

# Chapitre 3

## GEOMETRIE DE LA MOLECULE ORGANIQUE

### Introduction et définitions

La formule brute d'une molécule nous renseigne sur le type et le nombre d'atomes constituant la molécule. Ces atomes peuvent avoir des dispositions géométriques (arrangement) différentes, on aura alors des molécules différentes. Ces molécules ont donc des propriétés différentes et ils doivent avoir des noms différents.

Définition : on appelle isomère des molécules de même formule brute (même masse molaire) mais ayant des propriétés physiques et/ou chimiques différentes. Elles ont des formules développées différentes.

Entre les isomères existe ce qu'on appelle une relation d'isomérisation.

La différence entre deux isomères peut être dans l'ordre dans lequel les atomes sont liés les uns aux autres. C'est l'isométrie plane appelée aussi isométrie de constitution.

Ex.

Des isomères peuvent avoir le même ordre d'enchaînement des atomes mais c'est la position dans l'espace qui change. On parle alors de stéréoisomères ou d'isométrie stérique.

Ex.

Dans ce chapitre, nous verrons en détail les différentes relations pouvant lier des isomères.

## I. Isométrie plane

### I.1. Isométrie de fonction

Ils ont des groupements fonctionnels différents. Leurs propriétés sont complètement différentes. Le seul lien entre eux est la formule brute.

Ex.

### I.2. Isométrie de squelette carboné ou de chaîne carboné

Dans ces isomères c'est l'enchaînement des atomes de carbones, qu'on appelle aussi squelette carboné, qui est différent.

Ex.

### I.3. Isomérisation de position

Ces isomères ont le même groupement fonctionnel, la même chaîne carbonée mais c'est la position de la fonction sur la chaîne carbonée qui change.

Ex.

### I.4. Tautomérie

En général le passage direct d'un isomère à un autre (isomérisation) est très difficile. Mais dans certains cas particulier on peut avoir une transformation réversible entre deux isomères : c'est la tautomérie.

**Définition** : la tautomérie est la possibilité de migration d'un atome (souvent l'hydrogène) entre deux positions dans une même molécule. Ces molécules sont alors appelées des tautomères. Il existe entre elles une relation de tautomérie.

Ex.

## II. Analyse conformationnelle

### II.1. Définition

A cause de la symétrie de la liaison  $\sigma$  on peut avoir une libre rotation autour de la liaison simple C-C  $\Rightarrow$  il existe une infinité de molécule qui différent par des rotations autour des liaisons C-C.

Définitions: On appel conformation d'une molécule une des structures spatiales (en nombre infini) que peut prendre cette molécule par libre rotation autour d'une liaison simple ( $\sigma$ ).

On appel conformères des isomères qui différent par une ou plusieurs rotation autour de liaisons covalentes simples.

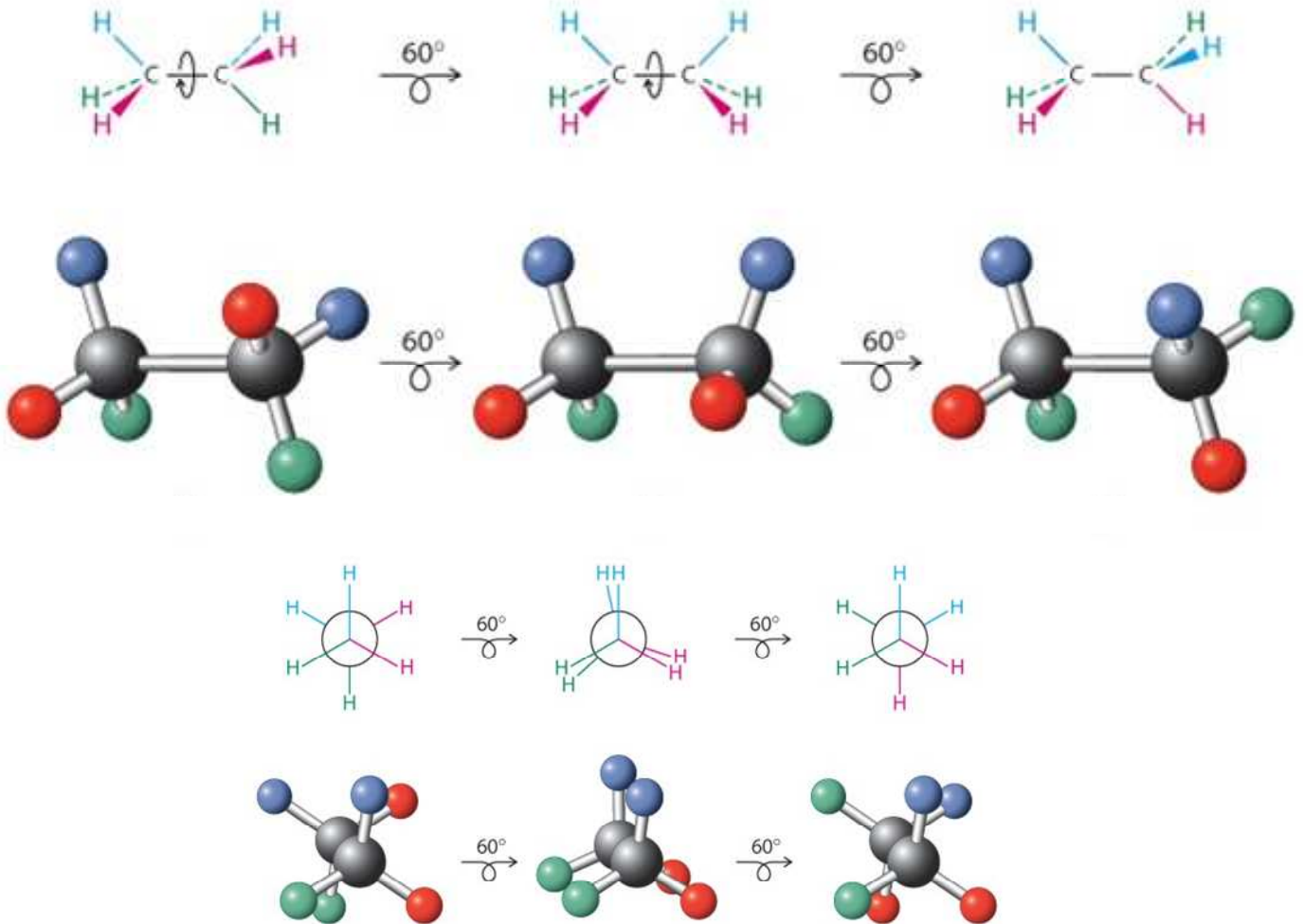
### II.2. Composé linéaire

#### II.2.1. Conformations de l'éthane $H_3C-CH_3$

Parmi l'infinité de conformations obtenues par libre rotation autour de la liaison C-C, on remarque deux conformations extrêmes:

- \* Une conformation dans laquelle les H des deux atomes de C sont dans la même direction : c'est la conformation éclipsée.
- \* Une conformation dans laquelle les H des deux atomes de C sont dans des directions faisant un angle de  $60^\circ$  entre elles : c'est la conformation décalée.

On peut les voir en faisant une projection de la molécule :



Les conformations n'ont pas la même énergie :

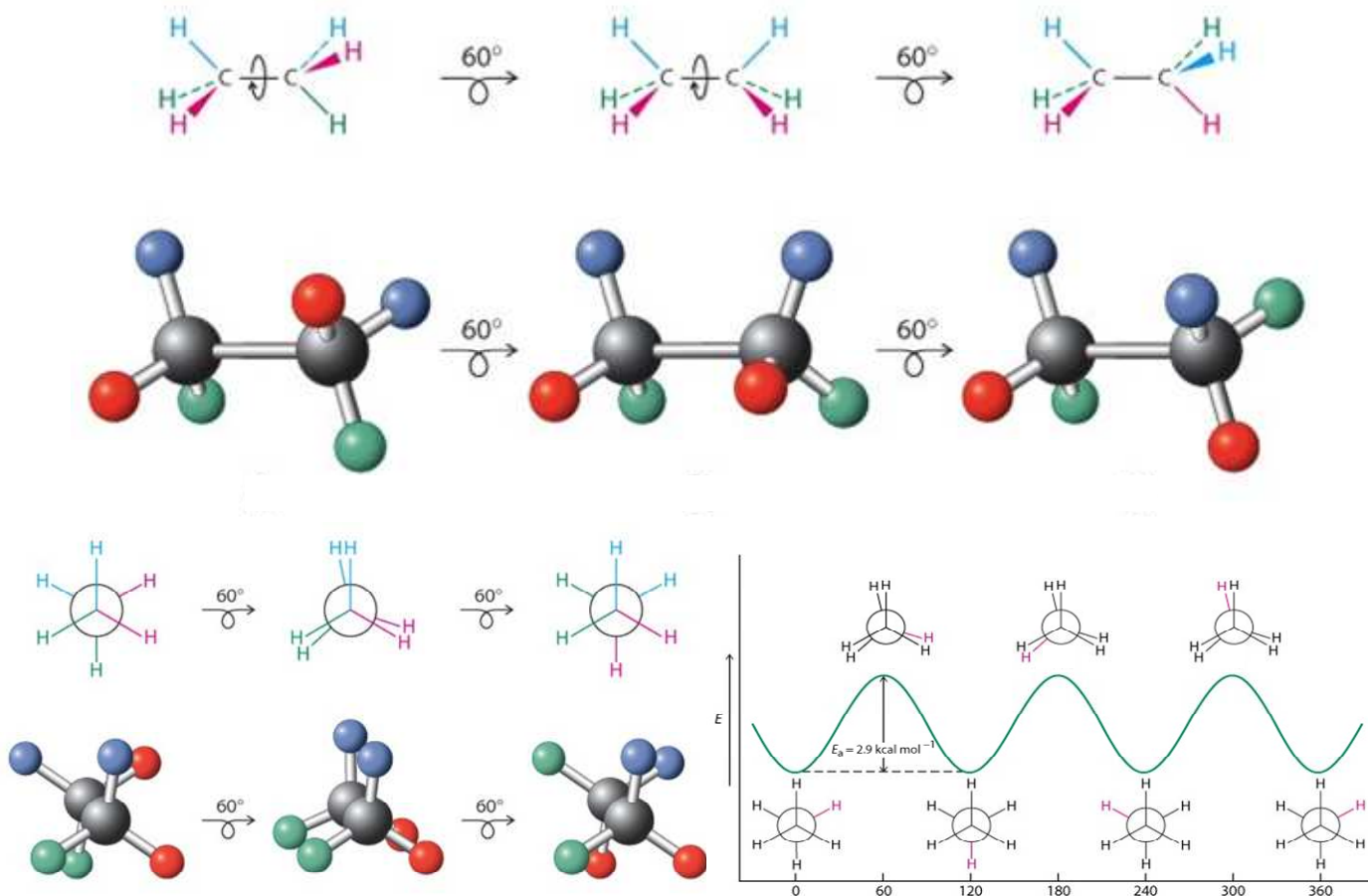
\* La conformation décalée a la plus basse énergie (plus stable) car les H et les liaisons  $\sigma$  sont plus éloignés.

\* La conformation éclipsée a la plus haute énergie (moins stable) car les interactions entre les H et les liaisons  $\sigma$  sont les plus importantes.

\* Les autres conformères ont des énergies intermédiaires.

La différence d'énergie entre les conformations décalée et éclipsée est de l'ordre de 3 kcal/mol. On l'appel barrière de rotation.

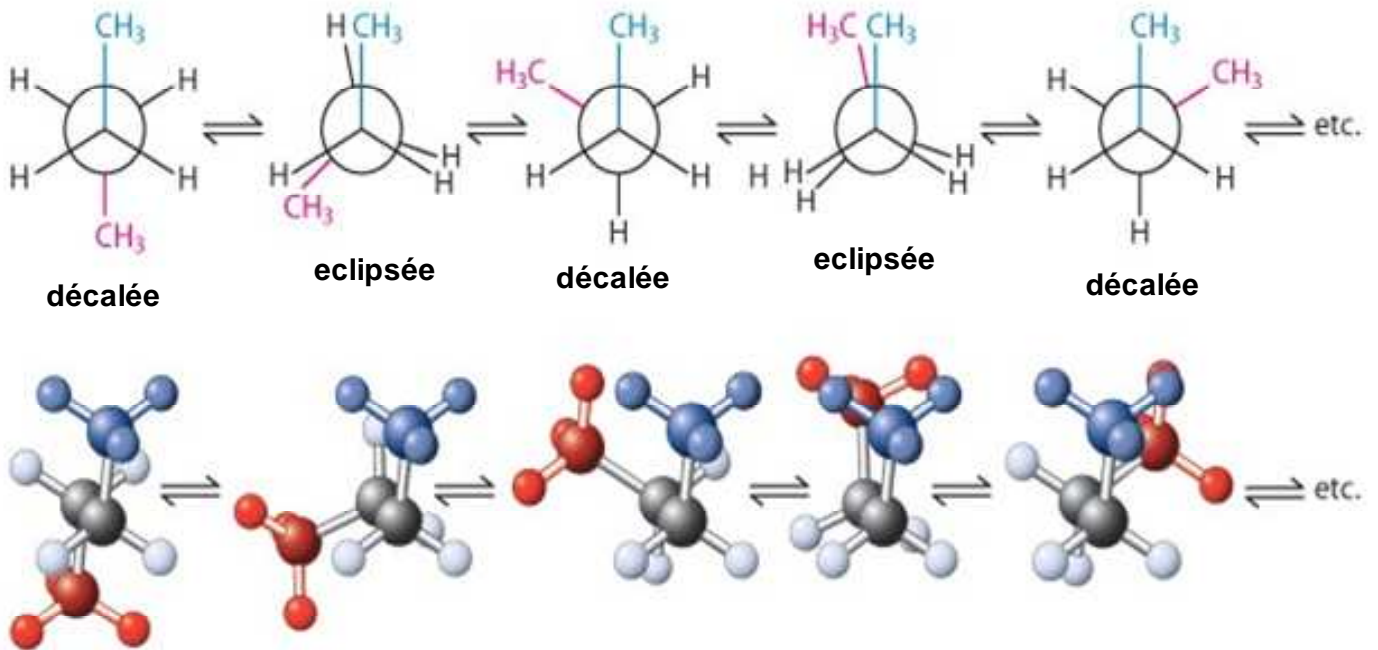
On peut alors tracer un diagramme de variation de l'énergie de l'éthane en fonction de l'angle de rotation :



## II.2.2. Conformation du butane $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$

Dans ce cas on remplace dans chaque carbone un H par un radical méthyle.

On peut faire les projections de Newman des différents conformères obtenus par rotation d'un angle de 60° autour de la liaison C2-C3 :



Les méthyle sont des radicaux volumineux  $\Rightarrow$  plus ils sont éloignés moins il y'a de gêne stérique et plus la molécule est stable.

- La conformation A : les deux **Me** sont **éclipsés**  $\Rightarrow$  maximum de gêne stérique  $\Rightarrow$  c'est la conformation la **moins stable**.
- La conformation D : les deux Me sont éloignés au maximum  $\Rightarrow$  c'est la **plus stable** ; on l'appel conformation **détalée anti**.
- Les conformations B et F : sont des conformations détalées mais les Me sont proches l'un de l'autre ; on les appel conformations **détalée gauche**.
- Les conformations C et E : les Me sont éclipsés avec les H.

En faisant un classement par ordre de stabilité croissante :

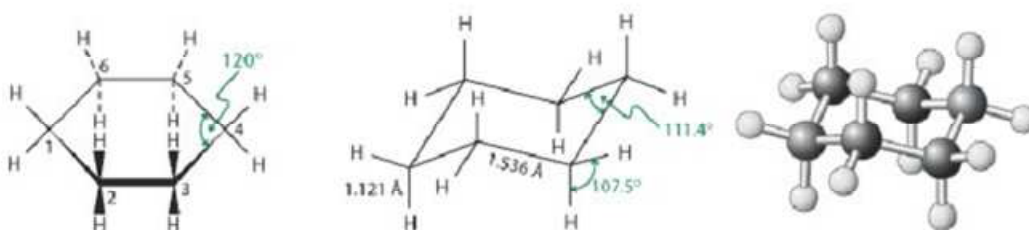


On peut alors tracer le diagramme énergétique suivant :

## II.3. Composés cycliques : cas du cyclohexane $C_6H_{12}$

Si le cyclohexane est plan, les angles entre les atomes de C (C-C-C) seront de  $120^\circ$  (angle interne d'un hexagone régulier). Or tous les C sont hybridés  $sp^3$  : angle de  $109^\circ 28'$ . Donc à l'état fondamental le cyclohexane n'est pas plan.

La conformation la plus stable du cyclohexane est la conformation chaise. Les angles sont de l'ordre de  $109^\circ$ . (respecte l'hybridation des C). Cette conformation a un degré de symétrie très élevé :



H axial : les liaisons C-H sont toutes parallèles. Trois H dans la même direction et les trois autres dans la direction opposée.

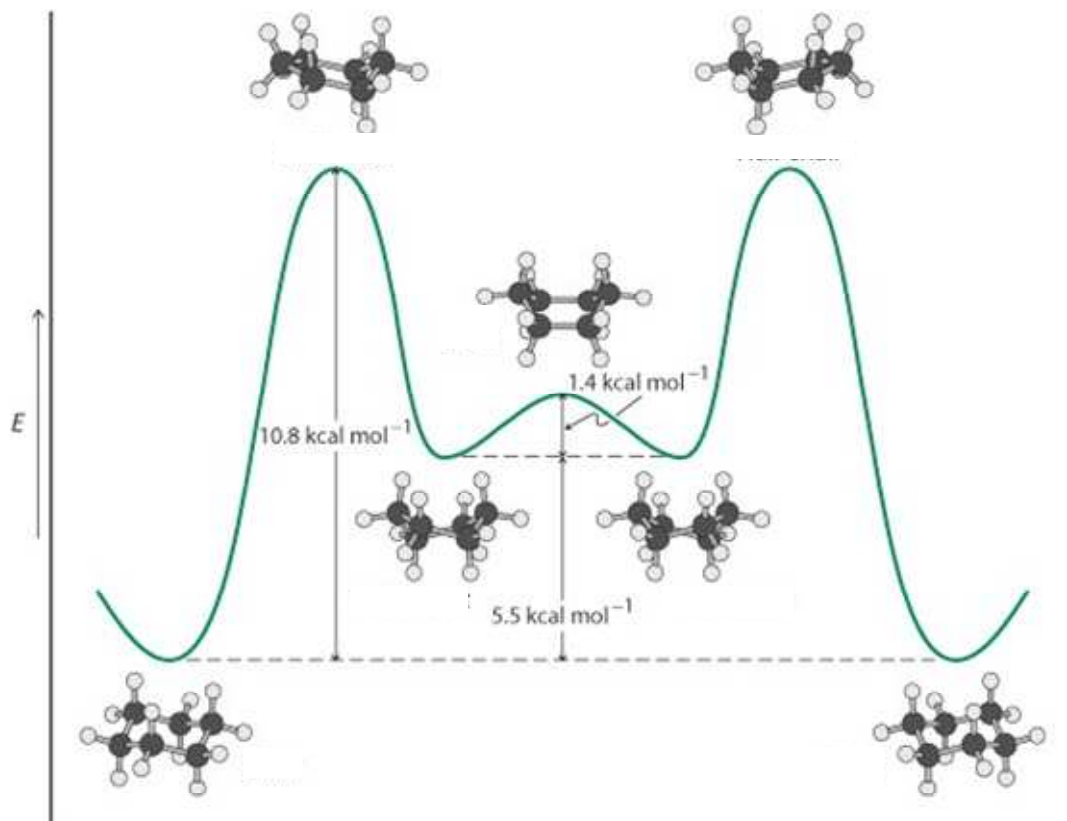
H équatorial : les liaisons C-H sont dirigés vers l'extérieur du cycle. Chaque liaison est parallèle à la liaison C-C non adjacente et dirigée en sens opposé (vers le haut ou vers le bas) par rapport à la liaison axial située sur le même C.



Il existe une autre conformation du cyclohexane dans laquelle les angles sont normaux (109°) : c'est la conformation bateau.

La conformation bateau est moins stable que la conformation chaise. La conformation bateau est en équilibre avec la conformation chaise :

Il existe d'autres conformations moins stables que les formes chaises et bateaux, ayant des angles non normaux (différents de l'angle  $sp^3$ ). On peut en citer deux particulières :



### III. Projections des molécules organiques

Les projections sont des représentations, dans le plan, des molécules organiques en tenant compte des positions des atomes dans l'espace.

\* Nous avons déjà vu la formule développée spatiale :

\* La projection en perspective (appelée aussi projection cavalière) est identique à la formule développée spatiale (on représente d'une façon différente les H vers l'avant et vers l'arrière du plan).

\* Nous avons vu aussi la projection de Newman :

\* La projection de Fischer : obtenue de la façon suivante :

Exs.

## IV. Isomérisme stérique (stéréoisomérisme)

### IV.1. Isomérisme optique

#### IV.1.1. Chiralité

Une molécule ou un objet peut être symétrique ou dissymétrique :

\* symétrique  $\Rightarrow$  possède un élément de symétrie (centre, axe, plan de symétrie).

Ex.

\* dissymétrique  $\Rightarrow$  ne possède aucun élément de symétrie. La molécule n'est pas superposable (différente) à son image dans un miroir. On dit que la molécule est chiral.

### IV.1.2. Carbone asymétrique (appelé aussi centre chiral)

Pour montrer qu'une molécule est chiral, on n'est pas obligé de chercher ces éléments de symétrie. Il suffit de voir si elle possède un carbone asymétrique.

Définition : un carbone asymétrique est un carbone hybridé  $sp^3$  et possédant quatre substituants différents. Il est appelé centre chiral. Il peut être indiqué dans une molécule par une \* (étoile, astérisque).

Ex.

A et B sont des représentations spatiales différentes de la molécule  $\Rightarrow$  ce sont des stéréoisomères. Ce sont deux configurations de la molécule.

A et B sont images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables  $\Rightarrow$  elles sont appelées des énantiomères (appelées aussi antipode optique).

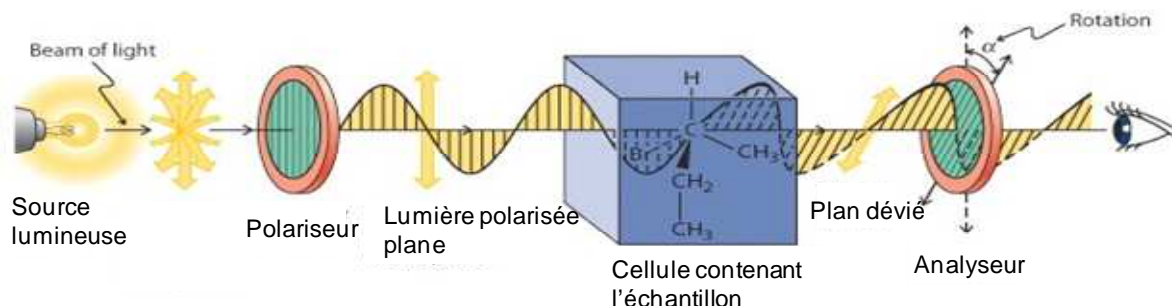
### Définitions :

**On appelle :**

- Stéréoisomères : des isomères de même constitution mais qui diffèrent par l'arrangement spatial des atomes.
- Enantiomères : des stéréoisomères images l'un de l'autre dans un miroir.
- Configuration : une disposition des atomes de la molécule dans l'espace.

### IV.1.3. Activité optique

Les molécules chirales ont la propriété physique de faire dévier la lumière polarisée. On dit qu'elles sont optiquement actives. On dit aussi qu'elles possèdent un pouvoir rotatoire.



Deux énantiomères font tourner la lumière polarisée d'un même angle  $\alpha$  (en valeur absolu) mais dans des sens contraire.

- l'énantiomère qui fait tourner la lumière vers la droite est appelé dextrogyre. noté  $d$  ou  $+$
- l'énantiomère qui fait tourner la lumière vers la gauche est appelé lévogyre. noté  $l$  ou  $-$
- le mélange formé de 50% de chaque énantiomère est appelé mélange racémique. Son pouvoir rotatoire est nul car la forme lévogyre annule le pouvoir rotatoire de la forme dextrogyre.

### IV.1.4. Nomenclature R et S : configuration absolue

Les énantiomères sont des molécules différentes  $\Rightarrow$  il faut leur donner des noms différents pour les distinguer. Pour cela, on détermine la configuration absolue des carbones asymétriques en utilisant la nomenclature R / S.

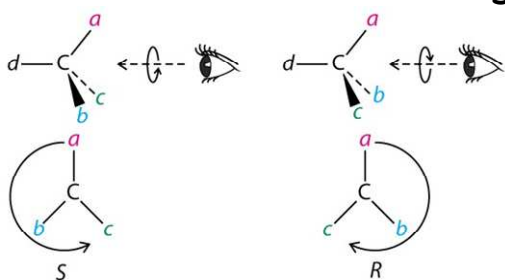
Soit un C hybridé  $sp^3$ , lié à quatre substituant différents: 1, 2, 3, 4.  
Soit l'ordre de priorité des substituants  $1 > 2 > 3 > 4$  selon les règles de Cahn Ingold et Prelog.

On regarde la molécule selon l'axe  $C^* \rightarrow 4$  tel que le substituant 4 soit dirigé vers l'arrière du plan (4 étant le dernier substituant).

**Alors :**

\* si  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  tourne vers la droite on dit que le C asymétrique est de configuration absolue **R**.

\* si  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  tourne vers la gauche on dit que le C asymétrique est de configuration absolue **S**.



**Remarques :**

Si le substituant 4 n'est pas dirigé vers l'arrière du plan : on peut faire des rotations pour le placer en arrière.

Si le substituant 4 est dirigé vers l'avant du plan, on peut faire la lecture mais il faut inverser la configuration absolue.

#### IV.1.5. Règles de Cahn Ingold et Prelog (CIP)

Pour classer les substituants on regarde les atomes directement liés au C asymétrique

- \* Le classement se fait par le numéro atomique Z. Celui qui a le Z le plus grand est prioritaire.
- \* Si on a des atomes identiques, alors on regarde les atomes suivants: 2<sup>ème</sup> position, 3<sup>ème</sup> position,...
- \* La double ou la triple liaison est considérée comme deux (ou trois) liaisons simples.

Ex.

#### IV.1.6. Configuration absolue à partir de la projection de Fisher

On peut déterminer la configuration absolue d'un carbone asymétrique à partir de la projection de Fischer. Pour cela il faut tenir compte des conventions de cette projection :

- Substituant en haut et en bas (vertical) dirigé vers l'arrière.
- Substituant sur l'horizontal dirigé vers l'avant.

**AINSI** \* Si le dernier substituant (par classement) est sur la verticale (en arrière du plan) alors la configuration absolue est dans le sens de rotation  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ .

\* Si le dernier substituant est sur l'horizontale (en avant du plan) alors la configuration absolue est l'inverse de la rotation  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ .

Ex.

#### IV.1.7. Molécules à plusieurs carbones asymétriques

Avec un  $C^*$  nous avons deux stéréoisomères R et S (énantiomère).

$$2^1 = 2$$

Avec deux  $C^*$ , chaque carbone asymétrique peut prendre la configuration R ou S. Il y'a donc quatre combinaisons possibles :

R,R      R,S      S,R      et      S,S

on a donc quatre stéréoisomères.

$$2^2 = 4$$

Quand une molécule possède n carbone asymétrique, elle peut avoir au maximum  $2^n$  stéréoisomères

#### IV.1.7.a. Cas de deux C\* non identiques

Prenons l'exemple du pentane-2,3-diol :  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}_2\text{H}_5$

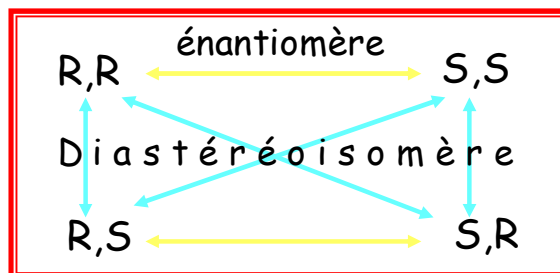
deux C\*  $\Rightarrow$  quatre stéréoisomères :

R,R   S,S   R,S   S,R

qu'on représente en projection de Fischer :

A et E sont stéréoisomères mais ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir. Ce sont des diastéréoisomères. Ils ont des propriétés physique et/ou chimique différentes. Ils diffèrent par la configuration absolue d'un C\* .

de même : A et F sont diastéréoisomère  
B et E sont diastéréoisomère  
B et F sont diastéréoisomère





#### IV.1.7.b. Cas de deux C\* identiques

Prenons l'exemple du butane-2,3-diol :  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$

Les deux carbones asymétriques ont les mêmes substituants. Ils sont donc identiques.

Avec deux C\* on doit avoir quatre stéréoisomères qu'on représente en projection de Fischer :

A et B image l'une de l'autre et non superposables  $\Rightarrow$  énantiomères.

On peut remarquer que E possède un plan de symétrie  $\Rightarrow$  elle est donc symétrique  $\Rightarrow$  elle est superposable à son image dans un miroir  $\Rightarrow$  E et F sont identiques.

On peut le voir plus facilement avec la projection de Newman :

E et F (même molécule) sont appelés forme méso.

Donc pour cette molécule (deux C\* identiques) nous avons seulement trois stéréoisomères A, B et E.

- A et B sont énantiomères
- A et E sont diastéréoisomères
- B et E sont diastéréoisomères

**E est la forme méso.**

#### IV.1.8. Molécule chiral sans carbone asymétrique

La chiralité d'une molécule est liée à sa symétrie et non pas à la présence de carbone asymétrique. Une molécule peut avoir des carbone asymétrique sans qu'elle soit chiral (c'est le cas par exemple de la forme méso). De même une molécule peut être chiral sans avoir des carbone asymétrique.

Il existe donc des molécules chiraux ne possédant pas de C\*.  
Nous citerons quelques exemples :

- \* Les molécules ayant un atome hybridé  $sp^3$  avec quatre substituant différents peuvent être optiquement actives :
- \* Les allènes :
- \* Les biphényles ayant des substituants en ortho :

Exs.

## IV.2. Isométrie géométrique : cis/trans et Z/E

### IV.2.1. Isométrie éthylénique

Dans une double liaison C=C la présence de la liaison  $\pi$  empêche la libre rotation. D'un autre côté, les deux C sont hybridé  $sp^2$  donc la molécule est plane. Ainsi la molécule but-2-ène peut être écrite de deux façon différentes :

Ces deux isomères ne sont pas superposables (à cause de la présence de la liaison  $\pi$  qui empêche la libre rotation)  $\Rightarrow$  ce sont des stéréoisomères (arrangement spatial qui change). Elles ne sont pas image l'une de l'autre dans un miroir  $\Rightarrow$  ce sont des diastéréoisomères.

Pour différencier ces deux configurations on utilise la nomenclature cis/trans :

- \* cis : quand les deux H sont du même côté par rapport à la double liaison. C'est le cas de la molécule A : cis but-2-ène
- \* Trans : quand les deux H sont de part et d'autre par rapport à la double liaison. C'est le cas de la molécule B : trans but-2-ène.

Remarque : si l'un des carbone porte deux H alors les deux isomères sont superposables (même molécules). On ne parle plus de configuration cis ou trans :

La nomenclature cis/trans est utilisée dans le cas particulier où chaque C possède un H.

Dans le cas général, on utilise la nomenclature Z/E. (origine allemand : Entgegen qui veut dire opposé et Zusammen qui veut dire ensemble). Cette nomenclature est basée sur les règles de Cahn Ingold et Prelog.

Soit la molécule :  
tel que  $a \neq b$  et  $\alpha \neq \beta$  ;  
et  $a > b$  et  $\alpha > \beta$  selon  
les règles de C. I. P.

**Alors:** est appelée **Z** car les substituants prioritaires  $a$  et  $\alpha$  sont du même côté par rapport à la double liaison.

est appelée **E** car les substituants prioritaires  $a$  et  $\alpha$  sont de part et d'autre par rapport à la double liaison.

Ex.

Cas particulier :

Si deux substituants sont identiques mais différent par la configuration absolue  
Alors R est prioritaire sur S.  
De même Z (ou cis) est prioritaire sur E (ou trans).

La même stéréochimie peut être observée dans le cas de la double liaison C=N. (cas des oximes).

Ces molécules peuvent exister sous forme de deux stéréoisomères selon la position du doublet libre de l'azote :

On utilise la nomenclature Z/E tel que le doublet libre sera toujours classé en dernier.

Ex.

### IV.2.2. Isomérisation cyclique

Dans les petits cycles, la libre rotation étant limitée, on observe la même stéréoisomérisation que dans le cas des doubles liaisons (cis/trans).

Prenons le cas du cyclobutane. Les 4 C sont pratiquement dans le même plan  $\Rightarrow$  sur chaque C il y a deux possibilités pour la liaison C-H : un H vers le haut du plan du cycle et un H vers le bas .

Dans le cas du cyclobutane disubstitué (exemple Cl en position 1 et 2) on aura deux possibilités :

#### Cas du cyclohexane :

Dans le cyclohexane chaque atome de C possède une liaison axiale et une liaison équatoriale dirigées en sens inverse.

Ainsi dans le cyclohexane disubstitué on aura l'isomérisation cis/trans.

#### a. Cyclohexane 1,2-disubstitué :

Si les deux substituants sont en position :

\* a a  $\Rightarrow$  haut et bas  $\Rightarrow$  trans

\* e e  $\Rightarrow$  haut et bas  $\Rightarrow$  trans

\* a e  $\Rightarrow$  haut et haut  $\Rightarrow$  cis

\* e a  $\Rightarrow$  bas et bas  $\Rightarrow$  cis

Ex.

## b. Cyclohexane 1,3-disubstitué :

Si les deux substituants sont en position :

- \* a a  $\Rightarrow$  même sens  $\Rightarrow$  cis
- \* e e  $\Rightarrow$  même sens  $\Rightarrow$  cis
- \* a e  $\Rightarrow$  sens opposé  $\Rightarrow$  trans
- \* e a  $\Rightarrow$  sens opposé  $\Rightarrow$  trans

Ex.