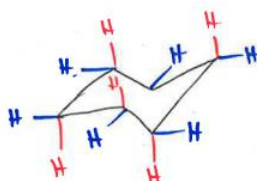


Fonctions et réactions organiques II

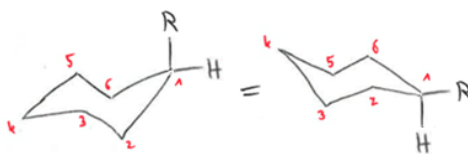
Stéréochimie

La conformation « chaise » :

La conformation du cyclohexane en 3 dimensions est représentée sous forme de « chaise ». Les termes « **axiaux** » et « **équatoriaux** » sont utilisés pour définir l'orientation spatiale des substituants (dans ce cas, des atomes d'hydrogènes) :



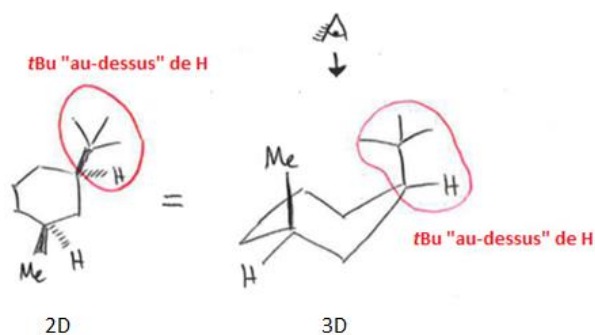
Lorsque l'on « flippe » une chaise, les substituants axiaux deviennent équatoriaux et vice-versa :



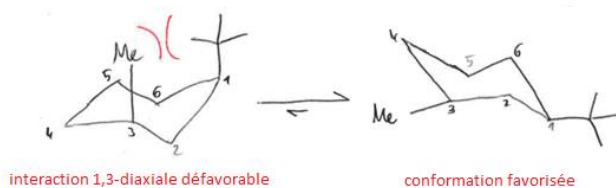
Deux substituants axiaux peuvent subir une répulsion stérique (en fonction de leur taille) appelée « interaction 1,3-diaxiale » :



Lorsque l'on représente un cyclohexane substitué sous forme de chaise, il faut conserver l'orientation relative des substituants entre eux. Dans l'exemple suivant, on constate sur la forme 2D que **tBu** est « au-dessus » de **H**. En regardant la chaise en 3D depuis « le dessus », il faut alors placer **tBu** en position axiale et **H** en position équatoriale. Le même raisonnement s'applique pour **Me** :



Puisqu'une chaise peut exister sous sa forme « flippée », il faut également dessiner la conformation « flippée » de la chaise ci-dessus puis garder celle qui minimise les interactions 1,3-diaxiales. Dans ce cas, la seconde conformation est favorisée :

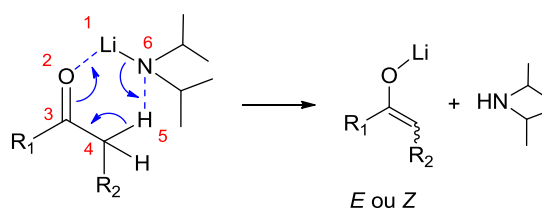


Plusieurs représentations de la bonne conformation sont possibles, par exemple :

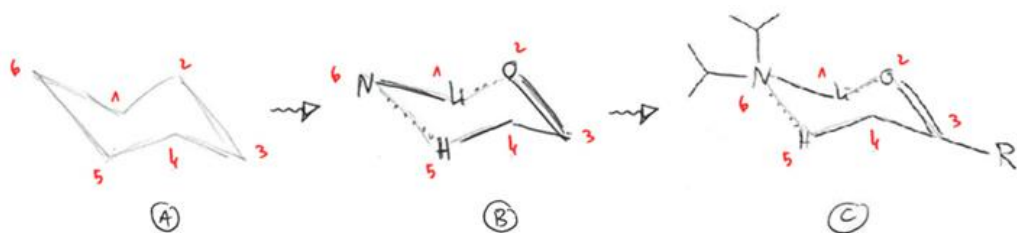


Formation d'un énolate avec LDA :

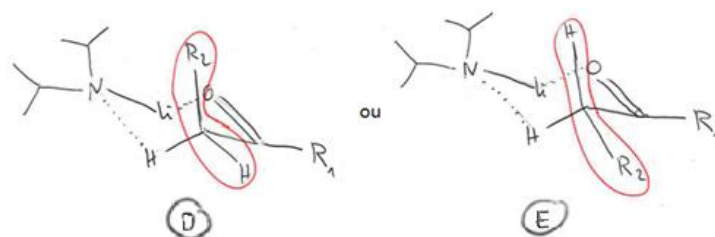
L'état de transition de la déprotonation d'un proton en position alpha d'un carbonyle par LDA (Lithium Diisopropyl Amine) peut se représenter sous forme de chaise car l'état de transition implique 6 atomes. La géométrie de l'énolate formé dépend de la conformation de l'état de transition.



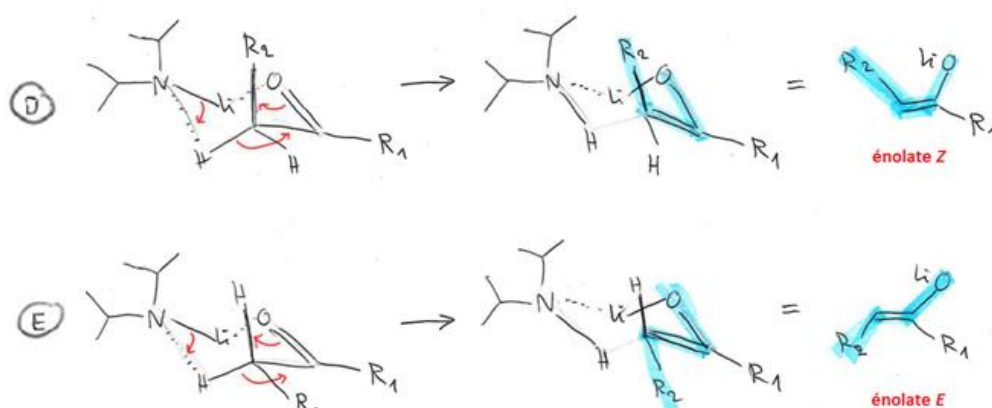
Après avoir numéroté les 6 atomes ci-dessus, on peut les transposer sur la chaise **A** ci-dessous pour obtenir la chaise **B** (par exemple). Les isopropyles *iPr* de LDA se placent ensuite en positions axiale et équatoriale (pas le choix!) pour donner **C** :



Ensuite, le subsituant R_1 de l'énolate est placé en position « pseudo-équatoriale » (pas le choix!) (on utilise le préfixe « pseudo » car le carbone est hybridé sp^2). Finalement, il existe deux positions possibles pour R_2 (conformation **D** ou **E**) :

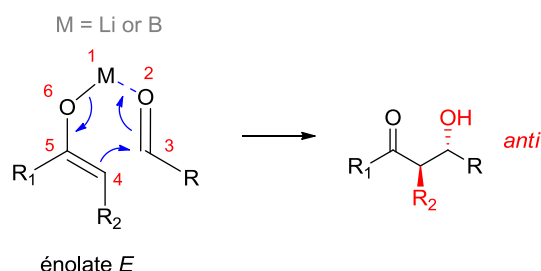


Pour déterminer quelle conformation est favorisée, il faut comparer les répulsions stériques « R_1 contre R_2 » et « R_2 contre iPr ». Si la conformation **D** est favorisée, on obtient l'énolate **Z** et si la conformation **E** est favorisée, on obtient l'énolate **E** (voir le cours pour plus de détails).

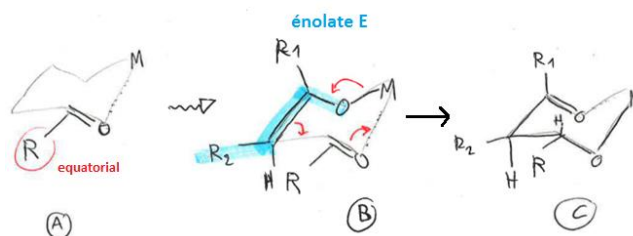


Stéréochimie de la réaction aldol :

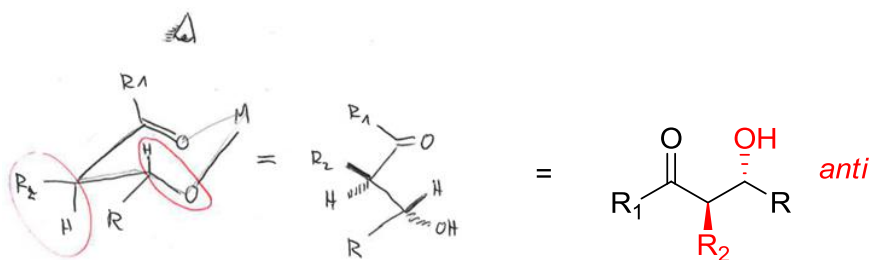
La stéréochimie de la réaction aldol s'explique également à l'aide des états de transition. Un énolate *E* donne un produit dans lequel R_2 et OH sont en relation *anti* :



Pour représenter l'état de transition sous forme de chaise, plaçons encore une fois le métal « en haut à droite » (par exemple), puis l'aldéhyde avec R en équatorial pour minimiser toute interaction 1,3-diaxiale, puis l'énolate en plaçant R_2 de façon à respecter la géométrie *E* (pas le choix!). Après réaction, on obtient **C** :

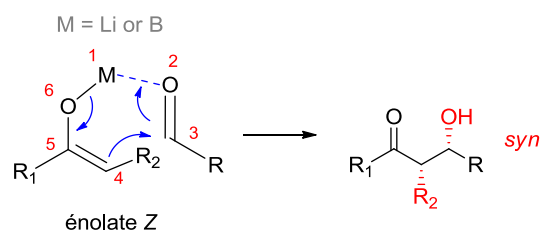


En regardant la chaise depuis « le dessus », on constate que R_2 est au-dessus de H et que H est au-dessus de O . On obtient ainsi bien le produit avec R_2 et OH en relation *anti*.



L'autre énantiomère *anti* s'obtient en « flipant » la chaise et en redessinant les substituants en minimisant les interactions 1,3-diaxiales).

Lorsque la géométrie de l'énolate est *Z* le produit obtenu est *syn* :



L'état de transition est identique au précédent, à l'exception de l'orientation de R_2 , qui est cette fois-ci en position axiale pour respecter la géométrie de l'énolate :

