

Partie 1 : Généralités préparant à l'étude des fonctions

Chapitre 2. Stéréochimie

1. Généralités

1.1. Eléments constitutifs et modes d'écriture des composés organiques

Mêmes les composés organiques les plus compliqués, formés de plusieurs milliers d'atomes, ne comportent le plus souvent qu'un très petit nombre d'éléments différents. Beaucoup de ces composés ne renferment que du carbone et de l'hydrogène, et il est rare qu'ils comportent plus de quatre ou cinq éléments différents.

Ainsi, les éléments constitutifs des molécules organiques sont par ordre de fréquence décroissant :

- les quatre éléments C, H, O, N,
- les non-métaux tels que Cl, Br, I, S, P, As...
- les métaux tels que Na, Li, Mg, Zn, Cd, Pb, Sn...

Il existe plusieurs façons d'écrire ces composés organiques en fonction des propriétés que l'on cherche à étudier :

- La formule brute, qui ne présente que peu d'intérêt, puisqu'elle ne renseigne pas sur l'enchaînement des atomes.
Exemple : $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (urée).
- La formule semi-développée qui suffit parfois à rendre compte de l'enchaînement des atomes.
Exemple : $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2$.
- La formule développée qui est souvent nécessaire pour pouvoir complètement expliciter la disposition des atomes les uns par rapport aux autres.
Exemple :
$$\begin{array}{ccccc} \text{H} & - & \text{N} & - & \text{C} & - & \text{N} & - & \text{H} \\ & & | & & || & & | & & \\ & & \text{H} & & \text{O} & & \text{H} & & \end{array}$$

1.2. Notions d'isomérisation

Des isomères sont des composés possédant la même formule brute (leurs molécules sont donc formées des mêmes atomes en nombre égal), mais dont la formule développée est différente.

Il est d'usage de classer les isomérisations en deux grands types :

- l'isomérisation plane,
- l'isomérisation stérique ou stéréoisomérisation.

2. Isomérisation plane

Deux isomères plans diffèrent par les connections qui existent entre leurs atomes. On passe d'un isomère à l'autre par une ou plusieurs permutations d'atomes ou groupes d'atomes, c'est à dire en coupant des liaisons et en les rétablissant sur un autre atome que celui d'origine.

L'isométrie plane peut-être décrite par le seul recours aux formules développées planes et il existe trois types d'isométrie plane :

- l'isométrie de constitution,
- l'isométrie de squelette,
- l'isométrie de position.

2.1. Isométrie de constitution

C'est le cas le plus général, les fonctions et les enchaînements de la chaîne carbonée sont différents. En fait, le seul point commun entre des isomères de constitution est leur formule brute. Leurs propriétés physiques et chimiques sont donc radicalement différentes.

Exemple :

Ethanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) et diméthyléther ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$)

Du point de vue chimique, l'un est un alcool qui réagit avec le sodium en donnant un dégagement d'hydrogène, l'autre est un éther qui ne réagit pas avec le sodium.

Du point de vue physique, l'éthanol est liquide et bout à $78,5^\circ\text{C}$, tandis que le diméthyléther est un gaz qui se liquéfie à -23°C .

2.2. Isométrie de squelette

Ce sont des isomères qui ont les mêmes fonctions, mais qui se différencient par un enchaînement différent des atomes de carbone (squelette carboné différent).

Exemple :



Ces deux composés sont des alcools, mais ils diffèrent par leur squelette carboné.

2.3. Isométrie de position

Elle correspond au cas où les fonctions et le squelette carboné sont les mêmes, mais où la fonction principale occupe des positions différentes sur cette chaîne carbonée.

Exemple :



3. Stéréoisométrie

Dans le cas de la stéréoisométrie, aussi appelée isométrie stérique, les fonctions sont identiques, l'enchaînement des carbones est le même, mais la disposition relative des atomes dans l'espace est différente.

La stéréoisométrie ne peut être décrite qu'en ayant recours à des représentations spatiales des molécules et il existe deux types de stéréoisométrie :

- l'isomérisation de conformation,
- l'isomérisation de configuration.

3.1. Isomérisation de conformation

3.1.1. Définitions

Les conformations d'une molécule sont les arrangements d'atomes dans l'espace, qui ne se différencient que par des rotations autour de liaisons simples σ .

Les différentes conformations d'une molécule sont appelées « conformères ». En général, il suffit de 15 kJ.mol^{-1} pour passer d'une conformation à une autre, on ne pourra donc pas isoler les différents conformères les uns des autres.

3.1.2. Modes de représentation

Comme nous l'avons vu, les stéréoisomères diffèrent par la disposition relative de leurs atomes dans l'espace. L'analyse de ces stéréoisomères pose donc le problème de la représentation d'une structure tridimensionnelle sur un plan.

Ainsi, deux représentations simplifiées sont habituellement utilisées pour figurer les différentes conformations d'une molécule :

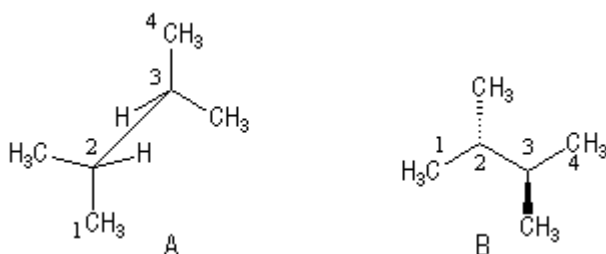
- la représentation de Cram ou représentation projective,
- la représentation de Newman.

3.1.2.1. Représentation de Cram ou du « coin volant »

La représentation de Cram utilise les conventions suivantes :

- liaison dans le plan : trait simple,
- liaison en avant du plan : trait gras,
- liaison en arrière du plan : trait pointillé.

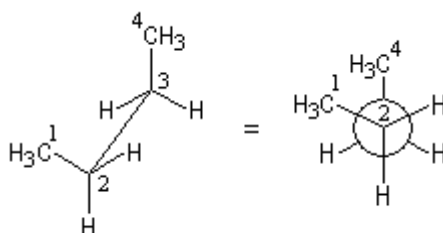
Par exemple, le dessin suivant représente l'un des stéréoisomères du 2,3-diméthylbutane en représentation perspective (A) et en représentation de Cram (B) :



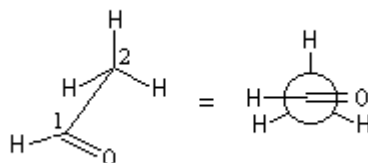
3.1.2.2. Représentation de Newman

Une telle représentation est obtenue en regardant la molécule suivant l'axe C – C, et en projetant la molécule sur un plan perpendiculaire à cet axe.

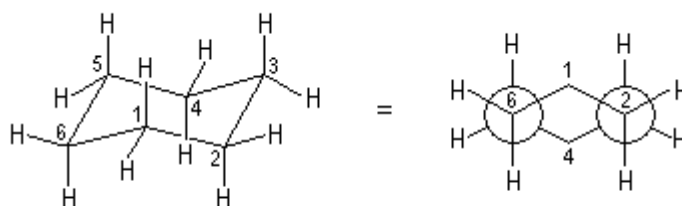
Exemple 1 : Le butane en projection selon l'axe C₂C₃.



Exemple 2 : L'éthanal en projection selon l'axe C_1C_2 .



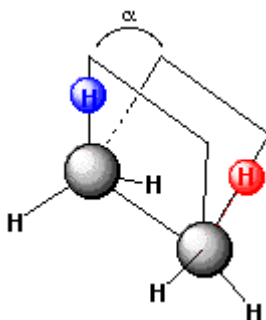
Exemple 3 : Le cyclohexane en projection selon l'axe C_1C_4 .



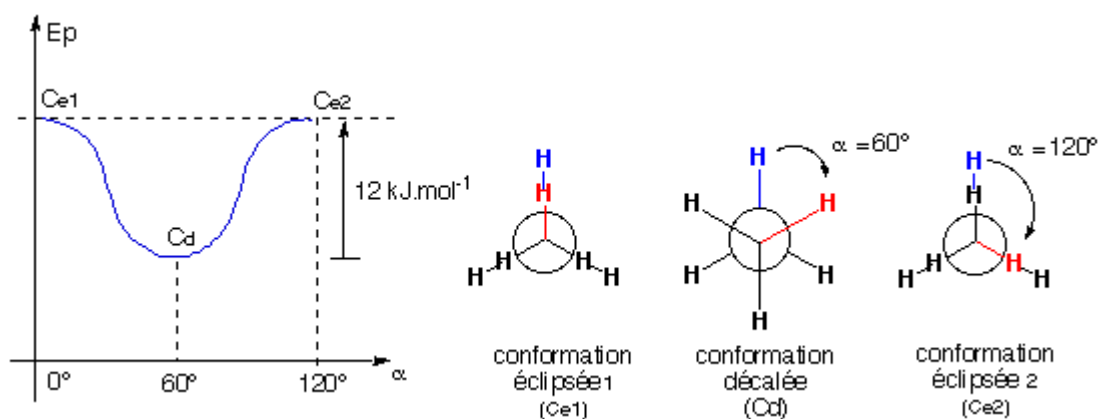
3.1.3. Conséquences énergétiques

3.1.3.1. L'éthane

Considérons l'angle dièdre α , et examinons la courbe de l'énergie potentielle de cette molécule quand α varie de 0° à 120° .



On observe ainsi deux conformations dites « éclipsées » (les atomes d'hydrogène sont proches) et une conformation dite « décalée » (les atomes d'hydrogène sont éloignés) :



On peut donc en conclure les points suivants :

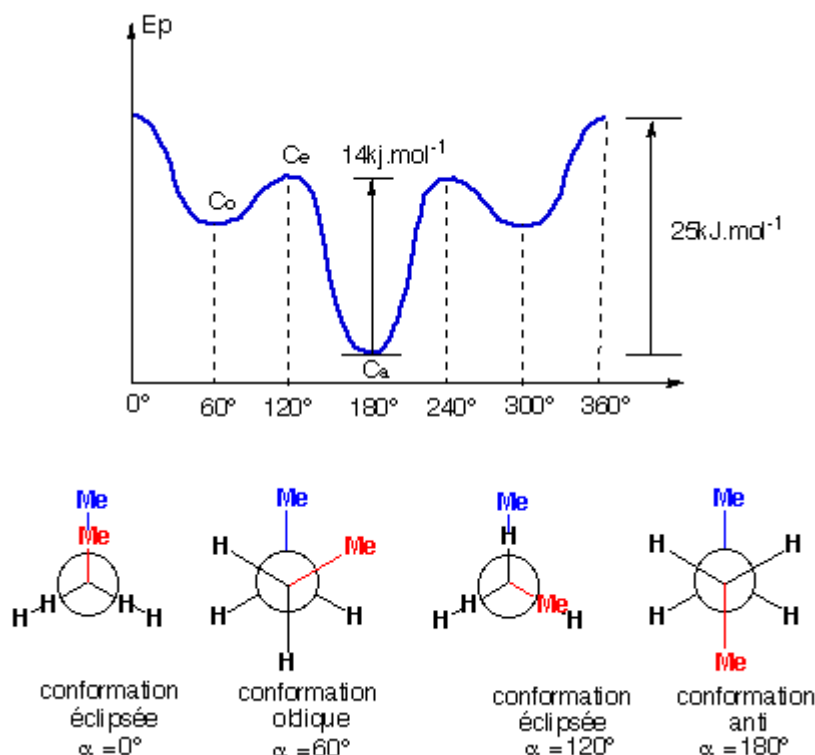
- Il existe une infinité de conformations entre $\alpha = 0^\circ$ et $\alpha = 360^\circ$ et on passe d'une conformation à une autre par simple rotation autour d'une liaison (ici C – C).
- La barrière de rotation est faible (12 kJ.mol^{-1}) et les molécules peuvent donc trouver cette énergie à l'occasion de chocs entre elles dès la température ordinaire.
- Les conformères décalés (Cd) ont une énergie plus basse, ils sont donc plus stables que les conformères éclipsés (Ce). Ainsi, 99% des molécules d'éthane ont une conformation décalée.

Remarque :

Pendant de nombreuses années les chimistes ont pensé que la répulsion du nuage électronique des atomes d'hydrogène déstabilisait les conformères éclipsés. Des résultats récents (V. Pophristic et L. Goodman, *Nature* **411**, 2001) montrent que la stabilité des conformères décalés peut avoir une autre origine.

3.1.3.2. Le butane

Comme dans le cas de l'éthane, considérons la courbe de l'énergie potentielle en fonction de l'angle α .



On peut donc en conclure qu'entre 0° et 360°, il existe :

- 3 conformères éclipsés (Ce) ayant une énergie élevée ($\alpha = 0^\circ, 120^\circ$ et 240°),
- 2 conformères obliques (Co) de plus basse énergie ($\alpha = 60^\circ$ et $\alpha = 300^\circ$),
- 1 conformère anti (Ca) qui représente la conformation la plus stable ($\alpha = 180^\circ$).

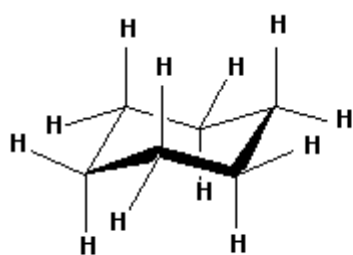
Remarque :

Le conformère oblique a une énergie plus élevée que celle du conformère anti. Ceci est essentiellement dû à l'encombrement volumique (ou stérique) des deux groupes méthyles voisins qui le déstabilisent. Dans le cas des conformères éclipsés, la déstabilisation est encore plus importante, les deux groupes (deux méthyles ou un méthyle et un hydrogène) étant dans le même plan.

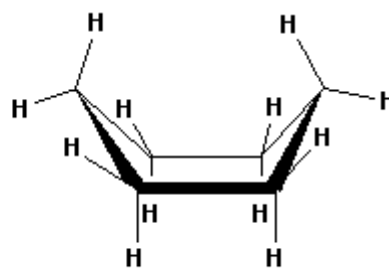
3.1.3.3. Le cyclohexane

Le cycle du cyclohexane présente un intérêt particulier du fait qu'il est présent dans la structure de nombreux composés naturels (stéroïdes, terpènes...).

Le cyclohexane peut prendre deux conformations principales, appelées « forme chaise » et « forme bateau » :



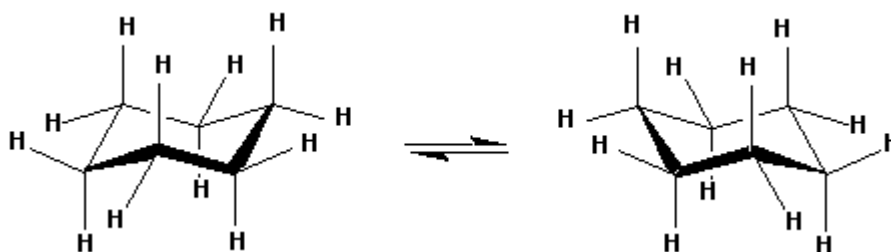
Conformation chaise



Conformation bateau

Ces deux formes se transforment facilement l'une dans l'autre. Cependant, la conformation « bateau » est moins stable car elle comporte huit liaisons C – H éclipsées deux par deux, alors que dans la conformation « chaise », les liaisons C – H de deux carbones voisins sont toujours décalées.


Notons que l'on peut également très facilement passer d'une conformation « chaise » à une autre conformation « chaise » :




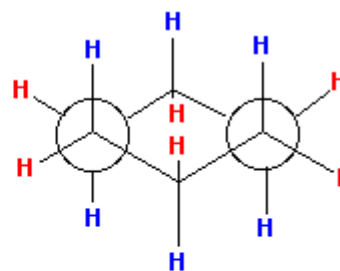
Ainsi, il est possible de différencier deux types d'hydrogène :

- les hydrogènes axiaux (en bleu), disposés de part et d'autre du plan du cycle,
- les hydrogènes équatoriaux (en rouge), proches du plan du cycle.



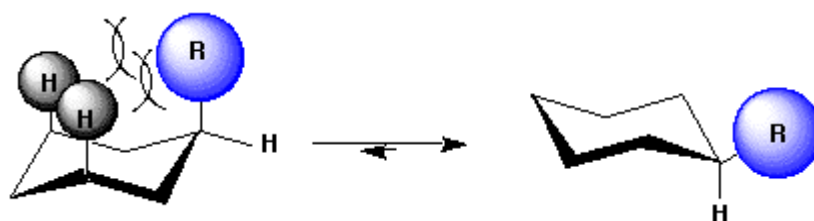

hydrogène
axiale


hydrogène
équatoriale



Représentation de NEWMAN
de ce que voit l'observateur

Cependant, l'interconversion entre 2 conformères « chaise » peut-être rendue beaucoup plus difficile dans le cas où le cycle est substitué par un groupe volumineux :

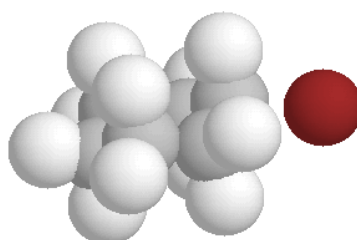


En effet, dans l'exemple ci-dessus, la conformation de gauche, où le groupe R est en position axiale, est le siège d'interactions importantes. La conformation de droite est donc de loin la conformation prépondérante.

Exemple :

Substituant R	Br	CH ₃	C(CH ₃) ₃
% du conformère avec R en position équatoriale à 25°C	72%	94%	> 99%

D'une manière générale, l'équilibre est toujours déplacé en faveur de la forme dans laquelle le substituant le plus encombrant est en position équatoriale. En effet, dans cette position, le substituant est beaucoup mieux « dégagé » du reste de la molécule :



Bromocyclohexane