

LA STEREOCHIMIE

I- Généralité :

Partie de la **chimie** qui étudie les **relations** entre les **propriétés physiques et chimiques** d'une **espèce chimique**, et la **disposition** des **atomes** à l'intérieur des **molécules** constitutives de cette espèce.

Elle se divise en **stéréochimie statique** et en **stéréochimie dynamique**.

A- La stéréochimie statique :

Elle s'applique à démontrer et à représenter les **configurations** possibles des atomes d'une molécule, c'est-à-dire à préciser comment peuvent se disposer autour d'un atome donné les atomes qui lui sont directement liés par exemple : dans le cas de l'**acide lactique**, de formule :

$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$, l'atome de carbone central **C** est directement lié à **4 autres atomes**, **C** de CH_3 , **H**, **O** de OH et COOH , qui se situent aux **4 sommets** d'un **tétraèdre** dont il occupe le centre. Il n'existe pour ces **4 atomes** que **2 arrangements** ou configurations possibles, dont un seul correspond à l'acide lactique naturel.

L'atome de carbone **C** est dit **asymétrique** et la molécule qui le renferme est dite **chirale**. Il y a donc **deux acides lactiques**, dits **énantiomères**, c'est-à-dire, ayant des configurations opposées, imagés l'une de l'autre dans un miroir.

Lorsqu'il y a plusieurs atomes asymétriques à l'intérieur d'une même molécule, la stéréochimie statique montre qu'il existe non seulement des énantiomères, mais aussi des « **diastéréo-isomères** », composés qui diffèrent par le fait que certains atomes asymétriques y ont des configurations opposées, et les autres atomes asymétriques des configurations identiques, par exemple : le **glucose** et le **galactose naturels**, dont les molécules renferment **4 atomes de carbone asymétriques** (**3 de configurations identiques** et **1 de configurations opposées**) sont des diastéréo-isomères

La différence entre les diastéréo-isomères se traduit par des propriétés physiques (**points de fusion** et d'**ébullition, pouvoir rotatoire**) et chimiques différentes.

Bien que le cas des atomes **tétraédriques**, comme l'atome de carbone, soit de loin le plus important, il existe d'autres cas d'atomes asymétriques, de **géométrie pyramidale, octaédrique**, etc., qui provoquent de façon **analogue** l'apparition d'énantiomères et de diastéréo-isomères, qui sont regroupés sous le terme plus général de **stéréo-isomères**.

B- La stéréochimie dynamique :

Elle se divise en **analyse conformationnelle** et en **stéréochimie réactionnelle**.

1- L'analyse conformationnelle, est fondée sur la constatation que la rotation autour d'une liaison est gouvernée par des facteurs énergétiques. Le cas le plus simple que l'on puisse imaginer est celui de l'eau oxygénée :

$\text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$. Si on place l'œil dans l'axe de la liaison $\text{O} - \text{O}$, les deux liaisons $\text{O} - \text{H}$ apparaissent comme **deux segments** faisant un angle qui peut varier de 0 à 180° . A chaque valeur de l'angle correspond une **conformation**.

L'analyse conformationnelle précise qu'il existe une (ou plusieurs) **valeur de l'angle** pour laquelle l'énergie de la molécule est minimale, et qui caractérise la conformation privilégiée de l'eau oxygénée (94° environ dans ce cas).

Il existe aussi des valeurs de l'angle pour lesquelles l'énergie de la molécule est maximale ; les conformations correspondantes représentent des barrières énergétiques à franchir au cours de la rotation autour de la liaison $\text{O} - \text{O}$.

Le même type d'observation peut être fait pour le méthanol $\text{CH}_3 - \text{OH}$ (rotation autour de la liaison $\text{C} - \text{O}$) et pour l'éthane $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ (rotation autour de la liaison $\text{C} - \text{C}$).

L'étude de ces conformations privilégiées peut devenir très compliquée dans le cas de molécules plus complexes, , puisqu'il y a de nombreuses liaisons à prendre en considération. Sur certaines liaisons, les conformations privilégiées sont séparées par des barrières énergétiques relativement hautes.

Le cas extrême est celui des liaisons doubles, où la barrière à franchir suppose la suppression momentanée d'une liaison, ce qui constitue une barrière infranchissable à température ordinaire. Par exemple : l'**intermédiaire diradicalaire**, dans lequel une liaison a été rompue. Dans ce cas, la barrière énergétique est de l'ordre de 60 kcal/mole et la rotation ne peut se faire que vers 600°C .

2- La stéréochimie réactionnelle, s'applique à étudier les conditions géométriques pour qu'une réaction se fasse et les conséquences qui en résultent. Par exemple : le **cis-butène** réagit avec le **brome** (à l'abri de la lumière) pour donner un diastéréo-isomère du **2, 3 dibromobutane**, alors que le **trans-butène**, dans les mêmes conditions, donne l'autre diastéréo-isomère ; il y a en effet deux atomes asymétriques dans le **dibromo-butane**, qui sont les atomes de carbone centraux :

