

Stéréochimie

1) Définition donnée dans le BO 45 du 3 décembre 2003

Stéréosélectivité,

Formation prédominante d'un stéréo-isomère plutôt que d'un autre dans une réaction chimique.

Énantiosélectif, -ive, adj.

Se dit d'une synthèse ou d'une réaction au cours de laquelle sont obtenus, à partir d'un précurseur achiral, deux énantiomères d'un produit chiral en quantités inégales.

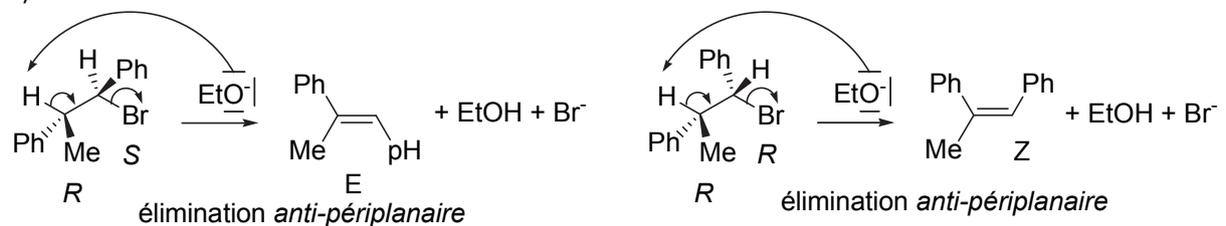
Diastéréosélectif, -ive, adj.

Se dit d'une synthèse ou d'une réaction au cours de laquelle un ou plusieurs éléments stéréogènes nouveaux sont introduits dans une molécule de manière telle que des diastéréoisomères sont produits en quantités inégales.

Stéréospécificité, n.f.

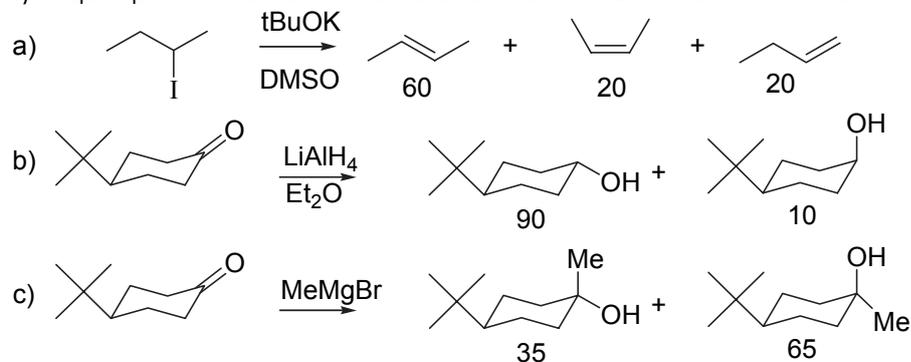
Formation dans une réaction d'un seul produit de constitution et de configuration spécifiques à partir d'un composé de configuration déterminée.

2)

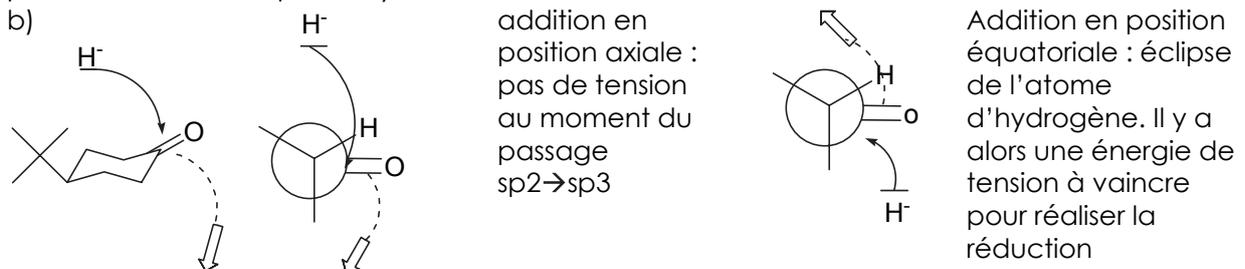


La réaction est stéréospécifique : 2 réactifs diastéréoisomères donnent lieu à la formation de deux produits diastéréoisomères.

3) A quoi peut-on attribuer la stéréosélectivité des réactions suivantes ?

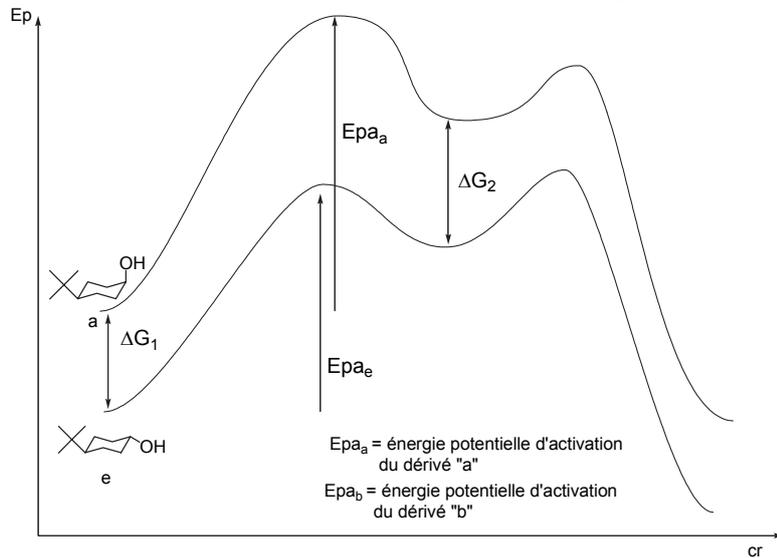
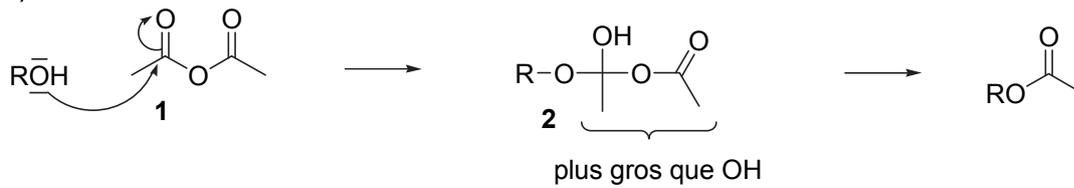


a) Dans l'élimination E_2 , l'état de transition à un fort caractère de double liaison ; il ressemble donc fortement aux produits. Donc, plus le produit est stable, plus l'état de transition est bas en énergie (cf. postulat de Hammond) et plus la réaction est rapide. (contrôle de la réaction par la formation des produits)



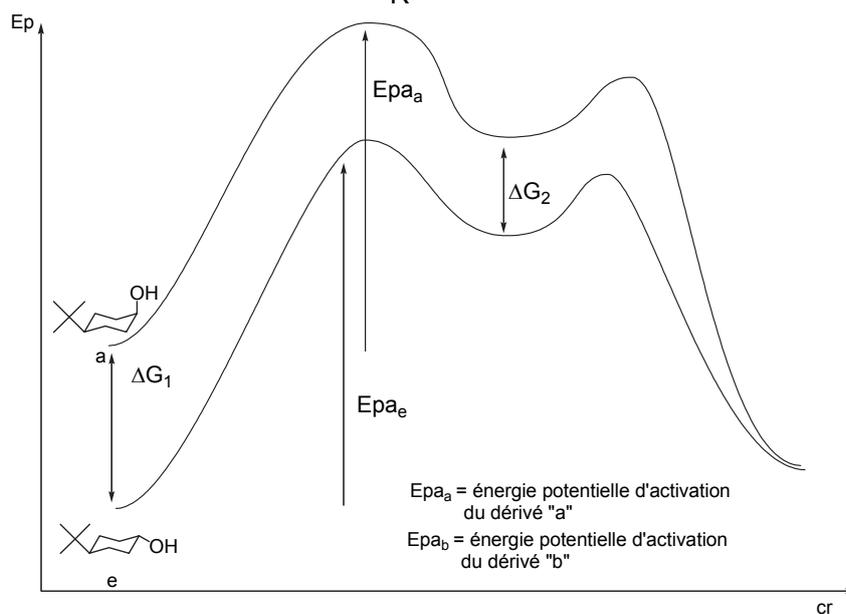
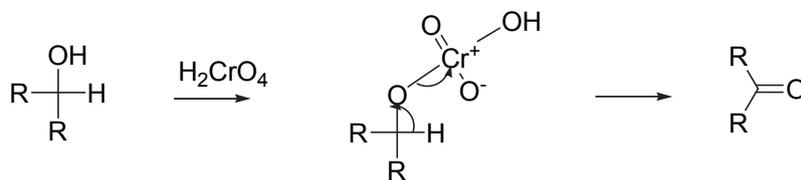
c) Ici, le réactif est de taille plus importante. L'addition axiale est alors gênée par des interactions 1, 3 diaxiales.

4)



$$\Delta G_1 < \Delta G_2$$

De plus, le passage de 1 à 2 étant endergonique, d'après le postulat de Hammond, le complexe activé ressemble à l'intermédiaire réactionnel. Donc $E_{pa_e} < E_{pa_a}$
 Le dérivé axial réagit donc plus lentement que le dérivé équatorial.



Ici, la liaison O-Cr⁺ étant assez grande, les contraintes 1-3 diaxiales sont plus soulagées.

$$\Delta G_1 > \Delta G_2$$

$$E_{pa_e} > E_{pa_a}$$

Les OH les plus encombrés s'oxydent plus rapidement