

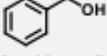
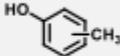


Chimie 2 - Option Sciences

Chapitre 4 : Isomérisation

Isomérisation Plane	
Définition	
Isomérisation	<ul style="list-style-type: none"> Correspond aux différentes représentations bidimensionnelles et tridimensionnelles de molécules possédant la même formule brute <u>Rappel</u> : on ne peut parler d'isomérisation que dans le cas de composés possédant la même formule brute
Définition de l'isomérisation	<ul style="list-style-type: none"> La définition de l'isomérisation est relativement simple; deux composés sont dits isomères s'ils ont la même formule brute mais différent : <ul style="list-style-type: none"> Soit par leur formule développée, on parle alors d'isomérisation plane ou d'isomérisation de constitution (donc l'isomérisation plane ne tient pas compte de la géométrie spatiale des molécules) Soit par leur représentation dans l'espace; on parle alors de stéréoisomérisation
Isomérisation de chaîne	
Origine	<ul style="list-style-type: none"> L'isomérisation de chaîne a pour origine une modification des ramifications de la chaîne principale.
Exemple	<ul style="list-style-type: none"> Si on prend la formule brute C_4H_{10} alors 2 molécules correspondent à cette formule brute : le <u>butane</u> et le <u>méthylpropane</u>. <ul style="list-style-type: none"> Le premier composé possède 4 atomes de carbone dans sa chaîne principale Le second n'en possède que 3, avec une chaîne latérale (une ramification) de type méthyle en position 2 <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> C_4H_{10} butane méthylpropane </div>
Isomérisation de position	
Origines	<ul style="list-style-type: none"> Elle peut avoir des origines différentes. Il peut s'agir d'une isomérisation liée à : <ul style="list-style-type: none"> la position des insaturations les positions de ramifications la position des fonctions sur une chaîne linéaire la position des fonctions sur un noyau aromatique
Exemple 1 (position des insaturations)	<ul style="list-style-type: none"> L'hex-1-ène et l'hex-2-ène qui possèdent tous deux la même formule brute (c'est-à-dire C_6H_{12}) diffèrent par la position de la double liaison. <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> C_6H_{12} hex-1-ène hex-2-ène </div>
Exemple 2 (position des ramifications)	<ul style="list-style-type: none"> L'exemple présenté ici concerne le 2-méthylpentane et le 3-méthylpentane de formule brute C_6H_{14}. <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> C_6H_{14} 2-méthylpentane 3-méthylpentane </div>



Exemple 3 (position des fonctions sur une chaîne linéaire)	<ul style="list-style-type: none">La fonction cétone de la pentan-2-one se trouve en position 2 alors que la cétone sur la pentan-3-one est en position centrale. Ces deux composés ont la même formule brute : $C_5H_{10}O$ <div data-bbox="719 320 1214 405" style="text-align: center;"><p>$C_5H_{10}O$  </p><p>pentan-2-one pentan-3-one</p></div>
Exemple 4 (position des fonctions sur un noyau aromatique)	<ul style="list-style-type: none">Le 2-méthylphénol possède deux substituants en ortho alors que dans le 3-méthylphénol les deux substituants sont en position méta l'un par rapport à l'autre. <div data-bbox="724 533 1206 667" style="text-align: center;"><p>C_7H_8O  </p><p>2-méthylphénol 3-méthylphénol</p></div>
Isomérisation de fonctions	
Définition	<ul style="list-style-type: none">Les isomères de fonction sont des isomères qui présentent une ou plusieurs fonctions différentes.La modification peut être présente indifféremment sur la fonction principale ou sur les fonctions secondaires.
Exemple 1	<ul style="list-style-type: none">Le cas d'une isomérisation de fonctions entre aldéhyde et cétone avec le propanal et la propanone de formules brutes C_3H_6O. <div data-bbox="715 1070 1217 1196" style="text-align: center;"><p>Aldéhyde et cétone</p><p>C_3H_6O  </p><p>propanal propanone</p></div>
Exemple 2	<ul style="list-style-type: none">le cas d'une isomérisation de fonctions entre un alcool, l'alcool benzylique, et un phénol, le crésol.La liaison débutant au milieu du cycle du benzène signifie que le substituant méthyle peut se situer soit en ortho, soit en méta, soit en para du groupement $-OH$. <div data-bbox="692 1451 1197 1568" style="text-align: center;"><p>Alcool et phénol</p><p>C_7H_8O  </p><p>Alcool benzylique crésol</p></div>
Isomérisation d'insaturations	
Définition	<ul style="list-style-type: none">Ces isomères diffèrent au niveau de leur insaturation.
Exemple	<ul style="list-style-type: none">C'est le cas par exemple d'un alcène et d'un cycloalcane possédant le même nombre de carbones.Le cyclopropane et le propène possèdent tous deux la même formule brute: C_3H_6. <div data-bbox="719 1944 1211 2049" style="text-align: center;"><p>Alcène et cycloalcane</p><p>C_3H_6  </p><p>cyclopropane propène</p></div>



Définition Générale de stéréoisomères

Définition et types de stéréoisomérisation

- Lorsque deux composés ont la **même formule développée** et ne diffèrent que par leur représentation dans l'espace, c'est-à-dire par leur géométrie spatiale, on les appelle des **stéréoisomères**.
- Il existe deux types de stéréoisomérisation :
 - la stéréoisomérisation de configuration
 - la stéréoisomérisation de conformation.

Stéréoisomérisation de configuration (chiralité)

Introduction

Origines de la stéréoisomérisation de configuration

- Elle peut être présente dans :
 - les molécules chirales (stéréoisomérisation liée à la chiralité) ou dans
 - les molécules achirales. (cas des composés achiraux).

→ Nous allons tout d'abord voir la stéréoisomérisation de configuration d'origine chirale.

Définitions

- Les stéréoisomères sont des composés ayant la même structure bidimensionnelle mais des structures tridimensionnelles différentes.
- Deux stéréoisomères, qui possèdent obligatoirement la même formule semi-développée mais des structures spatiales différentes, sont dits **stéréoisomères de configuration** s'il est nécessaire de rompre des liaisons pour passer de l'un à l'autre.

Cas où la stéréoisomérisation est liée à la présence d'un centre chiral.

- Ces deux composés ont la même formule semi-développée mais des structures spatiales différentes (= stéréoisomères) :
 - Dans la première molécule la sphère orange est à l'arrière du plan et la sphère verte à l'avant alors que dans le deuxième composé, ces deux substituants sont inversés.
 - Pour passer d'un composé à l'autre, il est nécessaire de casser une ou plusieurs liaisons, ces deux composés sont donc des **stéréoisomères de configuration**.



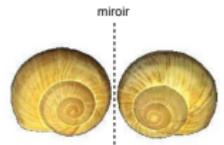
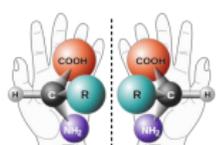
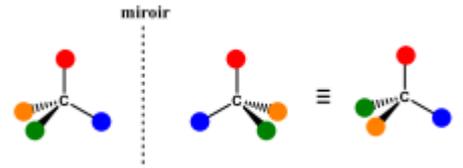
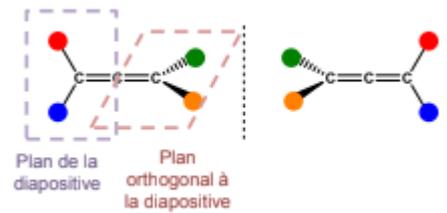
Cas où la molécule présente une double liaison

- Ces deux stéréoisomères présentent une double liaison, ils ont une même formule semi-développée mais des structures spatiales différentes :
 - Pour passer d'une molécule à l'autre, il faut rompre une ou plusieurs liaisons puisqu'il n'y a pas de rotation possible autour d'une double liaison : il s'agit bien ici de **stéréoisomères de configuration**.





La chiralité

Définition	<ul style="list-style-type: none"> Une molécule est dite chirale si et seulement si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir. 		
Exemple d'un objet achiral	<ul style="list-style-type: none"> Une chaise et son image dans un miroir plan sont superposables, la chaise est un objet achiral. <div style="text-align: right;">  <p style="text-align: center;">Objet achiral</p> </div>		
Exemples d'objets chiraux	<ul style="list-style-type: none"> Une coquille d'escargot ou une main sont des objets chiraux, ils ne sont pas superposables à leur image dans un miroir plan. <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Objet chiral</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Molécule chirale</p> </div> </div>		
Exemples de molécules chirales	<ul style="list-style-type: none"> Chiralité due à la présence d'un carbone asymétrique noté C* : <ul style="list-style-type: none"> D'abord, il faut faire tourner la molécule de façon à ce que la position des substituants entre la molécule de gauche et celle de droite soit directement comparable : il faut effectuer une rotation selon l'axe Carbone-sphère rouge d'un angle de 180°. La sphère bleue passe alors dans le plan à droite, la sphère orange à l'arrière du plan passe à l'avant du plan, et la sphère verte à l'avant passe à l'arrière. Les deux molécules à droite du miroir sont identiques, nous n'avons effectué qu'une rotation pour passer de l'une à l'autre. Par contre la molécule de droite n'est pas superposable à celle située à gauche du miroir. Ces molécules sont chirales. <div style="text-align: center;">  </div> <table border="1" style="width: 100%; margin-top: 10px;"> <tr> <td style="background-color: #d1c4e9; text-align: center;">Carbone asymétrique</td> <td> <ul style="list-style-type: none"> Généralement noté C* C'est un carbone qui porte 4 substituants différents. </td> </tr> </table> <ul style="list-style-type: none"> Chiralité non due à la présence d'un carbone asymétrique noté C* : <ul style="list-style-type: none"> Cette structure est nommée allène (un carbone central est lié par double liaison à deux autres carbones) Si on considère la partie de gauche de la molécule, elle est plane et le plan de cette partie de la molécule appartient au plan de la diapositive. La partie de droite de la molécule est également plane, mais ici le plan est orthogonal à celui de la diapositive. <div style="text-align: center;">  </div> 	Carbone asymétrique	<ul style="list-style-type: none"> Généralement noté C* C'est un carbone qui porte 4 substituants différents.
Carbone asymétrique	<ul style="list-style-type: none"> Généralement noté C* C'est un carbone qui porte 4 substituants différents. 		



	<ul style="list-style-type: none"> - On fait tourner la molécule de droite pour faire correspondre les sphères rouge et bleu avec celles de la molécule de gauche : la sphère verte sera vers l'avant du plan de la diapositive et la sphère orange vers l'arrière. - Ces deux molécules sont donc non superposables et images l'une de l'autre par un miroir plan sont chirales. 	
<p>Remarque</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Une molécule chirale ne contient donc pas obligatoirement de carbone asymétrique (même si c'est le cas le plus courant). 	
<p>Conditions de chiralité</p>	<p>Condition nécessaire et suffisante</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Une molécule est chirale si elle ne possède pas d'élément de symétrie S_n, c'est-à-dire si elle n'est pas identique à elle-même après rotation de $2\pi/n$ autour d'un axe, suivie d'une symétrie plane par rapport à un plan orthogonal à cet axe.
	<p>Condition nécessaire mais non suffisante</p>	<ul style="list-style-type: none"> • une molécule chirale ne possède ni plan ni centre de symétrie (si une molécule possède un plan ou un centre de symétrie alors elle n'est pas chirale). • <u>Conséquence</u> : si une molécule possède un plan ou un centre de symétrie alors elle n'est pas chirale. • Sur cet exemple, la molécule possède un axe de symétrie, on déduit qu'elle est achirale. <div data-bbox="730 1093 1212 1227" style="text-align: center;"> </div>
	<p>Condition suffisante mais non nécessaire</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Une molécule possédant un seul centre asymétrique C^* est une molécule chirale. • Sur cet exemple le carbone est lié à quatre substituants différents, le carbone est asymétrique, la molécule est chirale. <div data-bbox="893 1456 1284 1556" style="text-align: center;"> </div>
<p>Remarque</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Si une molécule présente non pas un seul carbone asymétrique mais plusieurs, alors il est possible qu'elle ne soit pas chirale. • <u>Exemple</u>: cette molécule présente deux centres asymétriques : le carbone de gauche est relié à 4 substituants différents et le carbone de droite est relié à 4 substituants différents. • Cependant, il existe dans cette molécule un plan de symétrie, qui est vertical et orthogonal au plan de la diapositive). Ce plan de symétrie vient du fait que chaque carbone est lié à des substituants identiques. <div data-bbox="853 1702 1460 1904" style="text-align: center;"> </div>	



- Cette molécule présente un plan de symétrie, elle est donc **achirale** même si elle possède 2 carbones asymétriques.

Les énantiomères et les diastéréoisomères

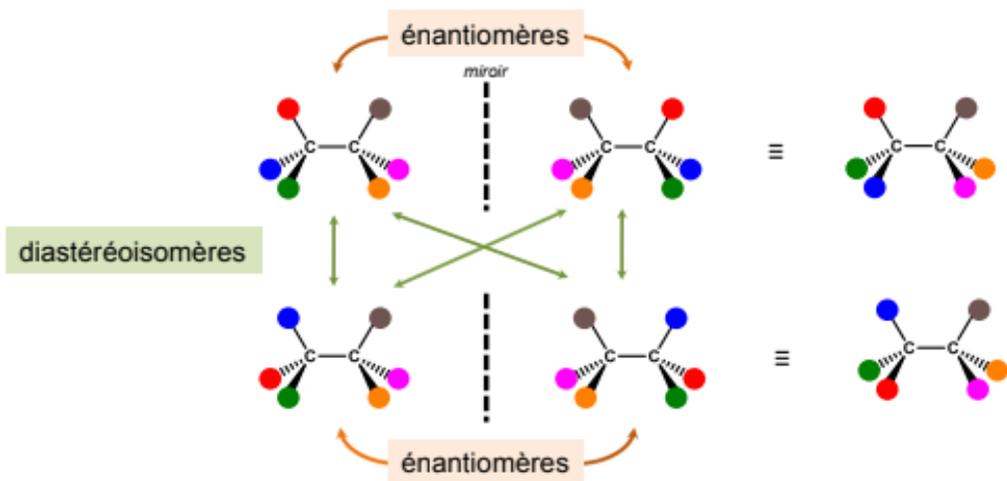
Énantiomères

- Deux énantiomères sont deux molécules qui sont images l'une de l'autre dans un miroir plan (mais qui ne sont pas superposables, c'est-à-dire qui sont chirales)
- Attention : énantiomères \neq chiralité
 - chiralité \rightarrow on s'intéresse aux propriétés intrinsèques d'une molécule (c'est-à-dire qu'on la considère seule)
 - énantiomères \rightarrow on regarde la relation existant entre 2 molécules.

Diastéréoisomères

- Deux diastéréoisomères sont deux molécules stéréoisomères qui ne sont pas des énantiomères.

Récapitulation

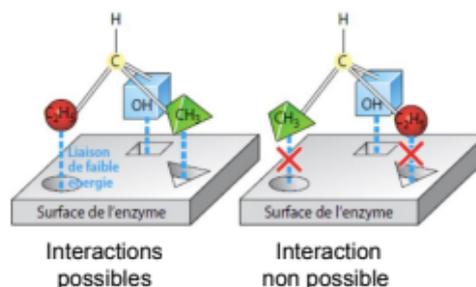


- Ces 4 molécules sont **des stéréoisomères de configuration**.

Propriétés comparées d'énantiomères

- Il y a des interactions différentes des stéréoisomères avec leur cible et donc une activité biologique non équivalente pour ces composés.

Interactions au site actif différentes



Propriétés physiques des énantiomères et diastéréoisomères

énantiomères

- Ils ont des propriétés physiques **différentes** (température de changement d'état, densité...) et sont donc **facilement séparables**.
- En effet, on peut séparer deux diastéréoisomères par distillation si les points d'ébullition sont suffisamment différents, par décantation si les densités sont suffisamment différentes...

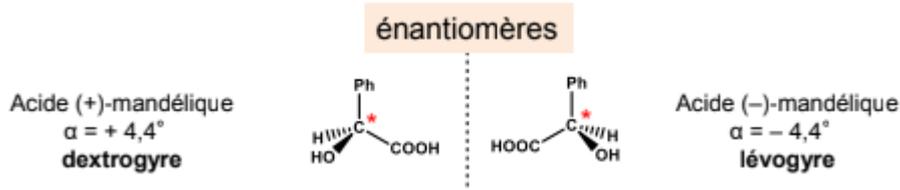


	diastéréoisomères	<ul style="list-style-type: none"> Ils ont toutes les propriétés physiques identiques à l'exception de leur pouvoir rotatoire qui est différent : <ul style="list-style-type: none"> les énantiomères n'interagissent pas de la même façon sur une onde plane polarisée rectilignement.
	Pouvoir rotatoire	<ul style="list-style-type: none"> Mesure du pouvoir rotatoire : <ul style="list-style-type: none"> à partir d'une source lumineuse de type <u>lampe à vapeur de sodium</u>, on place différents filtres pour aboutir à une onde plane polarisée rectilignement. Cette onde va ensuite traverser l'échantillon à analyser (celui-ci étant placé dans une cuve de dimension prédéfinie). Puis, l'onde ressortant de l'échantillon est analysée. Le filtre analyseur est tourné de telle façon à percevoir une lumière sortant de l'échantillon. On note cet angle α qui sera appelé pouvoir rotatoire. <div data-bbox="778 884 1289 1164" data-label="Diagram"> </div> <ul style="list-style-type: none"> Remarques : <ul style="list-style-type: none"> une molécule capable de changer la direction de polarisation d'une onde plane polarisée rectilignement est dite optiquement active. Une <u>condition nécessaire et suffisante</u> pour qu'un composé soit optiquement actif : il doit être chiral.
Dérivation de la lumière		<ul style="list-style-type: none"> Les énantiomères et diastéréoisomères sont des molécules chirales qui présentent donc un pouvoir rotatoire différent de 0.
	Dextrogyre	<ul style="list-style-type: none"> Lorsque la déviation de la lumière aura lieu vers la droite, le composé sera dit dextrogyre et son nom fera apparaître la notation (+)
	Lévoogyre	<ul style="list-style-type: none"> Lorsque la déviation de la lumière aura lieu vers la gauche, le composé sera dit lévoogyre et son nom fera apparaître la notation (-).



- Remarques :

→ 2 **énantiomères** sont optiquement actifs (puisque'ils sont chiraux) et si le pouvoir rotatoire de l'un vaut α alors celui de l'autre énantiomère vaudra $-\alpha$.



→ 2 **diastéréoisomères** chiraux sont eux aussi optiquement actifs par contre, cette fois-ci, il n'existe aucune relation entre leur pouvoir rotatoire.

→ si $\alpha = 0$, deux possibilités existent :

- soit la molécule est **achirale**,
- soit il s'agit d'un **mélange racémique**, c'est-à-dire d'un mélange dans des proportions équivalentes de deux énantiomères.

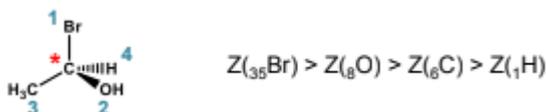
→ Attention : il n'existe aucune relation directe entre le caractère lévogyre ou dextrogyre d'un composé chiral et sa structure spatiale.

Configuration d'un centre asymétrique

- **Étape 1** : on classe les quatre substituants du carbone asymétrique considéré par ordre de priorité décroissante.

Règle 1

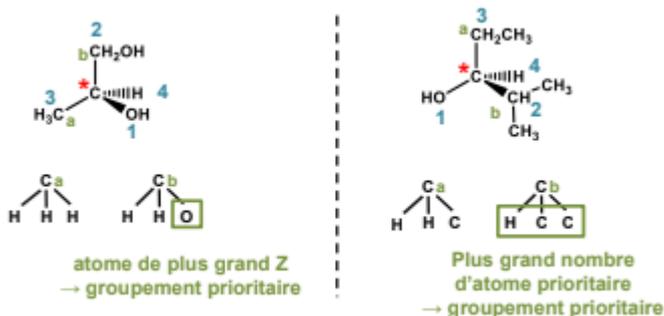
- on classe les atomes directement reliés au C* étudié par numéro atomique **décroissant**.



Notations R et S règles de Cahn-Ingold-Prelog (CIP)

Règle 2

- Quand deux substituants sont liés au C* par des atomes identiques, on considère les atomes du 2nd ordre, c'est-à-dire les atomes directement reliés aux atomes sur lesquels porte l'indétermination.
- Le groupe prioritaire est celui qui possède l'atome de **plus grand Z** ou qui en possède le **plus grand nombre**.



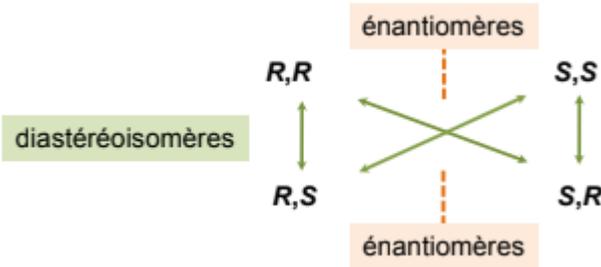


	<p>Règle 3</p>	<ul style="list-style-type: none"> Une liaison multiple est comptée comme autant de liaisons simples, ainsi chaque atome engagé dans une liaison multiple est répété autant de fois qu'il est lié dans cette liaison (éléments fantômes). 								
		<ul style="list-style-type: none"> Étape 2 : pour obtenir la configuration absolue du C*, « regarder » la molécule selon l'axe C-4 avec le groupement 4 en arrière. Si pour passer de 1 à 2 à 3, on tourne : <ul style="list-style-type: none"> - dans le sens des aiguilles d'une montre, le C* est R (rectus) ; - dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, le C* est S (sinister). <ul style="list-style-type: none"> Outil mnémotechnique : <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> <p>Remarque : outil mnémotechnique</p> </div>								
<p>Remarque</p>		<ul style="list-style-type: none"> L'image dans un miroir plan d'un C* de configuration R est un C* de configuration S. Exemple : <div style="border: 1px solid gray; padding: 10px;"> <p style="text-align: center;">Exemples : 1 C*</p> <table style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 25%;">acide (+)-mandélique ou acide (S)-mandélique</td> <td style="width: 25%;"></td> <td style="width: 25%;"></td> <td style="width: 25%;">acide (-)-mandélique ou acide (R)-mandélique</td> </tr> <tr> <td>D-(+)-glycéraldéhyde ou (R)-glycéraldéhyde</td> <td></td> <td>L-(-)-glycéraldéhyde ou (S)-glycéraldéhyde</td> <td></td> </tr> </table> </div>	acide (+)-mandélique ou acide (S)-mandélique			acide (-)-mandélique ou acide (R)-mandélique	D-(+)-glycéraldéhyde ou (R)-glycéraldéhyde		L-(-)-glycéraldéhyde ou (S)-glycéraldéhyde	
acide (+)-mandélique ou acide (S)-mandélique			acide (-)-mandélique ou acide (R)-mandélique							
D-(+)-glycéraldéhyde ou (R)-glycéraldéhyde		L-(-)-glycéraldéhyde ou (S)-glycéraldéhyde								



Généralisation

- Pour 2 C* il existe 4 stéréoisomères :
 - Sauf pour Sauf cas particuliers (présence d'éléments de symétrie sur la molécule).



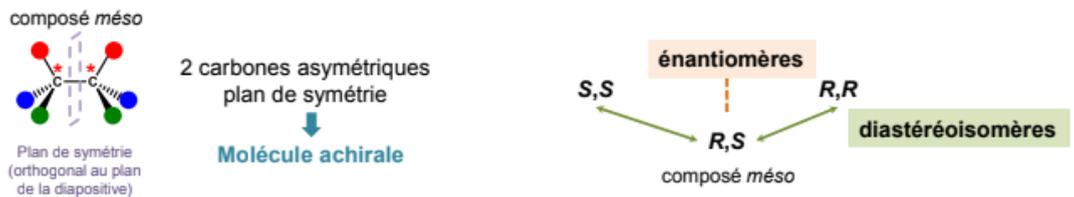
- Pour n C* il existe 2^n stéréoisomères :

Exemple : 3 C*

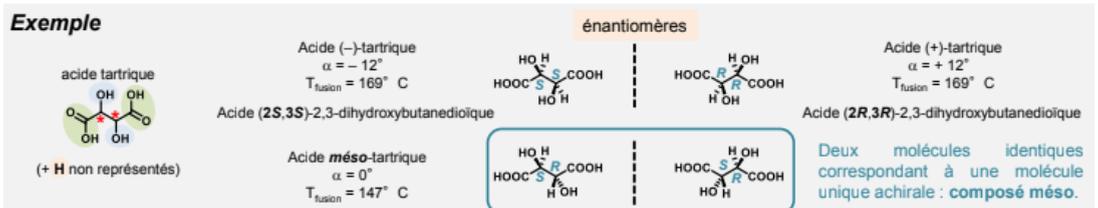


Cas particulier

- 2 C* portant les mêmes groupements donnent 3 stéréoisomères
- C'est-à-dire le cas où les deux carbones asymétriques d'une molécule portent chacun des groupements identiques deux à deux.
- Dans ce cas, plusieurs stéréoisomères peuvent être dessinés, mais parmi ceux-là, il existera un stéréoisomère particulier qui présentera un plan de symétrie :
 - ce stéréoisomère ne sera **pas chiral**.



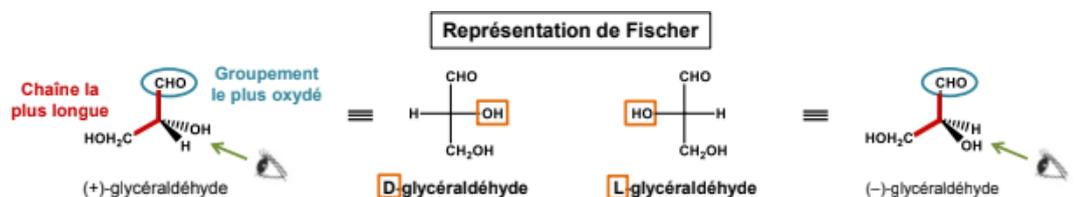
- Exemple :



Composé méso

- Lorsque deux molécules identiques correspondant à une molécule unique achirale.

Notations L et D





- Cette nomenclature est bien moins générale mais elle est couramment utilisée dans le cas des acides aminés et des sucres
- Le (+)-glycéraldéhyde est représenté avec le groupement le plus oxydé, la fonction aldéhyde, vers le haut, la chaîne principale à la verticale et à l'arrière, les substituants étant orientés vers l'avant de la feuille.

(+)-glycéraldéhyde

- La représentation de Fischer obtenue fait apparaître le groupement –OH sur la droite. Il s'agit du substituant porté par le carbone asymétrique le plus éloigné de la fonction la plus oxydée (en fait, c'est le seul carbone asymétrique de la molécule).
- Le groupement –OH étant à droite, le (+)-glycéraldéhyde sera donc noté D-glycéraldéhyde.

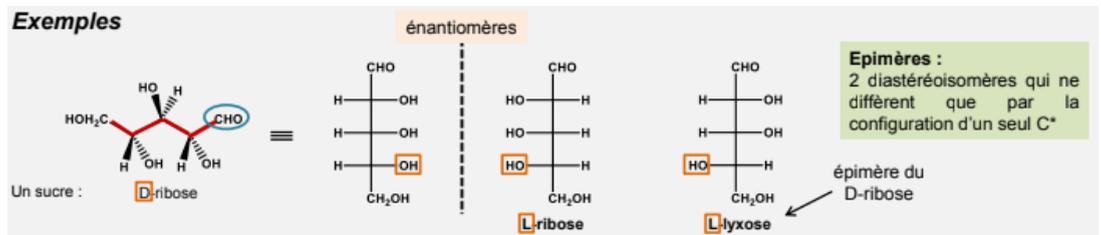
(-)-glycéraldéhyde

- C'est l'énantiomère du D-(+)-glycéraldéhyde
- On obtient une représentation de Fischer où le groupement –OH est situé à gauche, on parlera donc du **L**-glycéraldéhyde.

Remarque

- Excepté pour le glycéraldéhyde, il n'existe aucune relation entre les notations L et D et le signe du pouvoir rotatoire α .

- Autres exemples :



- ATTENTION : si on inverse un seul centre asymétrique dans la représentation de Fischer du D-ribose, on passe du D-ribose au L-lyxose.
- Il ne s'agit pas d'un énantiomère mais bien d'un **diastéréoisomère** puisque parmi les trois carbones asymétriques, la configuration d'un seul est inversée.
- Et dans ce cas particulier où un seul carbone asymétrique est inversé, on peut parler d'**épimères**.

épimères

- Ce sont deux diastéréoisomères qui ne diffèrent que par la configuration d'un seul carbone asymétrique.



Stéréoisomérisation de configuration (Z/E et cis/trans)

Introduction

Définition de la diastéréoisomérisation Z/E et cis/trans

- C'est une stéréoisomérisation de configuration n'ayant pas pour origine l'existence d'un centre de chiralité sur une molécule.

Diastéréoisomérisation Z/E

Définition

- La diastéréoisomérisation Z/E traduit les relations stériques par rapport à une ou plusieurs doubles liaisons.
- Nous ne parlerons de diastéréoisomères Z/E que lorsque le composé considéré comportera **une double liaison**

Étape 1

- On classe 2 à 2, par ordre de priorité décroissante, les groupes sur chaque C de la double liaison, grâce aux règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog.
- Exemple : molécule de gauche
 - On imagine que l'on sépare la molécule en deux au niveau de la double liaison
 - Ensuite on regarde à droite puis à gauche pour classer les substituants.
 - Pour la partie de gauche, le carbone est prioritaire sur l'hydrogène puisque le numéro atomique du carbone est supérieur à celui de l'hydrogène.
 - Pour la partie à droite, le chlore est prioritaire sur le carbone. Le chlore porte donc le numéro 1' et le groupement éthyle (CH₂CH₃) le numéro 2'.



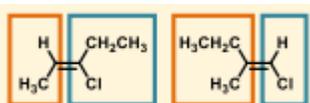
Étape 2

- On compare la position respective des 2 groupes prioritaires :
 - si du même côté, la double liaison est **Z** ('Zusammen' = ensembles)
 - si de part et d'autre, l'isomère est **E** ('Entgegen' = opposés).



Remarques

- Cette notation est essentiellement utilisée pour **les liaisons doubles C=C**, mais elle est aussi valable pour toutes les doubles liaisons.
- Ces deux composés ne sont pas des diastéréoisomères, leur formule semi-développée ne sont pas identiques : La chaîne principale ne comporte pas le même nombre d'atomes → ils ont alors des noms différents. Ces composés sont simplement **des isomères**.





<p style="text-align: center;">Exemples</p>	<ul style="list-style-type: none"> 1er exemple : <ul style="list-style-type: none"> - fait d'ailleurs intervenir une liaison double carbone-azote. Cette classe de composés dans laquelle l'azote hybridé sp² porte un groupement -OH s'appelle des oximes. - Dans le composé de gauche, les groupements prioritaires CH₃ et OH sont du même côté, la molécule sera de configuration Z. L'autre diastéréoisomère, dans lequel les groupements prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison, est de configuration E. <div data-bbox="979 300 1458 810" style="text-align: center;"> <p>Exemples</p> <p>acide maléique acide (Z)-butènedioïque T_{fusion} = 134 ° C</p> <p>acide fumarique acide (E)-butènedioïque T_{fusion} = 300 ° C</p> </div> <ul style="list-style-type: none"> 2ème exemple : <ul style="list-style-type: none"> - Les groupements prioritaires CH₃ et phényle sont du même côté sur le premier composé qui sera nommé (Z)-2-phénylbut-2-ène. Son diastéréoisomère est le (E)-2-phénylbut-2-ène. 3ème exemple : <ul style="list-style-type: none"> - Deux derniers diastéréoisomères sont l'acide maléique ou acide (Z)-butènedioïque et l'acide fumarique ou acide (E)-butènedioïque. - Comme tous diastéréoisomères, leurs propriétés chimiques et physiques sont différentes : l'un a une température de fusion de 134°C et l'autre de 300°C.
Diastéréoisomérisation cis/trans	
<p style="text-align: center;">Définition</p>	<ul style="list-style-type: none"> La diastéréoisomérisation cis/trans est rencontrée pour les substituants des cycles Elle peut être utilisée pour qualifier les jonctions de composés polycycliques.
<p style="text-align: center;">Explication</p>	<p style="text-align: center;">I. Chiralité de la molécule cyclique :</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="text-align: center; margin: 0 20px;"> <p>Pas de C* dans cette molécule → molécule achirale</p> </div> <div style="text-align: center;"> </div> </div> <ul style="list-style-type: none"> Il ne présente pas de carbone asymétrique, il s'agit donc d'une molécule achirale. <ul style="list-style-type: none"> - En effet, si on considère le carbone du cycle portant le substituant méthyle, il est relié à deux parties identiques grâce à la symétrie du cycle, donc ce carbone n'est pas asymétrique. - Même raisonnement avec le carbone du cycle portant le groupement CH₂OH → n'est pas asymétrique.

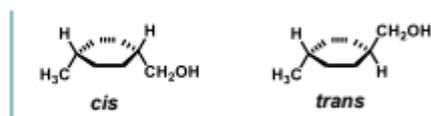


- Pour confirmer le fait que cette molécule est achirale, on peut également remarquer qu'elle présente un **plan de symétrie**. Ce plan correspond au plan de la diapositive qui passe par les substituants du cycle.

II. Représentation de la molécule cyclique :

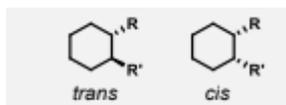
- La molécule est donc bien achirale, mais il existe deux représentations spatiales de ce composé suivant que :
 - Les deux substituants soient du **même côté** du plan moyen du cycle, on parle alors de composé **cis** ou que
 - Les deux substituants soient **de part et d'autre du cycle**, on parle alors de diastéréoisomères **trans**.
- L'origine de cette diastéréoisomérisation est en fait liée à **la présence du cycle**.

Plan de symétrie
(plan de la diapositive
passant par les
substituants du cycle)

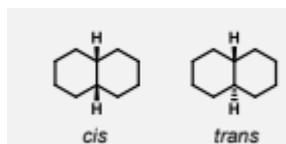


Exemples

- 1er exemple : diastéréoisomérisation cis/trans liée à la position des substituants sur le cycle alors

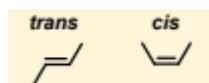


- 2ème exemple : diastéréoisomérisation cis/trans concerne la caractérisation des jonctions de cycle.

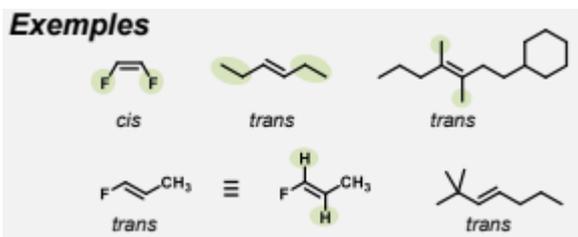


Remarque

- La diastéréoisomérisation cis/trans peut éventuellement être utilisée pour désigner **la stéréochimie d'une double liaison**
 - Elle reste néanmoins moins générale que la notation Z/E puisqu'elle ne peut être appliquée que si chaque carbone de la double liaison possède un substituant identique.



- Exemples :





Stéréoisomérisie de conformation

Introduction

Conformères

- Autour d'une liaison simple carbone-carbone, il y a libre rotation (ce qui n'est pas le cas lorsque la liaison entre deux carbones est double).
- Il existe une infinité de structures pour une molécule, obtenues par **simple rotation** autour de la liaison carbone-carbone. On parle pour ces différentes structures de **conformères**.
- Certains de ces conformères peuvent être plus stables que d'autres.
- La différence d'énergie entre les conformères est attribuable à deux facteurs :
 - Les répulsions électroniques entre les doublets de liaisons (et éventuellement les doublets non liants)
 - La gêne stérique (ou encombrement stérique) lié au volume qu'occupent les atomes ou groupements d'atomes dans l'espace



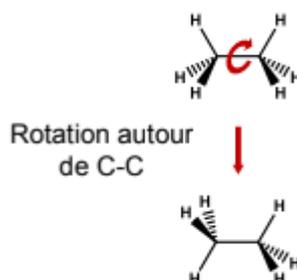
Remarques

- Pour passer d'un stéréoisomère de configuration à un autre (séparables), il faut casser des liaisons (énergie importante)
- Pour passer d'un conformère à un autre (non séparables), une simple rotation suffit (énergie faible)
- A une configuration donnée, il peut correspondre une infinité de conformations.

Composés acycliques

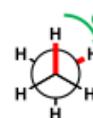
L'éthane

- Une conformation possible de l'éthane est représentée par rotation autour de la liaison carbone-carbone, on peut obtenir par exemple ce conformère :



- Pour mieux évaluer les **effets de gêne stérique** et de **répulsion électronique**, il faut représenter ces molécules en projection de Newman.
- La partie rouge de la 1ère molécule qui est au premier plan contient un hydrogène en position verticale et vers le haut, un hydrogène à droite et un hydrogène à gauche. A l'arrière, on retrouve des hydrogènes dans les mêmes positions mais décalés légèrement pour pouvoir les écrire.
- Dans le deuxième conformère, les atomes d'hydrogène au premier plan sont orientés de la même façon, cependant, ceux situés à l'arrière plan sont **décalés d'un angle de 60°**.

Représentation de Newman





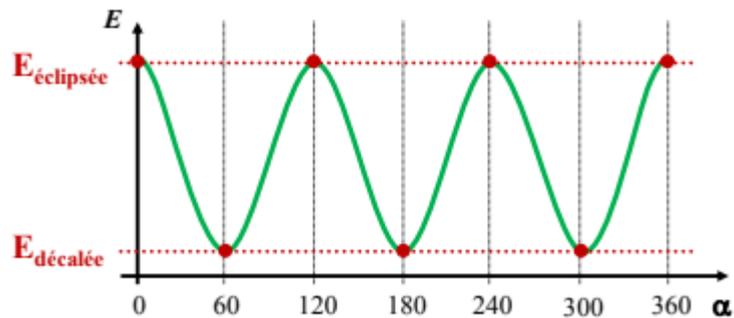
Forme éclipsée

- Correspond au premier conformère
- C'est une forme **peu stable** du fait de la gêne stérique entre les deux hydrogènes situés l'un derrière l'autre en projection de Newman
- Correspond à la **forme d'énergie maximale**

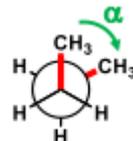
Forme décalée

- Correspond au deuxième conformère
- C'est une forme beaucoup **plus stable**.
- Correspond à la **forme d'énergie minimale**

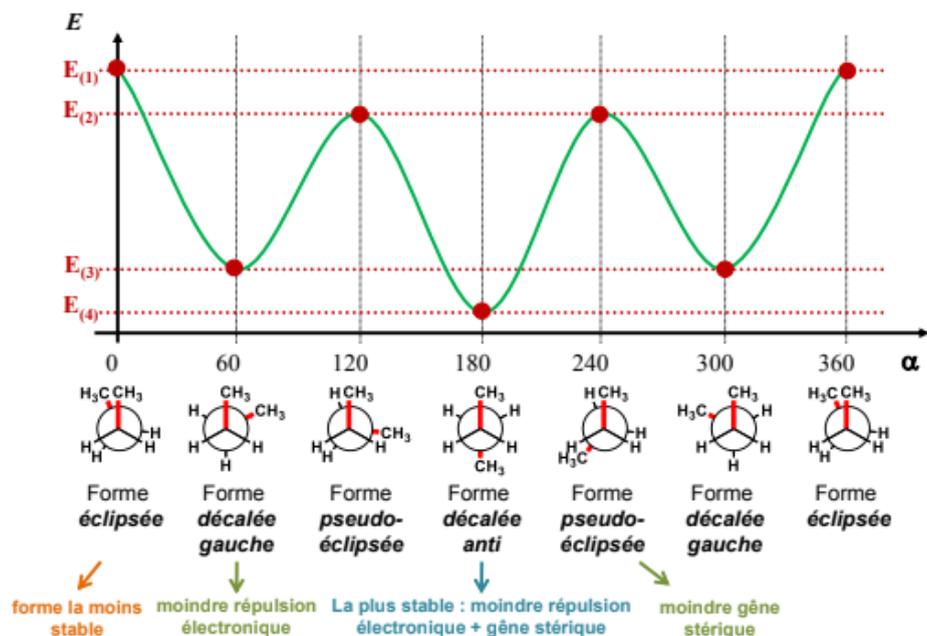
- Il existe en réalité une infinité de conformères puisque α peut prendre toutes les valeurs possibles entre 0 et 360° :



- Représentation du butane en projection de Newman :



- α peut prendre toutes les valeurs possibles entre 0 et 360° :



Le butane

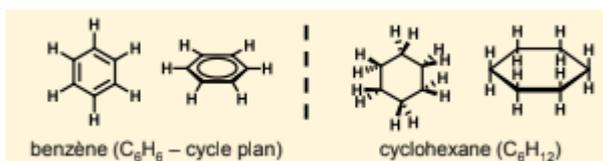


- **Forme décalée anti :**
 - Où les deux groupements CH₃ sont les plus éloignés possibles.
 - Correspond au minimum absolu
 - Ce conformère est le plus stable puisqu'il y a moindre répulsion électronique et moindre gêne stérique.
- **Formes décalées gauche :**
 - Moindre répulsions électroniques.
 - Le terme 'gauche' signifie que les groupements sont décalés sans être en position anti c'est-à-dire opposée.
- **Formes pseudo-éclipsées :**
 - Moindre gêne stérique.
 - Un groupement encombrant se trouve derrière ou devant un groupement moins encombrant.
- **Formes éclipsées :**
 - Les groupements CH₃ les plus encombrants ici se trouvent l'un derrière l'autre.
 - Ce sont les conformations les moins stables correspondant au maxima absolus d'énergie.

Composés cycliques

I. cyclohexane ≠ benzène

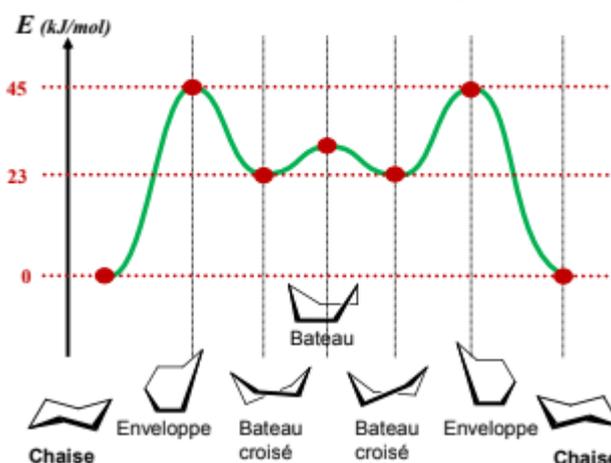
- Remarque : Il ne faut pas confondre benzène et cyclohexane



- Le cyclohexane comporte une insaturation (liée au cycle) alors que le benzène comporte 4 insaturations.

II. Les conformations du cyclohexane en fonction de l'énergie :

Différentes conformations du cyclohexane



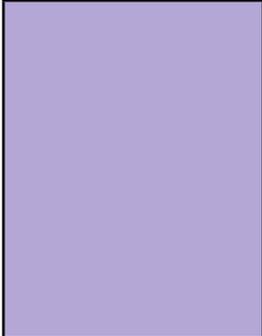
Le cyclohexane

Forme chaise

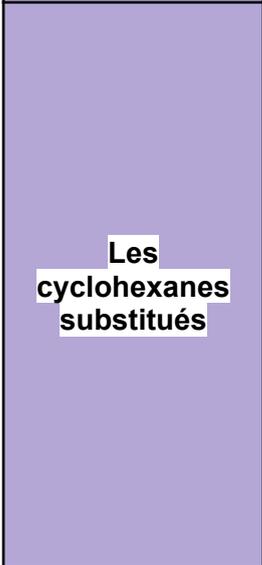
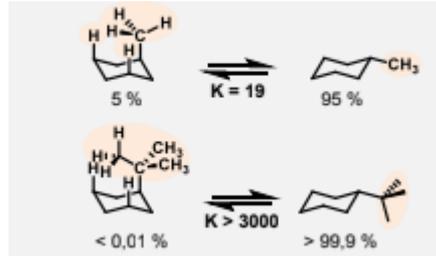
- Stabilité maximum du cyclohexane
- Il en existe deux que l'on appelle 'chaise' et 'chaise inverse'



	Forme bateau croisé	<ul style="list-style-type: none"> • Minima relatifs d'énergie
	Forme bateau	<ul style="list-style-type: none"> • Maximum relatif d'énergie
	Forme enveloppe	<ul style="list-style-type: none"> • maxima absolus d'énergie
<ul style="list-style-type: none"> • Représentation de la conformation chaise : <ul style="list-style-type: none"> - Toutes les liaisons notées de la même couleur sont parallèles - C'est une conformation de type décalée, c'est-à-dire qui minimise les répulsions électroniques et les gênes stériques : ceci explique la stabilité de cette conformation chaise. 		
<p style="text-align: center;">Conformation chaise</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Position des hydrogènes</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Projection de Newman</p> </div> </div> <p style="text-align: center;">Stabilité de la conformation chaise (type décalée)</p>		
<ul style="list-style-type: none"> • Equilibre conformationnel : <ul style="list-style-type: none"> - Les formes chaises et chaise inverse sont équivalentes - Le passage d'une chaise à la chaise inverse implique un changement d'orientation des carbones : le carbone 1 orienté vers le haut dans une des formes chaises est orienté vers le bas dans la seconde forme. <div style="text-align: center;"> </div> <ul style="list-style-type: none"> - Par inversion de chaise, un substituant en position équatoriale (liaisons bleues) passe en position axiale (liaisons rouges) et inversement. <div style="text-align: center;"> </div>		
<p>Les cyclohexanes monosubstitués</p>	<ul style="list-style-type: none"> • La conformation la plus stable d'un cyclohexane monosubstitué est la conformation chaise pour laquelle le substituant est en position équatoriale. <div style="text-align: center;"> </div>	

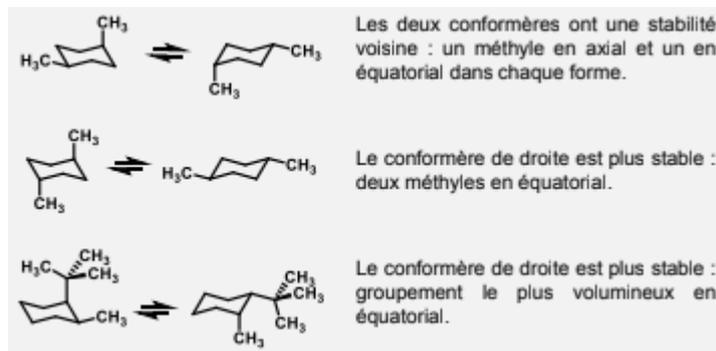


- Exemples :



- La conformation la plus stable d'un cyclohexane substitué est la conformation chaise pour laquelle le **maximum de substituants** (ou les plus volumineux) est en position **équatoriale**.

- Exemples :



Ce qu'il faut retenir

