

STEREOCHIMIE DYNAMIQUE

STEREOCHIMIE CARACTERISTIQUE DES REACTIONS CHIMIQUES

REACTIONS STEREOSELECTIVES



Définition

Une réaction **stéréosélective** sélectionne la stéréochimie du PRODUIT indépendamment de la stéréochimie du réactif (présente ou pas)

REACTIONS STEREOSPECIFIQUES



Définition

Une réaction **stéréospécifique** conduit à un produit dont la stéréochimie dépend de (est spécifique de) la stéréochimie du réactif.

Si la relation entre les produits obtenus, selon le choix du réactif de départ, est une relation d'énantiomérisation, on parle de réaction **énantiospécifique**.

Si la relation entre les produits obtenus, selon le choix du réactif de départ, est une relation de diastéréoisomérisation, on parle de réaction **diastéréospécifique**.

Comment déterminer si une réaction présente une caractéristique de stéréochimie dynamique ?

1) **Le produit final présente-t-il une stéréochimie induite par la réaction ?**

Si non : pas de caractéristique stéréochimique envisageable

Si oui : se poser la question 2)

2) **La réaction conduit-elle à tous les stéréoisomères possibles ?**

Si oui : pas de caractéristique stéréochimique pour la réaction

Si non : la réaction est **stéréosélective => se poser la question 3)**

3) **La stéréoisomérisation du produit dépend-elle de la stéréoisomérisation du réactif ?**

Si non : la réaction est seulement stéréosélective

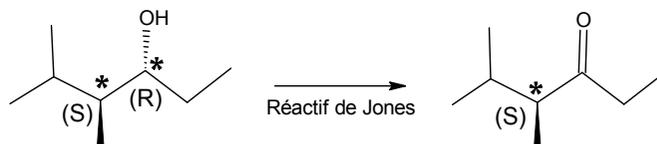
Si oui : La réaction est **stéréospécifique**

STEREOCHIMIE DYNAMIQUE

STEREOCHIMIE CARACTERISTIQUE DES REACTIONS CHIMIQUES

Comment déterminer si une réaction présente une caractéristique de stéréochimie dynamique ?

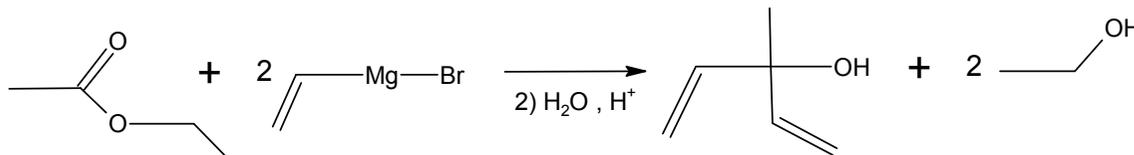
Exemple 1 (oxydation)



- 1) Le produit final présente-t-il une stéréochimie **induite par la réaction** ? => étudier le bilan
Si non : pas de caractéristique stéréochimique envisageable
Si oui : se poser la question 2)

La caractéristique (S) su C* restant était préexistante dans le réactif. La fonction créée par la réaction ne présente pas de stéréochimie => NON
Cette réaction n'a aucune caractéristique stéréochimique

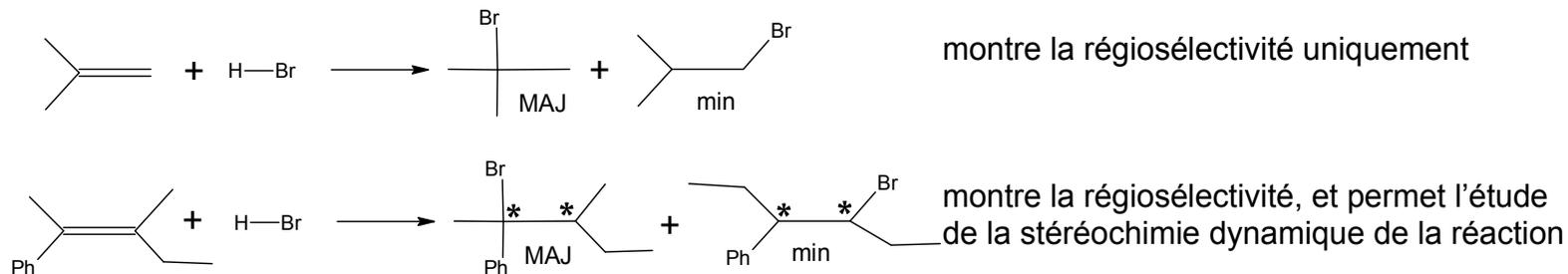
Exemple 2 (addition d'un organomagnésien sur un ester)



- 1) Le produit final présente-t-il une stéréochimie **induite par la réaction** ? => étudier le bilan
Si non : pas de caractéristique stéréochimique envisageable
Si oui : se poser la question 2)

Le carbone de la fonction ester initiale porte obligatoirement 2 groupes identiques à l'issue de la réaction et ne présente aucune stéréochimie => NON
Cette réaction n'a aucune caractéristique stéréochimique

Exemple 3
Addition de HBr sur un alcène : (réaction régiosélective)

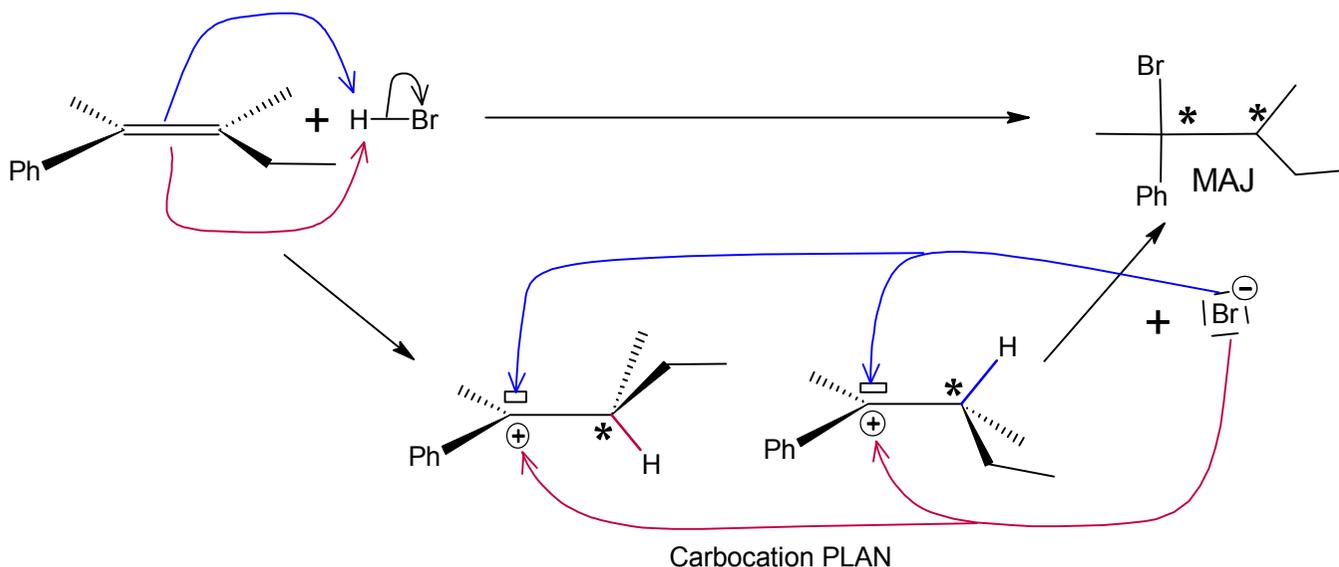


1) Le produit final présente-t-il une stéréochimie **induite par la réaction** ? => étudier le bilan
 Si non : pas de caractéristique stéréochimique envisageable
 Si oui : se poser la question 2)

IMPORTANT : la caractéristique stéréochimique d'une réaction se démontre à partir de réactifs bien choisis, pour fournir des produits qui présentent une stéréochimie sur tous les carbones touchés par la réaction, si possible.

Des C* ont été créés par la réaction : le produit présente donc une stéréochimie induite par la réaction => **OUI => question 2)**

2) La réaction conduit-elle à tous les stéréoisomères possibles ? => étudier le mécanisme ou le résultat fourni
 Si oui : pas de caractéristique stéréochimique pour la réaction
 Si non : **stéréosélective => se poser la question 3)**



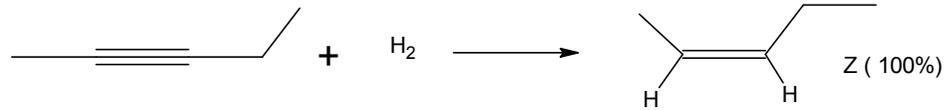
OUI,
 Tous les stéréoisomères possibles ($2^2 = 4$) sont donc obtenus par ce mécanisme, en raison :

- 1) dans la première étape, de la planéité de l'alcène, conduisant à une attaque équiprobable par chaque 1/2 espace
- 2) dans la deuxième étape, de la planéité du carbocation précédemment formé, conduisant à une attaque équiprobable par chaque 1/2 espace.

La réaction n'a pas de caractéristique stéréochimique

Remarque : l'action d'un organomagnésien sur un aldéhyde ou une cétone conduit à une étude similaire avec le même résultat.

Exemple 4
Addition de dihydrogène sur un alcyne



- 1) **Le produit final présente-t-il une stéréochimie induite par la réaction ?** => étudier le bilan
Si non : pas de caractéristique stéréochimique envisageable
Si oui : se poser la question 2)

Le produit final est un alcène, fonction créée par la réaction, et qui peut présenter une stéréochimie Z ou E => OUI => **question 2)**

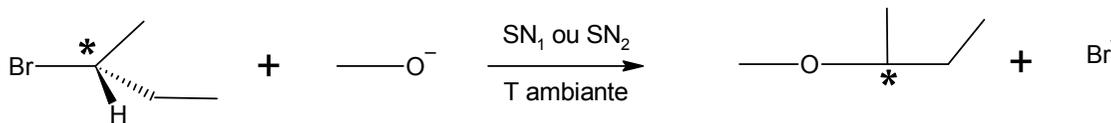
- 2) **La réaction conduit-elle à tous les stéréoisomères possibles ?** => étudier le mécanisme ou le résultat fourni
Si oui : pas de caractéristique stéréochimique pour la réaction
Si non : **stéréosélective => se poser la question 3)**

Le résultat est fourni : parmi les 2 stéréoisomères possibles de l'alcène, un seul a été obtenu , donc NON, tous les stéréoisomères possibles ne sont pas obtenus => **la réaction est stéréosélective => question 3)**

- 3) **La stéréoisomérisation du produit dépend-elle de la stéréoisomérisation du réactif ?** => étudier le mécanisme ou le résultat fourni
Si non : seulement stéréosélective
Si oui : La réaction est **stéréospécifique**

Le réactif de départ ne présente pas de stéréochimie, donc la réaction ne dépend pas du réactif de départ , donc NON, la réaction N'est PAS stéréospécifique, on maintient l'assertion précédente : la réaction est stéréosélective.

Exemple 5 SN2 versus SN1



1) Le produit final présente-t-il une stéréochimie induite par la réaction ?

OUI, en SN1 comme en SN2 car 1 C* nouveau => Question 2)

2) La réaction conduit-elle à tous les stéréoisomères possibles ?

SN1

Le produit a potentiellement 2 stéréoisomères R et S
Mécanisme => carbocation plan
=> attaque équiprobable dans les 2 1/2 espaces
=> les 2 énantiomères sont obtenus

=> **SN1 N'a PAS de caractéristique stéréochimique**

SN2

Le produit a potentiellement 2 stéréoisomères R et S
Mécanisme => inversion de Walden
=> à partir de l'énantiomère R fourni, on obtient S seulement.
=> un seul des 2 énantiomères est obtenu
=> réaction stéréosélective => Question 3)

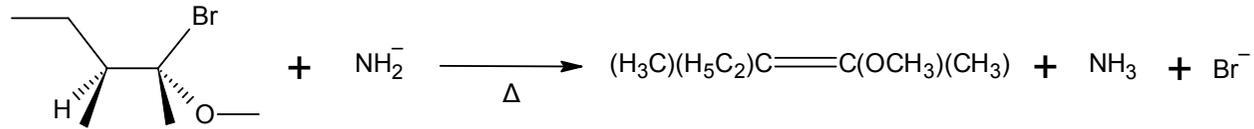
3) La stéréoisométrie du produit dépend-elle de la stéréoisométrie du réactif ?

Quand on part du réactif R, on obtient le produit S
Si on partait du réactif S, on obtiendrait le produit R

OUI => la réaction SN2 est **stéréospécifique**

La relation entre les produits obtenus est de l'énantiométrie =>
la réaction SN2 est **énantiospécifique**

Exemple 6
E1 versus E2

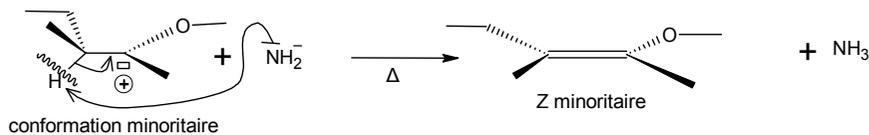
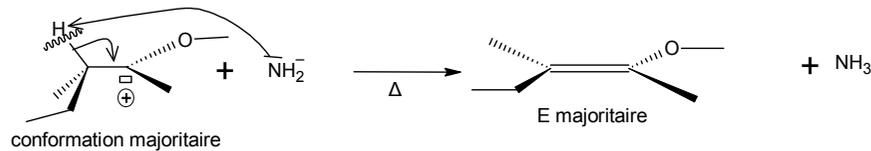
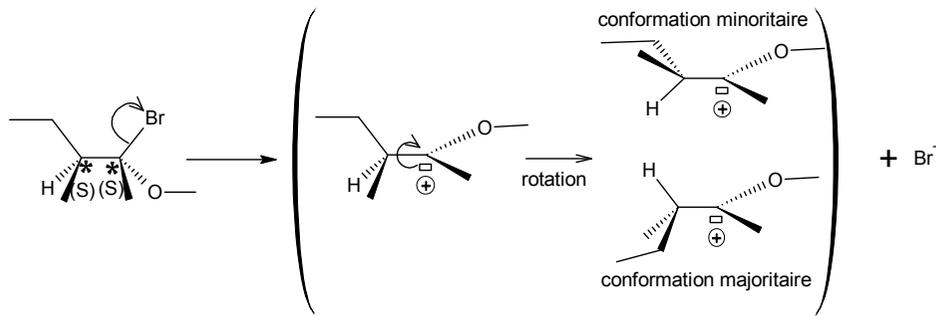


1) Le produit final présente-t-il une stéréochimie induite par la réaction ?

OUI, en E1 comme en E2 car 1 alcène possiblement Z ou E est formé => Question 2)

2) La réaction conduit-elle à tous les stéréoisomères possibles ?

Étude du mécanisme E1

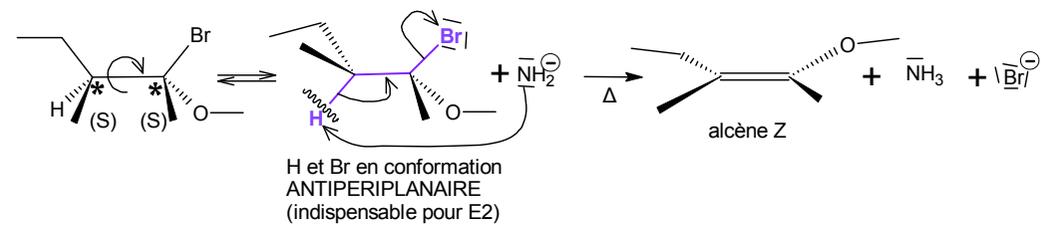


OUI, la réaction conduit aux 2 stéréoisomères possibles. Toutefois, E est majoritaire devant Z (résultat confirmé par l'expérience). On va dire que la réaction est **PARTIELLEMENT stéréosélective** => question 3)

3) La stéréoisométrie du produit dépend-elle de la stéréoisométrie du réactif ?

Le résultat est indépendant de la stéréochimie du réactif => on maintient :
La réaction est **PARTIELLEMENT stéréosélective**

Étude du mécanisme E2



NON, on n'obtient que l'alcène Z : la réaction E2 est **stéréosélective** => question 3)

3) La stéréoisométrie du produit dépend-elle de la stéréoisométrie du réactif ?

Si on partait de l'isomère (R) (R) => on obtiendrait aussi l'alcène Z
Si on partait de l'isomère (R) (S) => on obtiendrait l'alcène E
Si on partait de l'isomère (S) (R) => on obtiendrait aussi l'alcène E

Donc la réaction E2 est **stéréospécifique**.

La relation d'isométrie entre les différents produits obtenus (Z ou E) est une relation de diastéréoisométrie, on peut préciser qu'elle est **diastéréospécifique**

