



Chapitre 4: Isoméries et Stéréo-isoméries

Avant propos: Ce cours est destiné aux étudiants de 1^{er} année des sciences vétérinaires. Cette présentation résulte de la lecture de nombreux ouvrages et documents dont la plupart ne sont pas cités dans la bibliographie.

TABLE DES MATIERES

1 DEFINITIONS	2
1.1 FORMULES DEVELOPPEES, SEMI-DEVELOPPEES ET TOPOLOGIQUES	2
<i>1.1.1 Formule développée</i>	2
<i>1.1.2 Formule semi-développée</i>	2
<i>1.1.3 Formule topologique</i>	2
1.2 LE NOMBRE D'INSATURATIONS	2
2 ISOMERIES ET STEREO-ISOMERIES	4
2.1 ISOMERIE PLANE OU ISOMERIE DE CONSTITUTION	4
<i>2.1.1 L'isomérie de chaîne</i>	4
<i>2.1.2 L'isomérie de position</i>	4
<i>2.1.3 L'isomérie de fonction</i>	5
2.2 STEREOISOMERES	5
<i>2.2.1 Représentation spatiale des molécules</i>	5
2.2.1.1 Représentation perspective (ou perspective cavalière) :	6
2.2.1.2 Représentation projective ou convention de Cram :	6
2.2.1.3 Représentation de Newman	6
2.2.1.4 Représentation de Fischer (représentation des sucres)	8
<i>2.2.2 Stéréoisomères configurationnels</i>	8
2.2.2.1 Isomérie optique & Énantiomère :	9
2.2.2.1.1 Carbone asymétrique ou carbone chiral	9
2.2.2.1.2 Chiralité	9
2.2.2.1.3 Activité optique :	10
2.2.2.1.4 La nomenclature D et L	11
2.2.2.1.5 Configuration absolue (nomenclature R et S)	12
2.2.2.2 Isomérie géométrique & Diastéréoisomérie	13
2.2.2.2.1 L'isomérie géométrique plane	13
2.2.2.2.2 Isomérie cyclanique Cis/Trans :	17
2.2.2.2.3 Molécules comportant plusieurs C*	18
<i>2.2.3 Stéréoisomères conformationnels, conformères ou rotamères</i>	19
2.2.3.1 Les conformations de l'éthane	19
2.2.3.2 Conformations des cycloalcanes	20
2.2.3.2.1 Conformations du cyclopropane, du cyclobutane et du cyclopentane	20
2.2.3.2.2 Conformations du cyclohexane	21
3 RÉFÉRENCES & BIBLIOGRAPHIE CONSEILLÉE	23



1 Définitions

1.1 Formules développées, semi-développées et topologiques.

1.1.1 Formule développée

La formule développée est une représentation géométrique aplatie d'une molécule où tous les éléments chimiques sont représentés par leur symbole et où toutes les liaisons covalentes entre atome sont représentées par des tirets entre les atomes concernés.

1.1.2 Formule semi-développée

Comme la précédente (formule développée) sauf que les liaisons avec les atomes d'Hydrogène (H) ne sont pas représentées

1.1.3 Formule topologique

La formule topologique est une **représentation simplifiée** des molécules organiques très utilisées en biochimie dans laquelle,

- La chaîne carbonée est disposée en zigzag; c'est une ligne brisée qui peut comporter des ramifications; Les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène qui leur sont liés ne sont pas représenté. Les liaisons multiples sont mentionnées.
- Les atomes autres que C et H figurent par leur symbole, ainsi que les atomes d'hydrogène qu'ils portent éventuellement.

Exemples

Molécule	Formule développée	Formule semi-développée	Formule topologique
propane (C ₃ H ₈)	<pre> H H H H---C---C---C---H H H </pre>	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	
éthanol (C ₂ H ₆ O)	<pre> H H H---C---C---O---H H H </pre>	CH ₃ -CH ₂ -OH	
éthylène (C ₂ H ₄)	<pre> H H C = C H H </pre>	CH ₂ =CH ₂	

1.2 Le nombre d'insaturations

Le nombre d'insaturations d'une molécule est le nombre de cycles et de liaisons multiples qu'elle comporte.



Une molécule organique qui possède n_C atomes de carbone est saturée lorsque elle possède $n_H = (2n+2)$ atomes d'hydrogène, ce qui correspond à la formule brute C_nH_{2n+2} de l'alcane acyclique en C_n .

Une molécule de formule C_nH_{2n} présente un déficit de 2 atomes H, soit une molécule de dihydrogène par rapport à la formule C_nH_{2n+2} : on dit qu'elle possède une insaturation.

Une insaturation correspond donc à un défaut de deux atomes d'hydrogène par rapport au composé saturé.

La présence d'**une insaturation** dans la molécule C_nH_{2n} indique que celle-ci possède **une double liaison C=C** (éthylène : C_2H_4 , propène : C_3H_6 ...) ou qu'elle est **cyclique** (cyclopropane : C_3H_6 , cyclohexane : C_6H_{12} ...). Il peut aussi s'agir d'une double liaison C=O dans les composés contenant de l'oxygène.

Quand la molécule possède des atomes autres que C et H, on peut aussi évaluer le nombre d'insaturations :

Alors le nombre n_I d'insaturations est :

$$N_i = (2n_C + 2 - n_H + n_N - n_X) / 2$$

Avec:

n_C : le nombre d'atomes de carbone

n_H : le nombre d'hydrogène

n_N : le nombre d'atome d'azote

n_X : le nombre d'atome d'halogène

N_i : le nombre d'insaturations ou de cycle

A noter que le nombre d'oxygène ne rentre pas en compte dans le calcul



2 Isoméries et Stéréo-isoméries

Deux isomères sont deux composés qui ont la même formule brute qui diffèrent par :

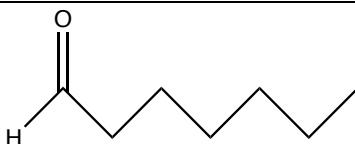
- L'ordre ou la nature des liaisons (**isomérie de constitution**).
- La disposition des atomes dans l'espace (**stéréoisométrie**).

2.1 Isomérie plane ou isomérie de constitution

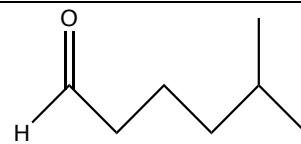
On appelle isomères de constitution, deux molécules qui possèdent la même formule brute mais ont des formules développées planes différentes. Les isomères ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes. On distingue trois types d'isomérie :

2.1.1 L'isomérie de chaîne

Les isomères de chaîne diffèrent entre eux par l'assemblage des atomes de carbone qui forment ce qu'on nomme la chaîne carbonée ou le squelette carboné de la molécule. Les fonctions qu'ils portent sont identiques et en nombre égal. Les propriétés chimiques de ces isomères sont très proches.



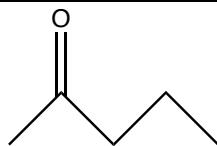
heptanal



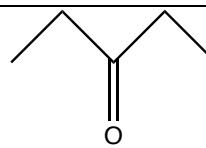
5-méthyl-hexanal

2.1.2 L'isomérie de position

Le déplacement d'une ou plusieurs fonctions sur une même chaîne carbonée conduit à des isomères de position.



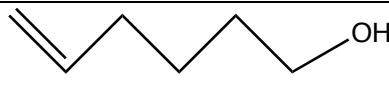
pentan-2-one



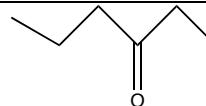
pentan-3-one

2.1.3 L'isométrie de fonction

Les isomères correspondants diffèrent entre eux par la nature de leur(s) fonction(s)



hex-5-ène-1-ol



hexan-3-one

2.2 Stéréoisomères

Les stéréoisomères sont des isomères qui ne diffèrent entre eux que par la disposition relative, dans l'espace, des groupes ou atomes qui les composent, lesquels restent identiques. Il existe des **stéréoisomères configurationnels** qui diffèrent par leurs configurations et des **stéréoisomères conformationnels** qui diffèrent par leurs conformations.

La stéréochimie est une partie de la chimie qui étudie les stéréoisomères, leurs formations, et leurs éventuelles transformations en d'autres stéréoisomères dans les réactions.

On appelle stéréoisomères, des isomères qui ont la même formule développée plane mais qui diffèrent par l'arrangement spatial (disposition géométrique) de leurs atomes.

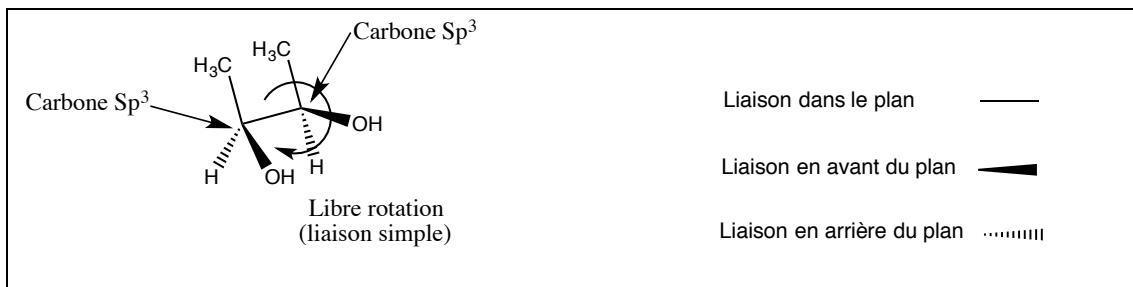
2.2.1 Représentation spatiale des molécules

Il existe différentes manières de représenter les stéréoisomères dans l'espace:



2.2.1.1 *Représentation perspective (ou perspective cavalière) :*

Une molécule représentée en cavalière. On voit très clairement et très distinctement la libre rotation qui s'opère entre deux carbones sp^3 .



2.2.1.2 *Représentation projective ou convention de Cram :*

Les liaisons sont représentées en perspective, c'est à dire dans l'espace.

Le carbone tétraédrique est sp^3 , il est au centre d'un tétraèdre. Sa représentation spatiale sera la suivante :

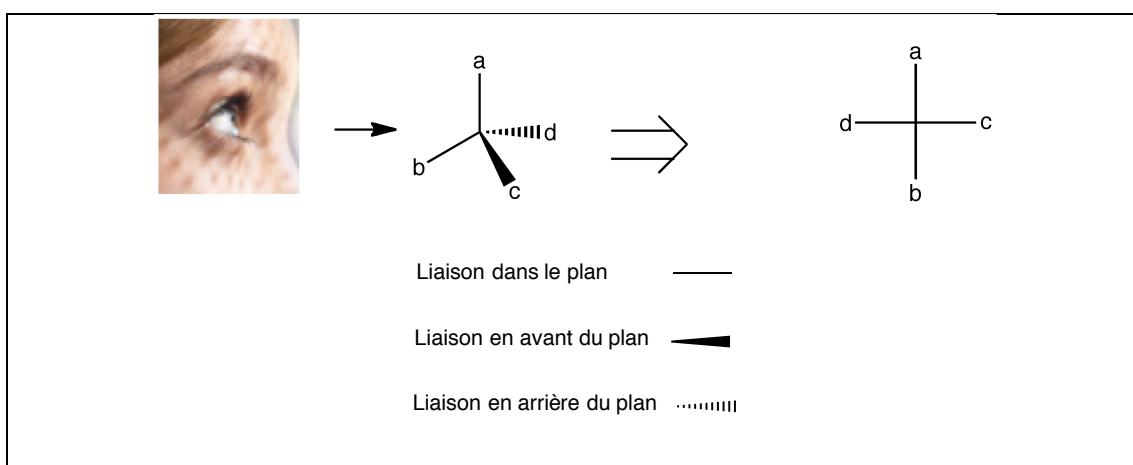
Les liaisons (Carbone- a) et (carbone -b) sont représentées par un trait fin. Ces liaisons sont dans le plan de l'écran d'ordinateur ou dans le plan de la feuille si la molécule est dessinée sur une feuille.

Attention, ces liaisons sont toujours adjacentes, autrement dit côté à côté.

La liaison Carbone- c est représentée par un petit triangle plein, cette liaison est dirigée vers l'avant de votre écran d'ordinateur ou d'une feuille.

La liaison représentée par un triangle hachuré est derrière l'écran ou la feuille.

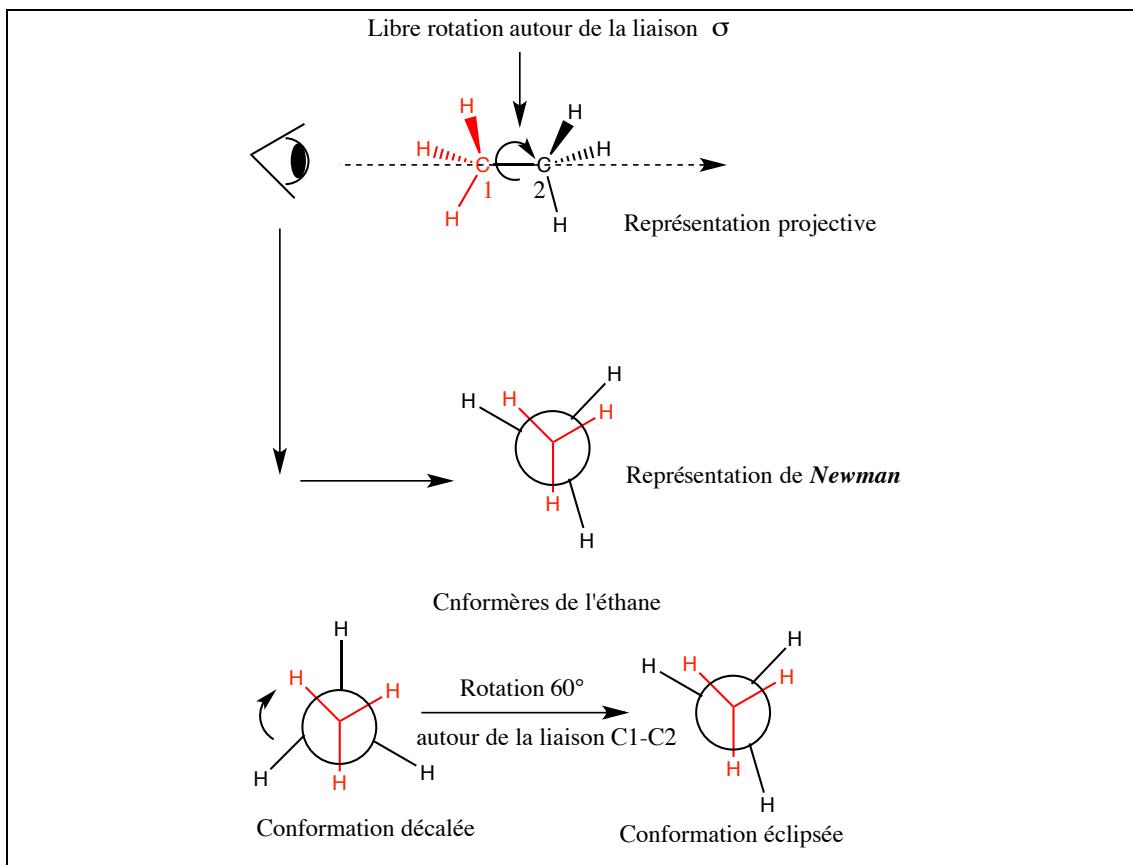
Si je regarde la molécule :



2.2.1.3 *Représentation de Newman*

Soit la représentation projective de l'éthane dans la figure suivante, on voit qu'en faisant tourner le carbone 2, ou C-2, par rapport au carbone 1, ou C-1, il est

possible d'obtenir infinité de conformations. Seules, deux d'entre elles font l'objet d'une étude car elles correspondent à différents paliers de l'énergie potentielle de la molécule avec franchissements de barrières de potentiel ou barrières d'interconversion. Les multitudes d'autres conformations possibles sont regroupées sous l'appellation de conformations obliques.



Pour dessiner aisément les conformères, la représentation de Newman est utilisée. Elle consiste à dessiner ce qui est vu par un observateur (figuré par un œil dans la figure) lorsqu'il dispose la molécule devant lui selon l'axe de la liaison C-1-C-2. Il voit alors 3 liaisons à 120° pour les trois substituants de C-1, et de même pour C-2, ce second carbone étant symbolisé dans cette représentation par un cercle, pour des raisons de clarté. Lorsque des liaisons de C-2 sont cachées par celles de C-1 (conformations éclip- sées), on décale légèrement les traits pour faciliter le dessin.

Dans le cas le plus simple, l'éthane, il existe deux conformères, gauche (ou décalée) et éclipsée, comme le montre la figure.



2.2.1.4 *Représentation de Fischer (représentation des sucres)*

Les formules générales des sucres acycliques sont : HO-CH₂-(CHOH)_n-CHO, pour les aldoses, et HO-CH₂-(CHOH)_n-CO-R, pour le plus grand nombre des céto-s, avec R souvent égal à CH₂OH.

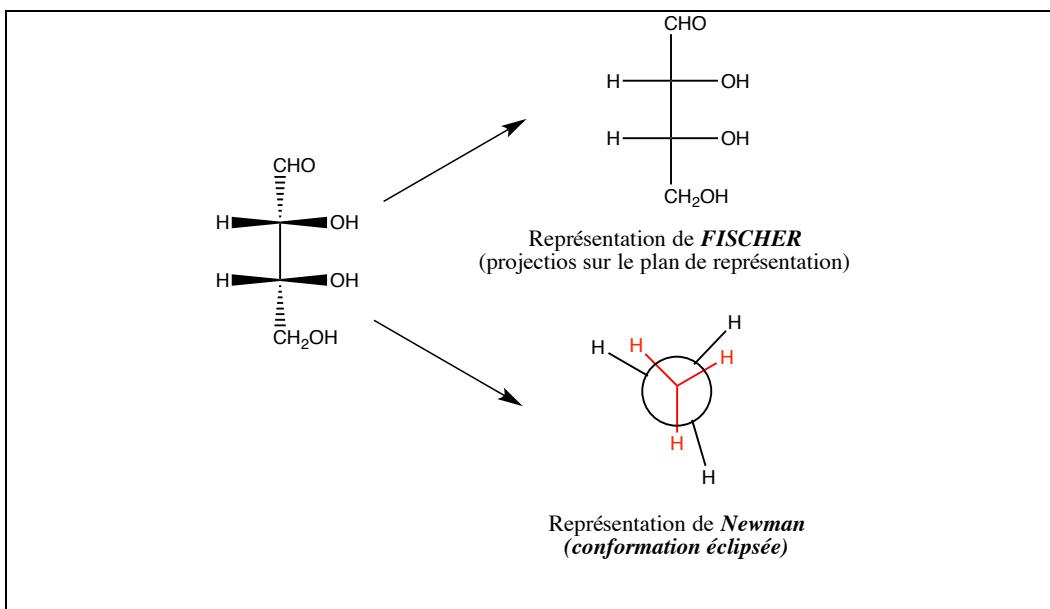
Ils comportent plusieurs carbones asymétriques. Pour les représenter simplement, Emil Fischer, un chimiste allemand, prix Nobel 1902, a proposé la convention suivante, appelée « projections de Fischer »:

Tout trait horizontal correspond à une liaison située en avant du plan de représentation.

Tout trait vertical, à l'exception du premier et du dernier correspond à des projections sur le plan de représentation des liaisons C-C de la chaîne carbonée centrale.

Les premier et dernier traits verticaux correspondent à des substituants situés derrière le plan de représentation (ou de projection) de la chaîne carbonée centrale.

Le substituant terminal ayant le plus haut degré d'oxydation (CHO ou COR) est toujours situé à la partie supérieure de la représentation.



2.2.2 Stéréoisomères configurationnels

Les stéréoisomères configurationnels sont des stéréoisomères qui se différencient par leurs configurations. La disposition fixée et relative des substituants d'un atome

dans l'espace définit sa configuration. Ce terme s'applique plus particulièrement aux



atomes au moins trivalents ayant des substituants tous différents entre eux, et susceptibles de créer un centre chiral.

On distingue deux types de stéréoisomères de configuration :

Les ÉNANTIOMÈRES.

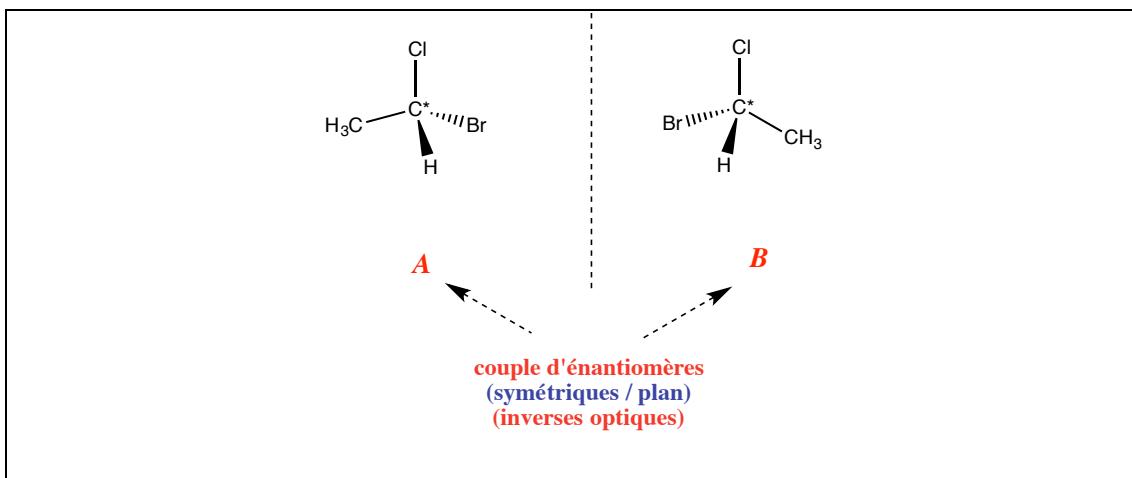
Les DIASTÉRÉOISOMÈRES.

2.2.2.1 Isomérie optique & Énantiomère :

2.2.2.1.1 Carbone asymétrique ou carbone chiral

Un carbone hybridé « sp^3 » qui porte quatre substituants différents entre eux, est asymétrique ou chiral.

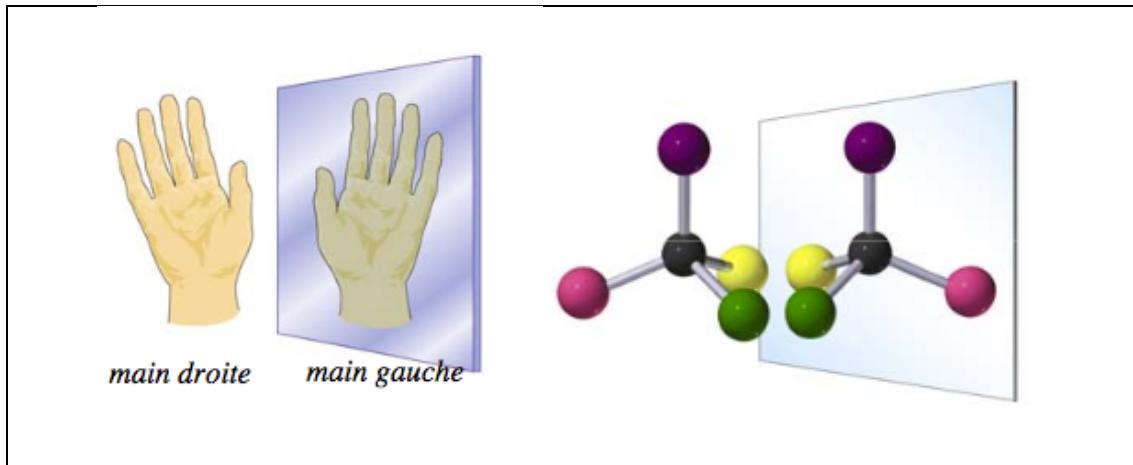
Propriétés : lorsqu'un carbone (A) est asymétrique, son image dans un miroir ou son symétrique par rapport à un plan (B) ne peuvent pas lui être superposé. Lui-même (A) et son inverse (B) par rapport à un plan représentent deux configurations inversées de la molécule considérée. C'est un couple d'énanthiomères. Ils sont images l'un de l'autre dans un miroir (on dit aussi que B est l'image spéculaire de A, et inversement).



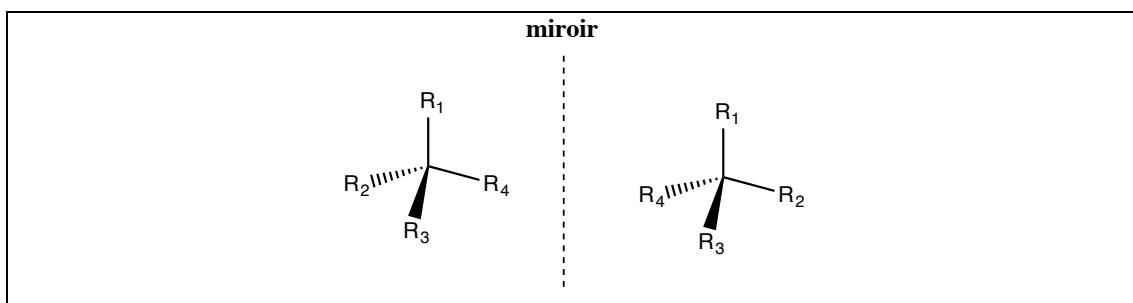
2.2.2.1.2 Chiralité

Tout objet, dessin, molécule... qui ne possède pas d'axe de symétrie alternant (et, par conséquent, ni centre de symétrie, ni plan de symétrie) est dit chiral. Sa chiralité s'exprime par le fait que son image dans un miroir (image spéculaire) ne lui est pas superposable (par exemple, les deux mains d'une même personne).

La main droite n'est pas superposable à la main gauche dans un miroir.



Les molécules pour la plupart ne sont pas planes mais tridimensionnelles (sp^3). Un carbone sp^3 lié à 4 substituants différents est asymétrique car cette molécule ne présentera ni plan, ni centre de symétrie. Cette molécule sera chirale c'est à dire qu'elle ne sera pas superposable à son image dans un miroir. Une molécule non chirale est dite achirale.



Les 2 stéréoisomères, images non superposables, sont appelés **énantiomères** ou **isomères optiques**.

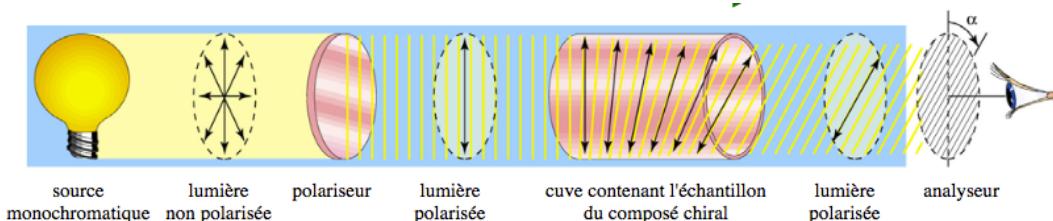
Dans le cas contraire, on dira que la molécule est achirale. Une molécule achirale peut contenir un ou plusieurs plans de symétrie, la molécule achirale est superposable à son image dans un miroir.

2.2.2.1.3 Activité optique :

La plupart des énantiomères possèdent des propriétés physico-chimiques identiques, à l'exception de leur pouvoir rotatoire.

Deux énantiomères purs font dévier le plan de la lumière polarisée d'une valeur égale mais en sens opposé. On dit que ces molécules sont **optiquement actives** ou **douées de**

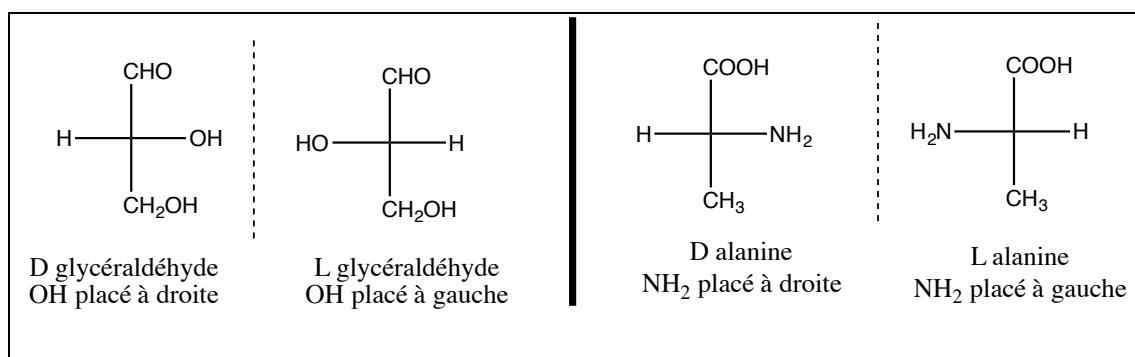
Pouvoir rotatoire :



- **Quand $\alpha > 0$** : l'énantiomère faisant tourner le plan de polarisation de la lumière vers la droite est dit dextrogyre, noté (d) ou (+); (« qui tourne à droite », en latin dextro : droite).
- **Quand $\alpha < 0$** : celui faisant tourner le plan vers la gauche est dit lévogyre, noté (l) ou (-); (« qui tourne à gauche », en latin laevus : gauche.).
- Un mélange racémique est optiquement inactif car il contient les deux énantiomères en quantité équimolaire et a un pouvoir rotatoire nul. Le "racémique" est noté (\pm).

2.2.2.1.4 La nomenclature D et L

Cette nomenclature a été introduite par FISCHER, elle est très utilisée dans le cas de molécules d'intérêt biologique tels que les oses et les acides aminés.



Si une molécule possède un C*, elle possède 2 stéréoisomères ou énantiomères. Si elle possède n C*, elle possédera 2ⁿ énantiomères.



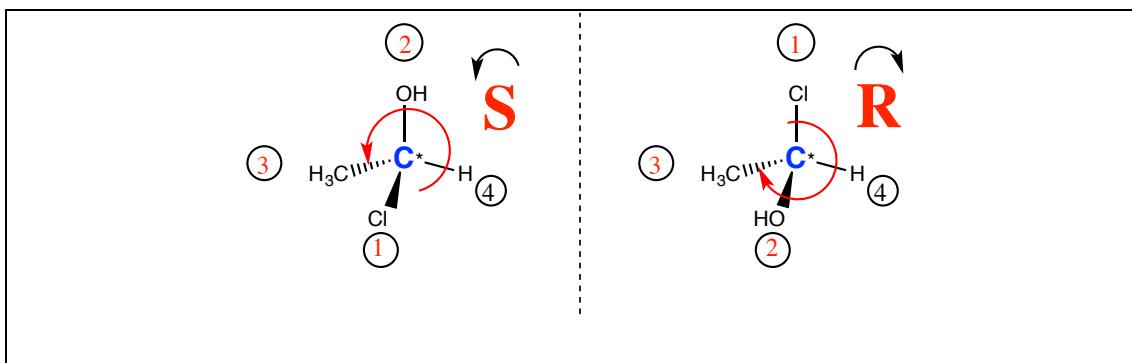
2.2.2.1.5 Configuration absolue (nomenclature R et S)

La difficulté rencontrée par les chimistes du début du siècle dernier pour définir les configurations des carbones asymétriques dans les molécules a conduit Robert S. Cahn, Christopher Ingold et Vladimir Prelog, trois chimistes, à définir des règles permettant de classer ces carbones selon leur configuration dite absolue en série R (du latin rectus, à droite) et en série S (du latin sinister, à gauche). Les règles à appliquer pour y parvenir sont les suivantes :

1. Ordonner les substituants du carbone asymétrique selon leur ordre de priorité.
2. Regarder ensuite le triangle formé à partir des substituants classés 1, 2 et 3 selon leur ordre de priorité, de telle sorte que le quatrième substituant soit situé derrière le plan de ce triangle, par rapport à l'observateur. Si toutes ces conditions sont respectées, le sens de la rotation qui permet de passer du carbone 1 au carbone 2 donne la configuration du carbone asymétrique.

Lorsque la rotation s'effectue dans le sens des aiguilles d'une montre (vers la droite) le carbone est dit de configuration absolue R. Dans le cas contraire, vers la gauche, le carbone asymétrique est dit de configuration absolue S

Note : il est facile de s'en souvenir à partir du sens d'écriture de R et S.



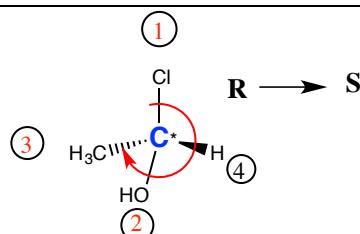
Mais attention au fait que le substituant 4 est **en avant de la représentation** c'est-à-dire devant le triangle 1,2,3 **donc en sens inverse de la règle de Cahn, Ingold, et Prelog.**





Exemple

Dans cette représentation le sens de rotation 1 2 3 avec les aiguilles d'une montre, **mais** au fait que le substituant 4 est **en avant de la représentation** c'est-à-dire devant le triangle 1,2,3 **donc** ce n'est pas un carbone asymétrique **R** mais au contraire un carbone asymétrique **S**.



2.2.2.2 Isomérie géométrique & Diastéréoisomérie

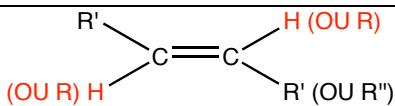
Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir. Les diastéréoisomères, à la différence des énantiomères, ne possèdent pas les mêmes propriétés physico-chimiques ; ils peuvent donc être plus facilement séparés par distillation, recristallisation ou chromatographie. La diastéréoisomérie peut être due, soit à :

- Présence d'une double liaison (isomérie géométrique plane)
- Isomérie cyclanique Cis/Trans
- Existence de plusieurs carbones asymétriques.

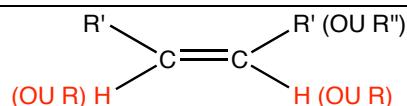
2.2.2.2.1 L'isomérie géométrique plane

Ce type d'isomérie est directement lié aux composés formés à partir de doubles liaisons. Il est la conséquence du blocage de la rotation autour de la liaison des carbones éthyléniques $>\text{C}=\text{C}<$, mais aussi du carbone et de l'azote dans la fonction imine $>\text{C}=\text{N}-$ et ses dérivées (oxime, hydrazone, semicarbazone, thiosemicarbazone).

Si l'on considère les isomères représentés dans la figure suivante, celui qui a deux hydrogènes ou deux groupes identiques disposés sur chaque carbone Sp^2 , différents des deux autres substituants de ces carbones, et du même côté de la double liaison, est appelé isomère « cis », et l'autre, qui a les deux hydrogènes ou groupes de même nature, de part et d'autre de la double liaison est appelé isomère « trans ».

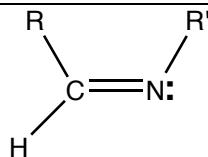


isomère *trans*

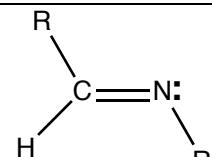


isomère *cis*

Ce type d'isométrie se retrouve dans les composés qui ont une double liaison $>\text{C}=\text{N}-$, présente dans les imines, les oximes, les hydrazones, les semicarbazones et thiosemicarbazones, composés formés par réactions d'aldéhydes, respectivement, avec l'ammoniac (ou les amines primaires), l'hydroxylamine, les hydrazines monosubstituées, le semicarbazide et le thiosemicarbazide. Dans ce cas, le doublet libre de l'azote joue le rôle d'un 4^e substituant. Lorsque les groupes R et R', dans les imines, R et OH dans les oximes, R et NHR' dans les hydrazones, et R et NHCONH₂ dans les semicarbazones, sont du même côté de la double liaison, l'isomère correspondant est dit « *syn* », dans le cas contraire, il est dit « *anti* », ce sont donc les équivalents des termes *cis* et *trans* utilisés seulement pour les éthyléniques.



Imine "*syn*"



Imine "*anti*"

Encore souvent utilisées, les dénominations *cis*, *trans*, *syn* et *anti* sont désormais obsolètes et remplacées par les dénominations E et Z définies ci-après.

Les isomères géométriques E et Z

Dans le cas particulier où chaque carbone de la double liaison éthylénique porte des substituants identiques comme ci-dessus, il est facile de distinguer les deux isomères, mais dans le cas contraire, c'est impossible. C'est pourquoi il a été proposé de ranger les isomères plans géométriques dans deux séries, l'une E, et l'autre, Z.



Pour définir à quel type d'isomère E ou Z, un composé éthylénique appartient, il faut utiliser les règles de Cahn, Ingold et Prelog (1966), d'abord utilisées en

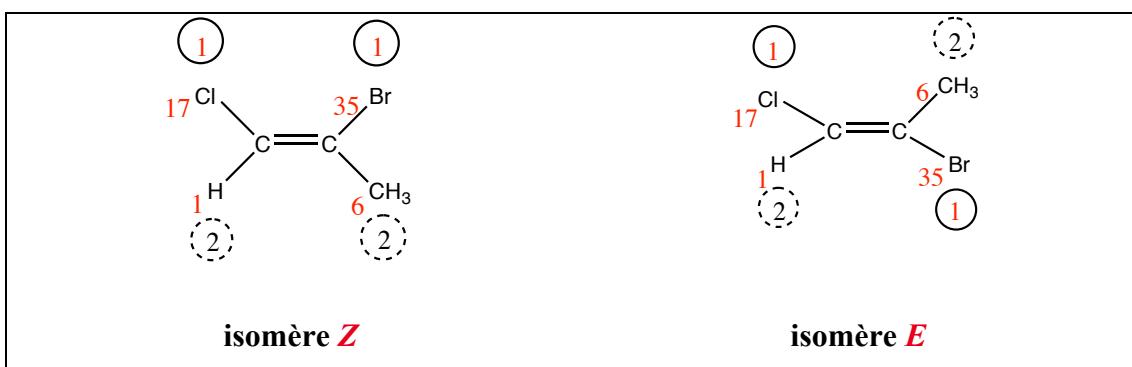
stéréochimie. Les substituants de chaque carbone de la double liaison sont d'abord ordonnés (1^{er} ou 2^e) en fonction des numéros atomiques Z des éléments directement liés à ce carbone et appartenant aux substituants.

Au numéro atomique (Z) le plus élevé correspond le substituant classé premier. Dans le cas où les numéros atomiques de ces 2 éléments sont identiques, on considère ceux des éléments placés en position β par rapport au carbone éthylénique, et ainsi de suite.

Lorsque les deux substituants classés premiers sont du même côté de la double liaison, l'isomère est dit Z (de l'allemand, « zusammen », ensemble), et dans le cas contraire, l'isomère est dit E (de l'allemand « entgegen », opposé).

Pour les isomères proposés dans le premier exemple sur la figure suivante, on voit qu'il est facile de classer ^{17}Cl et ^1H , du premier carbone de la double liaison. Il en est de même pour ^{35}Br et $^6\text{CH}_3$, substituants du second carbone.

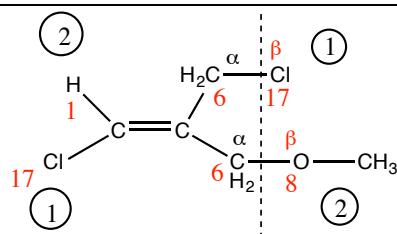
1^{er} exemple :



Dans le second exemple, le classement des deux substituants carbonés du second carbone éthylénique nécessite de considérer les atomes en β du carbone éthylénique dans la mesure où les deux substituants ont chacun un groupe méthylène CH_2 directement lié au carbone éthylénique.



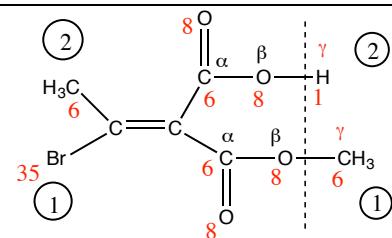
2^e exemple:



isomère *E*

Dans ce troisième exemple, le classement des deux substituants du premier carbone éthylénique nécessite de prendre en considération les atomes en position γ par rapport au second carbone éthylénique.

3^e exemple:



isomère *Z*

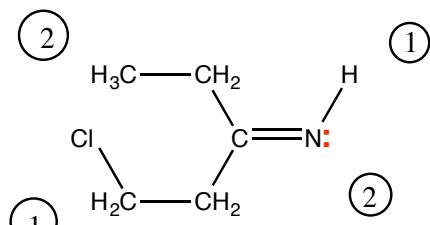
Il faut remarquer que les groupes qui ont les plus hauts degrés d'oxydation sont prioritaires par rapport à ceux qui sont moins oxydés, dans une même série (ex : $-\text{COOH} > -\text{CHO} > -\text{CH}_2\text{OH} > -\text{CH}_3$, et $-\text{C}\equiv\text{CH} > -\text{CH}=\text{CH}_2 > -\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

On peut aussi utiliser les dénominations *Z* et *E* pour tous les isomères géométriques formés à partir de doubles liaisons $>\text{C}=\text{N}-$. Ils remplacent respectivement les vieilles dénominations de *syn* et *anti*.

Dans ce cas, H, ou tout autre élément, est prioritaire par rapport à un doublet libre, considéré, dans ce cas, comme un substituant de l'azote, comme dans le cinquième exemple.



4^e exemple

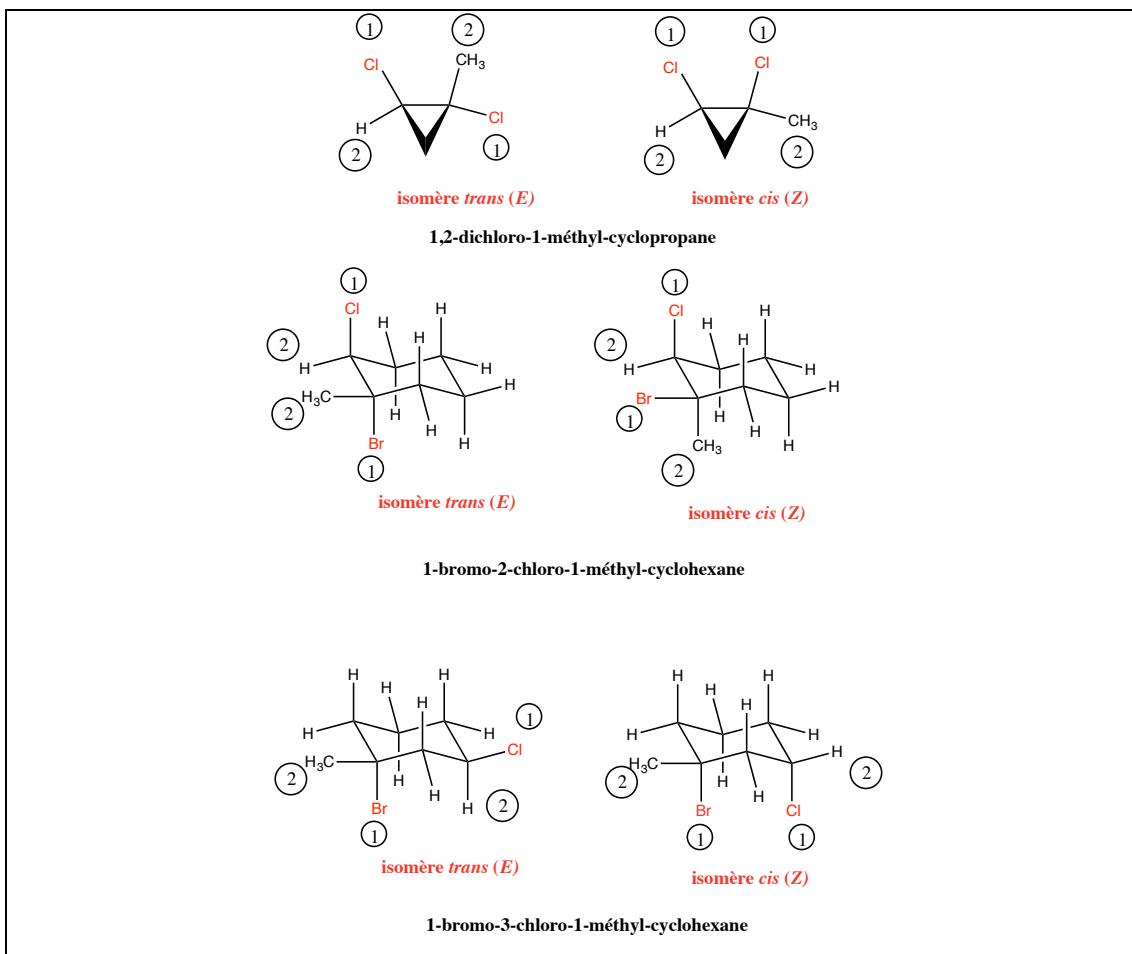


On peut donner le classement suivant des substituants les plus classiques :

I > Br > Cl > SO₂R > SOR > SR > SH > F > OCOR > OR > OH > NO₂ > NO > NHCOR > NR₂ > NHR > NH₂ > CX₃ (X = halogène) > COX > CO₂R > CO₂H > CONH₂ > COR > CHO > CR₂OH > CH(OH)R > CH₂OH > C≡CR > C≡CH > C(R)=C(R₂) > C₆H₅ > CR₃ > CHR₂ > CH₂R > CH₃ > T > D > H
(R = groupe alkyle CH₃, C₂H₅...)

2.2.2.2.2 Isomérie cyclanique Cis/Trans :

La diastéréoisomérie cis-trans est utilisée dans les composés cycliques. Ce qui a été indiqué pour les isomères géométriques E et Z peut s'appliquer aussi aux composés cycliques. Dans ce cas, l'isomère Trans (E) est celui qui a les groupes de plus haute priorité de part et d'autre du plan défini par le cycle (cyclopropane) ou du plan moyen (cyclohexane), et inversement, pour les isomères Cis (Z) correspondants. Trois exemples sont donnés dans la figure suivante.

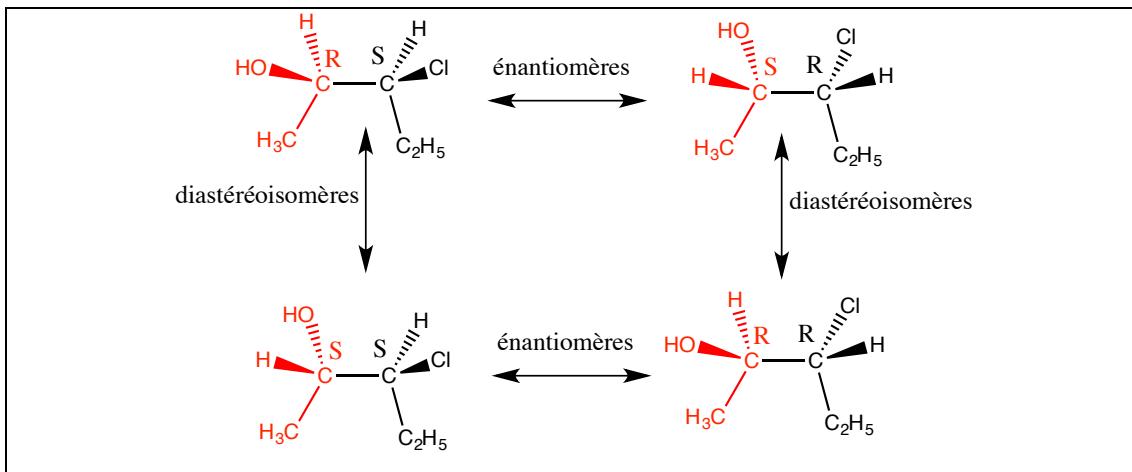


2.2.2.2.3 Molécules comportant plusieurs C*

La diastéréoisomérie est dû à la présence de 2 (ou plus) C* dans une molécule. De telles molécules sont fréquentes dans la nature et notamment dans les composés naturels: sucres, acides aminés...

Une molécule contenant plus d'un carbone asymétrique n'est pas nécessairement chirale. Pour une structure donnée, il n'existe qu'une molécule image dans un miroir ; les autres structures possibles sont des diastéréoisomères.

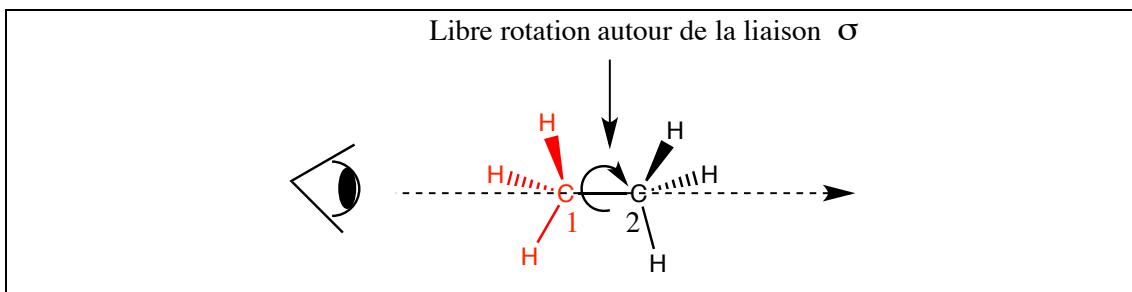
Quand une molécule possède plusieurs carbones asymétriques, on prévoit 2 configurations possibles pour chacun. Il peut donc exister 2^n stéréo-isomères. Cette règle permet de prévoir le nombre maximal de stéréo-isomères, mais si certains substituants sont identiques ce nombre maximal ne sera pas atteint (car le nombre d'arrangements possible est plus petit).



Règle : si une molécule contient **n** carbones asymétriques, le nombre de stéréoisomères est 2^n (des éléments de symétrie interne diminuent ce nombre).

2.2.3 Stéréoisomères conformationnels, conformères ou rotamères

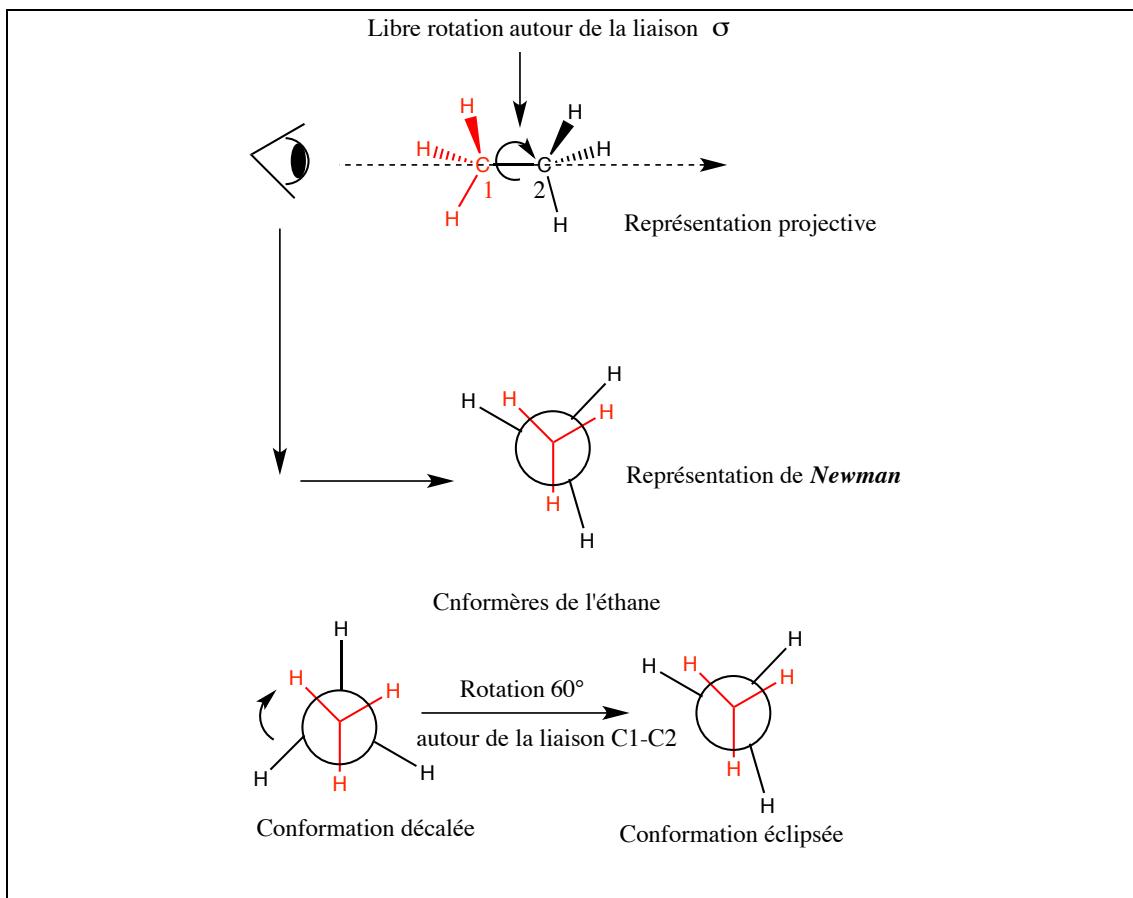
Les molécules qui peuvent former divers stéréoisomères par simple(s) rotation(s) autour de leurs liaisons simples σ sont dites « molécules flexibles » : les différentes structures spatiales qui en résultent sont appelées conformations. Deux stéréoisomères de conformations différentes sont appelés conformères ou rotamères.



L'étude de l'existence des conformations privilégiées d'une molécule et des relations physicochimiques et chimiques qui l'accompagnent est appelée « analyse conformationnelle ». La représentation de Newman des conformères permet de l'appréhender très facilement.

2.2.3.1 Les conformations de l'éthane : $\text{CH}_3\text{-CH}_3$

Les deux structures de l'éthane (décalée et éclipsée) représentées ci-dessous se déduisent l'une de l'autre par rotation, d'un angle, autour de l'axe de la liaison C-C.



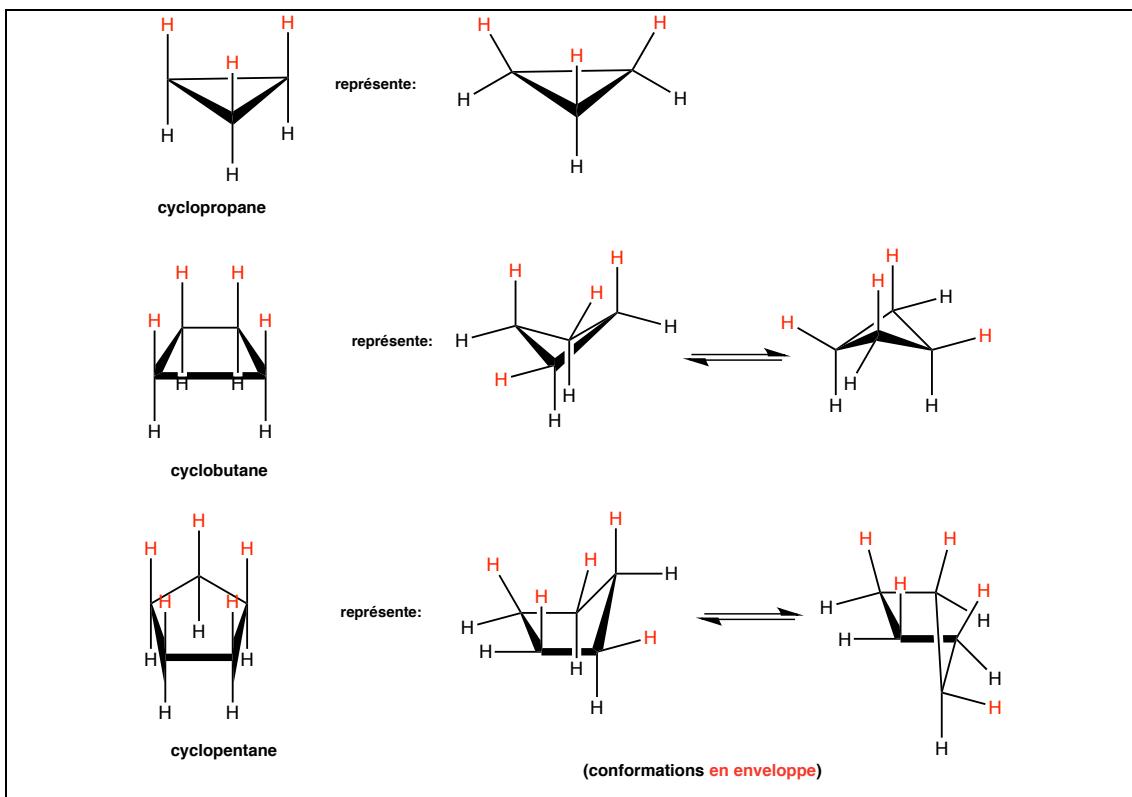
Aspect énergétique: Si l'on considère l'énergie potentielle de cette molécule, on s'aperçoit qu'elle varie suivant la position respective des hydrogènes des deux carbones adjacents. D'un point de vue énergétique, il existe deux positions extrêmes :

- l'éthane éclipsé, conformation la moins stable (énergie potentielle maximale)
- l'éthane décalé, conformation la plus stable (énergie potentielle minimale).

2.2.3.2 Conformations des cycloalcanes

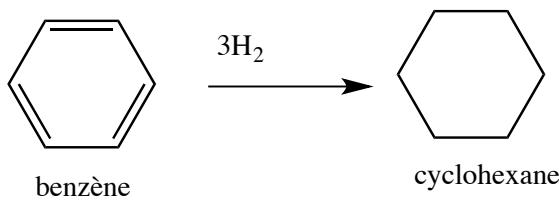
2.2.3.2.1 Conformations du cyclopropane, du cyclobutane et du cyclopentane

Le cyclopropane ne possède qu'une seule conformation car il est plan tandis que le cyclobutane et le cyclopentane sont en équilibre chacun avec deux conformations qui se situent chacune dans deux plans, dites « en enveloppe » dans le cas du cyclopentane.

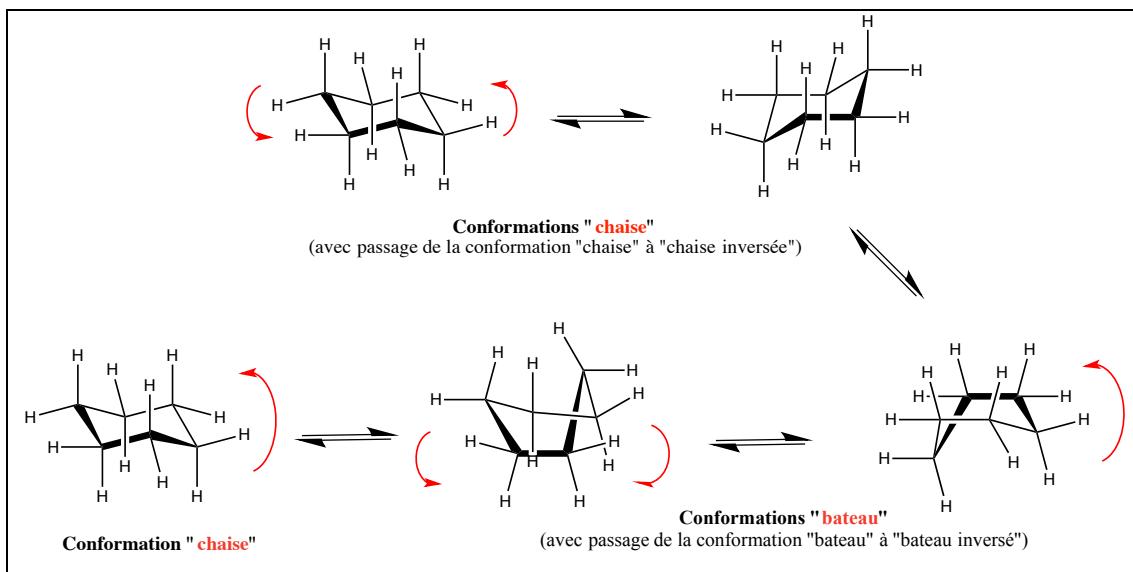


2.2.3.2.2 Conformations du cyclohexane

Le cyclohexane est un cycloalcane saturé obtenu par hydrogénéation totale du ben- zène.



C'est une structure qui est présente dans de nombreux composés naturels comme les stéroïdes (cholestérol, hormones stéroïdes...). Tous les carbones sont hybridés « sp^3 » avec des angles de valence de 109° , ce qui est inférieur à l'angle dièdre d'un hexagone (120°). On en déduit facilement que le cyclohexane ne peut pas être plan et subit une torsion de ses liaisons. Il peut exister sous 4 conformations principales : 2 conformations rigides appelées « chaise » et 2 conformations flexibles appelées « bateau », en raison de leurs analogies de formes :

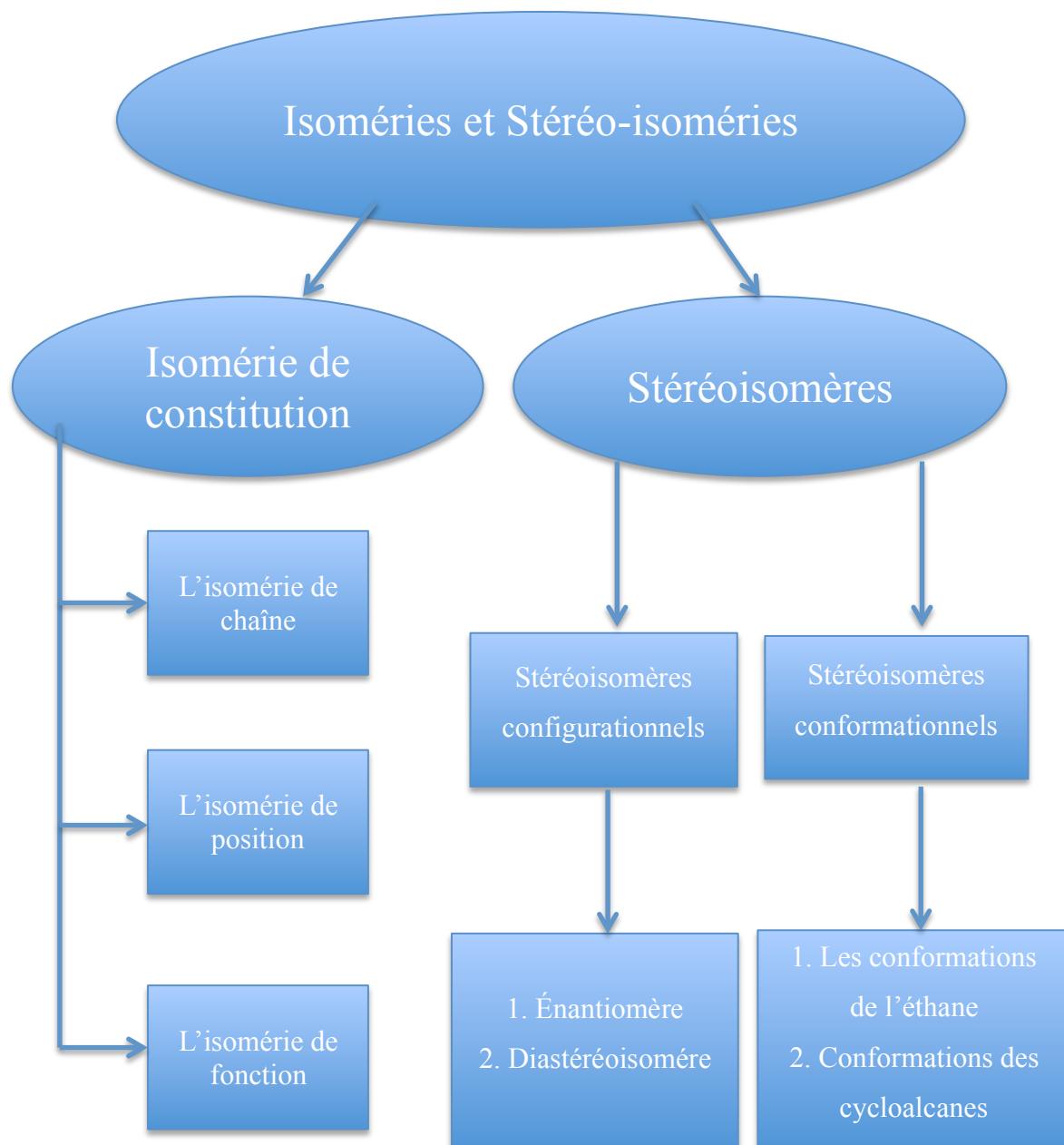


Les conformations « chaise » sont celles dont les interactions entre les divers substituants (surtout lorsqu'ils sont différents de H) sont les moins importantes, (tension transannulaire faible) en raison de leur éloignement maximum les uns des autres, et l'énergie potentielle de la molécule la plus faible, ce qui rend ces conformations les plus stables, à température ordinaire. Elles sont donc favorisées.

Le passage d'une forme « chaise » à la forme « chaise inversée » nécessite beaucoup d'énergie en raison de la rigidité de cette conformation. Il en est de même du passage de la conformation « chaise » à la conformation « bateau ».

Par contre, le cyclohexane en conformation « bateau » présente une flexibilité telle, qu'une de ses liaisons peut être tordue par rapport à celle adjacente en produisant des conformations appelées « bateau-croisé » ou « bateau-flexible », légèrement plus stables que les conformations « bateau » donc favorisées. Le passage d'une conformation « bateau-croisé » à son inverse s'effectue via la conformation « bateau » avec apport d'énergie.

Aspect énergétique: A température ambiante, l'agitation thermique permet d'obtenir toutes les conformations. Les conformations chaises sont de loin les plus stables et les plus abondantes (99 % des molécules). En effet, pour les conformations chaise, toutes les liaisons sont décalées, ce qui est favorable énergiquement. Le cas est différent pour les autres conformations, telles que des conformations bateau et des conformations croisées.



3 Références & Bibliographie conseillée

- . Arnaud, Paul. Cours de chimie organique, Dunod, 18^e édition, 2009.
- . Solomons, Graham et Fryhle, Craig. Chimie organique, Dunod. 7^{ème} édition, 2000.
- . Clayden.Greeves, Warren .Wothers,Chimie organique,edition De Boeck 2003
- . J. DROUIN, Introduction à la chimie organique, librairie du CEDRE, 2005
- . McMurry, John, Chimie organique - les grands principes, Dunod, 2000.
- . <http://www.tsp7.net/cours/Cours-3-Stereochimie.pdf>
- . <http://nadia-boulekras.e-monsite.com/medias/files/4-stereochimie-1.pdf>