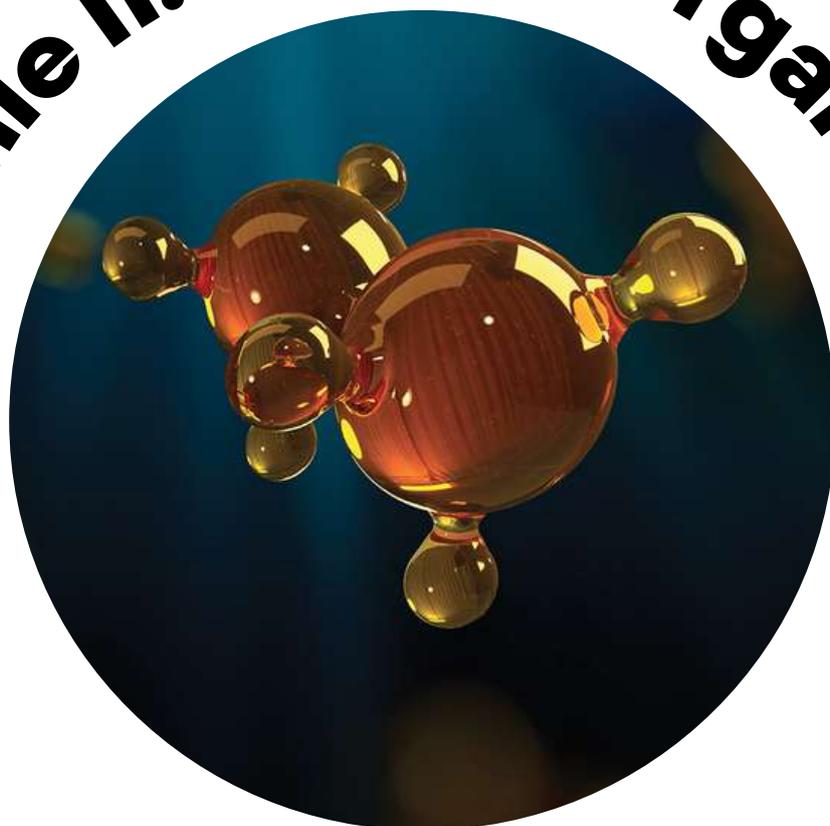


# Chimie II: Chimie Organique



SCIENCES DE LA  
VIE ET DE LA TERRE



## Shop



- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



## Etudier



Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



## Emploi



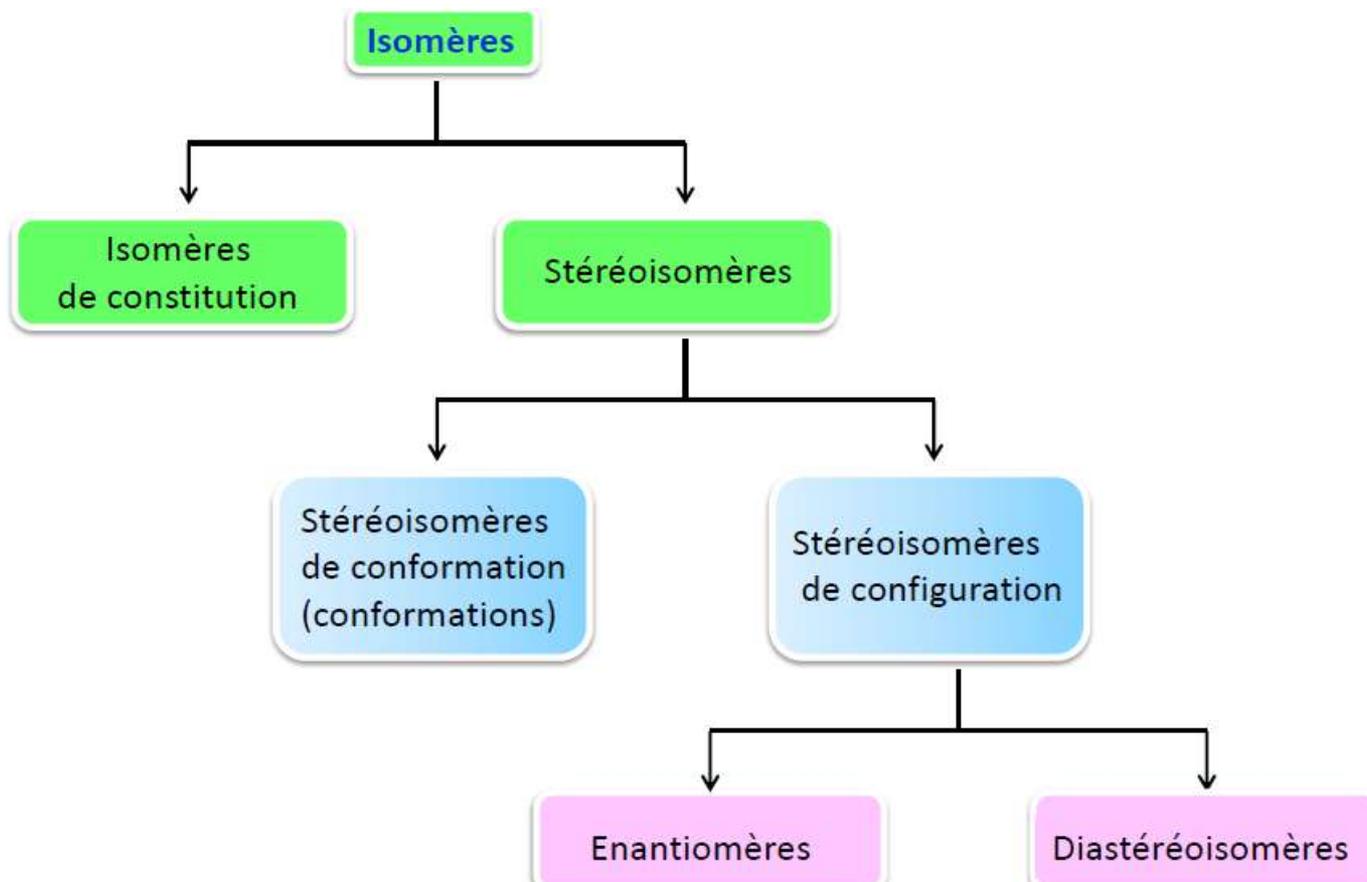
- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE

# Analyse conformationnelle et stéréochimie

On se propose dans ce chapitre d'étudier de la géométrie réelle de la molécule dans l'espace à 3 dimensions.

## I - L' isomérie :

Des composés sont dits **isomères** (du grec « isos » = égal et « méros » = partie) s'ils ont même formule brute (relation : isomérie). Il existe plusieurs types d'isomères :



## 1. Isomères de constitution :

**Des isomères de constitution** ont même formule brute mais des formules semi-développées planes différentes (relation : isomérisation de constitution ou isomérisation plane). On en distingue 3 types.

### Isomères de chaîne

- même fonction chimique
- chaîne carbonée différente

### Isomères de position

- même chaîne carbonée
- position différente de la fonction chimique

### Isomères de fonction

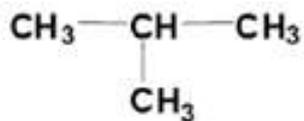
fonctions chimiques différentes

#### a) Isomères de chaîne :

Ce sont des isomères présentant une chaîne carbonée différente.

Exemple :

Pour une formule de type ( $C_4H_{10}$ ) on peut avoir 2 isomères de chaînes suivants :



*2-méthylpropane ou isobutane*



*butane*

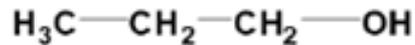
Les composés ont une chaîne carbonée principale différente, il s'agit *des isomères de chaîne*.

## b) Isomères de position :

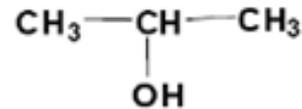
Ce sont des isomères qui diffèrent par la position le long de la chaîne d'un atome, d'un groupe d'atome ou encore d'un groupe fonctionnel.

### Exemple :

Pour une formule de type (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O) on peut avoir 2 isomères de position suivants :



*Propan-1-ol*



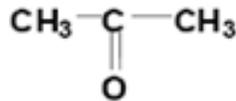
*Propan-2-ol*

## c) Isomères de fonction :

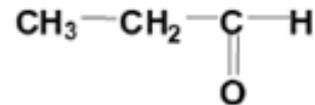
Ce sont isomères qui diffèrent par la nature de la fonction chimique.

### Exemple :

Pour une formule de type (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) on peut avoir 2 isomères de fonction suivants :



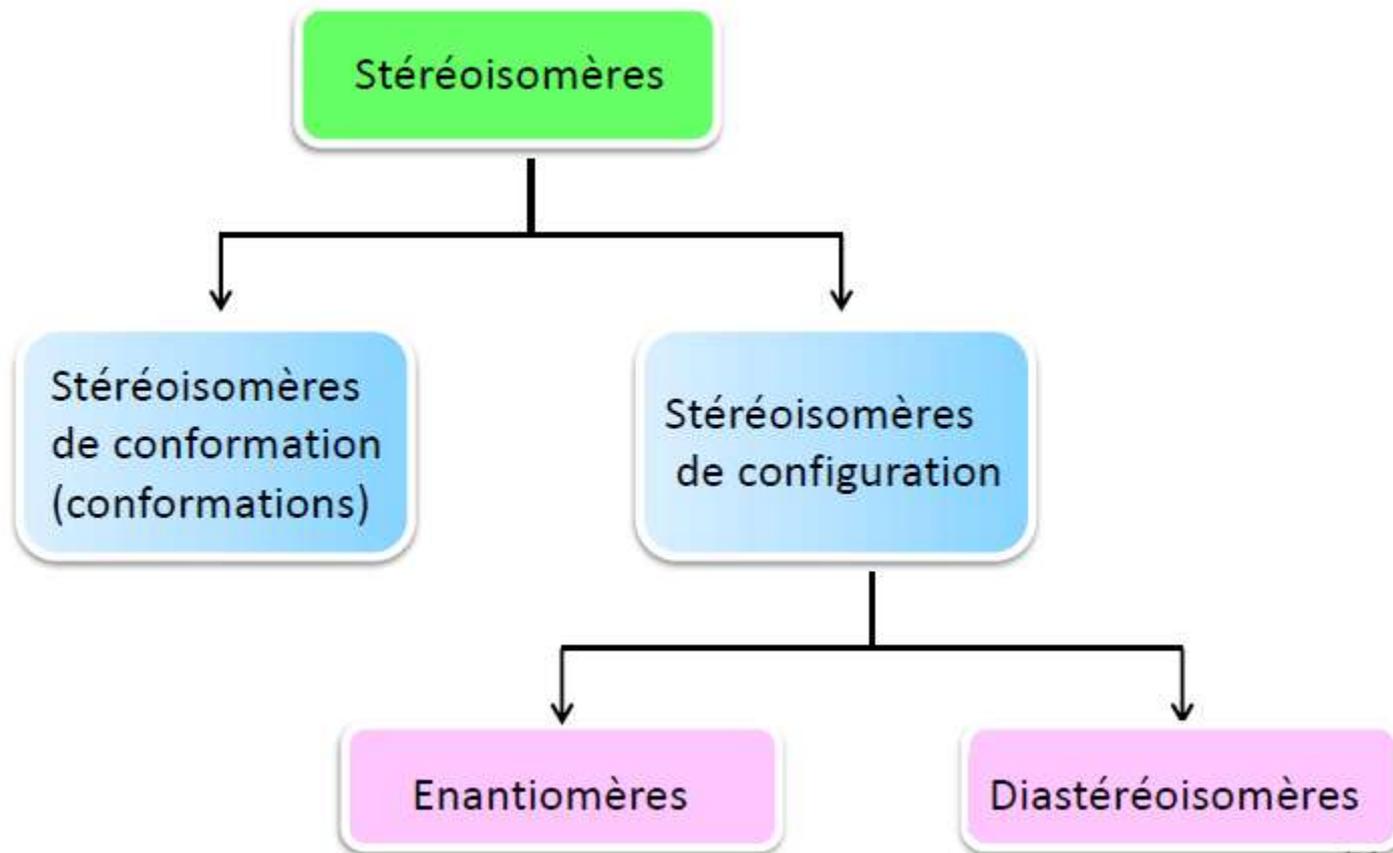
*Fonction cétone*



*Fonction aldéhyde*

## 2. Stéréoisomères :

**Des stéréoisomères** sont des molécules qui possèdent la même formule semi-développée plane mais qui diffèrent par la disposition de leurs atomes dans l'espace (relation : stéréoisomérisation).



## II- Stéréochimie :

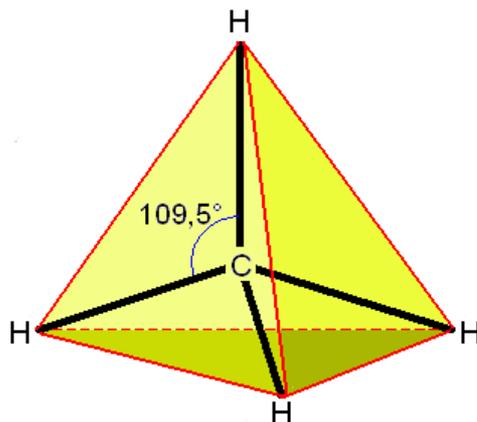
La **stéréochimie** (ou chimie dans l'espace) est l'étude de **la disposition dans l'espace des atomes** (ou groupes d'atomes) qui constituent une molécule.

Les représentations utilisées jusqu'à présent pour les molécules organiques (formules brute et semi-développée) sont des formules planes et sont donc insuffisantes pour montrer la disposition réelle des atomes dans l'espace.

En chimie organique, les atomes de carbone occupent souvent le centre d'un tétraèdre.

*Exemple* : Le méthane  $\text{CH}_4$

En fait, la géométrie de la molécule réelle du méthane  $\text{CH}_4$  n'est pas plane, mais tétraédrique : le carbone occupe le centre d'un tétraèdre régulier où les 4 liaisons C-H sont orientées vers les 4 sommets de ce tétraèdre.



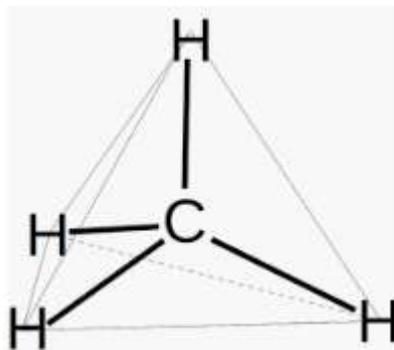
il convient donc de chercher des méthodes de représentation qui permettent d'expliquer la géométrie des molécules dans l'espace, à savoir :

- La représentation en perspective.
- La représentation de Cram.
- La représentation de Newmann.
- La représentation de Fischer.

Ces différentes représentations seront expliquées au fur et à mesure de leur utilisation au cours de ce chapitre.

### *Représentation en perspective*

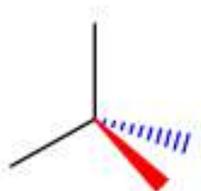
Elle consiste à représenter la molécule telle que l'on peut la voir dans l'espace. Pour la molécule de méthane, on obtient :



Toutefois, cette représentation en perspective est peu utilisée pour les molécules à chaînes aliphatiques, elle est surtout utilisée pour les molécules cycliques, tel que le cyclohexane.

## Représentation de Cram

La représentation de Cram se base essentiellement sur les conventions d'écriture suivantes :

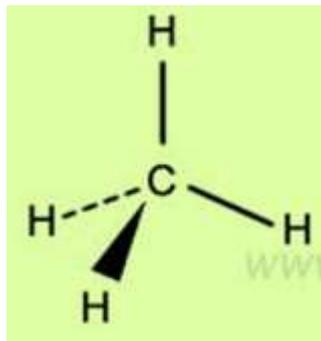


Liaison dans le plan du papier : 

Liaison en avant du plan du papier : 

Liaison en arrière du plan du papier : 

Ainsi, pour le méthane  $\text{CH}_4$ , la représentation de Cram est donnée sur la figure suivante :



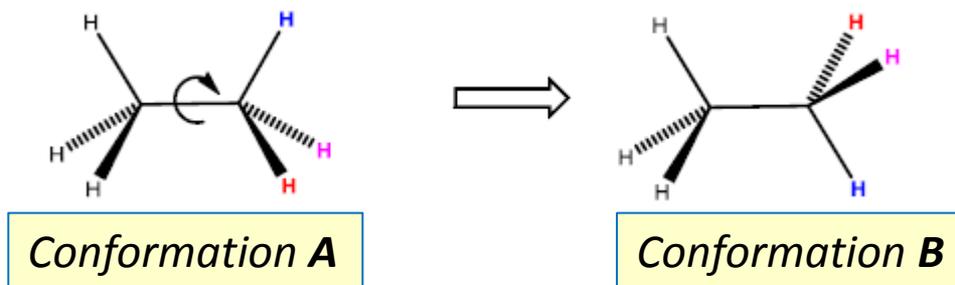
Où l'on peut bien apprécier les liaisons dans le plan, et celles en avant et en arrière du plan.

### III- Etude des conformations des chaînes aliphatiques :

#### Représentation de Cram

Dans les composés organiques, une liaison simple C-C n'est généralement pas rigide, c'est-à-dire qu'il peut y avoir une libre rotation autour de l'axe passant par cette liaison. A chaque angle de rotation possible, il correspond une conformation particulière de la molécule.

Exemple :

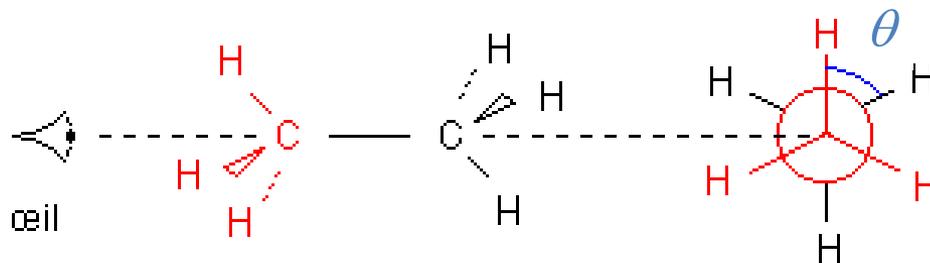
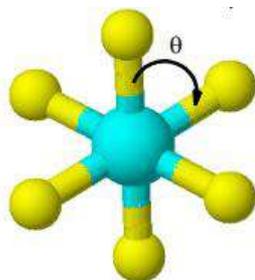


On constate que le passage d'une forme à l'autre (de la forme **A** à la forme **B** ou de **B** à **A**) se fait par simple rotation de  $\pi$  autour de l'axe passant par la liaison C-C.

Les formes **A** et **B** sont appelées *conformations* ou *conformères* ou encore *rotamères*.

Si on note  $C_1$  le premier atome de carbone et  $C_2$  le second, l'angle de rotation autour de la liaison  $C_1-C_2$  noté  $\theta$  est appelé : *Angle dièdre*

$$\theta = (\widehat{C_1 - H, C_2 - H})$$



*Remarque :*

Il ne faut pas confondre *les conformères* et *les isomères* : *les conformères* correspondent à des structures que prend *une même molécule* sans qu'il y ait rupture de liaison. Tandis que *les isomères* correspondent à *deux molécules différentes* de même formule brute.

## 1. Premier modèle : l'éthane $\text{CH}_3\text{-CH}_3$

Dans la molécule de l'éthane, on se propose d'étudier quelques conformations particulières, correspondant aux angles dièdres :

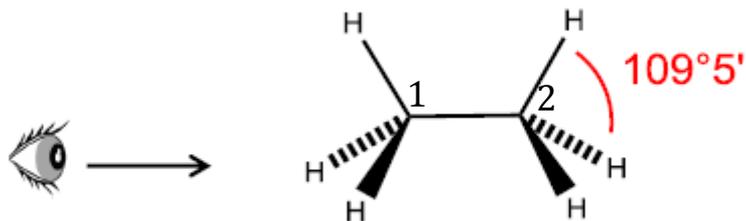
$\theta$  :       $0^\circ$ ,       $60^\circ$ ,       $120^\circ$ ,       $180^\circ$ ,       $240^\circ$ ,       $300^\circ$ ,       $360^\circ$

### Représentation de Newman

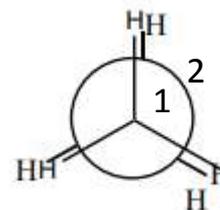
Pour l'étude de ces différentes conformations, on utilise généralement une nouvelle représentation dite « *Représentation de Newman* ». Celle-ci permet de repérer facilement les conformations les plus stables.

La représentation de Newman consiste à observer la molécule selon la direction de la liaison  $\text{C}_1\text{-C}_2$ . Les autres liaisons seront projetées sur le plan de la figure.

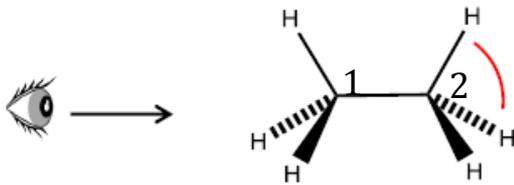
*Notons d'autre part que pour représenter une molécule selon Newman, il faut toujours passer par la représentation de Cram.*



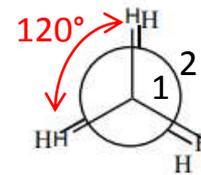
Représentation de Cram



Représentation de Newman



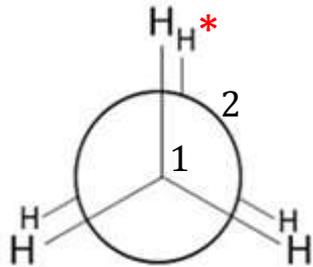
*Représentation de Cram*



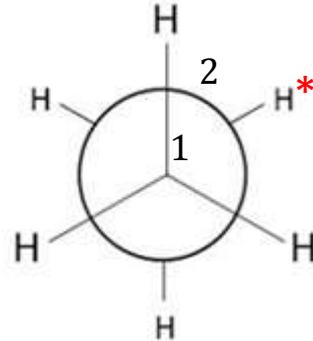
*Représentation de Newman*

- \* On voit donc en face du carbone  $C_1$ , à partir duquel partent 3 liaisons  $C_1-H$  qui partagent le plan de la projection en 3 angles égaux à  $120^\circ$ .
- \* Le carbone  $C_2$  est caché derrière  $C_1$ , et les liaisons  $C_2-H$  partagent également le plan de projection en 3 angles égaux à  $120^\circ$ .
- \* La liaison  $C_1-C_2$ , perpendiculaire au plan de projection, n'est pas représentée.
- \* Le carbone  $C_1$ , en avant, est représenté par un point et le carbone  $C_2$ , celui en arrière, par un cercle de centre  $C_1$ .

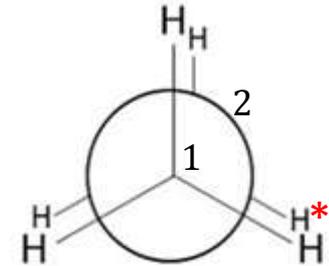
Représentons maintenant les 6 conformations remarquables de l'éthane successivement selon Newman :



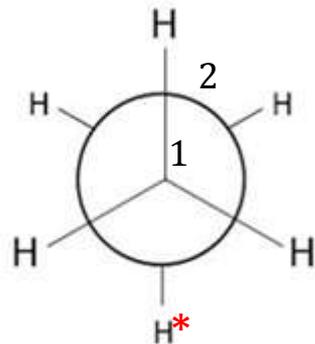
$\theta = 0^\circ$   
(1)



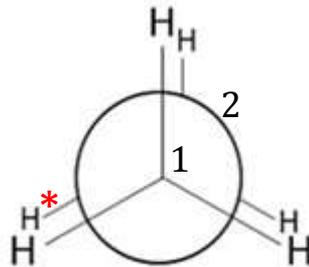
$\theta = 60^\circ$   
(2)



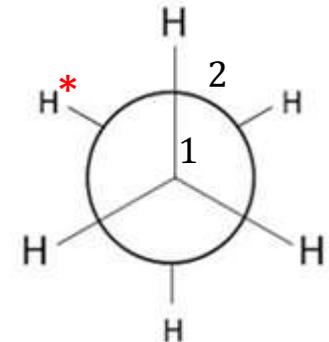
$\theta = 120^\circ$   
(3)



$\theta = 180^\circ$   
(4)



$\theta = 240^\circ$   
(5)



$\theta = 300^\circ$   
(6)

Ainsi, parmi ces 6 conformations de l'éthane, quelle est celle que l'on trouve la plupart du temps?

Alors, pour répondre à cette question il faudra déterminer la conformation la plus stable.

## Etude de la stabilité

On sait que dans toute molécule organique, plus les atomes sont éloignés les uns des autres, plus les répulsions entre leurs nuages électroniques sont faibles, plus la conformation est stable, plus son énergie potentielle est faible.

Donc les conformations (1), (3) et (5), qui sont identiques, sont les moins stables puisque les H de C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> sont très proches les uns des autres ; ce qui conduit à des répulsions assez fortes. Les énergies potentielles E<sub>1</sub>, E<sub>3</sub> et E<sub>5</sub> de ces conformations prennent des valeurs maximales. Ces conformations sont dites éclipsées.

Les conformations (2), (4) et (6), qui sont également identiques, sont les plus stables, car les H des deux carbones C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> sont éloignés les uns des autres. Ce qui conduit à des répulsions beaucoup moins fortes et des énergies potentielles E<sub>2</sub>, E<sub>4</sub> et E<sub>6</sub> assez faibles. Ces conformations sont dites décalées.

$$(1) = (3) = (5)$$

$$(2) = (4) = (6)$$



Distance entre atomes ↗

Répulsions ↘

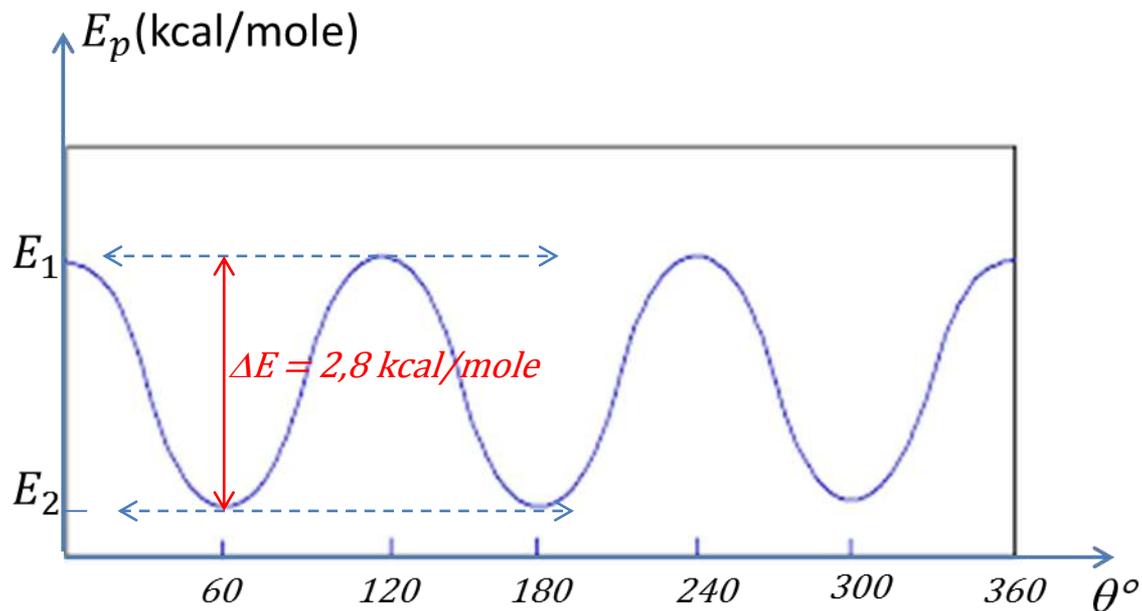
Stabilité ↗

E<sub>p</sub> ↘

Et par conséquent :

$$E_1 = E_3 = E_5 > E_2 = E_4 = E_6$$

Une étude expérimentale permet de tracer le diagramme d'énergie potentielle :  $E_p = f(\theta)$  correspondant à la molécule de l'éthane.



*Remarque :*

La variation d'énergie entre les conformations éclipsée et décalée :

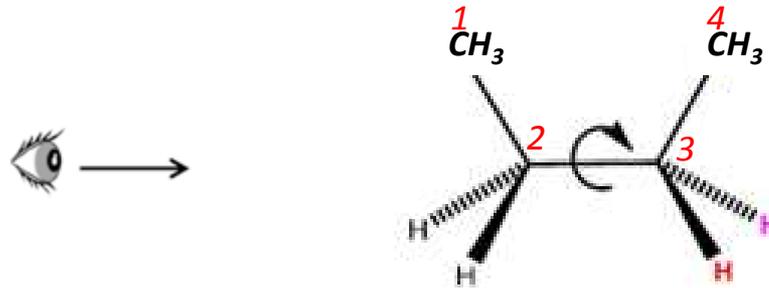
$$\Delta E = E_1 - E_2 = 2,8 \text{ kcal/mole}$$

est appelée barrière d'énergie ou barrière de rotation.

## 2. Second modèle : le butane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

On se propose d'étudier la possibilité de rotation et les conformations possibles de la molécule du butane.

Représentons tout d'abord le butane selon la convention de Cram.

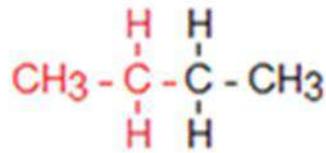


*Représentation de Cram du butane*

L'axe de rotation de la molécule, choisi dans cette étude, sera la droite portée par la liaison  $\text{C}_2\text{-C}_3$ . On applique ensuite les rotations possibles, correspondant aux angles remarquables, à savoir :

$\theta$  :       $0^\circ$ ,       $60^\circ$ ,       $120^\circ$ ,       $180^\circ$ ,       $240^\circ$ ,       $300^\circ$ ,       $360^\circ$

Ce qui conduit aux 6 conformations remarquables suivantes :

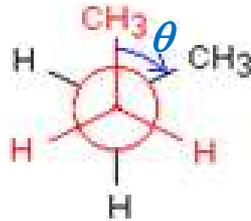


$$\theta = 0^\circ$$

(1)

Conformation totalement  
éclipsée

*(Syn)*

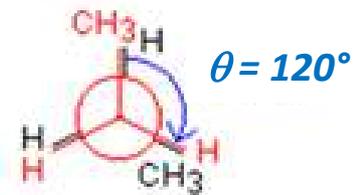


$$\theta = 60^\circ$$

(2)

Conformation partiellement  
décalée

*(gauche)*

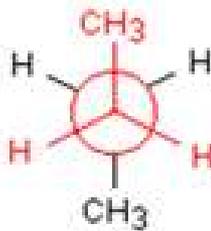


$$\theta = 120^\circ$$

(3)

Conformation partiellement  
éclipsée

*(gauche)*

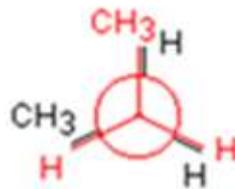


$$\theta = 180^\circ$$

(4)

Conformation totalement  
décalée

*(anti)*

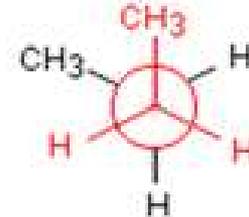


$$\theta = 240^\circ$$

(5)

Conformation partiellement  
éclipsée

*(gauche)*



$$\theta = 300^\circ$$

(2)

Conformation partiellement  
décalée

*(gauche)*

*N. B. : Gauche signifie, ici, que les 4 atomes de carbone de la chaîne ne sont pas dans un plan.*

## Etude de la stabilité :

La stabilité des différentes conformations dépend essentiellement des répulsions électroniques éventuelles des groupes d'atomes, en l'occurrence des 2 groupes méthyle.

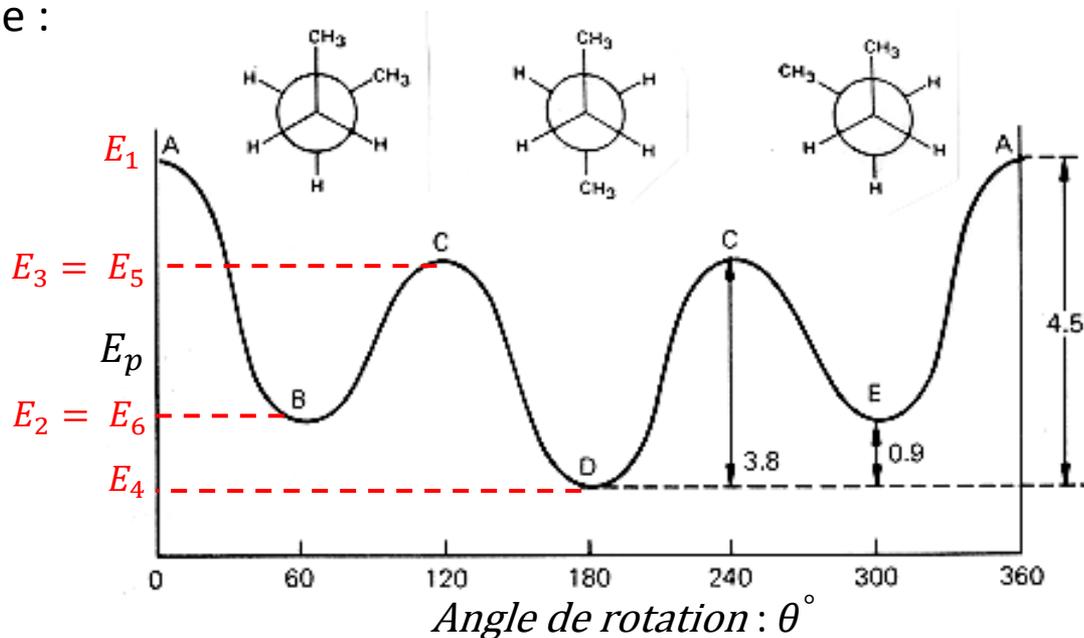


Distance entre atomes  $\searrow$  , Répulsions  $\nearrow$  , Stabilité  $\searrow$

Energie potentielle  $\nearrow$

Par conséquent :  $E_4 < E_2 = E_6 < E_3 = E_5 < E_1$

Des données expérimentales permettent de tracer le diagramme d'énergie potentielle du butane :



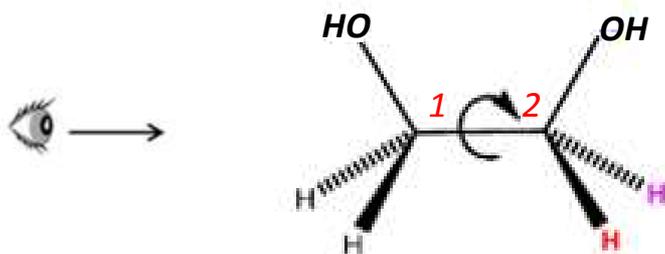
### Remarque :

A partir de la projection de Newman, on peut constater que les conformations éclipsées, qui étaient identiques pour l'éthane sont différentes pour le butane. De même, Les trois conformations décalées du butane sont différentes (elles étaient identiques dans le cas de l'éthane).

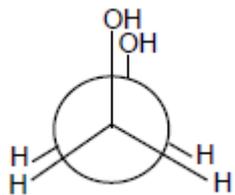
### 3. troisième modèle : L'éthane-1,2-diol : $HO-CH_2-CH_2-OH$

L'axe de rotation de la molécule ici sera la droite portée par les 2 carbones  $C_1-C_2$ , ce qui conduit aux 6 conformations remarquables, que l'on obtient par la représentation de Newmann.

Représentons tout d'abord le composé selon la convention de Cram :



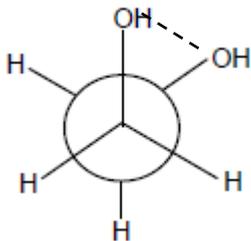
Et ensuite selon Newman, tel que c'est représenté sur la figure suivante :



$$\theta = 0^\circ$$

(1)

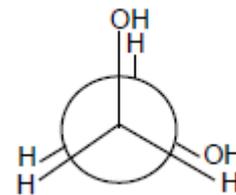
*Conformation totalement  
éclipsée*



$$\theta = 60^\circ$$

(2)

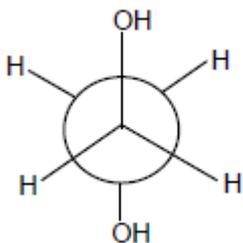
*Conformation partiellement  
décalée*



$$\theta = 120^\circ$$

(3)

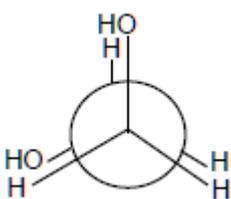
*Conformation partiellement  
éclipsée*



$$\theta = 180^\circ$$

(4)

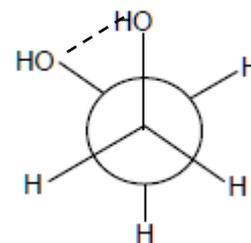
*Conformation totalement  
décalée*



$$\theta = 240^\circ$$

(5)

*Conformation partiellement  
éclipsée*



$$\theta = 300^\circ$$

(6)

*Conformation partiellement  
décalée*

## Etude de la stabilité :

La stabilité des conformations de ce type de molécules dépend d'un autre facteur, soit : la possibilité de présence de liaison hydrogène.

Ainsi, si on suit exactement le même raisonnement utilisé dans le cas précédent (cas de la molécule du butane), on devrait avoir le classement des conformations selon l'ordre de stabilité suivant :

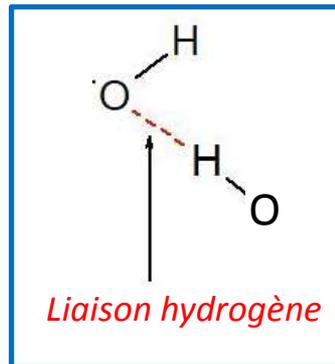
(4)    (2)  $\Leftrightarrow$  (6)                      (3)  $\Leftrightarrow$  (5)                      (1)



Distance entre atomes  $\searrow$  , Répulsions  $\nearrow$  , Stabilité  $\searrow$

Energie potentielle  $\nearrow$

Cependant, l'étude expérimentale montre que dans les conformations (2) et (6), la disposition des atomes favorise la formation d'une liaison hydrogène entre H d'un groupe hydroxyle OH et l'oxygène du deuxième groupe OH.



Cette liaison hydrogène stabilise tellement les conformations (2) et (6) au point qu'elles deviennent plus stables que la conformation anti (4).

## Rappel de la liaison hydrogène :

Généralement, la liaison hydrogène est une liaison qui s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome hétéroatome et un autre hétéroatome (O, N, S, Cl, Br, F, I, P).

D'où l'évolution de stabilité des conformations de l'éthane-1,2-diol.

### Stabilité décroissante :



Stabilité diminue, l'énergie potentielle augmente

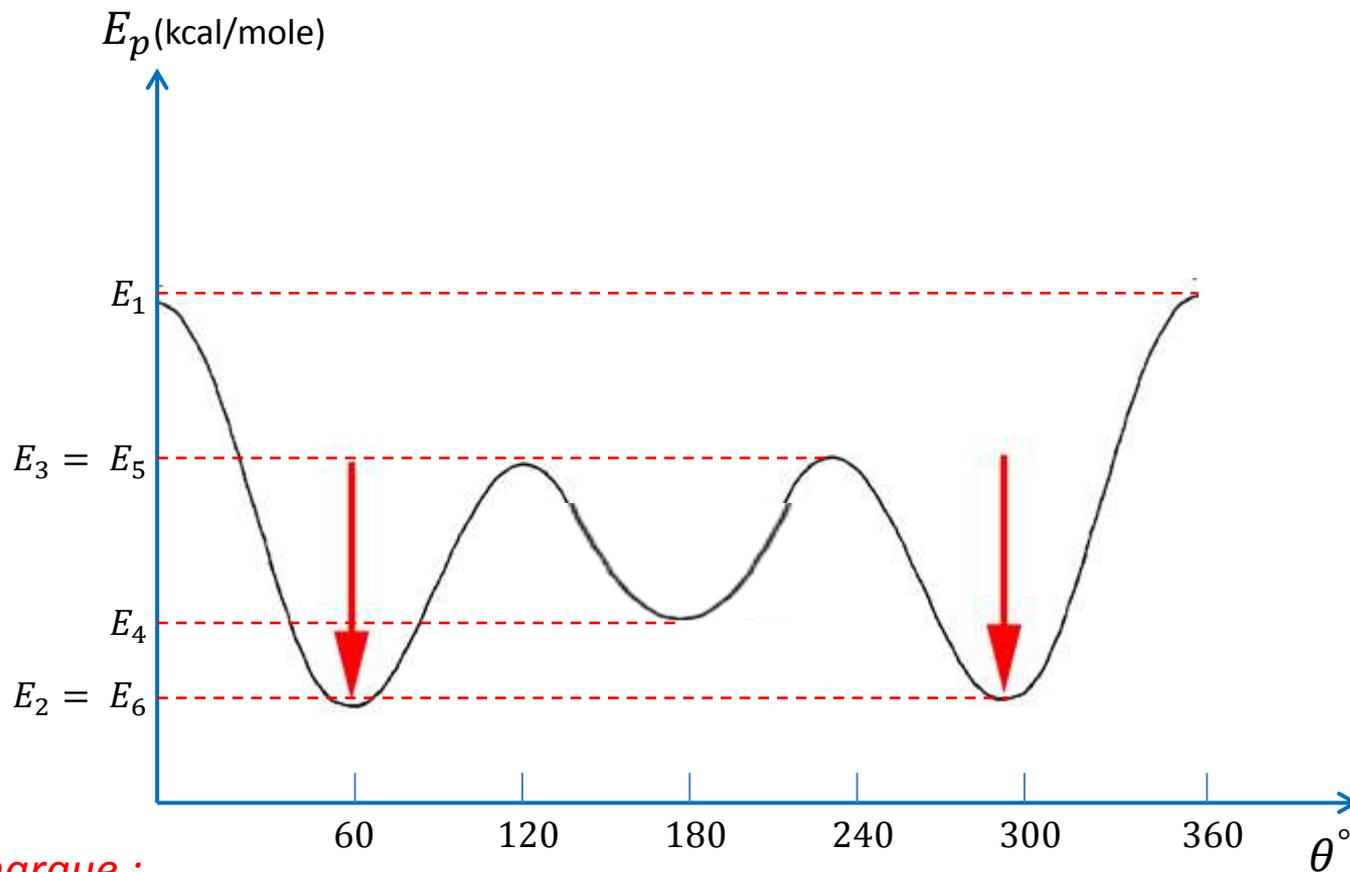
Et par conséquent :

$$E_2 = E_6 < E_4 < E_3 = E_5 < E_1$$

*Exemples : composés présentant la liaison hydrogène*

2-chloroéthanol ; 2-hydroxyéthanamine ; 2-chloroéthanamine ; éthane-1,1,2-triol ; ...

Donc le diagramme d'énergie potentielle de l'éthane-1,2-diol est tel que c'est représenté sur la figure suivante :



*Remarque :*

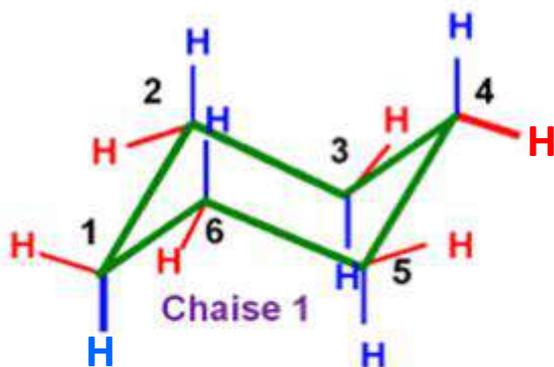
Lorsqu'une liaison hydrogène est possible entre des atomes de la molécule, les conformations partiellement décalée (2) et (6) deviennent plus stables que la conformation anti (4).

## IV - Etude des conformations des chaines cycliques :

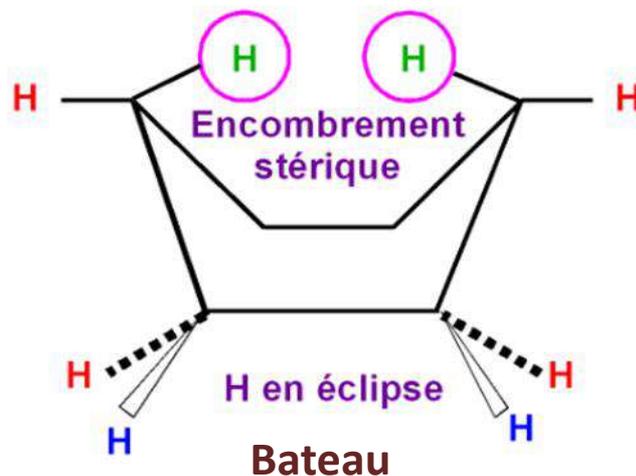
### 1. Conformation du cyclohexane :

Le cyclohexane est un cycle de formule brute  $C_6H_{12}$ . En fait, les 6 atomes de carbone ne sont pas dans le même plan, comme le montre sa formule semi-développée. Mais, il existe 2 formes pour le cyclohexane : il s'agit bien des conformations remarquables appelées « *conformation chaise* » et « *conformation bateau* », que l'on représente en perspective sous les formes suivantes :

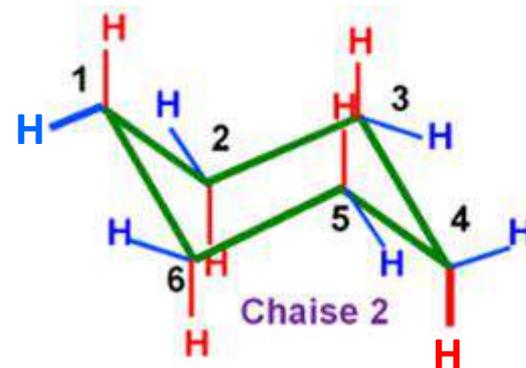
Représentations en perspective :



(~ 50%)

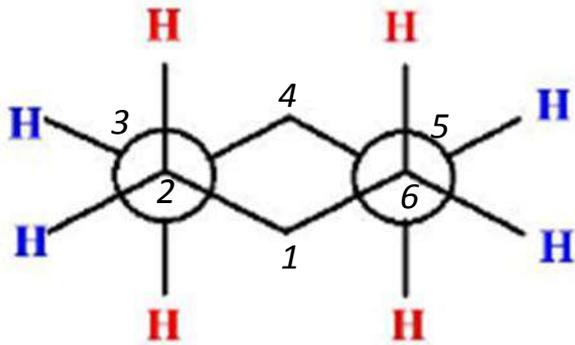


(~ 0,1%)

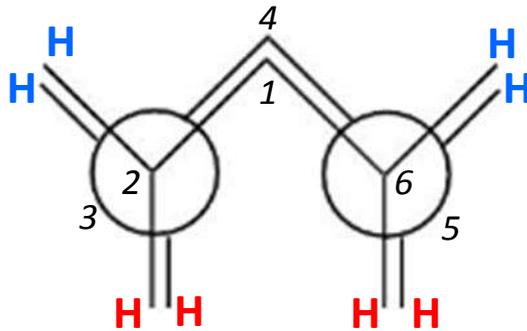


(~ 50%)

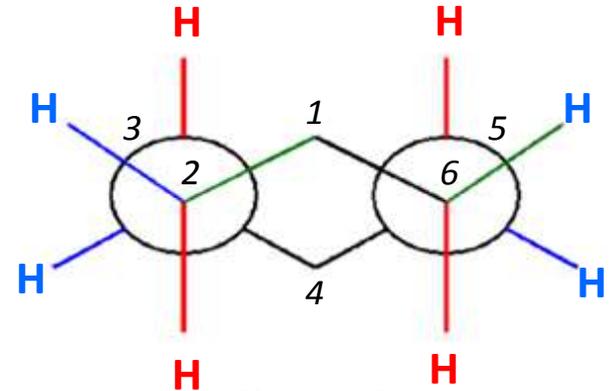
## Représentations selon Newman :



**Chaise 1**



**Bateau**



**Chaise 2**

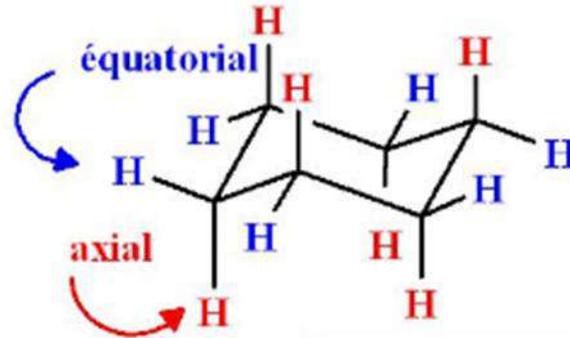
- \* Dans ces 3 conformations, les 4 atomes de carbone  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_5$  et  $C_6$  sont dans un même plan.
- \* Pour la forme **chaise**, les 2 autres carbonnes ( $C_1$  et  $C_4$ ), sont **au-dessus et au-dessous** de ce plan.
- \* Pour la forme **bateau**, ils sont **tous les deux au-dessus** de ce plan.

Des études expérimentales réalisées à 25°C, ont montré que le pourcentage d'abondance de la forme chaise est de l'ordre de 99,9% et, de la forme bateau est de 0,1% seulement.

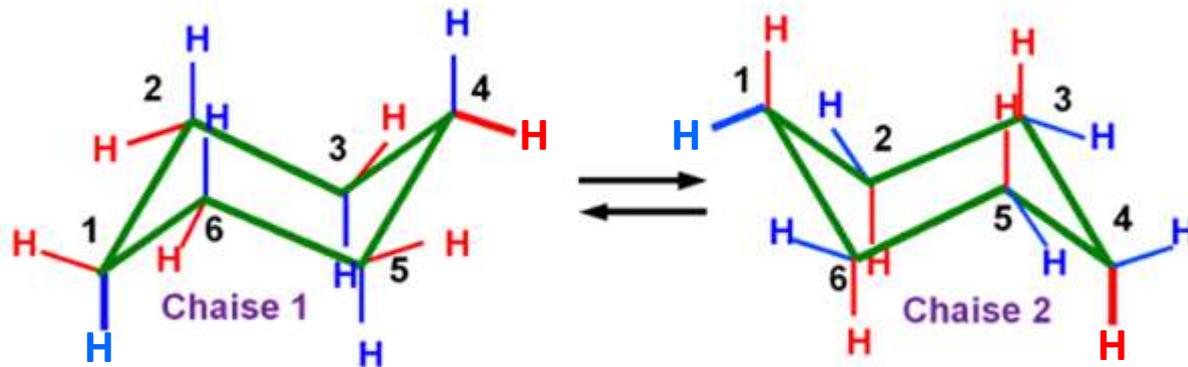
Ceci s'explique par le fait que : dans la conformation bateau, il y a de fortes répulsions entre les atomes d'hydrogène attachés aux carbonnes  $C_1$  et  $C_4$ , situés tous les deux du même côté.

Il s'en suit alors que la conformation chaise est donc plus stable que la conformation bateau.

- Par ailleurs, l'étude de la conformation chaise montre qu'il y a 2 types de liaisons C-H :
- Les liaisons perpendiculaires au plan moyen du cycle, appelées *liaisons axiales*.
  - Les liaisons qui s'étendent latéralement hors du cycle, sont dites *liaisons équatoriales*.



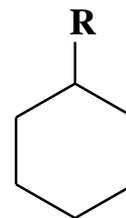
D'autres part, dans la molécule du cyclohexane, il existe toujours un équilibre d'inversion entre les deux types de conformation chaise (*chaise 1*  $\rightleftharpoons$  *chaise 2*).  
Au cours de cette inversion, toutes les liaisons axiales deviennent équatoriales, et toutes les liaisons équatoriales deviennent axiales.



*équilibre d'inversion*

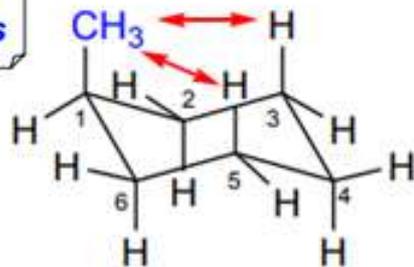
## 2. Conformation du cyclohexane monosubstitué :

Prenons l'exemple du méthylcyclohexane :  $R = \text{CH}_3$

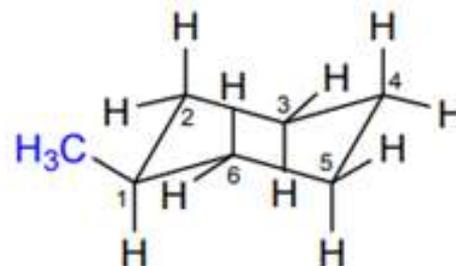


Représentation en perspective :

Interaction  
1,3 diaxiales



*chaise 1* 5%



*chaise 2* 95%

\* Dans la conformation *chaise 1*, le groupe méthyle axial est très proche des hydrogènes liés aux carbones  $\text{C}_3$  et  $\text{C}_5$ , ce qui entraîne des répulsions importantes appelées :

« interactions 1,3-diaxial »

donc une déstabilisation de cette forme (5%).

\* Dans la conformation *chaise 2*, le méthyl équatorial se dirige vers l'extérieur de la molécule. Les interactions sont donc beaucoup moins importantes et l'équilibre d'inversion se déplace fortement vers la conformation *chaise 2* qui est la plus stable (95%).

## V – Isomérisation géométrique :

L'isomérisation géométrique est rencontrée dans les composés organiques possédant une double liaison ou un cycle. Elle est la conséquence du blocage de rotation autour de la double liaison ou du cycle. On dit que la molécule possède une structure rigide.

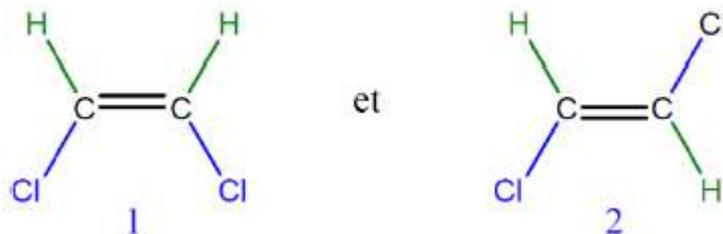
### 1. Isomérisation géométrique de la double liaison :

Si les 2 atomes de carbone de la double liaison portent chacun deux substituants différents, on distingue 2 isomères appelés : isomères géométriques.

#### a) Isomérisation cis-trans :

Considérons par exemple le composé 1,2-dichloroéthylène :  $\text{CHCl} = \text{CHCl}$ .

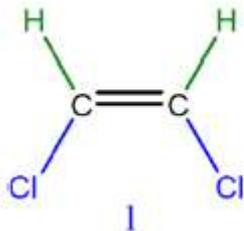
A cause de la rigidité de la double liaison, il existe 2 isomères géométriques possibles.



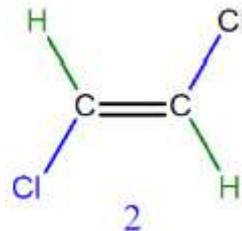
En effet, ces 2 isomères sont 2 composés totalement différents, isolables et dont les propriétés physiques et chimiques sont différentes.

\* Dans l'isomère **(1)** les deux substituants identiques sont de même côté de la double liaison, il s'agit d'un isomère géométrique, noté *cis*.

\* Dans l'isomère **(2)** les deux substituants identiques sont de part et d' autre de la double liaison, on dit qu'il s'agit d'un isomère géométrique, noté *trans*.



et

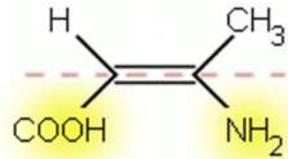


**(cis)** 1,2-dichloroéthylène

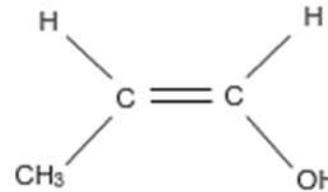
**(trans)** 1,2-dichloroéthylène

## Remarque

La notation cis-trans devient ambiguë ou impossible quand les substituants de la double liaison sont tous différents (ou au moins 3 d'entre eux sont différents) tel que c'est représenté sur la figure suivante. Une nouvelle nomenclature a été développée : il s'agit d'isomérisme : Z - E



*4 substituants différents liés aux  
2 carbones de la double liaison*



*3 substituants différents liés aux  
2 carbones de la double liaison*

Pour ces deux molécules, la détermination de la configuration cis/trans est impossible. D'où : la nécessité de l'introduction de l'isomérisme Z/E.

## b) Isomérisation Z - E :

Cette nomenclature consiste à classer les substituants sur chaque atome de carbone en fonction des numéros atomiques : règles de Cahn, Ingold et Prelog.

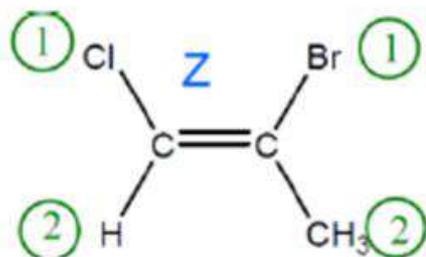
Pour ce fait, on considère les atomes liés directement aux 2 carbones de la double liaison, et on les classe par ordre de numéro atomique décroissant.

Si les atomes liés directement aux carbones de la double liaison sont identiques, on considère les atomes venant en seconde position, et on les classe de la même manière.

-Lorsque les deux substituants prioritaires (classés premiers) sont du même côté de la double liaison, la configuration est **Z** (de l'allemand : **Z**usammen, veut dire ensemble).

-Si les 2 substituants prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison, l'isomère est de configuration **E** (de l'allemand : **E**ntgegen, veut dire opposé).

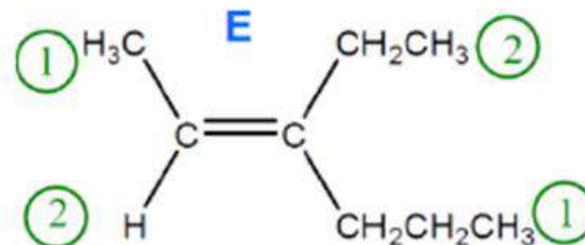
Exemple :



$$Z_{Cl} = 17 > Z_H = 1$$

$$Z_{Br} = 35 > Z_C = 6$$

**(Z)** 2-bromo,1-chloroprop-1-ène.

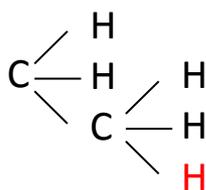


$$Z_C = 6 > Z_H = 1$$

$CH_2CH_2CH_3$  : prioritaire /  $CH_2CH_3$  \*

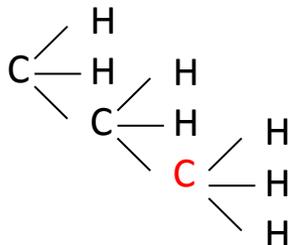
**(E)** 3-éthylhex-2-ène

\* Car :  $CH_2 - CH_3 \Leftrightarrow$



alors que :

$CH_2 - CH_2 - CH_3 \Leftrightarrow$

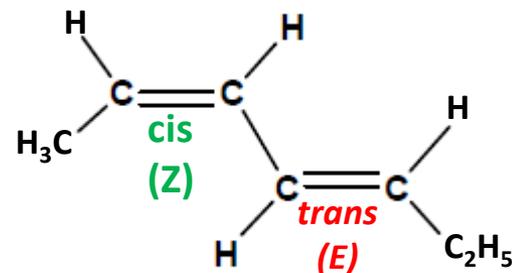
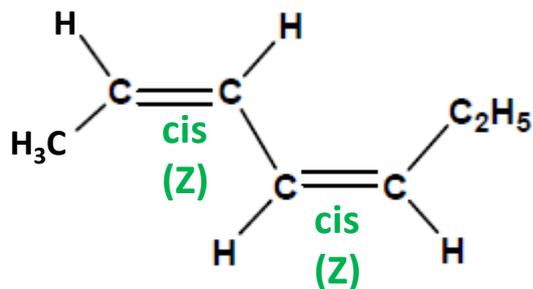
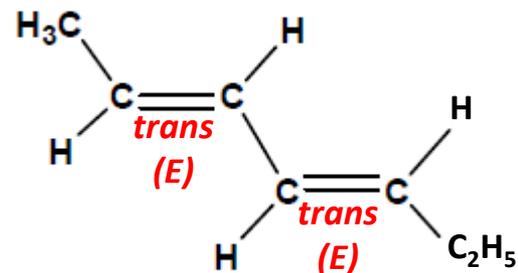
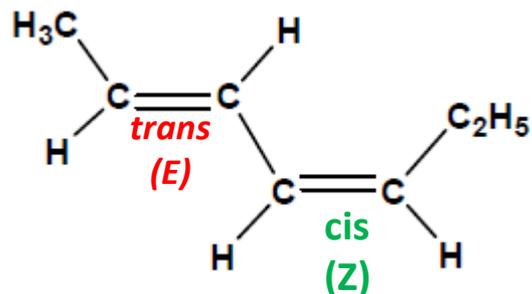


Puisque les atomes liés directement aux 2 C de la double liaison sont identiques, on considère les atomes venant en seconde position, et on les classe de la même manière

*Remarque :*

Dans le cas de la présence de plusieurs doubles liaisons dans un même composé, on doit indiquer la configuration géométrique de tous les atomes de carbone formant les doubles liaisons.

*Exemples :*



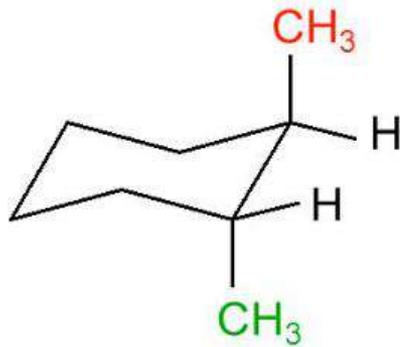
Il s'agit de 4 isomères géométriques :

trans-cis ;	trans-trans ;	cis-trans ;	cis-cis
E - Z ;	E - E ;	Z - E ;	Z - Z

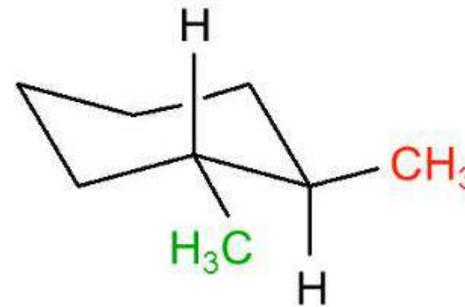
## 2. Isomérisie géométrique dans le cycle :

Lorsqu'un cycle contient deux substituants liés à 2 atomes de carbone différents, ces substituants peuvent être du même côté du cycle ou de part et d'autre. Quand ils sont du même côté, l'isomère géométrique est dit *cis* et quand ils sont de côtés opposés, l'isomère est dit *trans*.

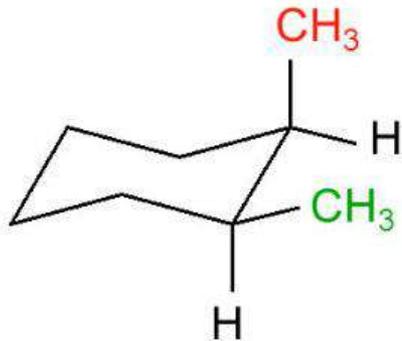
*Exemple* : Cas de 1,2-diméthylcyclohexane



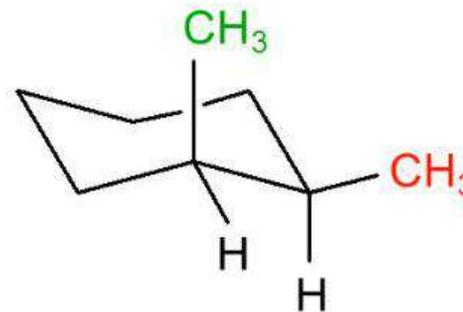
*trans*-1,2-diméthylcyclohexane  
(axial-axial) (a, a) : 5%



*trans*-1,2-diméthylcyclohexane  
(équatorial-équatorial) (e, e) : 95%



*cis*-1,2-diméthylcyclohexane  
(axial-équatorial) (a, e) : 50%



*cis*-1,2-diméthylcyclohexane  
(équatorial-axial) (e, a) : 50%

## Etude de la stabilité

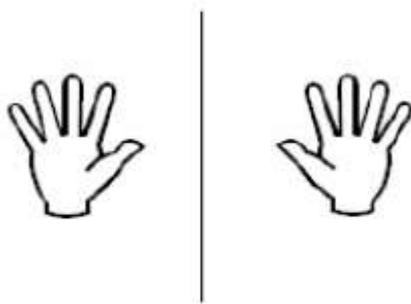
- \* D'après ces représentations en perspective, on peut remarquer que la conformation *trans (e,e)* est la plus stable, puisque les 2 méthyles se dirigent vers l'extérieur du cycle, il y a alors peu d'interactions avec les atomes voisins, ce qui explique bien un pourcentage d'abondance de l'ordre de 95%.
- \* Alors que dans conformation *trans (a,a)*, il y a de fortes répulsions type 1,3-diaxiale entre le méthyl et les 2 atomes d'hydrogène liés aux carbones C<sub>3</sub> et C<sub>5</sub>, ce qui justifie le pourcentage d'abondance de 5%.
- \* Dans les 2 autres conformations *cis (a,e)* et *cis (e,a)*, il existe les mêmes types de répulsions : 1,3-diaxiales, donc elles présentent toutes le même degrés de stabilité. Par conséquent, un même pourcentage d'abondance pour chaque conformation, soit : cis (a,e) 50% et cis (e,a) 50%.

## VI – Isomérisation optique:

### 1. Définition :

Si l'on regarde l'image d'un objet non symétrique à travers un miroir plan, on peut constater que cet objet et son image ne sont pas superposables, c'est-à-dire qu'ils sont différents et ne peuvent pas se confondre.

*Exemple :* l'image de la main droite dans un miroir plan, est la main gauche et on sait que la main droite et la main ne sont pas superposables.



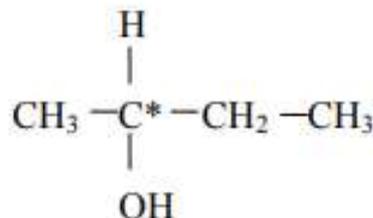
Il en est de même pour certaines molécules organiques, non superposables avec leur image à travers un miroir plan. On dit que *la molécule est chirale*. (du grec : main)

Pour qu'une molécule soit chirale, il faut qu'elle n'ait aucun élément de symétrie.

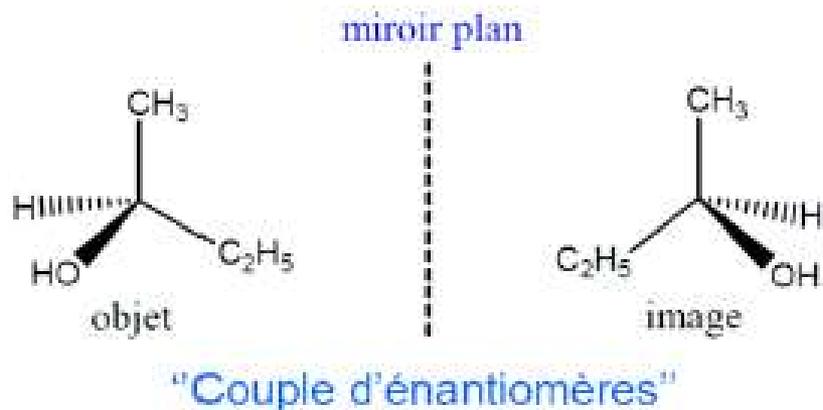
En particulier, lorsqu'une molécule possède un ou plusieurs atomes de carbones asymétriques. On dit qu'elle présente un couple d'isomères optiques que l'on appelle aussi : énantiomères.

**Définition d'un Carbone asymétrique** : Un carbone est dit asymétrique s'il possède quatre substituants différents. Il est généralement noté **C\***.

*Exemple* : le butan-2-ol



Cette molécule possède un seul carbone asymétrique, elle présente donc 2 isomères optiques ou encore 2 énantiomères :

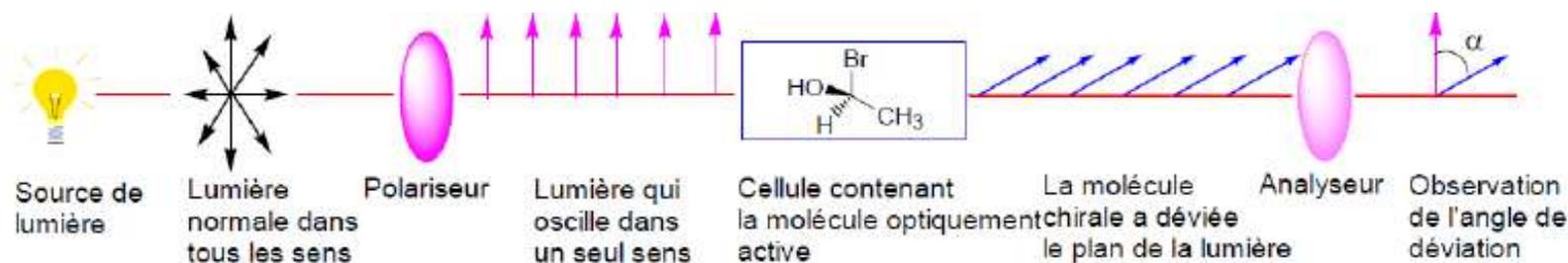


## 2. Propriétés des isomères optiques :

Les 2 isomères optiques d'une substance chirale ont des propriétés physiques et chimiques identiques mais des propriétés inverses sur la lumière polarisée (pouvoir rotatoire opposés).

En effet, si un faisceau de lumière polarisée plane traverse une cuve contenant un des énantiomères d'une substance chirale, on observe à la sortie de la cuve une déviation d'un angle  $\alpha$  du plan de polarisation.

On dit alors que la substance est optiquement active et on appelle pouvoir rotatoire, l'angle  $\alpha$  entre les plans de polarisation initial et final. ( voir schéma d'un Polarimètre)



*Schéma d'un polarimètre*

### 3. Mesure du pouvoir rotatoire $\alpha$ :

D'après la loi de Biot, le pouvoir rotatoire spécifique d'une substance chirale, qui dépend de la longueur d'onde du faisceau et de la température, est calculé à partir de la relation suivante :

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

Avec :  $\alpha$  : angle de rotation observé (en degrés)  
 $c$  : concentration de la substance (en g/dm<sup>3</sup>)  
 $l$  : longueur du trajet optique = épaisseur de la cuve (en dm)

Les 2 énantiomères d'une même substance chirale ont des pouvoirs rotatoires égaux en valeur absolue, mais de signes contraires :

Lorsque la déviation du plan de polarisation de la lumière polarisée vers la droite ou ( $\alpha$  est positif), l'énantiomère est dit dextrogyre ou (d) ou (+). Dans le cas contraire, il est dit lévoogyre ou (l) ou (-).

Ainsi l'un des deux énantiomères d'une molécule va dévier la lumière polarisée dans un sens, tandis que l'autre énantiomère va la dévier en sens contraire de la même quantité, d'où leur nom : isomères optiques.

Le mélange en proportions égales des 2 énantiomères d'une substance chirale n'a aucune action sur la lumière polarisée ( $+\alpha -\alpha =0$ ). Il est optiquement inactif et on l'appelle mélange racémique.

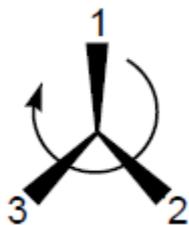
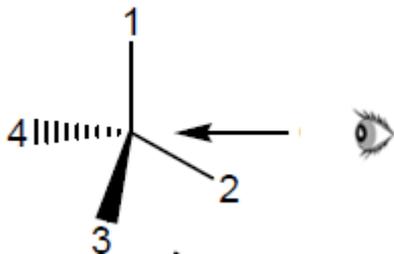
#### 4. Nomenclature des énantiomères :

##### a) Molécules à 1 carbone asymétrique :

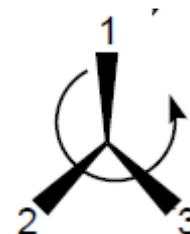
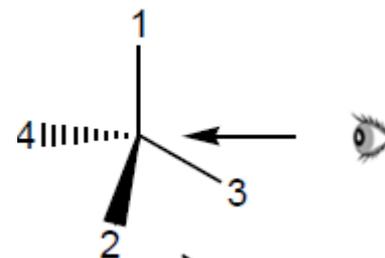
Pour nommer les 2 énantiomères d'une substance chirale, il suffit d'appliquer les règles de Cahn, Ingold, et Prelog (CIP), en suivant les étapes suivantes :

- On considère les 4 atomes liés directement au C asymétrique et on les classe par numéro atomique Z décroissant.
- On regarde le C\* selon l'axe opposé à l'atome classé le quatrième. Le carbone asymétrique étant au premier plan et le 4<sup>ème</sup> atome étant dirigé vers l'arrière.
- Si pour passer de 1<sup>er</sup> atome, 2<sup>ème</sup> puis au 3<sup>ème</sup>, on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, cet énantiomère a la configuration absolue **(R)** (Rectus : droite). Si on tourne dans le sens inverse c'est **(S)** (Sinister : gauche).

**Exemple :** Soit la représentation en perspective d'une molécule, où l'on numérote les *substituants de 2 manières différentes (dans le sens de Z décroissant)*.



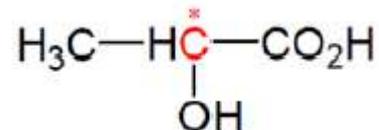
**Configuration absolue : (R)**



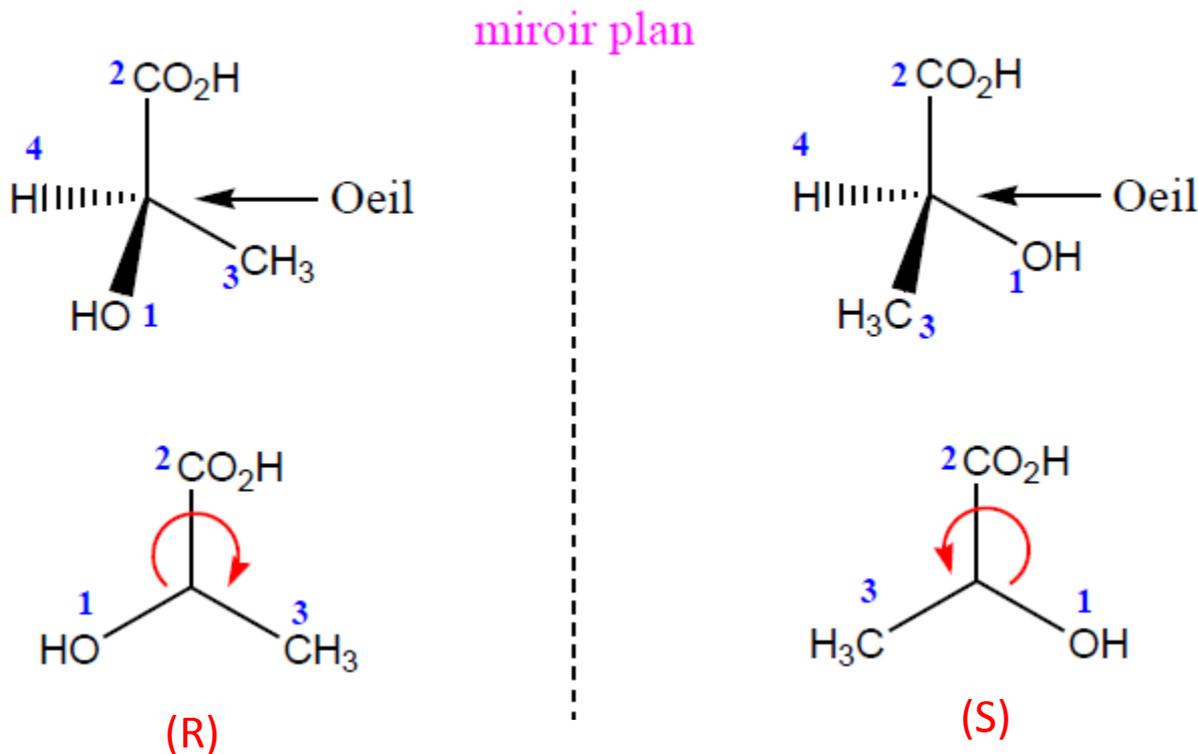
**Configuration absolue : (S)**

*Exemple :*

Cas de l'acide 2-hydroxypropanoïque



La molécule présente 1 C\*, elle est donc chirale et possède 2 énantiomères non superposables dont les configurations absolues sont :



*Remarque :* La nomination (R)-(S) n'a aucun rapport avec la nomination (d)-(l). La nomination (d) ou (l) ne peut être déterminée que par l'expérience du schéma.

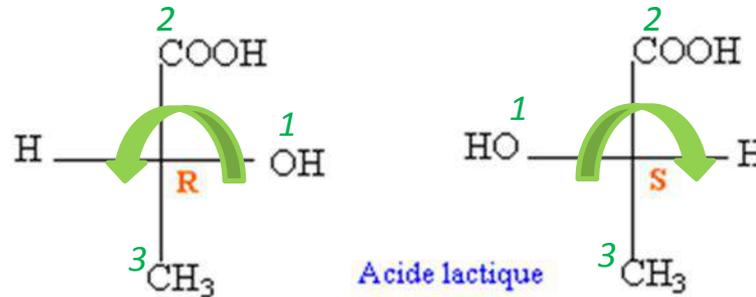
## Représentation de Fischer :

La représentation spatiale la plus pratique et la plus utilisée pour les molécules chirales est la représentation de *Fischer*, dont le principe est le suivant :

- On écrit verticalement la chaîne carbonée principale en plaçant en haut le carbone ayant le plus petit indice en nomenclature (IUPAC) (carbone le plus oxydé).
- Les liaisons dirigées vers l'observateur sont représentées horizontalement.
- Les liaisons dirigées vers l'arrière sont représentées verticalement.
- Au croisement de la verticale et de l'horizontal c'est le carbone asymétrique (C\*).

*Exemple :*

Acide 2-hydroxypropanoïque (acide lactique)



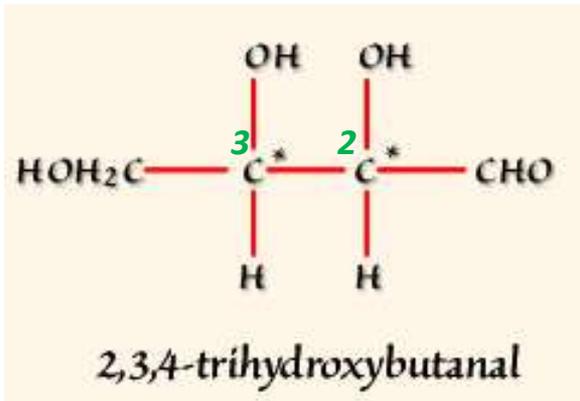
On peut également déterminer une configuration absolue sur la projection de Fischer : Ainsi, sachant que l'atome classé le quatrième est toujours en avant du plan de projection, Selon Fischer. Donc il est du même côté de l'observateur.

Il suffit donc de déterminer le sens **1→2→3** puis d'inverser ce sens pour trouver soit **R** soit **S**.

*b) Molécules avec plusieurs carbones asymétriques :*

Si la molécule contient  $n$  carbones asymétriques le nombre maximal d'énantiomères possibles est  $2^n$ .

*Exemple :* Molécule avec 2 carbones asymétriques :

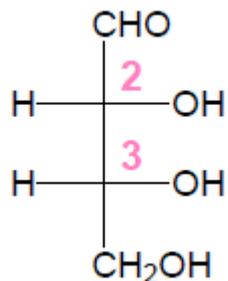


Le composé possède 2 carbones asymétriques  $C_2^*$  et  $C_3^*$ , Il y a donc en tout :  $2^2 = 4$ , soit 4 stéréoisomères que l'on peut représenter selon Fischer par :

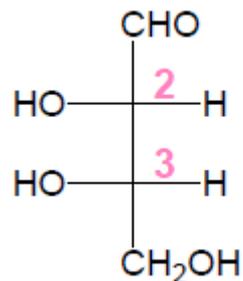
On classe les 4 substituants de chaque carbone asymétrique (C\*) :

Pour le C<sub>2</sub>\* : OH > CHO > C<sub>3</sub> > H

Pour le C<sub>3</sub>\* : OH > C<sub>2</sub> > CH<sub>2</sub>OH > H

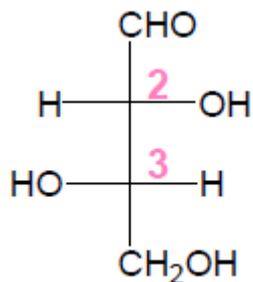


I : (2R, 3R)  
*érythro*

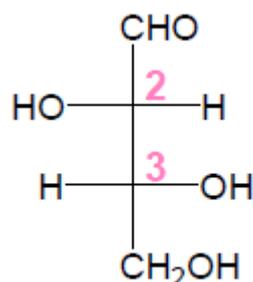


II : (2S, 3S)  
*érythro*

*miroir*



III : (2R, 3S)  
*thréo*



IV : (2S, 3R)  
*thréo*

### c) Conclusion :

Parmi ces 4 stéréoisomères, *I* (*2R, 3R*) et *II* (*2S, 3S*) sont des énantiomères puisqu'ils diffèrent l'un de l'autre par la configuration absolue des 2 carbones asymétriques.

De même pour *III* (*2R, 3S*) et *IV* (*2S, 3R*), qui sont également énantiomères.

Par contre, *I* (*2R, 3R*) et *III* (*2R, 3S*) diffèrent l'un de l'autre par la configuration absolue d'un seul C\*. On dit que *I* et *III* sont des *isomères géométriques*, encore appelés des *diastéréoisomères*.

De même pour *II* et *IV* sont des *diastéréoisomères*, *II* et *III* également, *I* et *IV* également.

Pour différencier les diastéréoisomères, on utilise généralement les noms :

- Erythro* : Si les 2 groupes identiques sont du même côté de la verticale selon Fischer.
- Threo* : Si les 2 groupes identiques sont de part et d'autre de la verticale se Fischer.

#### Remarque :

Les diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes. Leur mélange équimolaire est optiquement actif (pouvoir rotatoire non nul).

# Bon courage



## LIENS UTILES 🙌

### Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

