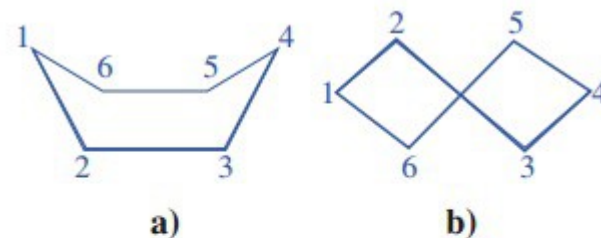
conformation chaise (I)



conformation chaise (II)

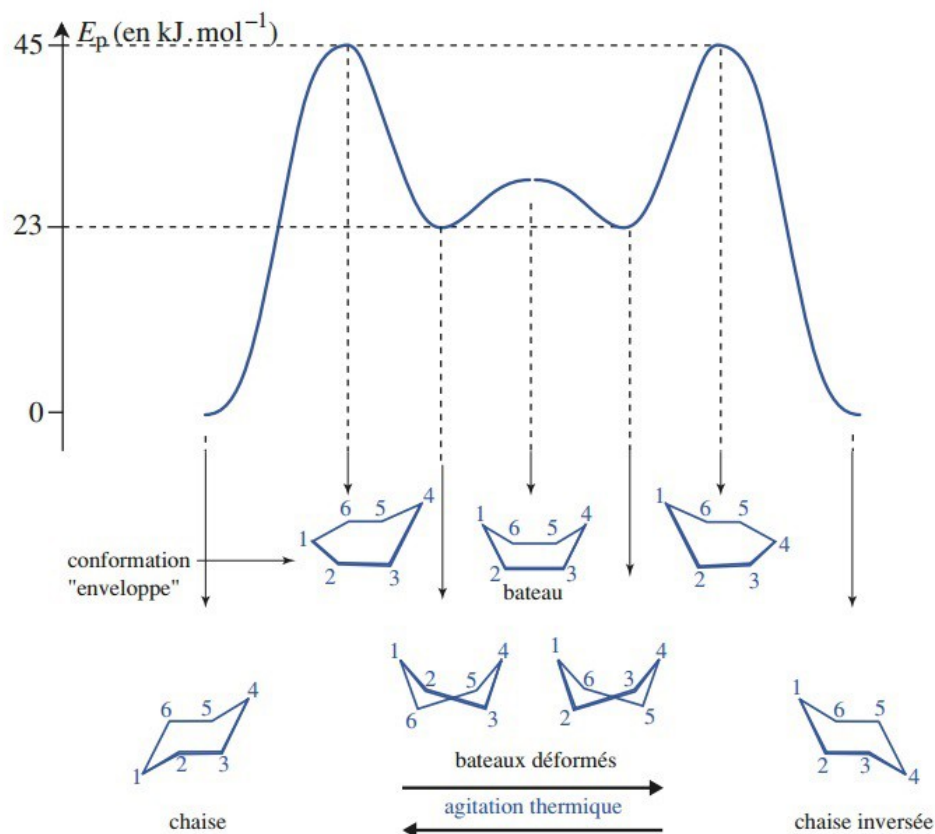
Doc. 18 Passage de la conformation chaise (I) à la conformation chaise inverse (II). Au cours de cette opération, les liaisons C-H, initialement axiales, deviennent équatoriales et inversement.

De nombreuses autres conformations existent, telles que des conformations bateau et bateaux déformés, et des conformations croisées (twist en anglais). Ces conformations sont facilement déformables, d'où l'appellation de conformations flexibles.



Conformations flexibles du cyclohexane :
 a) conformation bateau ;
 b) conformation croisée.

* Étude énergétique :



Énergie potentielle de différentes conformations de la molécule de cyclohexane. Le passage d'une conformation chaise à la conformation chaise inverse ne fait pas nécessairement intervenir la conformation bateau. Les deux conformations chaises sont en équilibre par inversion (fréquence d'inversion de l'ordre de $10^5 \text{ Hz (s}^{-1}\text{)}$ à 300 K).

Les conformations chaises sont de loin les plus stables (à 298 K, plus de 99 % des molécules de cyclohexane sont dans cette conformation).

Les conformations chaises constituent deux conformères du cyclohexane.

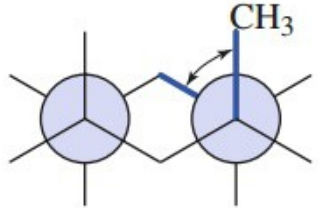
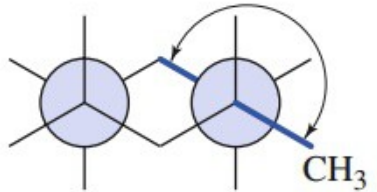
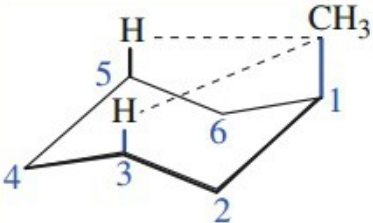
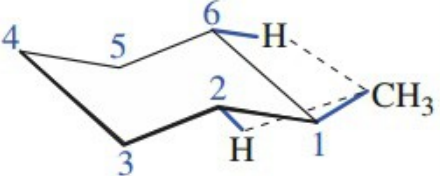
Interprétation :

Le modèle de cyclohexane en conformation chaise montre que les différentes liaisons C – C et C – H sont décalées gauche, ce qui est favorable énergétiquement, comme cela a été vu pour l'éthane, alors que certaines liaisons sont éclipsées en conformation bateau.

3) Cyclohexanes substitués

La position énergétiquement la plus favorable pour un substituant est la position la moins encombrée, c'est-à-dire la position équatoriale.

Interprétation :

substituant méthyle	axial	équatorial
a) interactions CH ₃ avec C–C	 décalée gauche	 décalée <i>anti</i>
b) interactions CH ₃ avec C–H	 interactions diaxiales 1,3	

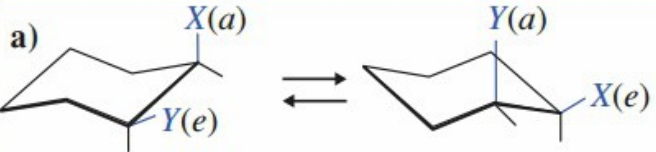
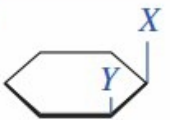
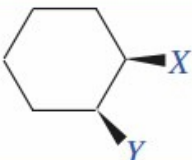
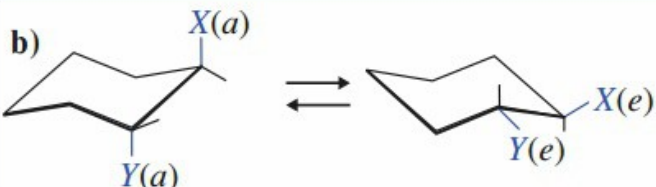
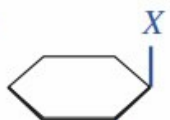
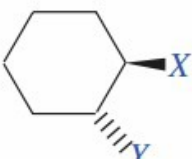
La liaison C – CH₃ axiale est décalée gauche par rapport à la liaison C – C, ce qui est moins favorable, du fait des interactions entre liaisons C – C, que la liaison équatoriale qui est décalée anti par rapport à la même liaison C – C.

De plus, la position équatoriale du substituant minimise les interactions avec les atomes d'hydrogène voisins par rapport à la position axiale.

4) Cyclohexane disubstitué

Deux substituants sont en positions cis (respectivement trans) par rapport au plan moyen du cycle carboné du cyclohexane s'ils sont du même côté (respectivement de part et d'autre) de ce plan.

L'inversion de conformations chaises n'affecte pas la relation cis ou trans de deux substituants.

inversion de conformation chaise	représentation simplifiée de l'ensemble des deux conformations : 1) de Haworth ; 2) topologique	position relative des deux substituants
<p>a)</p> 	<p>1)  ou </p>	<i>cis</i>
<p>b)</p> 	<p>1)  ou </p>	<i>trans</i>

5) Conclusion

Les conformations d'une molécule sont les différentes dispositions de ses atomes dans l'espace qui ne se différencient que par des rotations autour de liaisons simples.

Les rotations peuvent s'accompagner éventuellement de légères torsions des angles valentiels. On appelle conformère une conformation correspondant à un minimum local d'énergie.

L'analyse conformationnelle est l'étude des différentes conformations d'une molécule ainsi que la recherche des conformations stables.

La barrière énergétique entre deux conformations étant en général du même ordre de grandeur que l'énergie d'agitation thermique à la température ordinaire, en général les diverses conformations d'une molécule donnée ne sont pas séparables à la température ambiante. À très basse température, il est cependant possible de bloquer le passage entre certaines conformations et, par conséquent, d'en rendre possible la séparation.

4) Stéréochimie de configuration

1) Définition et généralités

Des stéréoisomères (ou isomères stériques) sont des molécules de même constitution mais qui diffèrent par la disposition de leurs atomes dans l'espace.

La configuration d'une molécule de constitution donnée est définie comme la disposition de ses atomes dans l'espace, sans tenir compte des différentes conformations possibles. Des isomères de configuration sont ainsi des stéréoisomères qui diffèrent par leurs configurations.

Le passage d'un stéréoisomère de configuration à un autre nécessite en général la rupture d'une liaison covalente.

À température ambiante, des isomères de conformation ne sont pas séparables, car les barrières d'énergie pour passer d'une conformation à une autre peuvent être franchies librement au cours des chocs intermoléculaires.

On peut alors plutôt affirmer qu'il n'y a qu'une seule molécule avec plusieurs conformations possibles, et non plus considérer l'existence de plusieurs molécules isomères de conformation. C'est ce point de vue qui sera adopté par la suite pour l'étude des réactions chimiques.

En revanche, deux isomères de configuration ne sont pas en général en équilibre les uns avec les autres, donc ils sont séparables et on parlera bien de deux molécules différentes.

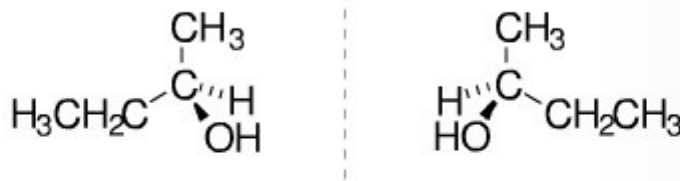
* Énantiométrie et diastéréométrie :

On distingue deux types de stéréoisomères de configuration :

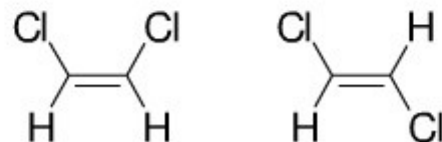
- Les **énantiomères** forment un couple d'isomères de conformation, images l'un de l'autre dans un miroir plan et ne sont pas superposables.
- Les **diastéréoisomères** forment un couple d'isomères de configuration, non images l'un de l'autre dans un miroir plan.

Exemples :

Un exemple d'énantiométrie est obtenu avec un carbone porteur de quatre groupes différents (carbone asymétrique).



Un exemple de diastéréoisométrie est obtenu avec une double liaison CC qui possède des groupements différents deux à deux sur chacun des atomes de carbone.



* Règles séquentielles ou règles de priorité :

Les règles de nomenclature ne suffisent pas à distinguer deux isomères de configuration. Il existe des compléments de nomenclature qui reposent sur un classement conventionnel par ordre de priorité des substituants portés par un atome. Ce classement se fait à l'aide des règles séquentielles établies par les chimistes des années 1950 : Cahn, Ingold et Prelog.

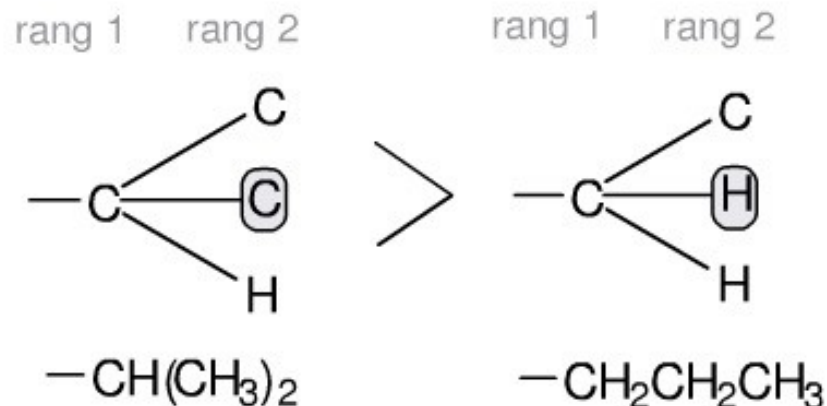
Méthode séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog :

1) Les atomes directement liés à l'atome centrale sont dits de rang 1 et la plus grande priorité est attribuée à l'atome de plus grand numéro atomique. Par exemple $I > Br > Cl > F > O > N > C \dots$

2) Si 2 atomes de rang 1 sont de même nature (comme 2 atomes de C), ils sont classés en considérant les atomes qui leurs sont liés (atomes de rang 2). Les 1er atomes prioritaires de rang 2 sont comparés. S'ils sont identiques, les éventuels seconds atomes prioritaires de rang 2 sont comparés ... s'il faut on recommence avec les atomes de rang 3. Et l'on s'arrête à la 1ère différence constatée.

Exemple :

$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. En effet, on peut décomposer ainsi :



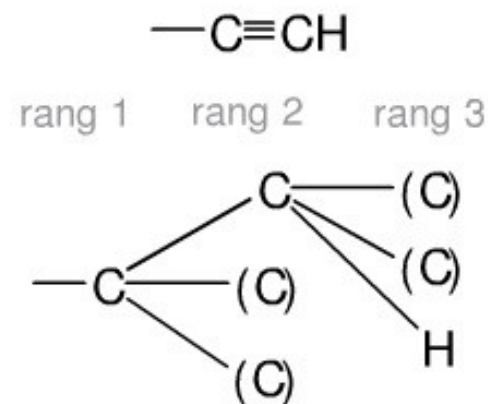
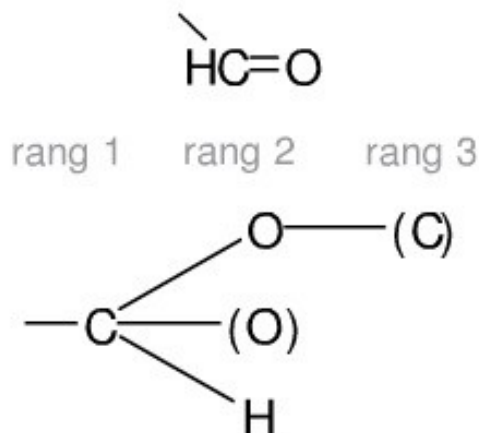
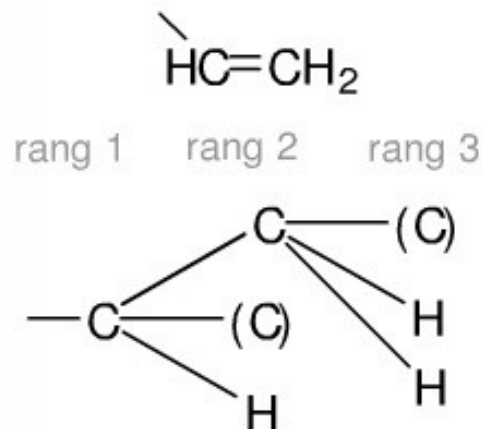
Au rang 1, deux C. Au rang 2, les premiers prioritaires sont deux C aussi, ce qui ne permet pas de départager. Les seconds prioritaires sont un C et un H (encadrés), ce qui permet de départager car $\text{C} > \text{H}$.

De la même façon, on a $-\text{CH}_2\text{OH} > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$ parce que $-\text{C}(\text{O},\text{H},\text{H}) > -\text{C}(\text{C},\text{H},\text{H}) > \text{C}(\text{H},\text{H},\text{H})$ car $\text{O} > \text{C} > \text{H}$.

3) Pour les doubles et triples liaisons, on attribue à chacun des atomes doublement ou triplement liés un nombre de répliques tel que les atomes ont le même nombre de liaisons. On note (Z) ou [Z] la réplique de l'atome Z.

Exemples :

Considérons les groupements $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CHO}$ et $-\text{C}\equiv\text{CH}$.



On remarque que l'atome d'oxygène a bien deux liaisons et que les atomes de carbone ont bien tous quatre liaisons. Cela ne concerne pas les répliques.

4) Pour deux isotopes, c'est celui qui a le nombre de nucléons le plus élevé qui l'emporte. Un doublet d' e^- non liant n'est jamais prioritaire.

* Stéréodescripteurs R ou S d'un atome de carbone asymétrique :

Un atome de carbone asymétrique (noté C^*) est un atome de carbone qui porte 4 substituants différents. Déterminer sa configuration absolue revient à préciser la disposition des ces 4 substituants autour de l'atome centrale car il y a 2 dispositions possibles.

La configuration absolue est désignée par les stéréodescripteurs R ou S, selon la méthode conventionnelle suivante.

On classe les 4 substituants à l'aide des règles de priorités :

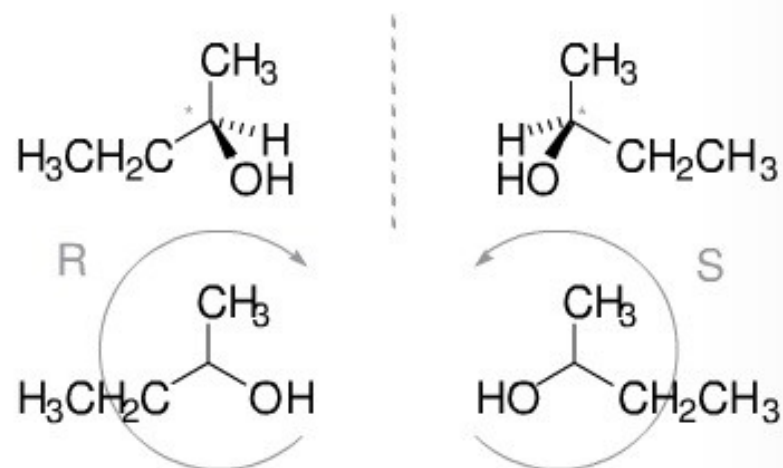
$$1 > 2 > 3 > 4.$$

On regarde la molécule dans l'axe de la liaison C* - 4 de telle sorte que C* éclipse 4. Si la séquence 1 → 2 → 3 procède dans le sens des aiguilles d'une montre alors la configuration absolue est notée R. Sinon, elle est notée S.

Le stéréodescripteur R ou S est ajouté dans la nomenclature (il précède le nom) pour préciser la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques de la molécule.

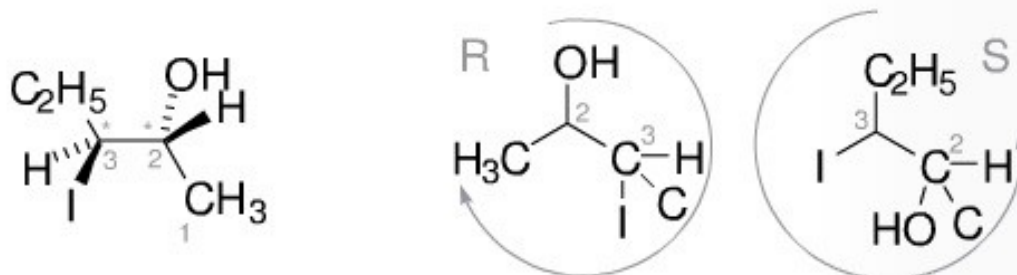
Exemples :

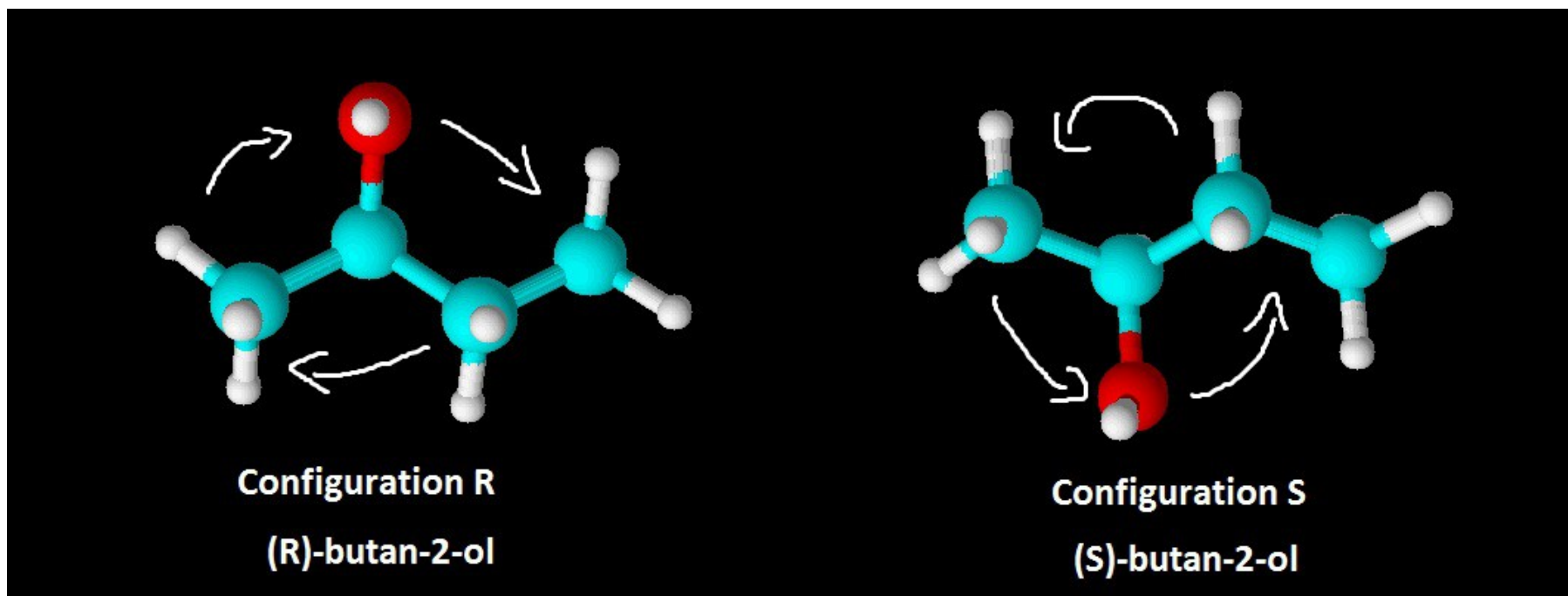
Considérons ci-contre les énantiomères du butan-2-ol. Le carbone central est asymétrique car porteur de quatre substituants différents. Le classement par priorité décroissante est : $-\text{OH} > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$, car le détail est $-\text{OH} > -\text{C}(\text{C},\text{H},\text{H}) > -\text{C}(\text{H},\text{H},\text{H}) > -\text{H}$.



En regardant dans l'axe de la liaison, $\text{C}^* - \text{H}$, on observe une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre pour le composé de gauche, donc la configuration absolue est désignée par R. Ce composé est donc le (R)-butan-2-ol. Inversement, son énantiomère est le (S)-butan-2-ol.

De même, le composé suivant est le (2R,3S)-3-iodopentan-2-ol :





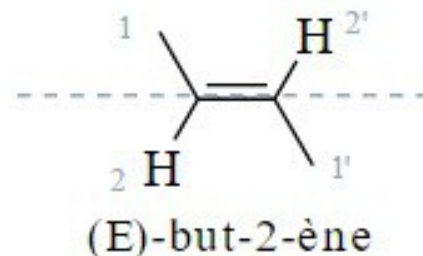
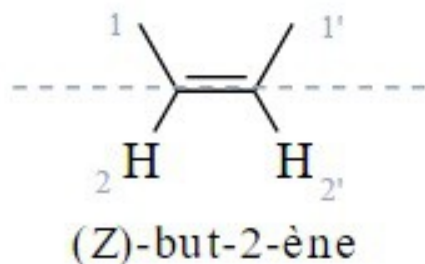
* Stéréodescripteurs Z ou E d'une double liaison :

La configuration d'une double liaison doit être précisée pour indiquer sans ambiguïté les positions relatives des différents groupements. C'est nécessaire si les groupements sont deux à deux différents sur chacun des atomes de la double liaison. La configuration est désignée par les stéréodescripteurs Z ou E.

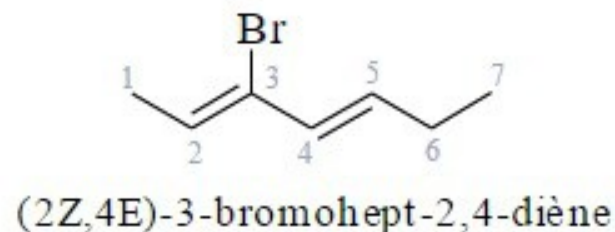
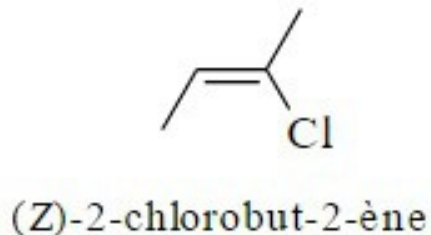
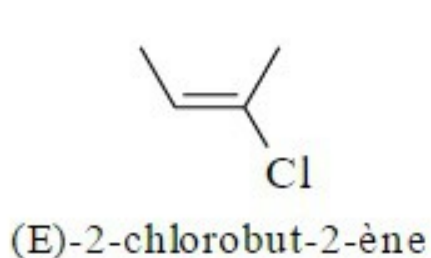
On classe pour chaque atome de la double liaison les deux substituants par ordre de priorité suivant les règles de Cahn, Ingold et Prelog : $1 > 2$ et $1' > 2'$. Si les substituants les plus prioritaires sont du même côté de l'axe de la double liaison, la configuration est notée Z. Sinon elle est notée E. Le stéréodescripteur Z ou E est ajouté dans la nomenclature (il précède le nom) pour préciser la configuration des doubles liaisons à deux configurations possibles.

Exemples

Pour chacun des carbonnes, $-\text{CH}_3 > -\text{H}$, d'où la distinction de la configuration Z ou E pour la double liaison CC.



De la même façon :



2) Enantiométrie

* Énantiométrie et chiralité : définitions et propriétés :

Deux énantiomères sont des stéréoisomères de configuration images l'un de l'autre dans un miroir plan.

Un objet est chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. La propriété de cet objet est appelée chiralité. Un objet superposable à son image dans un miroir plan est dit non chiral ou achiral.

Exemples :

Une main, un gant, une coquille d'escargot ou une paire de ciseaux sont des objets chiraux, car ils ne sont pas superposables à leurs images dans un miroir plan. Une vis est un objet chiral, car le pas de vis s'enroule dans un sens donné. C'est le cas aussi de tout enroulement en hélice, tel un ressort.

On en déduit immédiatement que chacune des molécules d'un couple d'énantiomères est chirale et qu'une molécule chirale et son image dans un miroir plan forment un couple d'énantiomères.

Propriétés :

S'il existe une conformation pour laquelle la molécule est superposable à son image dans un miroir plan, alors elle est achirale. Sinon, on peut affirmer qu'elle est chirale. C'est la définition !

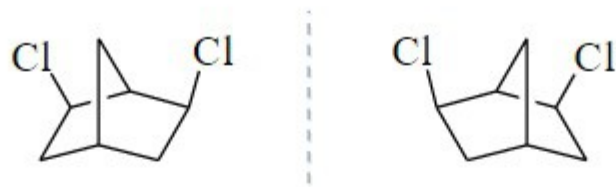
Si la molécule possède un seul centre asymétrique (en général, un carbone asymétrique), alors elle est chirale.

Si la molécule possède un plan de symétrie ou un centre de symétrie dans l'une de ses conformations, alors elle est achirale.

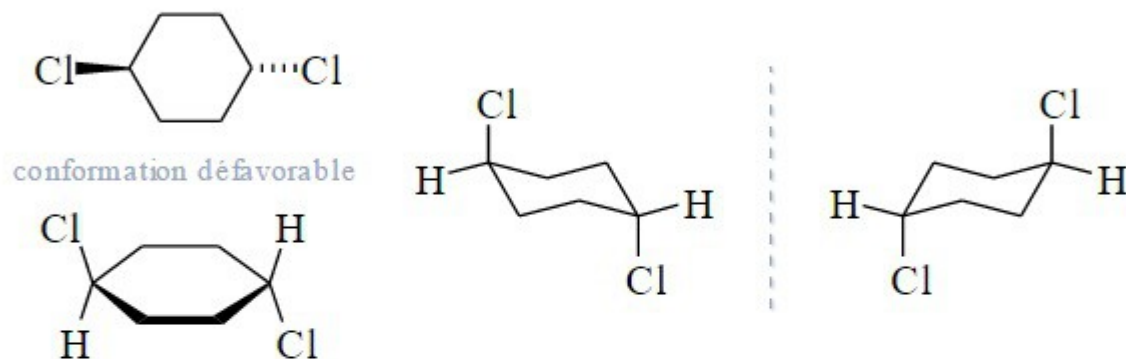
Deux énantiomères ont des propriétés physiques et chimiques identiques tant que le réactif ou le phénomène mis en jeu est achiral.

De nombreuses molécules biologiques sont des molécules chirales donc deux énantiomères n'ont pas forcément les mêmes effets physiologiques. C'est vrai par exemple pour le goût et l'odeur car les récepteurs olfactifs ou gustatifs sont chiraux. Ainsi, le (+)-limonène a une odeur d'orange alors que le (-)-limonène a une odeur de citron.

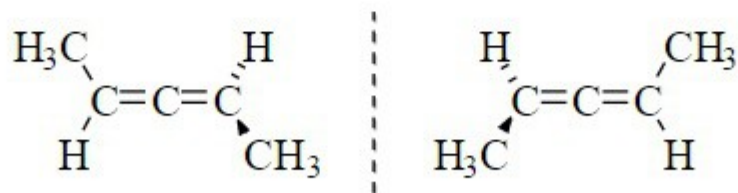
Exemples



Cette molécule est achirale car elle possède un plan de symétrie. On peut aussi vérifier qu'on peut effectivement la superposer à son image dans un miroir plan.



La molécule de trans-1,4-dichlorocyclohexane est achirale car elle possède un plan de symétrie. Elle possède aussi un centre de symétrie. On peut encore mieux le voir sur la conformation où le cycle est plan, même si c'est une conformation défavorable ! On peut aussi observer que la molécule est effectivement superposable à son image.

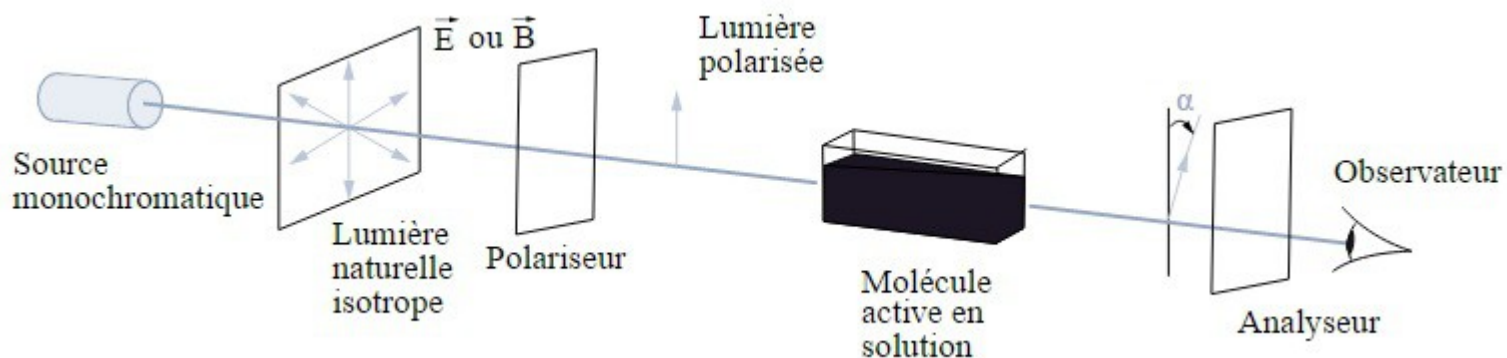


Cette molécule ne possède ni plan de symétrie, ni centre de symétrie. Revenons à la définition et essayons de la superposer à son image dans un miroir plan. Ce n'est pas possible, même avec des rotations, de faire coïncider tous les atomes des deux structures, donc la molécule est chirale (et son image aussi...).

* Chiralité et activité optique

Une molécule chirale a la propriété de faire tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement (= polarisée droite). Cette propriété est appelée activité optique et la molécule chirale est dite optiquement active.

Il est possible de quantifier l'activité optique par la mesure du pouvoir rotatoire, noté α , d'une solution contenant la molécule chirale. Le pouvoir rotatoire est l'angle dont a tourné le plan de polarisation après traversée de la solution de molécule active. Il est mesuré pour un observateur face à la lumière. La mesure du pouvoir rotatoire est effectuée avec un polarimètre, dont le schéma de principe est le suivant :



Si le pouvoir rotatoire est positif ($\alpha > 0$), la molécule est dite dextrogyre et notée (+) ; s'il est négatif ($\alpha < 0$), la molécule est dite lévogyre et notée (-).

Deux énantiomères sont symétriques l'un de l'autre donc ils se comportent symétriquement vis-à-vis de la lumière polarisée rectilignement.

Un mélange racémique est un mélange équimolaire de deux énantiomères. Un racémique est optiquement inactif par compensation des pouvoirs rotatoires des 2 énantiomères.

3) Diastéréoisomérisation

Deux diastéréoisomères sont des stéréoisomères de configuration non images l'un de l'autre dans un miroir plan.

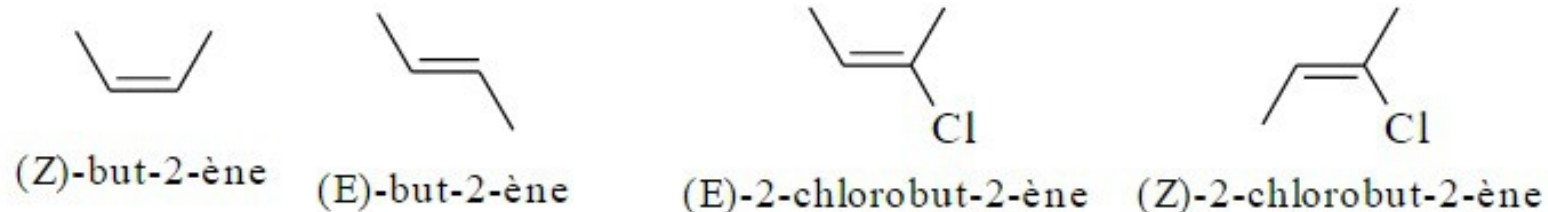
Deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes.

Car leurs structures sont moins semblables que celles de deux énantiomères.

* Diastéréoisomérisation autour d'une double liaison :

Si une double liaison n'est pas substituée d'un côté par deux substituants identiques, alors 2 configurations sont possibles et les molécules constituent un couple de diastéréoisomères.

Exemples :



* Méthode de recherche de stéréoisomères de configuration :

Il s'agit, pour une structure semi-développée plane donnée, de prévoir le nombre et la nature des stéréoisomères de configuration envisageables.

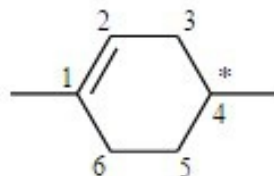
- 1) Identifiez le nombre N de parties à deux configurations possibles.
Il s'agit de dénombrer le nombre d'atomes de carbone asymétriques et de doubles liaisons à deux configurations possibles.

2) Calculez le nombre maximal de stéréoisomères possibles.
Chaque partie de la molécule à deux configurations possibles contribue à doubler le nombre de stéréoisomères de configuration envisageables. Donc une molécule qui possède N parties à 2 configurations possibles possède au maximum 2^N stéréoisomères de configuration.

3) Si le cas n'est pas trop compliqué, déterminez le nombre exact de stéréoisomères.
Le nombre de stéréoisomères peut être réduit par un plan ou un centre de symétrie, ou encore par des contraintes structurales, notamment la présence de cycles.

Exemple :

Considérons le 1,4-diméthylcyclohexène.



Étape 1 : On identifie un carbone asymétrique et une double liaison qui peut a priori avoir deux configurations différentes, soit $N = 2$.

Étape 2 : Le nombre maximal de stéréoisomères pour cette structure est donc $2^N = 2^2 = 4$.

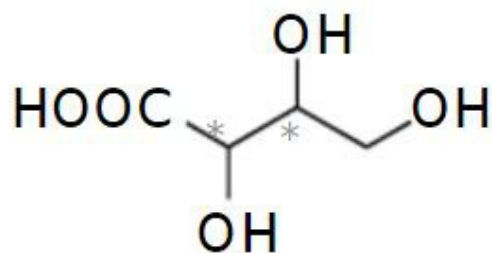
Étape 3 : La double liaison est dans un cycle à six atomes, donc fermer le cycle avec la configuration E à la place de la configuration Z est impossible. La molécule ne compte donc que deux stéréoisomères.



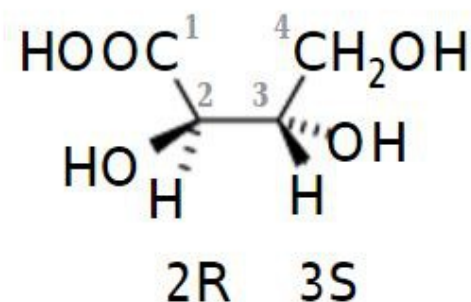
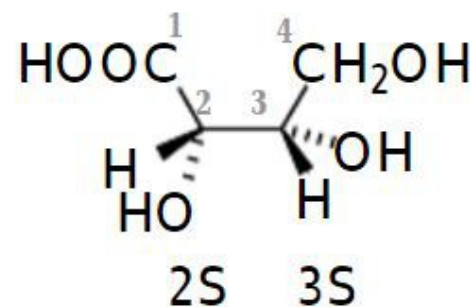
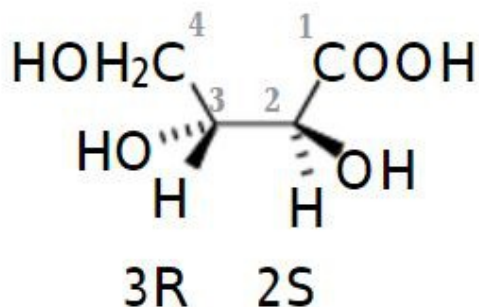
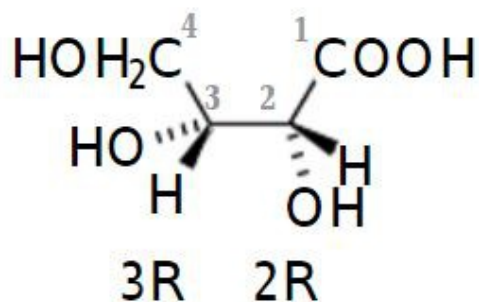
Obtenir l'autre configuration d'une double liaison dans un cycle n'est envisageable que si le cycle compte au moins huit atomes.

* Diastéréoisomérisie avec deux atomes de carbone asymétriques différemment substitués :

Considérons l'acide 2,3,4-trihydroxybutanoïque, un exemple de molécule possédant deux atomes de carbone asymétriques porteurs chacun de quatre groupements différents (atomes de carbone asymétriques différemment substitués). Il est possible d'envisager quatre stéréoisomères de configuration pour ce composé.



structure plane
notation topologique



Il n'y a aucune symétrie ou contrainte qui vient diminuer ce nombre de stéréoisomères.

- (2S,3S) et (2R,3R) forment un couple d'énantiomères noté R*R*
- (2S,3R) et (2R,3S) forment un couple d'énantiomères noté R*S*

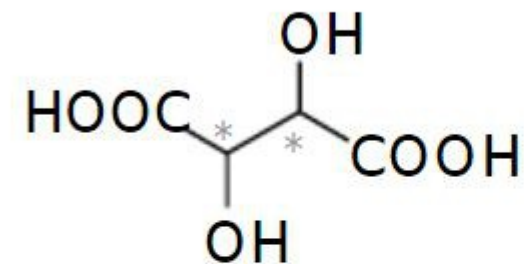
En dehors de ces deux relations d'énantiométrie, toutes les relations sont des relations de diastéréoisométrie.

On peut résumer tout cela par le schéma suivant, valable pour tous les composés à deux atomes de carbone asymétriques différemment substitués.

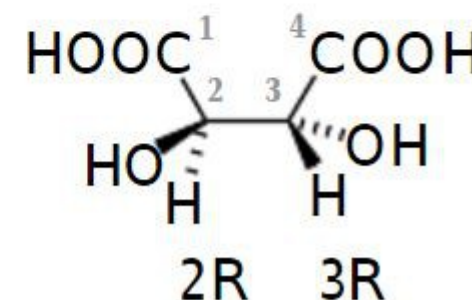
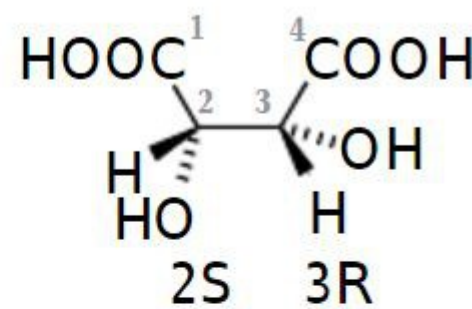
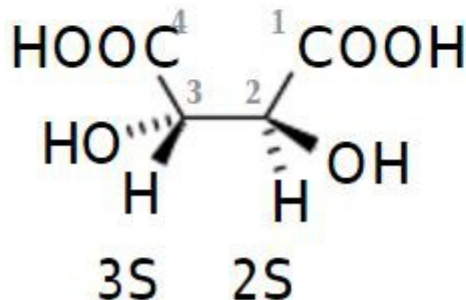
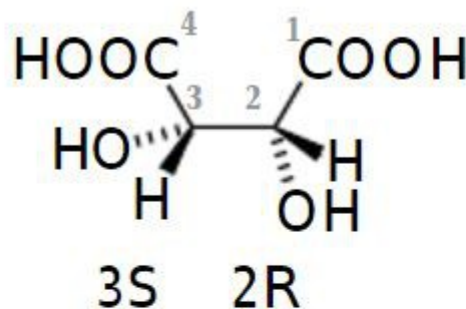


* Diastéréoisomérisie avec deux atomes de carbone asymétriques identiquement substitués :

Considérons l'acide tartrique, dont le nom systématique est acide 2,3-dihydroxybutanedioïque, un exemple de molécule possédant deux atomes de carbone asymétriques, porteurs chacun de quatre groupements identiques (atomes de carbone identiquement substitués). Il est possible d'envisager quatre stéréoisomères de configuration pour ce composé.



structure plane
notation topologique



Mais les atomes de carbone asymétriques étant identiquement substitués, on observe que les (2R,3S) et (2S,3R) sont une seule et même molécule. Il s'agit d'un composé achiral appelé méso ou composé méso. Il possède en effet un plan de symétrie.

On peut résumer tout cela par le schéma ci-dessous, valable pour tous les composés à deux atomes de carbone asymétriques identiquement substitués.

