

Partie 1 : Généralités préparant à l'étude des fonctions

Chapitre 2. Stéréochimie

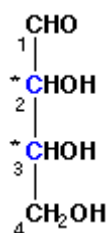
3.2.4. Relation de diastéréoisomérie

Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères dont les configurations ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir plan. Deux cas de diastéréoisomérie seront étudiés dans ce cours :

- celui des composés à plusieurs carbones asymétriques,
- celui des composés comportant une double liaison.

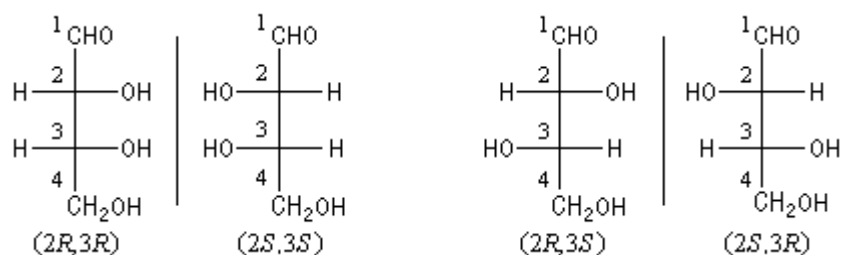
3.2.4.1. Composés à plusieurs carbones asymétriques

Lorsqu'une molécule possède plusieurs atomes de carbone asymétriques, il faut donner la configuration absolue de chacun d'entre eux. En effet, ils peuvent se trouver, indépendamment des autres, soit dans la configuration R, soit dans la configuration S.
Exemple :



2,3,4-trihydroxybutanal

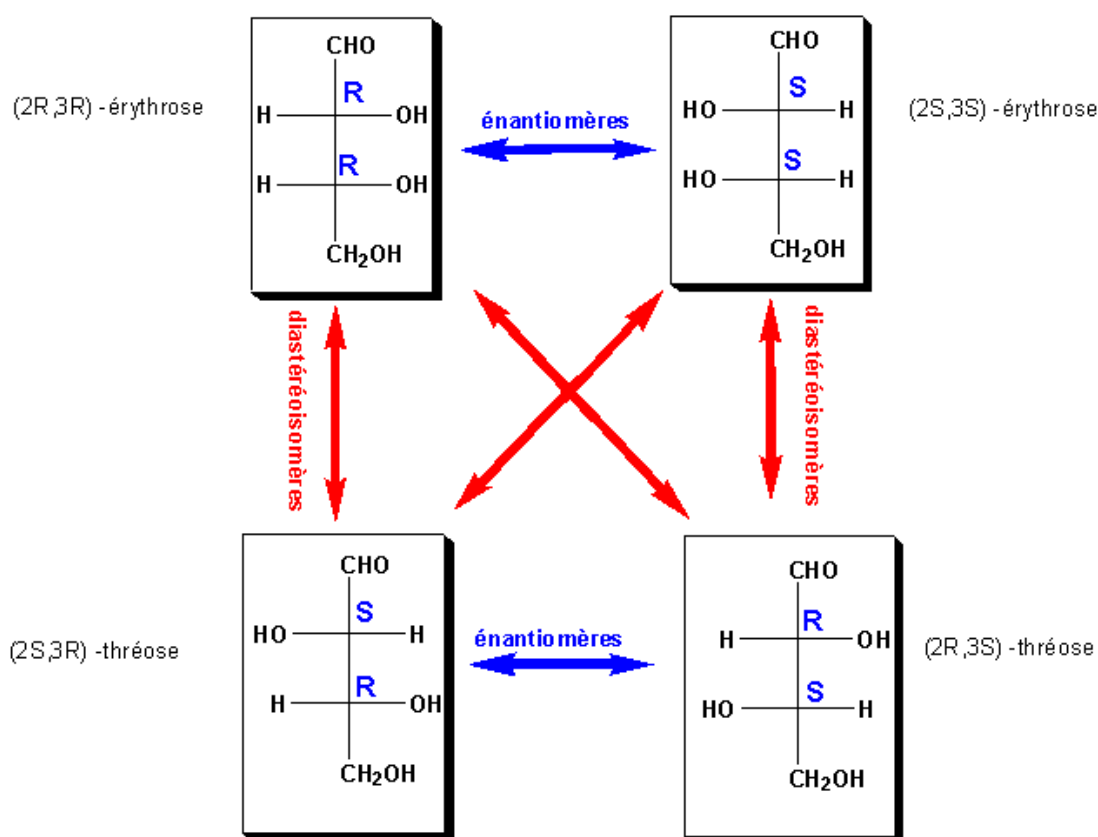
Cette molécule possède deux atomes de carbone asymétriques en position 2 et 3. Il existe donc quatre stéréoisomères du 2,3,4-trihydroxypropanal répartis en deux paires d'énantiomères :



En effet, les molécules (2R,3R) et (2S,3S) sont images l'une de l'autre, puisque les configurations des deux atomes de carbones asymétriques sont inversées. Il en est de même pour les molécules (2R,3S) et (2S,3R).

Par contre, les molécules (2R,3R) et (2R,3S), par exemple, ne sont pas images l'une de l'autre, puisque seul l'un des deux atomes de carbones asymétriques possède la même configuration. Elles sont donc diastéréoisomères.

La figure suivante résume l'ensemble des relations possibles entre les quatre stéréoisomères :

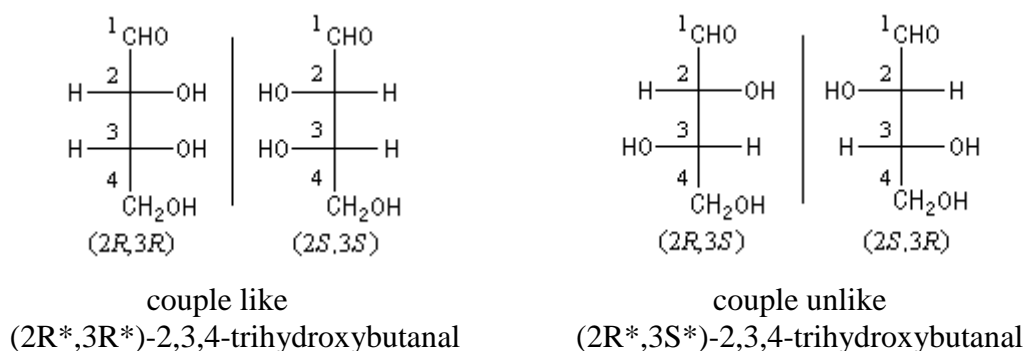


Ainsi, pour un composé à deux carbones asymétriques, il est souvent utile de pouvoir distinguer chaque couple d'énantiomère. Les stéréodescripteurs « like » et « unlike » ont donc été créés :

- Le couple formé par les deux énantiomères (R,R) et (S,S) est le couple « like », il est identifié en faisant précéder le nom du composé de (R*,R*) ou de (rel-R,R).
- Le couple formé par les deux énantiomères (R,S) et (S,R) est le couple « unlike », il est identifié en faisant précéder le nom du composé de (R*,S*) ou de (rel-R,S).

Cette notation est destinée à remplacer les notations « érythro / thréo » et « syn / anti » qui sont plus anciennes.

Exemple :

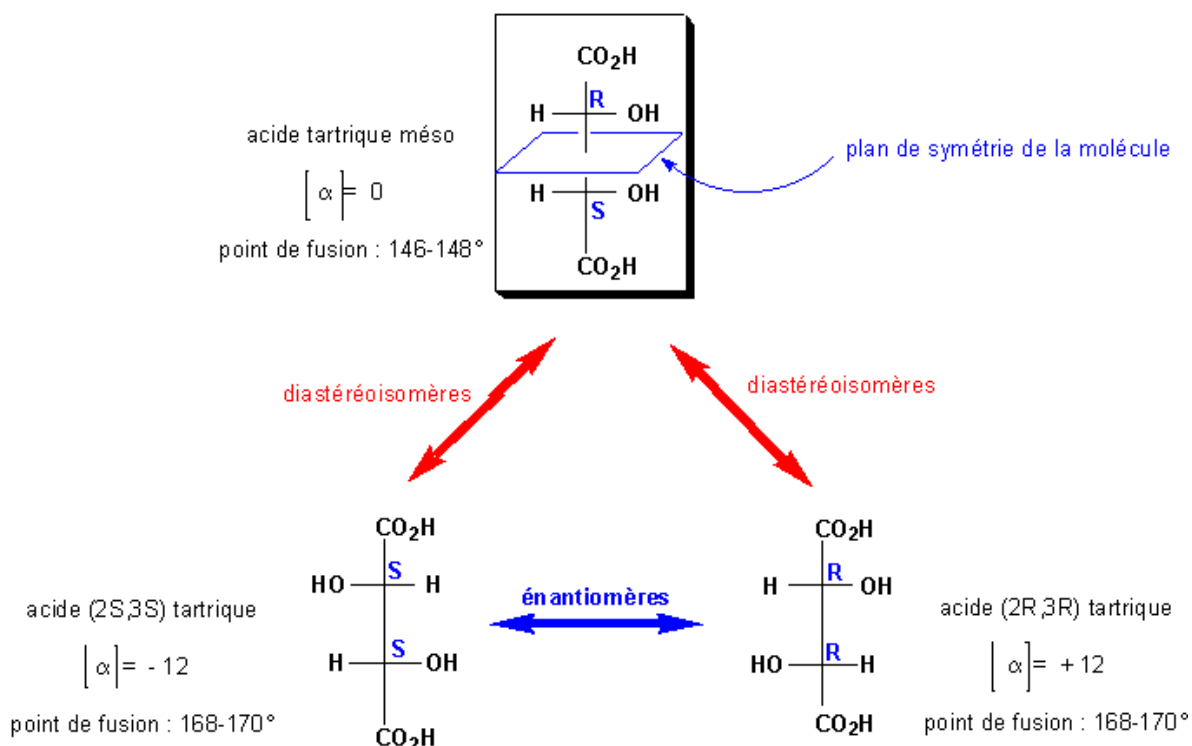


Cas particulier de l'existence d'une forme « méso » :

Dans certains cas particulier, notamment lorsque les atomes de carbones asymétriques portent les mêmes groupes, il arrive que deux stéréoisomères soient en fait identiques. Il n'y a plus alors que trois stéréoisomères :

- un couple d'énantiomères like,
- une seule forme unlike appelée forme « méso ».

Exemple :



Le stéréoisomère méso, bien que possédant deux atomes de carbones asymétriques, ne possède pas d'activité optique. En effet, cette molécule possède un plan de symétrie et n'est donc pas chirale.

Remarques :

- La possibilité d'avoir un diastéréoisomère méso ne se limite pas à la seule présence d'un plan de symétrie.
- Pour n carbones asymétriques le nombre maximal de stéréoisomères est de 2^n , mais des symétries à l'intérieur de la molécule peuvent diminuer ce nombre (composé méso).

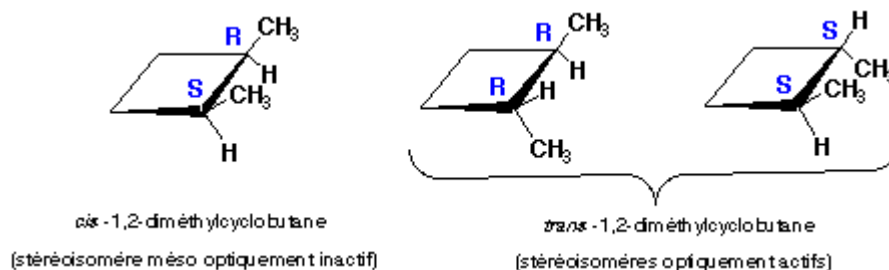
Cas des composés cycliques :

La nomenclature R ou S est bien sûr applicable aux composés cycliques. Cependant, la structure cyclique engendre un blocage de la rotation entre les deux carbones asymétriques et la terminologie « cis » ou « trans » est également couramment utilisée. En effet, ce blocage

entraîne que les groupes portés par les atomes de carbone asymétriques soient nécessairement bloqués dans une position, soit au dessus du plan du cycle, soit en dessous de ce plan.

Ainsi, on parle de forme *cis* lorsque les groupes les plus importants sont du même côté du plan, et de forme *trans* lorsque ces groupes sont de part et d'autre du plan.

Exemple :



3.2.4.2. Composés comportant une double liaison

Dans le cas des composés comportant une double liaison, la barrière de rotation est très élevée autour de cette double liaison, car elle implique la rupture de la liaison π . Ainsi, si chacun des deux atomes de carbone portent des atomes ou des groupes d'atomes différents, il peut exister une relation de diastéréoisomérisation entre les deux formes possibles de la molécule.

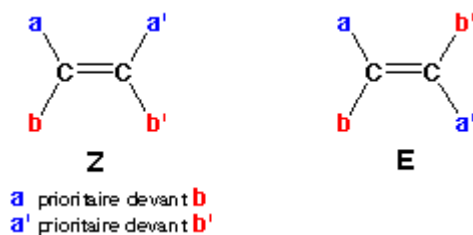
Exemple :



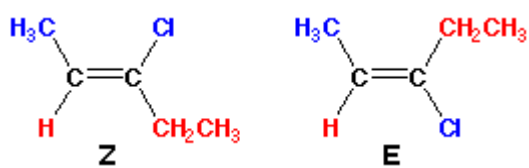
Pour nommer ces deux diastéréoisomères, il faut tout d'abord classer les atomes ou groupes d'atomes portés par les deux atomes de carbone intervenant dans la double liaison. Ce classement est obtenu en appliquant les règles de Cahn, Ingold et Prelog.

Ensuite, il suffit de regarder où se trouvent les deux atomes ou groupes d'atomes prioritaires pour chacun des deux atomes de carbone :

- Si les groupes prioritaires sont du même côté de la double liaison (on dit « en position *cis* »), le diastéréoisomère est alors dit de configuration « *Z* » (de l'allemand « *zusammen* » qui signifie ensemble).
- S'ils sont de part et d'autre de la double liaison (on dit « en position *trans* »), le diastéréoisomère est alors dit de configuration « *E* » (de l'allemand « *entgegen* » qui signifie opposé).



Exemple :



(Z) et (E)-3-chloropent-2-ène

Remarque :

En général, les isomères E sont plus stables, en raison de l'encombrement stérique qui apparaît dans les isomères Z entre les gros substituants placés du même côté.