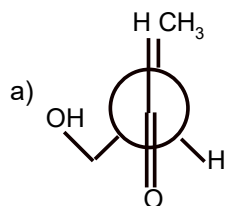


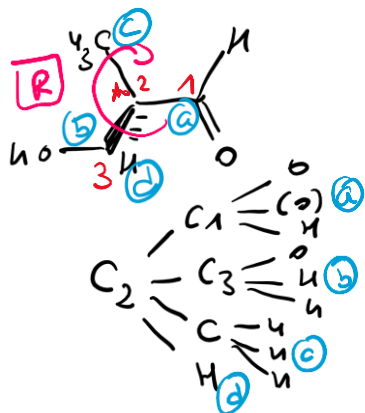
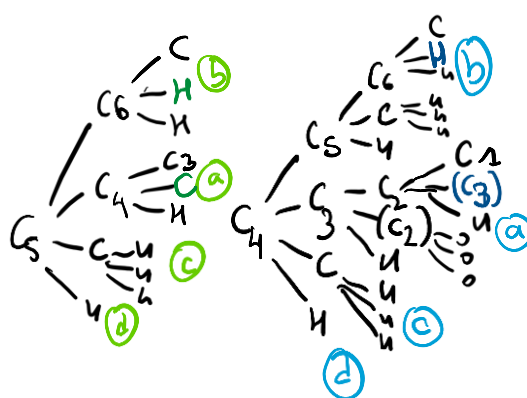
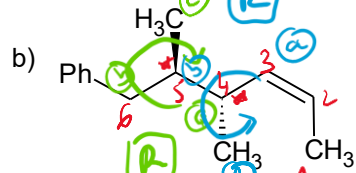
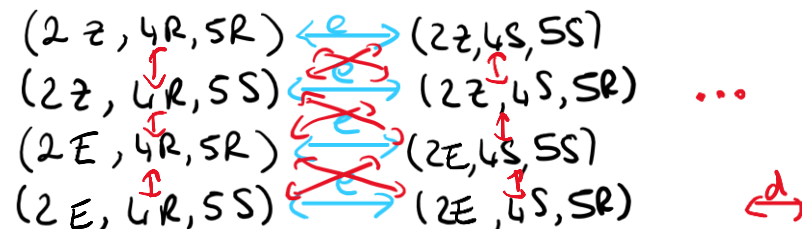
Stéréochimie de configuration :**Molécules avec 1 ou plusieurs C* :**

Rappel : un atome est prioritaire :

- ~~S'il est le plus lourd (masse molaire la plus grande)~~
- ~~S'il est le plus gros~~
- S'il a le numéro atomique (Z) le plus grand

Application 1

Si on n'est pas très à l'aise avec Newman, on reproduit la molécule en Cram !

**(R)-3-hydroxy-2-méthylpropanal****(2Z,4R,5R)-(4,5)-diméthyl-6-phénylhex-2-ène**2) cas a) 1 seul C* (donc pas de symétrie dans la molécule) $\Rightarrow$ 2 stéréoisomères de configurationCas b) 2 C* + 1 C=C (induisant une isomérisation Z/E) et aucun plan de symétrie $\Rightarrow 2^{2+1}=2^3 = 8$ stéréoisomères de configuration (4 couples d'énantiomères) :

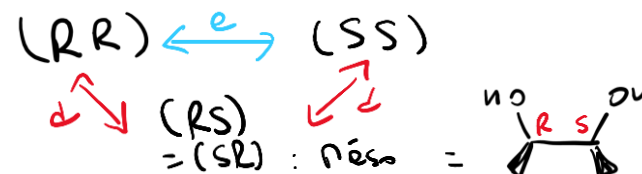
Tous les couples non énantiomères sont diastéréoisomères (il y en a beaucoup...)

Tous ces stéréoisomères sont **optiquement actifs** car **PAS** de plan de symétrie.

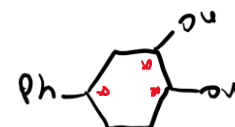
3)



2 C* mais 1 plan de symétrie

 $\Rightarrow$ 3 stéréoisomères de configuration dont le célèbre MESO !!!**Le composé méso est achiral** car possède 1 plan ou un centre de symétrie (selon la conformation dessinée)Le (RR) et le (SS) sont **optiquement actifs**

4) a

3 C* et aucun plan de symétrie $\Rightarrow 2^3 = 8$ stéréoisomères de configuration (4 couples d'énantiomères).b) (1R, 2R, 4S) et (1R, 2S, 4R) ? les 2 derniers C* sont inversés mais pas le 1^{er} $\Rightarrow$ ce sont des **diastéréoisomères**. Donc le mélange équimolaire est :

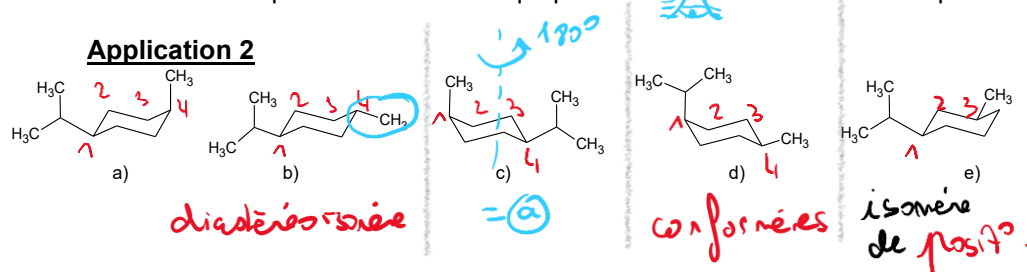
Soutien 1 : Stéréochimie

- NON racémique - Optiquement actif Facile à séparer
c) Tous les C* sont inversés : (1R, 2R, 4S) et (1S, 2S, 4R), ce sont donc des énantiomères :

Donc le mélange équimolaire est :

- racémique - Optiquement inactif - Difficile à séparer

Application 2

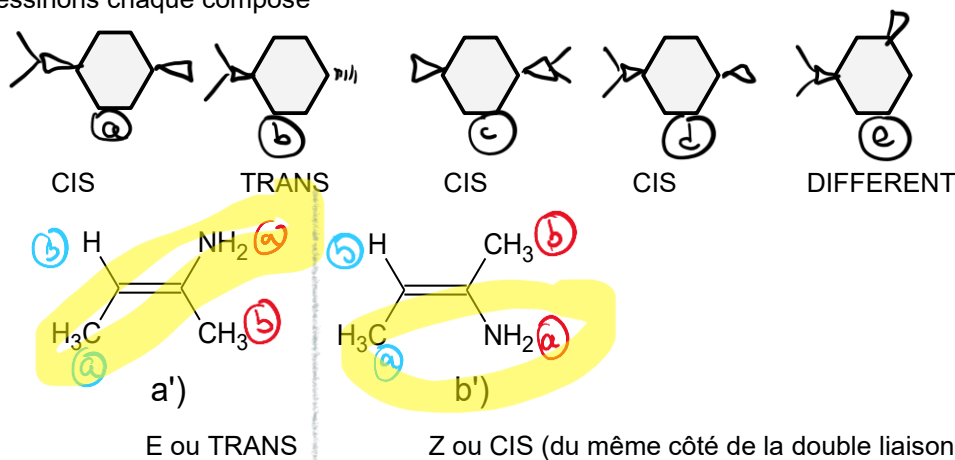


Pour passer de a) à b) il faut casser 2 liaisons de C₄ et les inverser : ce sont donc des stéréoisomères de configuration NON images l'un de l'autre dans un miroir donc des diastérisomères.

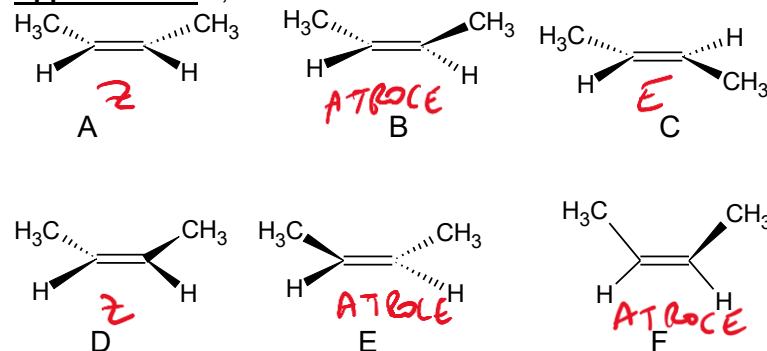
Rmq : Il existe une nomenclature pour les cycles polysubstitués (analogue à celle des alcènes) : 2 groupes sont :

- Cis si du même côté du plan moyen du cycle
- Trans si de part et d'autre

Dessignons chaque composé

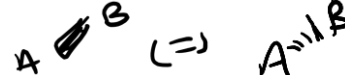


Application 3 : Z, E ou ATROCE ?



La fonction alcène est localement plane : B, E et F sont ATROCES !!!

D :



Application 4 :

- 1) Dextrogyre : substance qui dévie vers droite le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement, noté (+). Une substance lévogyre dévie vers la gauche le plan de polarisation de la lumière, noté (-).

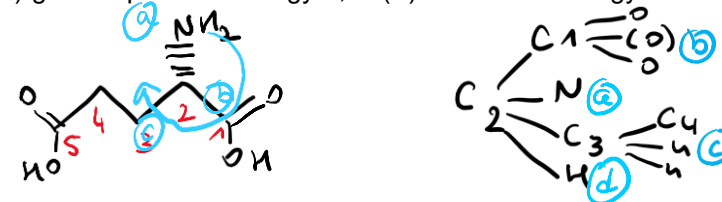
Moyen mnémotechnique : dextrogyre = droite ; lévogyre = left

L'acide glutamique noté (+) est donc dextrogyre.

- 2) ON NE PEUT PAS SAVOIR !!! Car il n'y a aucun lien entre (+/-) et (R/S).

Rmq : l'acide (S)-glutamique est dextrogyre, la (S)-leucine est lévogyre...

3)



- 4) On applique la loi de Biot $\alpha_{\text{théo}} = [\alpha]_D^{25} \times l \times c$

attention aux unités !!! l en dm et c en g/mL

Donc $l = 2$ dm et $c = C \times M = 1.00 \times 147 = 147$ g/L = 0.147 g/mL

Car l'acide glutamique a pour formule C₅H₉O₄N

Alors on devrait trouver $\alpha_{\text{théo}} = 3.6^\circ$

Soutien 1 : Stéréochimie

- 5) Du fait de l'existence de l'énantiomère (-) l'angle réel est plus faible que pour la solution énantiomériquement pure.

Considérons une solution mélange de $x/100 \times C$ mol/L de (+) et $(1-x/100) \times C$ mol/L de (-).

$$\text{Alors } \alpha = [\alpha]_D^{25} \times l \times x \times C \times M + [\alpha]_D^{25} \times l \times (100-x) \times CM$$

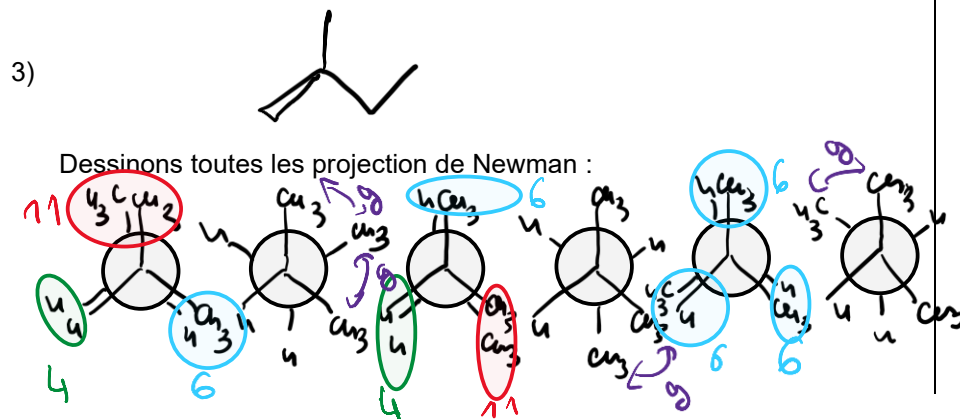
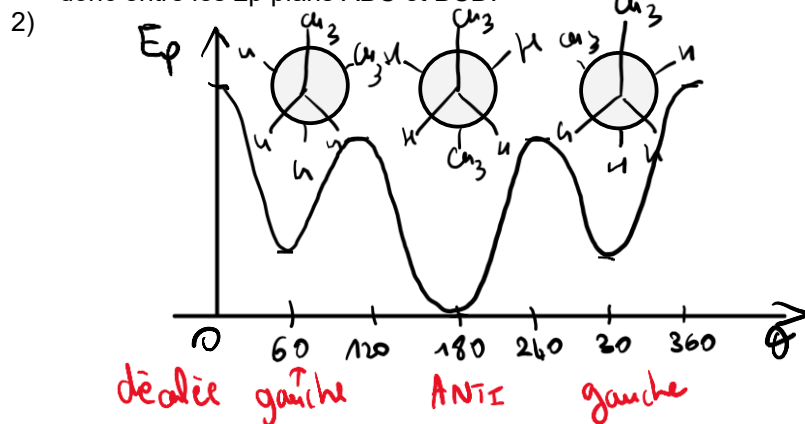
Or $[\alpha]_D^{25} = -[\alpha]_D^{25}$ puisqu'ils sont énantiomères

$$\text{Alors } \alpha = [\alpha]_D^{25} \times l \times (2x-100) \times C \times M = \alpha_{\text{théo}}(2x/100 - 1)$$

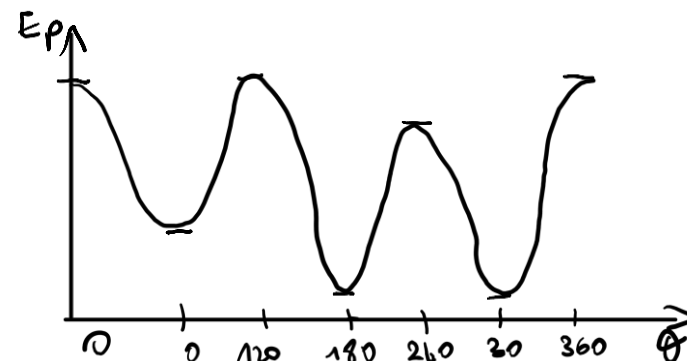
$$\Rightarrow x = (\alpha/\alpha_{\text{théo}} + 1) \times 50 \text{ On trouve } x = 82\%$$

Stéréochimie conformationnelle

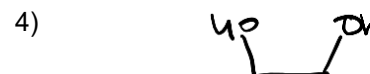
- 1) Un angle dièdre est un angle formé par 4 atomes contigus ABCD, donc entre les 2p plans ABC et BCD.



$\theta (^{\circ})$	0	60	120	180	240	300
Eclip CC	1	0	1	0	0	0
Eclip HH	1	0	1	0	0	0
Eclip CH	1	0	1	0	3	0
Gauche CC	0	2	0	1	0	1
Erel (kJ/mol)	21	7.6	21	3.8	18	3.8

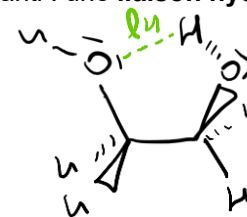


La molécule n'étant plus symétrique, on a perdu la symétrie de la courbe.



La molécule est symétrique, on s'attend à une courbe comme celle du butane. Or comme c'est bizarre... cette fois la forme décalée gauche est plus stable que la décalée anti...

Il doit y avoir une interaction stabilisante supplémentaire qui n'existe pas dans la décalée anti : une **liaison hydrogène intramoléculaire !!!**



On peut donc dire que la liaison hydrogène ≈ 20 à 25 kJ/mol compense la déstabilisation liée à l'interaction gauche OO.

$$\text{Erel(gauche)} = \text{EgaucheOO} - \text{E(l}_H)$$

$$\text{EgaucheOO} = 13 \text{ à } 19 \text{ kJ/mol}$$