## **SOMMAIRE**

FICHE1	Quelques repères historiques		
FICHE 2	La méthode VSEPR		
FICHE 3	La liaison covalente		
FICHE 4	Les formules planes		
FICHE 5	Les systèmes conjugués		
FICHE 6	Les composés aromatiques		
FICHE 7	Les fonctions chimiques		
FICHE 8	La représentation de Cram		
FICHE 9	La projection de Newman		
FICHE 10 D	La projection de Fischer		
FICHE 11 D	Les isomères de constitution		
FICHE 12 D	Les conformations des molécules acycliques		
FICHE 13 D	Les conformations chaises du cyclohexane		
FICHE 14 D	Les éléments de symétrie moléculaire		
FICHE 15 D	La chiralité		
FICHE 16 D	Le pouvoir rotatoire		
FICHE 17 D	Les règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP)		
FICHE 18 D	Les stéréodescripteurs R et S		
FICHE 19 D	Les stéréodescripteurs Z et E		
FICHE 20 D	Les stéréodescripteurs cis et trans		
FICHE 21 D	Les énantiomères et les diastéréoisomères		
FICHE 22 ▶	La topicité		
FICHE 23 D	La prochiralité		
FICHE 24 D	Les polymères		
FICHE 25 D	Les biomolécules		
FICHE 26 D	La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)		
FICHE 27 D	La spectroscopie Infrarouge		
FICHE 28 ▶	La spectrométrie de masse		
FICHE 29 D	La spectroscopie UV-visible		
FICHE 30 D	La diffraction des rayons X		
FICHE 31 D	Un glossaire de stéréochimie		

D'un point de vue historique, les concepts contemporains tels que la formule chimique, la liaison chimique et la stéréochimie, ont émergé dans la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle. Préalablement, il a été nécessaire de développer la notion de substance chimique, de stœchiométrie (1792, Jeremias Benjamin Richter), de distinguer l'atome de la molécule et de reconnaître que les atomes constituent les éléments constitutifs des molécules (1811, Amadeo Avogadro; 1833, Marc-Antoine Augustin Gaudin).



**1815**: Jean-Baptiste Biot montre que certaines substances organiques sont douées de pouvoir rotatoire.

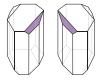
**1831** : Jöns Jacob Berzelius définit la notion de « corps isomériques », et fait la distinction

entre corps isomères et corps polymères.

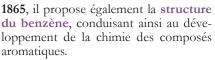




1848 : Louis Pasteur montre que le pouvoir rotatoire des acides tartriques est lié à la présence dans la molécule d'un facteur de dissymétrie structurale conduisant à deux structures isomères images l'une de l'autre dans un miroir.



**1857**: Friedrich Kekulé von Stradonitz pose les fondements de la théorie de la structure chimique en postulant la tétravalence du carbone, ouvrant ainsi la voie à la représentation des molécules organiques par des formules structurales détaillant les liaisons interatomiques. En













1874 : Jacobus Henricus van 't Hoff (Prix Nobel de Chimie 1901) et Joseph Le Bel développent les principes fondateurs de la stéréochimie. Ils émettent l'hypothèse du carbone tétraédrique, et montrent que l'activité optique d'une molécule à la présence d'un carbone asymétrique.

**1890** : Emil Fischer (Prix Nobel de Chimie 1902) établit la nature stéréoisomérique des sucres et imagine en 1891 leur représentation sous forme de projection (dite projection de Fischer). La convention **D** et L dite convention de Fischer-Rosanoff sera établie en 1906.



**1890** : Adolf von Baeyer (Prix Nobel de Chimie 1905) définit la disposition *cis* de deux substituants se situant du même côté d'un plan et la disposition *trans* celle ou les deux substituants sont situés de part et d'autre de ce plan.

1894 : William Thomson dit Lord Kelvin définit par chiralité le terme de dissymétrie

moléculaire de Pasteur. « Je qualifie de « chirale » toute figure géométrique dont l'image parfaite dans un miroir plan ne peut pas être amenée à coïncider avec elle. »





**1916**: Gilbert Newton Lewis propose une interprétation de la liaison covalente comme le partage d'une paire d'électrons entre les deux atomes.

1929 : Walter Norman Haworth introduit la notion de conformation.

**1948** : Derek Barton développe l'analyse conformationnelle. Il est lauréat du Prix Nobel de Chimie en 1969 avec Odd Hassel.







**1932** : Linus Pauling (Prix Nobel de Chimie 1954, Prix Nobel de la Paix 1962) introduit la notion d'électronégativité et développe la théorie de la liaison de valence (orbitales hybrides).

**1950 : Donald James Cram** (Prix Nobel de Chimie 1987) propose une représentation des molécules carbonées en tenant compte de leur structure tridimensionnelle.

1953 : À partir d'un cliché de diffraction obtenu par Rosalind Franklin sur des fibres d'ADN, Francis Crick et James Watson (Prix Nobel de Médecine 1962) publient la structure en double hélice de l'ADN.

**1955**: **Melvin Spencer Newman** propose une représentation alternative à celle de Cram qui recourt à une vue selon l'axe d'une liaison carbone-carbone (représentation qualifiée par la suite de projection de Newman).

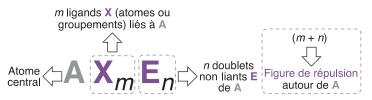
**1956**: Robert Sidney Cahn, Christopher Kelk Ingold et Vladimir Prelog (Prix Nobel de Chimie 1975) proposent le système de stéréodescripteurs R et S pour la détermination de la configuration d'un carbone asymétrique. Les règles de priorités révisées seront détaillées et publiées en 1966.\*





<sup>\*</sup> Pour aller plus en détail dans l'histoire de la chimie structurale : A. Dumon et R. Luft. Naissance de la Chimie Structurale, EDP Sciences Ed., 2008.

La méthode **VSEPR** (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) est basée sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence. C'est un modèle simple, élaboré par R. J. Gillespie, qui permet de prévoir l'arrangement tridimensionnel autour d'un atome central d'une molécule ou d'un ion polyatomique. La géométrie de l'édifice est déterminée par le biais d'une codification sous la forme **AX**<sub>m</sub>E<sub>n</sub> et d'une figure de répulsion. Cette notation est directement liée à la représentation de la molécule selon Lewis.



Les valeurs de m et de n sont des nombres entiers. Elles précisent le nombre d'éléments (ligands  $\mathbb X$  et doublets non liants  $\mathbb E$ ) autour de l'atome central.

Dans la codification VSEPR, m représente le nombre de ligands, et non de doublets liants. Une liaison multiple compte donc pour un ligand, au même titre qu'une liaison simple. (ex. : dans O=C=O, m=2 pour l'atome de carbone central).

## Les figures de répulsion

Autour de chaque atome, les paires d'électrons de valence (paires liantes et non liantes) s'éloignent le plus possible les unes des autres afin de minimiser leurs répulsions électrostatiques. Il en résulte une figure de répulsion associée à chaque valeur de (m + n).

Valeur de $(m+n)$	Figure de répulsion	Angle(s) entre 2 liaisons adjacentes	Répartition des doublets
2	Linéaire (segment de droite)	180°	<b>\$-0-\$</b>
3	Triangle équilatéral	120°	
4	Tétraèdre régulier (pyramide à base triangulaire)	109,5°	200
5	Bipyramide à base triangulaire	120° et 90°	
6	Octaèdre (bipyramide à base carrée)	90°	