

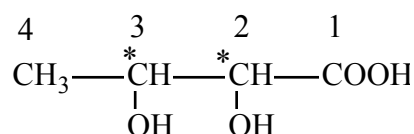
STÉRÉOISOMÉRIE CONFIGURATIONNELLE

STÉRÉOISOMÉRIE OPTIQUE

COMPOSÉS OPTIQUEMENT ACTIFS À DEUX CARBONES ASYMÉTRIQUES

a) Les substituants des deux carbones asymétriques sont différents deux à deux:

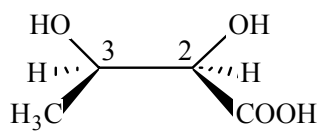
Quand une molécule contient 2 C*, comme c'est le cas de l'acide 2,3-dihydroxybutanoïque,



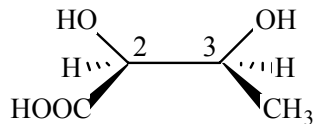
chacun de ces 2 C* peut se trouver, indépendamment de l'autre, dans la configuration (R) ou dans la configuration (S). Il existe donc 4 stéréoisomères correspondant aux 4 combinaisons possibles :

(2 R, 3 R)	stéréoisomère I
(2 S, 3 S)	stéréoisomère II
(2 R, 3 S)	stéréoisomère III
(2 S, 3 R)	stéréoisomère IV

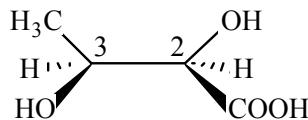
Ces 4 stéréoisomères peuvent être regroupés en deux paires d'énantiomères (R,R) et (S,S) d'une part, (R,S) et (S,R) d'autre part.



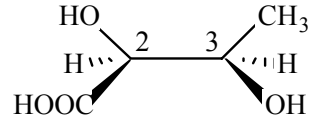
I (2 R, 3 R)
[α]_D = - 9,5°



II (2 S, 3 S)
[α]_D = + 9,5°



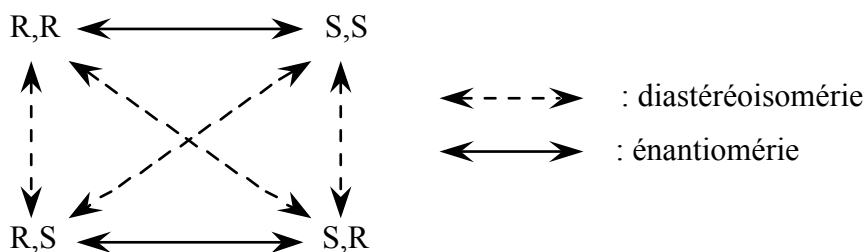
III (2 R, 3 S)
[α]_D = + 17,8°



IV (2 S, 3 R)
[α]_D = - 17,8°

Le passage du stéréoisomère I à III ne comporte que l'inversion de la configuration d'un seul carbone asymétrique. Il en est de même pour le passage du stéréoisomère II à IV. I et II sont des **diastéréoisomères** de III et IV. Donc **les diastéréoisomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères**.

Ainsi on peut déduire les relations de stéréoisomérisie suivantes :



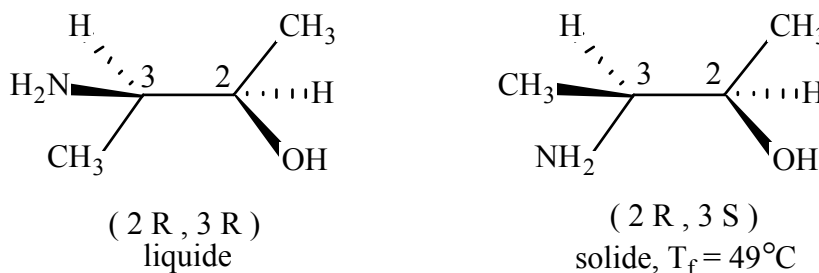
Remarques :

- les pouvoirs rotatoires de I et II d'une part, de même que ceux de III et IV d'autre part sont égaux en valeur absolue et opposés. Mais il n'y a pas de relation reliant le pouvoir rotatoire du couple (I,II) à celui du couple (III,IV).

- les 4 stéréoisomères ont été représentés dans une conformation arbitrairement fixée. Une rotation éventuelle des 2 parties de la molécule autour de la liaison C² et C³ ne modifie pas la configuration de ceux-ci.

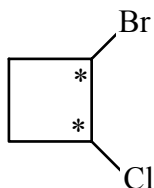
- Vu que les diastéréoisomères ne sont pas des énantiomères, ils doivent avoir des différences remarquables quant à leurs propriétés physiques et chimiques.

Exemple : le stéréoisomère (2R,3R) du 3-aminobutan-2-ol est liquide, alors que son diastéréoisomère (2R,3S) est un solide cristallisé.

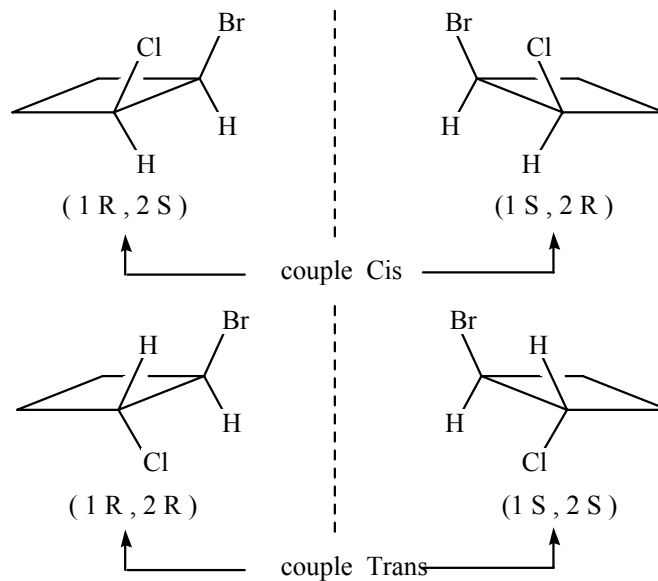


Cas des molécules cycliques

Exemple : le 1-bromo-2-chlorocyclobutane



Il existe sous forme de 4 stéréoisomères constituant 2 couples d'énantiomères



Le fait que la molécule soit cyclique ne change rien au nombre des configurations possibles, donc à celui des stéréoisomères, mais il en résulte un blocage de la rotation entre les deux carbones asymétriques.

Nomenclature thréo – érythro

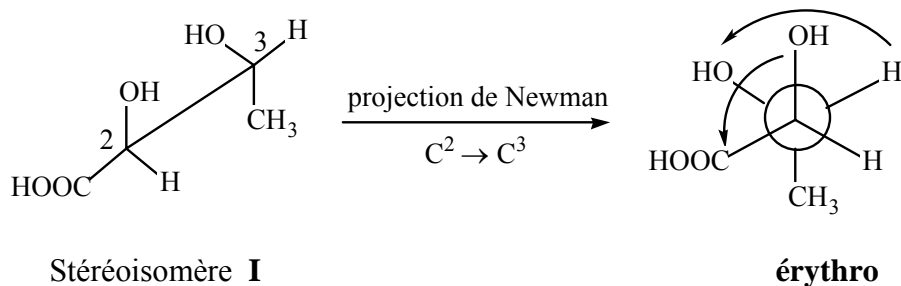
Pour désigner les diastéréoisomères, les chimistes emploient souvent une nomenclature particulière qui, bien ne faisant pas partie de la nomenclature internationale, elle est universellement utilisée.

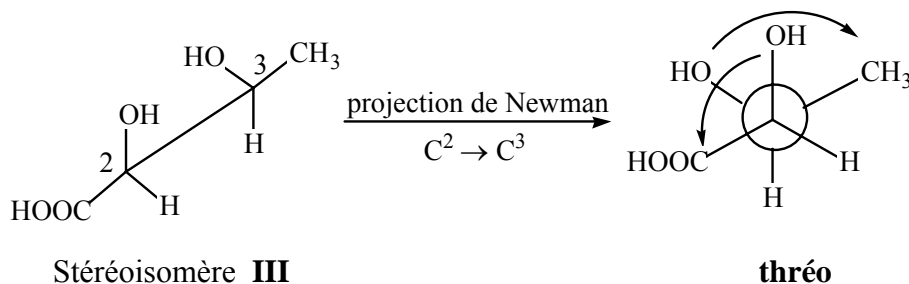
- En projection de Newman

On regarde la molécule dans l'axe $C_n^* \rightarrow C_{n+1}^*$ ou $n-1$, puis on projette dans le plan de la feuille. On classe sur chaque C^* les substituants par ordre décroissant selon les règles de Cahn - Ingold - Prelog.

Si les sens de rotation sont identiques sur chaque C^* , le composé est dit érythro, s'ils sont de sens opposé le composé est dit thréo.

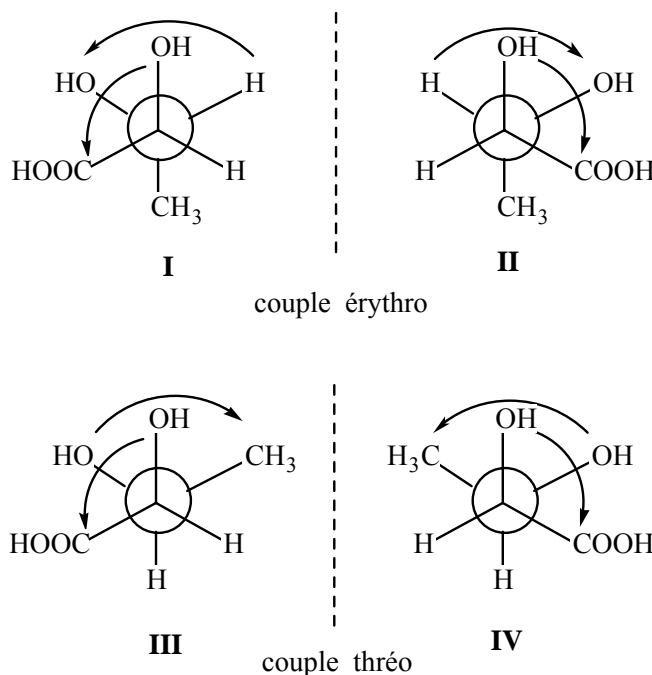
Exemple :





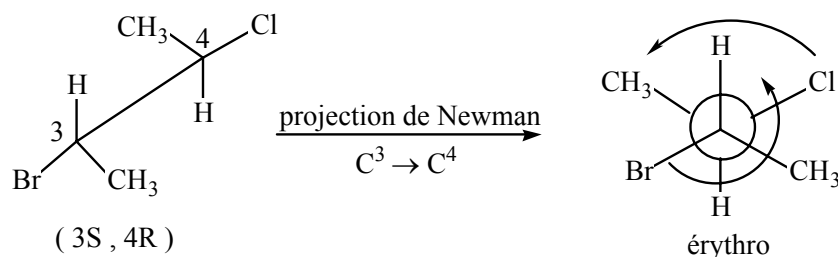
Remarques:

1 - Les composés érythro et thréo sont 2 diastéréoisomères, chacun dédoublable en 2 énantiomères. L'énantiomère du thréo est thréo, et l'énantiomère de l'érythro est érythro.

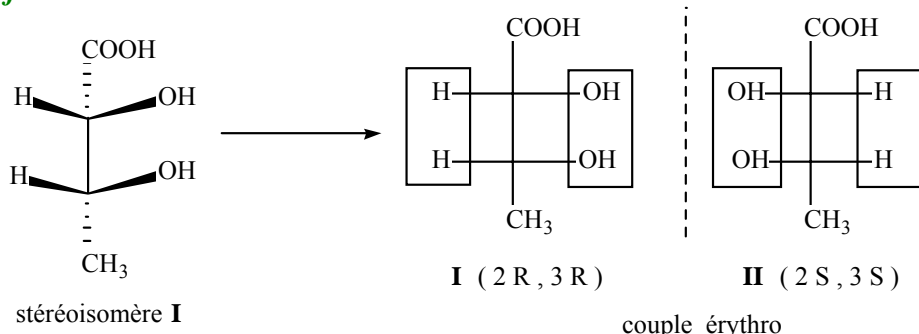


2 - il faut faire attention aux deux points suivants :

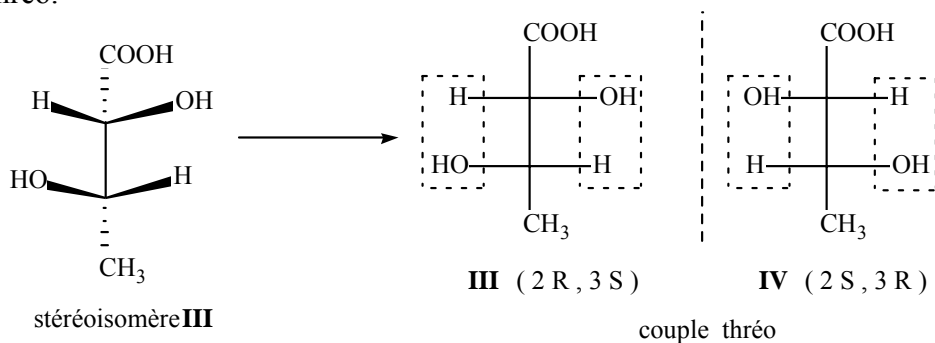
- Pour déterminer la configuration absolue R ou S d'un C*, il faut regarder dans l'axe (C* → substituant le moins prioritaire) et non dans l'axe C*_n → C*_{n+1} ou n-1, les sens de rotation ne sont pas nécessairement les mêmes.
- Pour déterminer la nomenclature érythro-thréo, il n'est pas nécessaire de connaître les configurations absolues. Il serait faux de croire que l'érythro correspond nécessairement au couple R,R ou S,S, les deux conventions sont indépendantes.



- En projection de Fischer

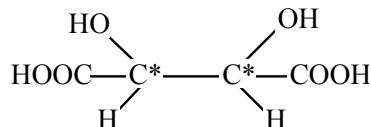


Quand les substituants identiques se trouvent du même côté de la chaîne carbonée, les composés sont dits érythro, si par contre ces substituants se trouvent de part et d'autre de la chaîne carbonée, ils sont dits thréo.

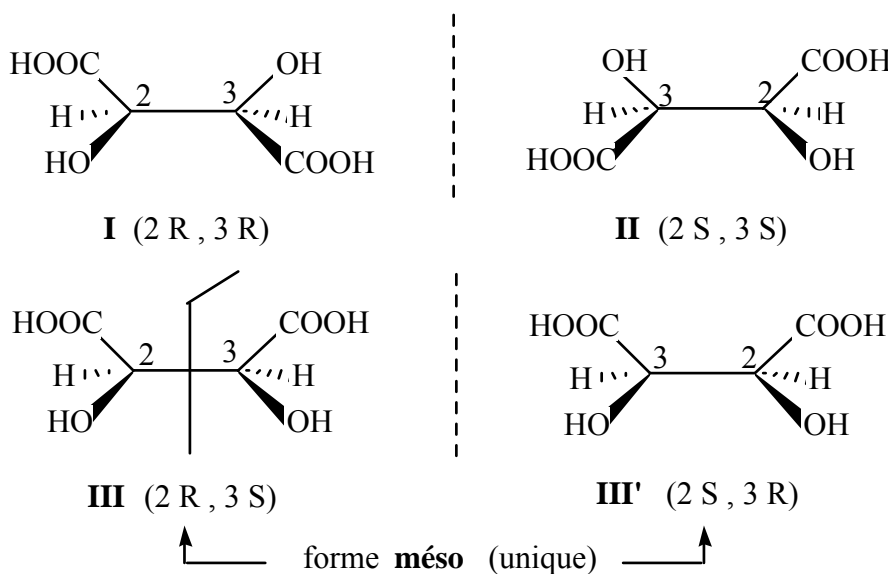


b) Les substituants des deux carbones asymétriques sont identiques deux à deux:

Exemple : l'acide 2,3-dihydroxybutanedioïque dit l'acide tartrique.



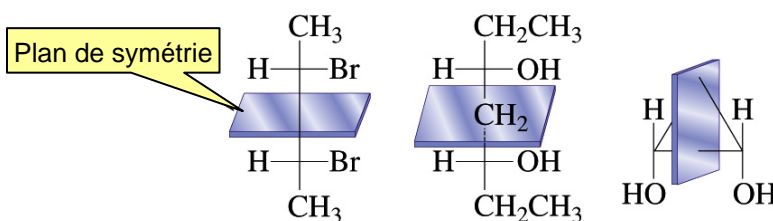
Si l'on représente les 4 stéréoisomères configurationnels de ce composé,



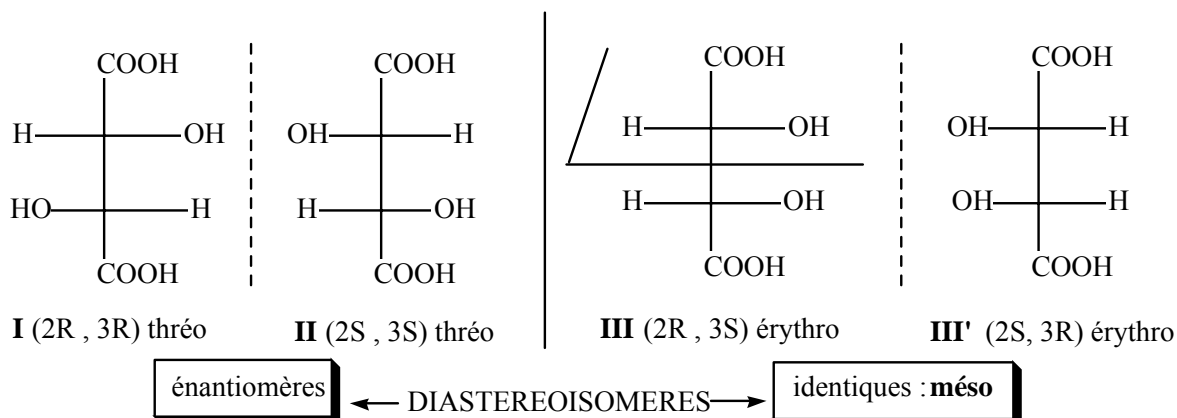
un phénomène nouveau apparaît, on remarque que les isomères I et II (R,R et S,S) forment un couple d'énantiomères, tandis que les isomères III et III' (R,S et S,R) sont identiques et représentent la même molécule appelée forme méso.

La forme méso possède un plan de symétrie (dans la conformation représentée) ou à défaut un centre de symétrie (milieu de la liaison C²-C³), donc elle est achirale et par conséquent dépourvue de toute activité optique bien qu'elle contienne 2 carbones asymétriques. Donc les formes "méso" sont des molécules achirales.

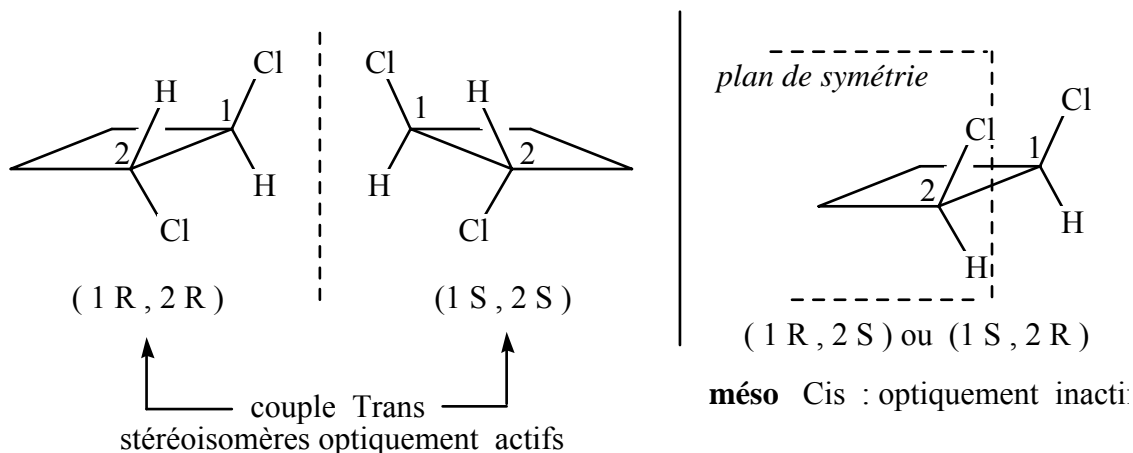
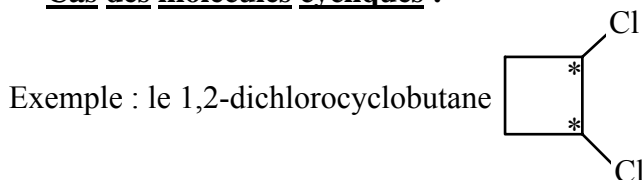
Autres exemples :



D'une façon générale, pour tous les composés (XYRC—CRXY), il existe 3 stéréoisomères : un couple d'énantiomères et une seule forme méso. (I et III ou II et III sont des diastéréoisomères).



Cas des molécules cycliques :



On obtient alors 3 stéréoisomères : 1 couple d'énantiomères (Trans) et une forme méso (Cis).

Remarque : pour les composés à plus de deux carbones asymétriques, à chaque C* peuvent être associées 2 configurations R ou S. Pour n C* le nombre maximal de stéréoisomères est donc 2^n , constituant 2^{n-1} couples d'énantiomères. Cependant, certains de ces stéréoisomères, peuvent être achiraux (forme méso) et en ce cas, le nombre réel de stéréoisomères est inférieur à 2^n .