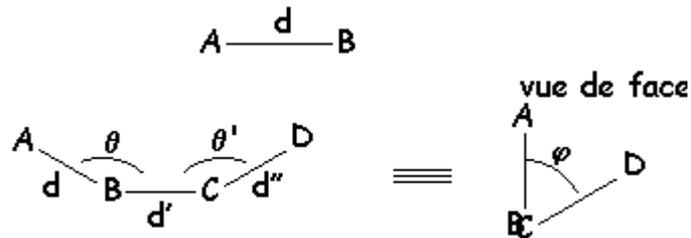


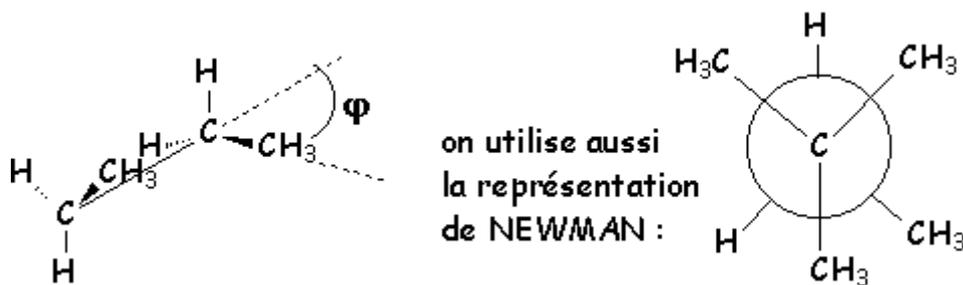
1. Facteurs définissant la géométrie des molécules.

Il faut connaître les distances interatomiques et l'angle θ des diverses liaisons que fait un atome. Pour plus de 4 atomes successifs, il faut également connaître l'angle de torsion φ



Dans les molécules hydrocarbonées c'est l'angle de torsion (ou angle dièdre) entre les liaisons C --- C qui importe.

Le butane est ainsi représenté dans l'espace :



Les modifications de la géométrie résultant de la variation de cet angle φ par rotation autour de l'axe C---C changent la **conformation** de la molécule.

La **configuration** d'une molécule de constitution définie est la disposition de ces atomes dans l'espace, sans tenir compte de celles qui ne se différencient que par rotation autour d'une liaison, par exemple :



En général, il suffit de $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour passer d'une conformation à une autre. On ne pourra donc pas isoler les conformères les uns des autres, alors que les isomères de configuration sont facilement séparables.

1.1. Longueur des liaisons.

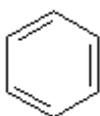
Elles sont accessibles grâce à la diffraction électronique et à la diffraction des rayons X. Leur connaissance permet d'attribuer à chaque atome un rayon de covalence : = longueur de liaison. Voici quelques valeurs (en nm) :

H entre 0,028 et 0,037	C : 0,0772	N : 0,074	O : 0,074	F : 0,072
B : 0,081	Si : 0,117	P : 0,110	S : 0,104	Cl : 0,099
	Ge : 0,122	As : 0,121	Se : 0,117	Br : 0,114
	Sn : 0,140	Sb : 0,141	Te : 0,137	I : 0,133

Pour les atomes doublement et triplement liés, il y a diminution du rayon de covalence :

C— : 0,0772	N— : 0,074	O— : 0,074
-------------	------------	------------

C= 0,0667	N= 0,062	O= 0,062
C≡ 0,0603	N≡ 0,055	O≡ 0,055



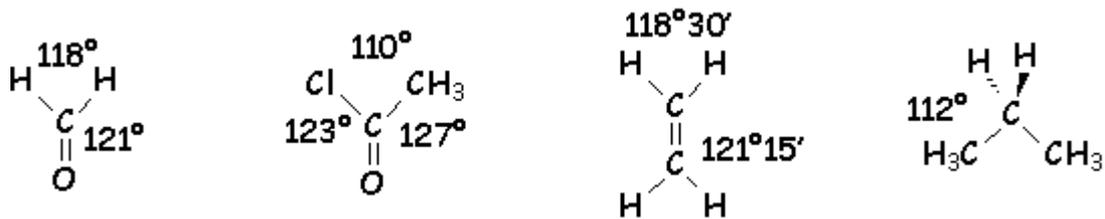
Lorsqu'il y a résonance, on constate une nouvelle contraction de la liaison. Dans le benzène de Kékulé, on peut imaginer qu'en moyenne le rayon de covalence est égal à $(0,0772 + 0,0667)/2 = 0,0720$ nm. On trouve en réalité 0,070 nm.

Les liaisons simples C—C varient selon le type de carbone :

	tétraédrique	trigonal	linéaire
tétraédrique	0,154	0,150	0,146
trigonal		0,148	0,143
linéaire			0,138

1.2. Angles de valence.

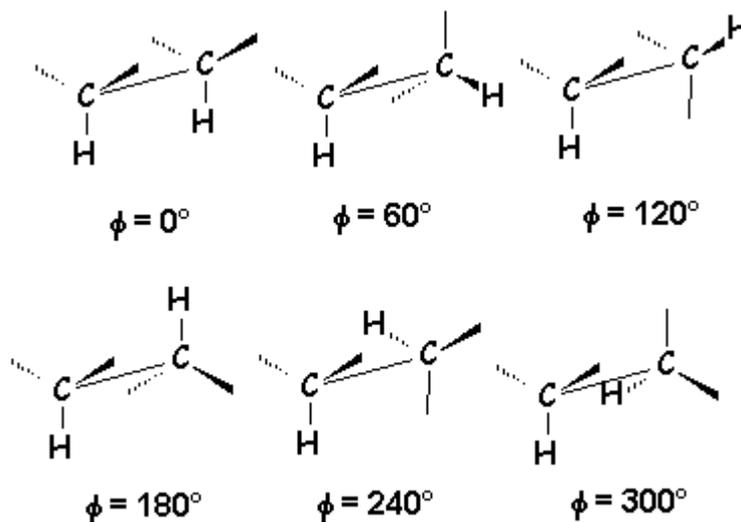
Pour un carbone trigonal $\Rightarrow \alpha = 120^\circ$. En réalité, les angles ne sont pas tout à fait ceux que l'on acceptera dans la pratique ($109^\circ 28'$ pour un carbone tétraédrique, 120° pour un carbone trigonal), par exemple :



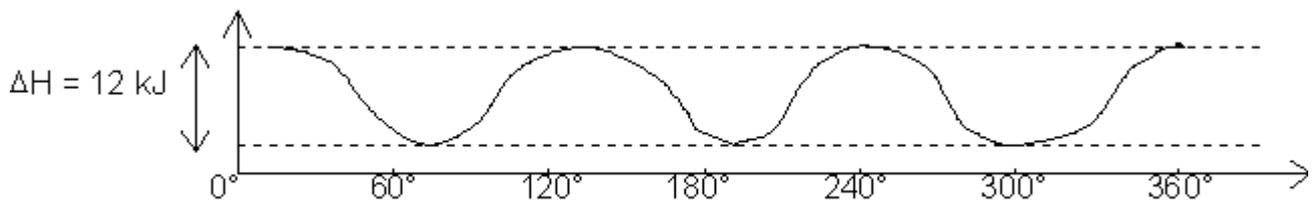
Pour les dérivés azotés : NF_3 : 102° ; NH_3 : $106^\circ 45'$; $\text{N}(\text{CH}_3)_3$: 109°

1.3.1. Conformations de l'éthane.

La valeur de l'énergie potentielle de la molécule varie en fonction de l'angle dièdre φ entre deux liaisons C—H prises comme référence. Elle est de l'ordre de 12 kJ lorsque les atomes sont en vis-à-vis.



La variation de l'énergie potentielle en fonction de φ est :

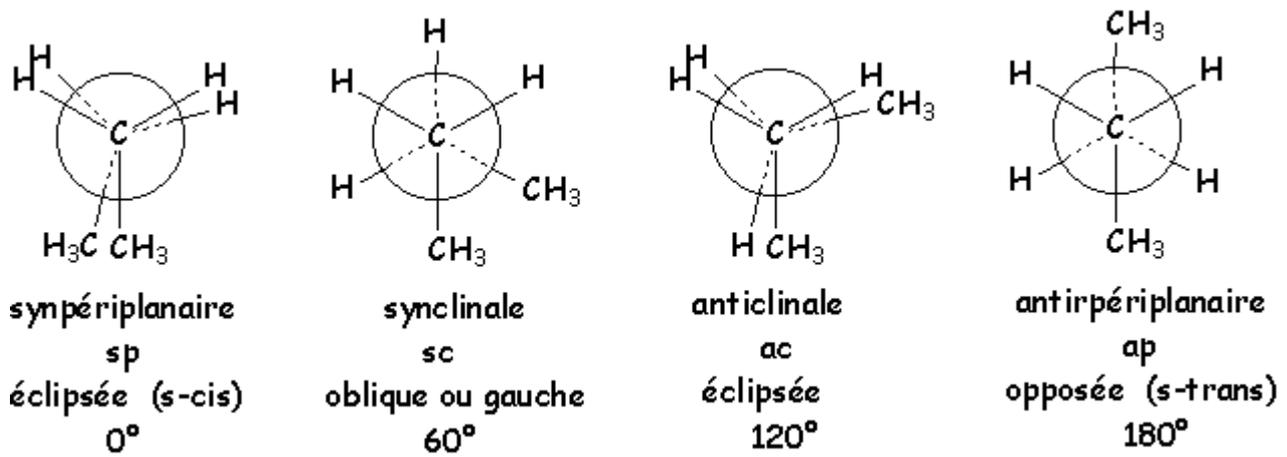


On montre qu'il y a 5 molécules sur 1000 en conformation éclipsée (vis-à-vis). (on a les mêmes conformations pour $\varphi = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$ et $\varphi = 60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$, ces trois dernières étant des conformations décalées). Ceci grâce à la relation de

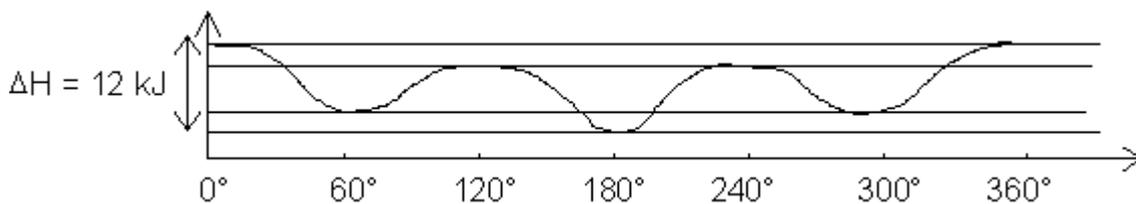
$$\text{BOLTZMANN} : \frac{n_d}{n_e} = e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

1.3.2. Conformation du butane.

Il y a quatre conformations remarquables :



La variation d'énergie de formation est maintenant la suivante :



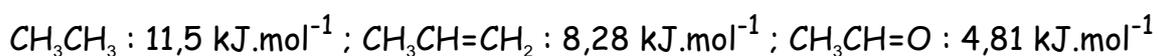
1.3.3. Barrières de rotation

En général, la barrière de rotation augmente quand le volume des substituants s'accroît :



1.3.3.1. Rotation autour d'une liaison $\text{C}_{\text{trigonal}} - \text{C}_{\text{tétraédrique}}$

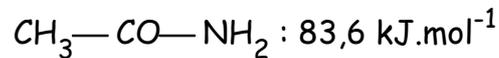
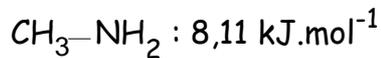
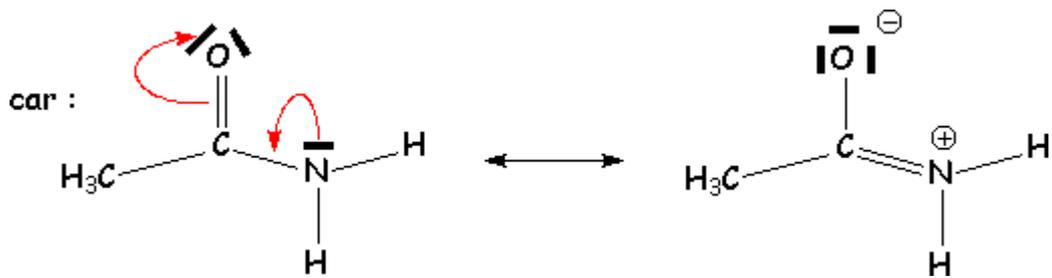
La barrière de rotation s'abaisse :



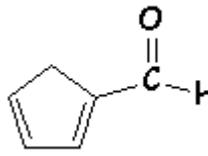
Elle s'abaisse encore plus quand le C trigonal porte un autre substituant que H : $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{OH}$: 2 kJ.mol⁻¹.

1.3.3.2. Rotation autour d'une liaison $\text{C}_{\text{trigonal}} - \text{Z}$

Alors que la barrière de rotation est normale pour une liaison $\text{C}_{\text{tétraédrique}} - \text{Z}$, elle est très importante dans le cas présent, à cause de la résonance entre Z et le système π voisin :



1.3.3.3. Rotation autour d'une liaison $C_{\text{trigonal}} - C_{\text{trigonal}}$


 Dans le butadiène nous avons vu que la forme s-trans était plus stable que la forme s-cis ; la barrière de rotation vaut alors : 21 kJ.mol^{-1} . Elle est encore plus forte dans le cas des dérivés carbonylés ($\text{C}=\text{O}$) conjugués. Exemple du furfural : la barrière vaut 42 kJ.mol^{-1} . (s-trans, le plus stable)

2. Facteurs modifiant la géométrie des molécules

2.1. Moments dipolaires.


 La liaison covalente entre deux éléments d'électronégativité différente, polarisée par suite du déplacement électronique vers l'atome le plus électro-négatif, fait apparaître des charges partielles aux extrémités de la liaison : $\delta^+ \quad \delta^-$. Cet effet est encore plus marqué dans le cas liaisons multiples : $\text{CH}_3\text{-Cl}$

L'existence de ces dipôles permet d'expliquer la plupart des réactions en chimie organique. Les moments dipolaires des principales liaisons ont les valeurs suivantes en DEBYE ($1 \text{ D} = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$).

H-C	H-Cl	H-Br	H-O	H-S	H-N	H-C	C-Cl	C-Br	C-O	C-N
0,3	1,03	0,78	1,53	0,68	1,31	0,30	1,56	1,48	0,86	0,40

C=O	C=S	C=N	C ^o N	N ₄ ³ O	N ⁺ -O ⁻	N=O
2,4	2,8	0,9	3,6	0,3	3,2	2,0

Calcul du pourcentage ionique d'une liaison : O—H . On calcule le rapport entre le moment dipolaire réel et le moment dipolaire théorique obtenu si cette liaison était totalement ionisée : $\text{O}^- \cdots \text{H}^+$:

$$\% \text{ ionique} = \frac{\mu_{\text{réel}}}{d_{\text{OH}} \cdot e} \quad \text{or } \mu_{\text{réel}} = 1,53 \text{ D} = \frac{1,53}{3} \cdot 10^{-29} \text{ C.m}$$

$$\text{soit } \% \text{ ionique} = \frac{1,53 \times 10^{-29} \times 100}{3 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 1,05 \times 10^{-10}} = 30,4\%$$

2.2. Liaison hydrogène.

La formation d'une liaison H est susceptible d'intervenir dans les conformations d'une molécule en favorisant l'une d'entre elles, qui peut parfois être la forme éclipsée :

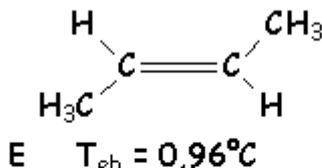
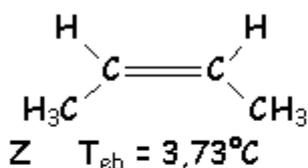


3. Isomérisation Z - E.

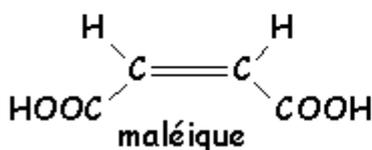
Dans le cas des composés présentant une double liaison, la barrière de rotation est très élevée autour de cette double liaison et le passage d'une forme à l'autre implique la rupture de la liaison π . C'est l'isomérisation cis-trans, ou mieux Z - E.

La taille des substituant d'un carbone de la double liaison est déterminée d'après les règles de KAHN , INGOLD et PRELOG : On étudie le numéro atomique des premiers atomes. Si ceux-ci sont identiques, on passe aux suivants. Lorsque les groupes les plus importants sont de part et d'autre du plan perpendiculaire à la molécule, il s'agit du E , et du Z dans le cas contraire. Exemple des but-2-ènes :

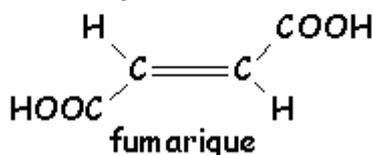
but-2-ènes



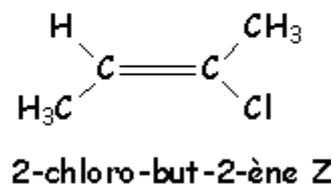
acides but-2-ène-dioïques



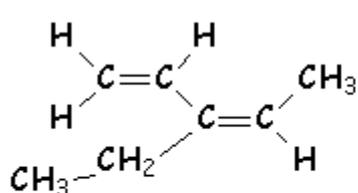
Z : $T_f = 130,5^{\circ}\text{C}$
 $pK_1 = 1,92$ $pK_2 = 6,23$



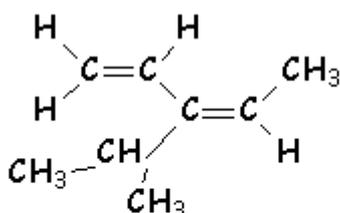
Z : $T_f = 300 - 302^{\circ}\text{C}$
 $pK_1 = 3,02$ $pK_2 = 4,38$



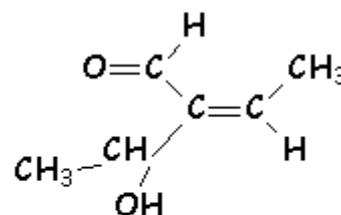
Lorsqu'on doit comparer un atome doublement ou triplement lié, on redouble le substituant en question [X]. Il sera inférieur à X, mais supérieur à un élément de numéro atomique inférieur. Exemple du 3-éthyl-penta-1,3-diène :



3-éthyl-penta-1-3-diène :
 cette molécule est Z

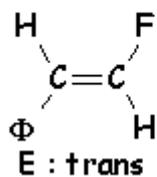
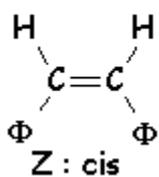


3-éthényl-2-méthyl-pent-3-ène :
 cette molécule est E

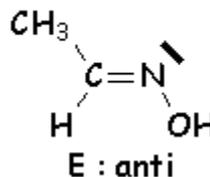
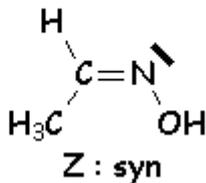


2-(1'-hydroxy-éthyl)-pen
 cette molécule est Z

stilbènes



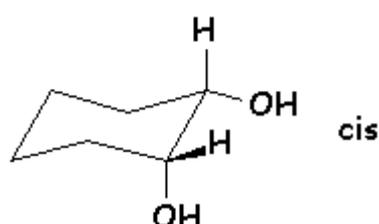
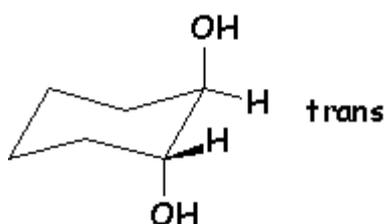
éthanoximes



En général, les isomères E sont plus stables, à cause de l'encombrement stérique entre les

gros substituants qui apparaît dans les isomères Z. Le trans-stilbène est plus stable que le cis-stilbène. Une isomérisation du même type se rencontre dans le cas des doubles liaisons C=N. Mais l'isomérisation procède ici par inversion du doublet de l'azote, ce qui est plus facile que la rotation autour de la double liaison C=C :

Ce type d'isomérisation se rencontre également dans les composés cycliques :

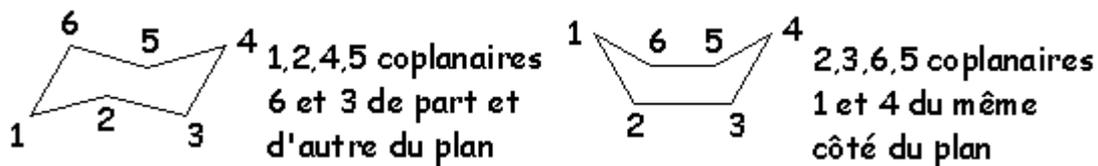


4. Conformation des cycles.

4.1. Cyclohexane.

Les six atomes du cyclohexane ne peuvent être coplanaires. Il peut présenter plusieurs conformations remarquables :

- chaise : la plus stable, où tous les atomes sont en position alternée :



L'énergie de la forme bateau est de $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ plus élevée que celle de la configuration chaise.

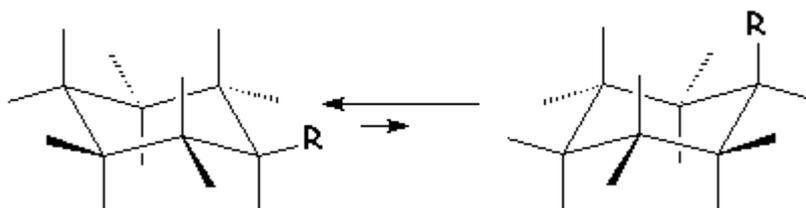


4.1.1. Conformation chaise.

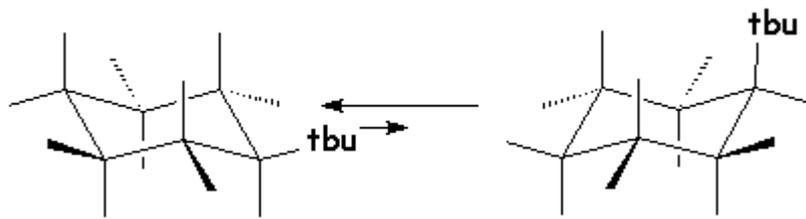


4.1.2. Équilibre conformationnel axial-équatorial

Il est possible de passer d'une conformation chaise à une autre conformation chaise, en changeant les signes de tous les angles. Les positions axiales deviennent équatoriales et réciproquement.

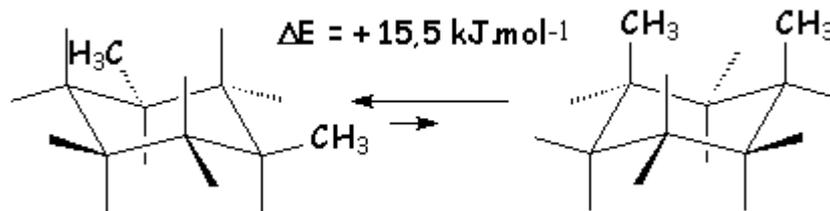


Les substituants les plus encombrants se mettent de préférence en équatorial pour éviter l'interaction qu'ils subissent en axial avec les H axiaux. Ainsi le tertibutylcyclohexane a deux conformations chaises :



$$\Delta E = +18,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow \frac{n_{\text{axial}}}{n_{\text{équatorial}}} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = 5.10^{-4} \text{ Donc tout est sous forme équatoriale.}$$

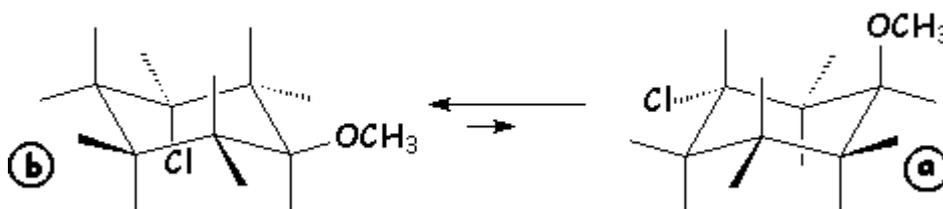
Autre exemple : le 1,3-diméthyl-cyclohexane cis.



Voici quelques valeurs de ΔE en fonction du type de substituant :

Substituant	-F	-CN	-Cl	-OH	-OCH ₃	-NH ₂	-CO ₂ Me	-CH ₃	-C ₆ H ₅
$\Delta E \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	0,63	0,71	1,80	3,30	2,51	5,80	5,31	7,11	12,50

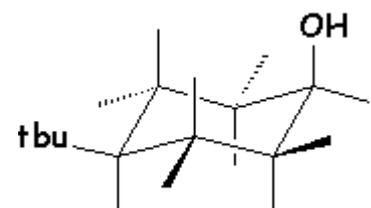
exemple : calcul du pourcentage de chaque conformère du 1-chloro-3-méthoxy-cyclohexane trans :



$$\frac{n_a}{n_b} = e^{-\frac{710}{8,32 \times 298}} = 0,75 \text{ . Donc } n_b = 57,1 \% \text{ et } n_a = 42,9 \% \text{ . À } -250^\circ\text{C} \text{ , } \frac{n_a}{n_b} = 0,024 \text{ .}$$

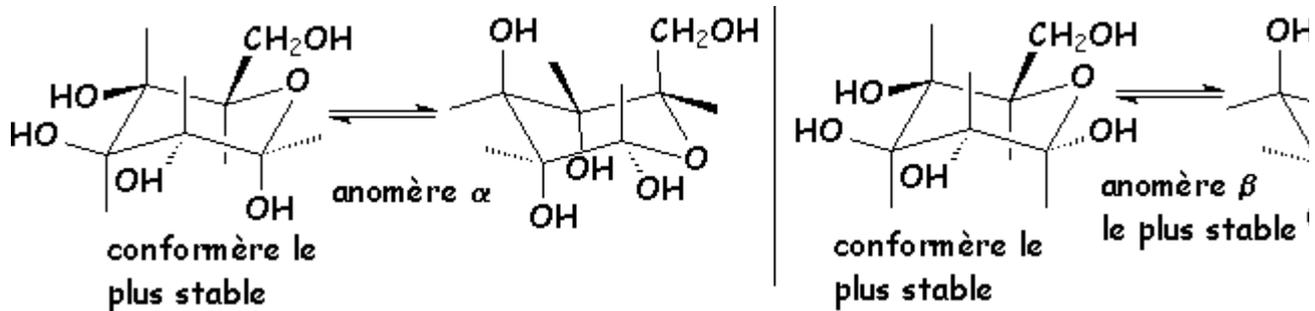
$$\text{Donc } n_b = 97,6 \% \text{ .}$$

important : un groupe tertio-butyle en 1,3 impose la conformation où ils sont équatoriaux, quelque soient les orientations des autres substituants.



4.2. Conformation des glucides

Les oses, pentahydroxy-2,3,4,5,6 hexanals, existent sous une forme cyclique (appelée pyranose) obtenue par réaction (hémiacétalisation) du groupe OH porté par C₅ avec le groupement aldéhyde. Il y a deux "épimères" possibles : les anomères α et β : cas du glucose



5. Chiralité et configuration des molécules organiques.

La chiralité est la propriété que possède un objet qui n'est pas superposable à son image dans un miroir :

5.1. Configuration de l'atome de carbone asymétrique.

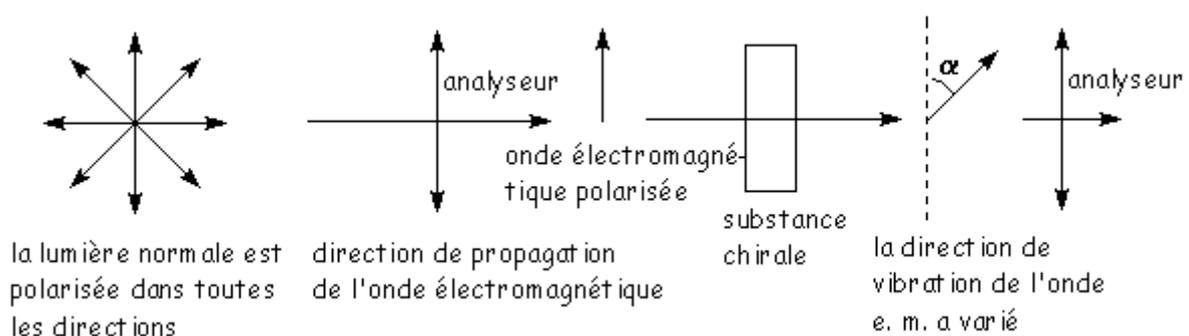
5.1.1. Définitions.

Un atome de carbone portant 4 substituants différents constitue un système chiral auquel correspond deux isomères.



Ces deux isomères sont appelés énantiomères. Les distances interatomiques entre les différents substituants étant les mêmes dans les deux cas, les propriétés physiques et chimiques des deux énantiomères sont les mêmes, à l'exception des propriétés douées d'un caractère chiral.

La mesure du pouvoir rotatoire permet de distinguer les énantiomères. La lumière peut en effet être polarisée :



Le dernier analyseur (a) ne laisse passer la lumière que si on le fait tourner d'un angle α par rapport au premier.

Les énantiomères qui dévient vers la droite le plan de polarisation sont appelés dextrogyres, s'ils le dévient vers la gauche, il s'agit de lévogyres. Les réactifs chimiques chiraux et les réactifs biologiques (enzymes chiraux) permettent également de séparer les énantiomères.

Le mélange en parties égales des deux énantiomères est appelé racémique. La séparation des deux énantiomères est appelée dédoublement ou résolution. Généralement les points de fusion des deux antipodes optiques (énantiomères) sont identiques, alors que celui du racémique est différent.

A partir de matières premières achirales, on obtient le racémique lors d'une synthèse. Par contre les synthèses enzymatiques donnent des produits optiquement actifs purs.

5.1.2. Représentation conventionnelle du C asymétrique.

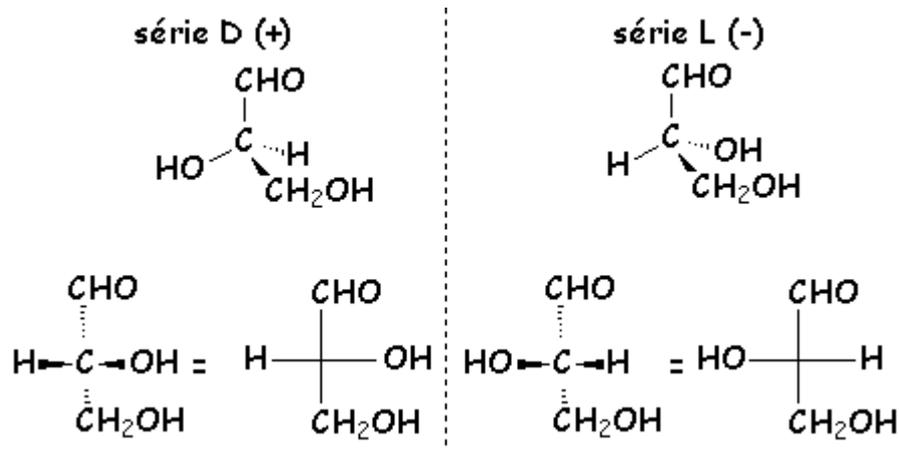
5.1.2.1. Convention de FISCHER

Les atomes ou groupes d'atomes fixés sur un centre tétraédrique sont projetés sur le plan du papier de telle façon que les atomes ou groupes d'atomes apparaissant au dessus ou au dessous se trouvent en arrière du plan du papier et ceux qui apparaissent à droite et à gauche de l'atome central se trouvent en avant du plan du papier. La chaîne principale est dessinée verticalement avec le chaînon de plus petit indice en haut.

Dans les représentations spatiales,  représente une liaison qui se dirige depuis le plan du papier vers l'observateur,  représente une liaison s'éloignant de l'observateur.

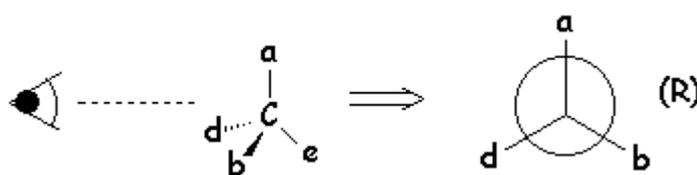
Exemple des aldéhydes glycériques ou 2,3-dihydroxy-propanal :





L'appartenance à la série D ou L (à l'exception de l'aldéhyde glycérique) n'implique pas que les composés soient dextrogyres ou lévogyres ; le sens du pouvoir rotatoire est indiqué par (+) ou (-).

5.1.2.2. Règle séquentielle de KAHN, INGOLD et PRELOG.



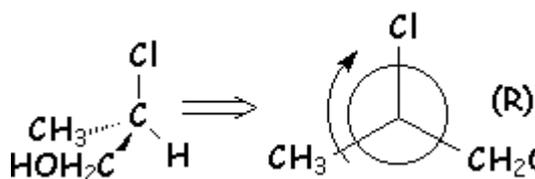
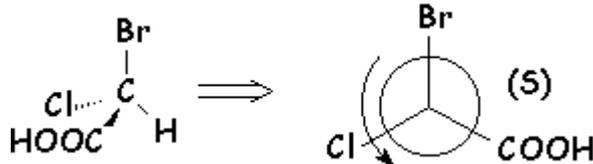
Les quatre substituants sont placés suivant un ordre de priorité, d'après les règles précises déjà vues : $a > b > d > e$. Si un observateur, regardant dans la direction $C \rightarrow e$ est placé à

l'opposé de e par rapport à l'atome de C , voit la séquence $a \rightarrow b \rightarrow d$ en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre, l'atome de carbone est désigné par le symbole R (rectus). Dans le cas contraire par S (sinister).

Rappel des règles de préséances :

- les atomes sont rangés dans l'ordre des numéros atomiques décroissants :

acide bromochloroéthanique

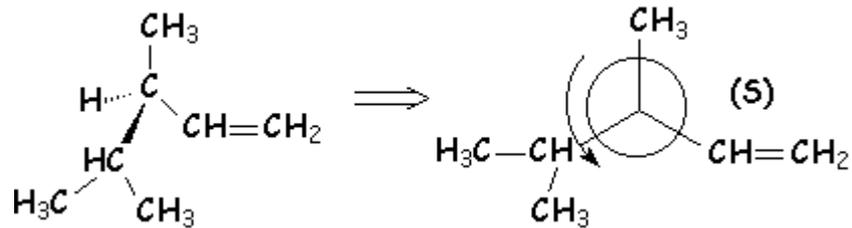


- lorsque deux atomes identiques sont fixés sur le carbone asymétrique, c'est celui qui porte un substituant de rang plus élevé qui l'emporte : 2-chloro-propan-1-ol

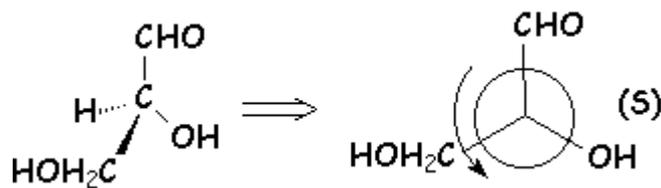
- lorsqu'un atome est doublement lié, son rang devient comparable à celui d'un atome lié à deux groupes équivalents. On fait figurer le deuxième atome entre crochets, car l'existence d'un autre carbone portant effectivement ces deux atomes fait passer

celui-ci devant celui-là :

3,4 -diméthyl-pent-1-ène



- par contre, si on a un atome de rang plus bas à comparer avec celui entre crochets, c'est celui-ci qui l'emporte : L-glycéraldéhyde

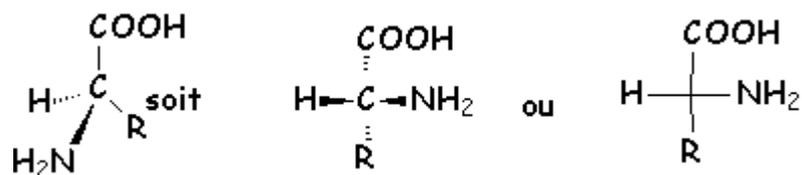


5.1.3. Configuration absolue

La détermination de la configuration absolue n'a été résolue qu'en 1951 grâce à la diffraction des rayons X. Par hasard, la configuration absolue de l'aldéhyde glycérique s'est révélée conforme à celle admise par FISCHER. L'emploi des méthodes optiques est de loin préférable à l'étude des filiations chimiques pour parvenir à la configuration absolue.

5.1.4 Acides aminés

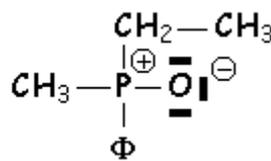
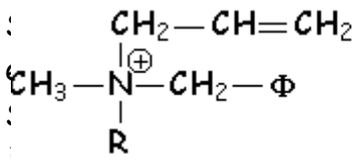
En représentation de FISCHER, un aminoacide D $\left[\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH} \right]$ est représenté ainsi :



Il est donc R. Il faut remarquer que la détermination de la configuration R,S peut se faire à partir de la représentation de FISCHER, en tournant du plus gros au troisième en taille lorsque le plus petit substituant est sur la verticale, et du troisième au premier lorsque le plus petit substituant est sur l'horizontale.

5.2. Chiralité due aux hétéroatomes

5.2.1. Atomes quadriliés



le même rôle que C.

Les sels d'ammonium et de phosphonium peuvent également être chiraux :

5.2.2. Atomes triliés

Avec les sels de sulfonium, il apparaît un dédoublement :
 $\text{CH}_3-\overset{\star}{\text{S}}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 $\text{CH}_3-\overset{\star}{\text{S}}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}$

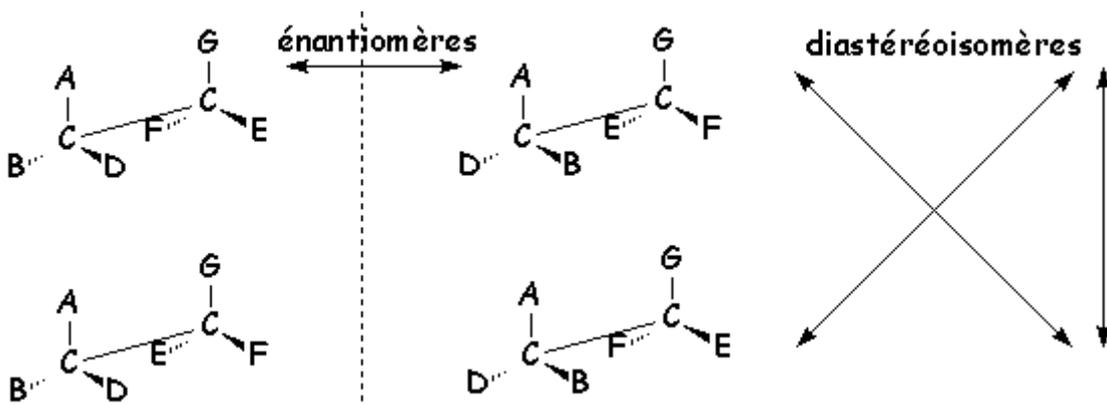
Par contre dans le cas des amines, qui devraient être dédoublables, on a une structure pyramidale qui s'inverse très

rapidement aux températures ordinaires : $\text{R}-\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{R}'-\text{R}'' \xrightleftharpoons{\text{rapide}} \text{R}-\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{R}'-\text{R}''$

Le temps d'inversion de $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$ est de $2,5 \cdot 10^{-11}$ s. Il en est de même pour les carbanions $\text{RR}'\text{R}''\text{C}^-$. Par contre, toujours à 298°K, $\text{RR}'\text{R}''\text{P}$ s'inverse en $2,3 \cdot 10^6$ s, et $\text{RR}'\text{R}''\text{As}$ en 1,4 année. La racémisation est très lente dans ce dernier cas et on peut séparer les énantiomères.

5.4. Diastéréoisométrie

Lorsqu'une molécule présente deux centres asymétriques, il existe deux couples d'énantiomères, dits diastéréoisomères, qui ne sont pas images l'un de l'autre

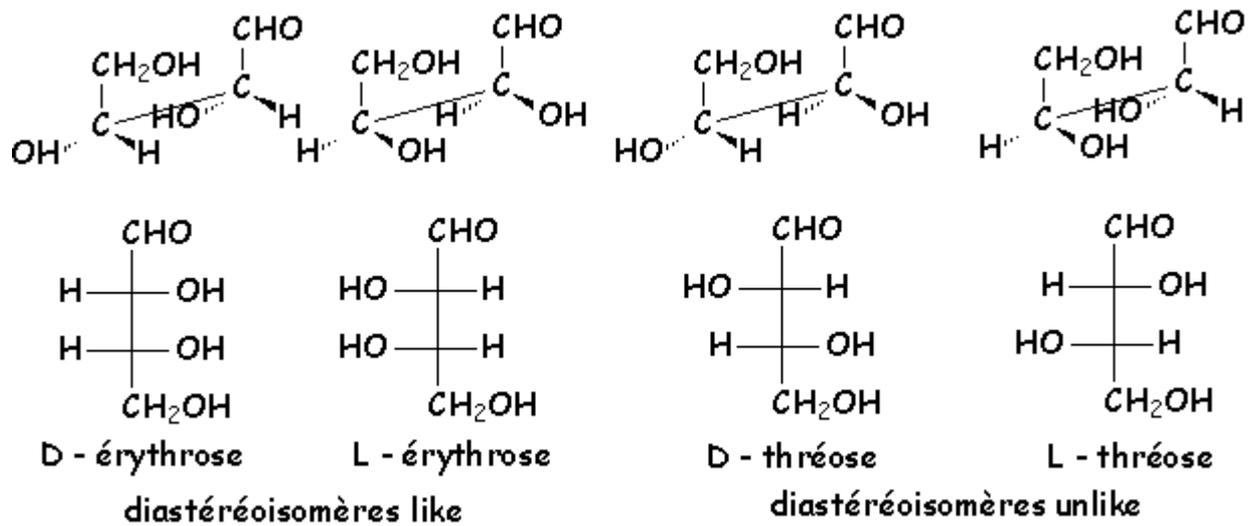


Les propriétés physiques des diastéréoisomères sont différentes, ils sont donc séparables par les méthodes usuelles (fusion fractionnée, distillation,...).

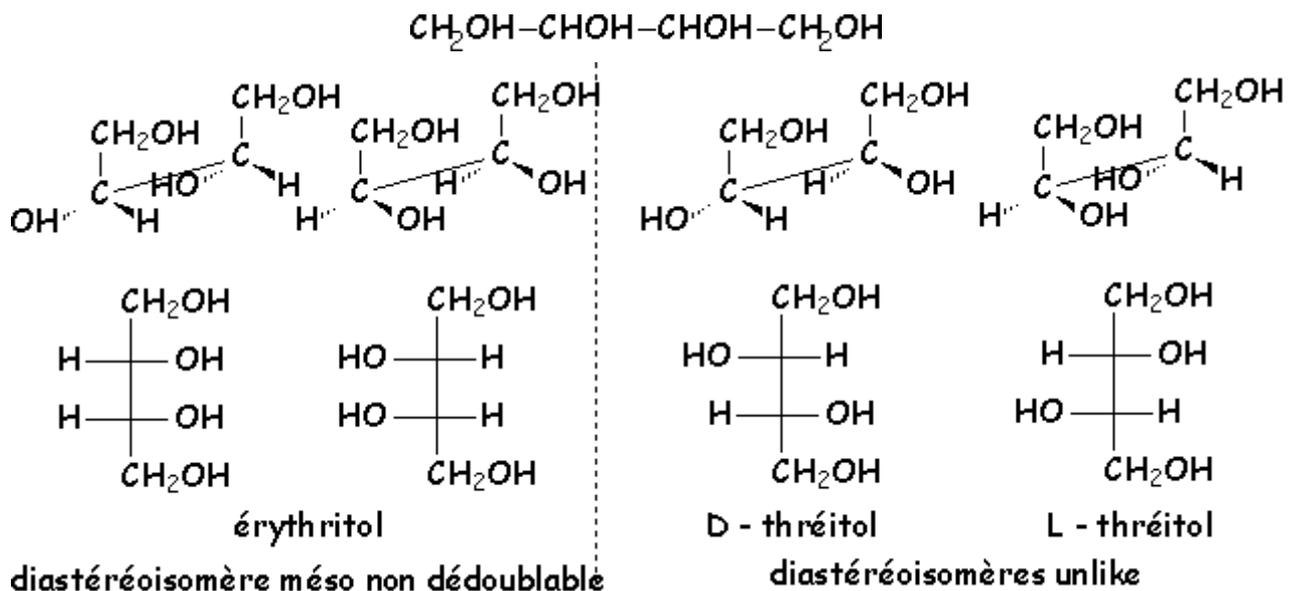
5.4.1. Isomérisme like - unlike (précédemment érythro - thréo)

Cette isomérisme est un cas particulier de diastéréoisomérisme, valable uniquement lorsque, dans une molécule comportant deux carbones asymétriques, chacun de ces

deux carbone porte au moins deux substituants identiques deux à deux. Prenons l'exemple de l'érythrose et du thréose (sucres aldéhydiques en C4), d'où vient d'ailleurs le nom de cette isomérisie : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHO}$



Autre exemple : l'érythritol et le thréitol, les butane-1,2,3,4-tétrols :

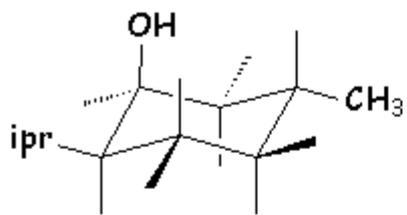


5.4.2. Cas de plusieurs carbones asymétriques

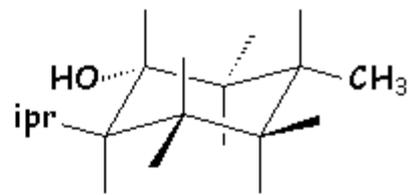
5.4.2.1. Trois C asymétriques

Il y a $2^3 = 8$ stéréoisomères formant 4 couples d'énantiomères. Ces couples présentent la relation de diastéréoisomérisie entre eux. Exemple du menthol :

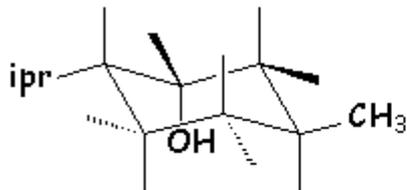
ce sont les conformations les plus stables qui sont indiquées



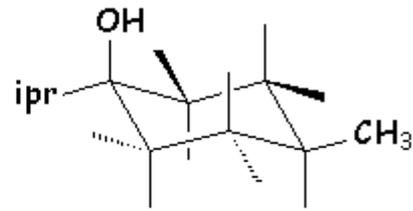
Menthol D + L



Néomenthol D + L

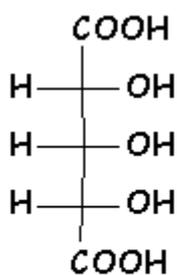
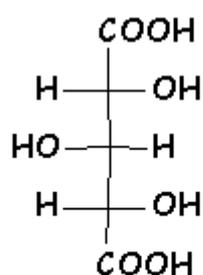
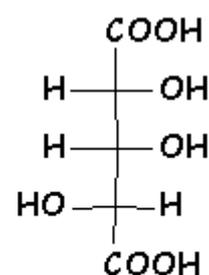
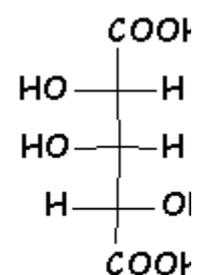


Isomenthol D + L

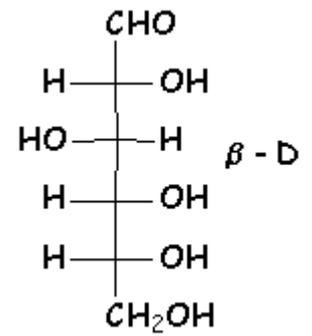


Néoisomenthol D + L

À partir des pentoses $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{O}$, on peut obtenir les acides pentariques $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$. Il n'y a que deux véritables C asymétriques. Le C central est dit pseudoasymétrique. Les quatre stéréoisomères ne se répartissent pas en thréo dl et érythro dl, mais en deux énantiomères optiquement actifs et deux méso inactifs :

acides : ribarique
mésoxylarique
mésoL - Lyrarique
et L - ArabinariqueD - Arabinar
et D - Lyxar

5.4.2.2. Hexoses



8 couples de diastéréoisomères, ayant chacun un nom d'usage, tel les D et L-glucose :

5.4.2.3. Cycles pontés

Dans ce cas là, les 2 carbones asymétriques situés en tête de pont ne comptent que pour un seul centre asymétrique, le pont ne pouvant être de part et d'autre du plan moyen du cycle :

exemple du camphre

Quoiqu'il y ait deux carbones asymétriques, il n'y a que deux énantiomères.

