

# Description des molécules organiques

LVH - Besançon

Année universitaire 2024 - 2025

## APRÈS AVOIR VU LES NOTIONS SUIVANTES AU LYCEE...

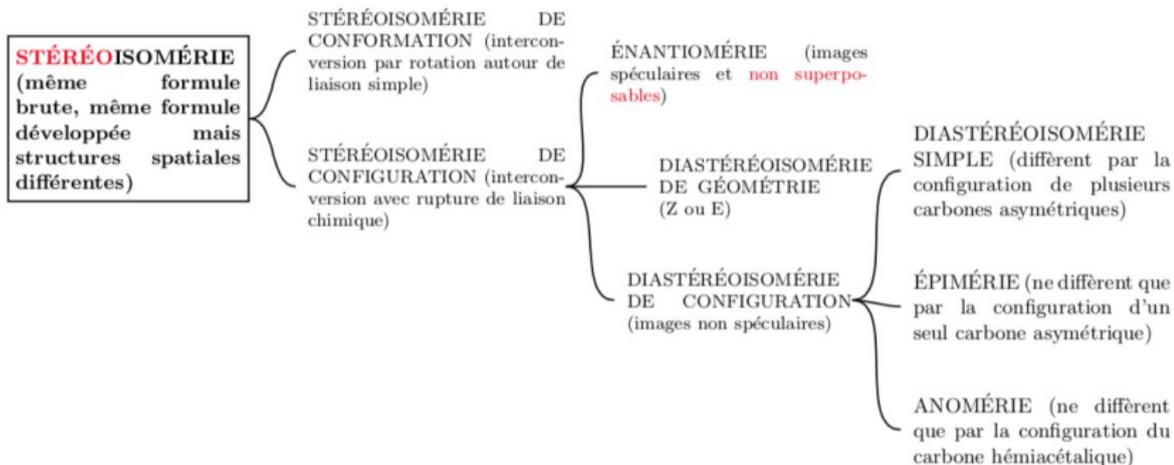
**ISOMÉRIE de CONSTITUTION** (même formule brute mais formules développées différentes)

ISOMÉRIE de CHAÎNE (chaînes carbonées différentes)

ISOMÉRIE de FONCTION (même chaîne carbonée mais groupes fonctionnels différents)

ISOMÉRIE de POSITION (même chaîne carbonée, même groupe fonctionnel mais en positions différentes)

## ... NOTRE BUT SERA DE COMPRENDRE ET D'UTILISER LES NOTIONS SUIVANTES



# Sommaire

- 1 Représentations planes
  - Formule brute
  - Formule développée
  - Formule semi-développée
  - Formule topologique
- 2 Représentations spatiales
  - La représentation en perspective de Cram
  - La représentation en perspective cavalière
  - La représentation de Newman
- 3 Stéréoisomérisation de conformation
- 4 Stéréoisomérisation de configuration
  - Enantiomérisation
  - Règles de Cahn, Ingold et Prelog
  - Pour les doubles liaisons : Z ou E ?
  - Chiralité et activité optique

Représentations planes  
Représentations spatiales  
Stéréoisomérisie de conformation  
Stéréoisomérisie de configuration

Formule brute  
Formule développée  
Formule semi-développée  
Formule topologique

↪ Exemple du butane  $C_4H_{10}$

↪ Exemple du butane  $C_4H_{10}$

Représentations planes  
Représentations spatiales  
Stéréoisomérisie de conformation  
Stéréoisomérisie de configuration

Formule brute  
Formule développée  
**Formule semi-développée**  
Formule topologique

↪ Exemple du butane  $C_4H_{10}$

- 1 L'écriture des formules développées et semi-développées demande trop de temps : on introduit alors la formule topologique ou notation topologique.
- 2 Dans la formule topologique, les chaînes carbonées sont représentées par des lignes brisées, dans lesquelles un segment correspond à une liaison covalente entre deux atomes de carbone.
- 3 Les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène qui leur sont liés ne sont pas précisés. Ainsi, à chaque extrémité d'un segment, il y a un atome de carbone portant autant d'atomes d'hydrogène que nécessaire.
- 4 Enfin, les hétéroatomes (c'est-à-dire autres que C et H) sont précisés, ainsi que les atomes d'hydrogène qu'ils portent.

- 1 Pentane  $C_5H_{12}$
- 2 Cyclohexane  $C_6H_{12}$
- 3 But-2-ène  $C_4H_8$
- 4 But-2-yne  $C_4H_6$
- 5 Benzène  $C_6H_6$

# Sommaire

- 1 Représentations planes
  - Formule brute
  - Formule développée
  - Formule semi-développée
  - Formule topologique
- 2 Représentations spatiales
  - La représentation en perspective de Cram
  - La représentation en perspective cavalière
  - La représentation de Newman
- 3 Stéréoisomérisation de conformation
- 4 Stéréoisomérisation de configuration
  - Enantiomérisation
  - Règles de Cahn, Ingold et Prelog
  - Pour les doubles liaisons : Z ou E ?
  - Chiralité et activité optique

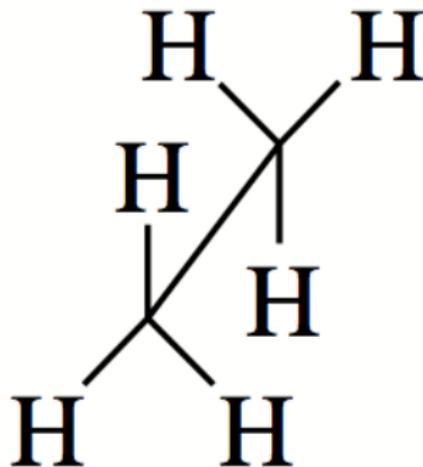
Les conventions de la représentation de Cram sont les suivantes :

- 1 Un trait plein est dessiné pour une liaison dans le plan de la feuille ;
- 2 Un triangle allongé plein est dessiné pour une liaison en avant du plan ;
- 3 Un trait hachuré est dessiné pour une liaison en arrière du plan.

↪ carbone tétraédrique

- 1 La représentation en perspective cavalière utilise les mêmes conventions que les dessinateurs ;
- 2 Les points de fuites sont rejetés à l'infini, ce qui fait que le parallélisme est conservé ;
- 3 Une liaison entre deux atomes qui vient vers l'avant est représentée par une ligne diagonale, l'extrémité en bas correspondant à l'atome le plus proche et l'extrémité en haut à l'atome le plus éloigné.

↪ éthane



éthane

- 1 Projeter une molécule organique dans un plan, suivant l'axe d'une liaison entre deux atomes de carbone ;
- 2 La représentation (ou projection) de Newman est le résultat de cette projection ;
- 3 Les deux atomes de carbone étant l'un derrière l'autre, celui qui est derrière est figuré sous la forme d'un disque ;
- 4 Exemples.

# Sommaire

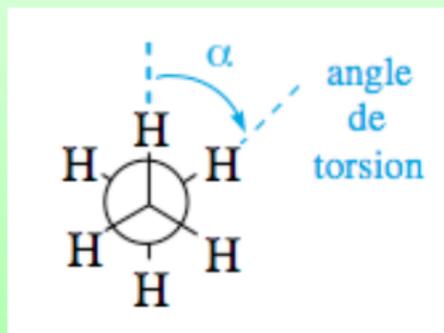
- 1 Représentations planes
  - Formule brute
  - Formule développée
  - Formule semi-développée
  - Formule topologique
- 2 Représentations spatiales
  - La représentation en perspective de Cram
  - La représentation en perspective cavalière
  - La représentation de Newman
- 3 Stéréoisomérisation de conformation
- 4 Stéréoisomérisation de configuration
  - Enantiomérisation
  - Règles de Cahn, Ingold et Prelog
  - Pour les doubles liaisons : Z ou E ?
  - Chiralité et activité optique

## Définition

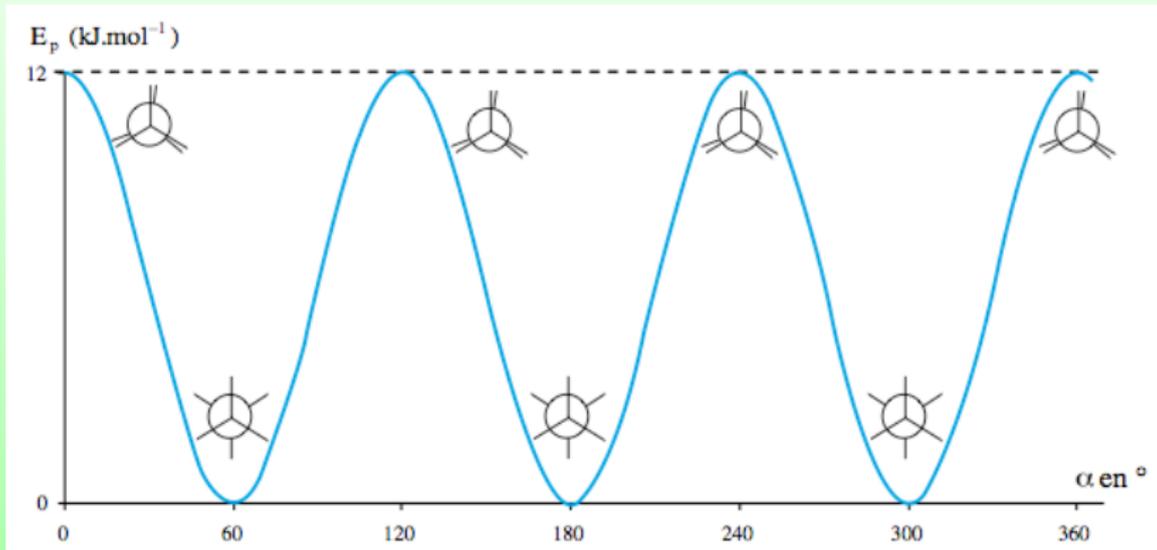
Les conformations d'une molécule sont les différentes dispositions des atomes dans l'espace qui se différencient par des libres rotations autour de liaisons simples.

↪ éthane et butane vus ci-dessus

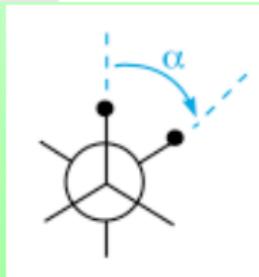
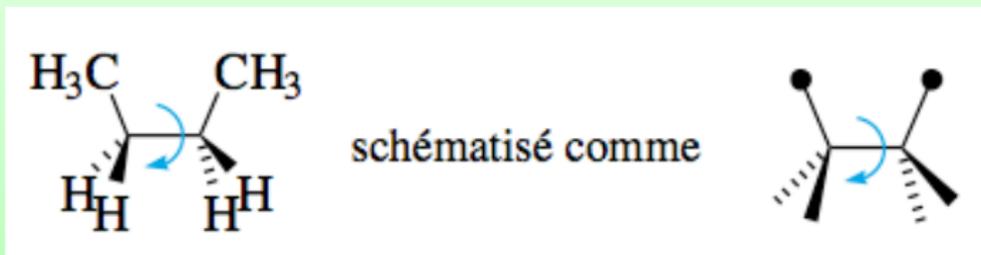
Une répulsion électrostatique s'exerce entre les doublets d'électrons liants entourant les différents atomes et est minimale si les liaisons sont les plus éloignées possible au sein de la molécule :



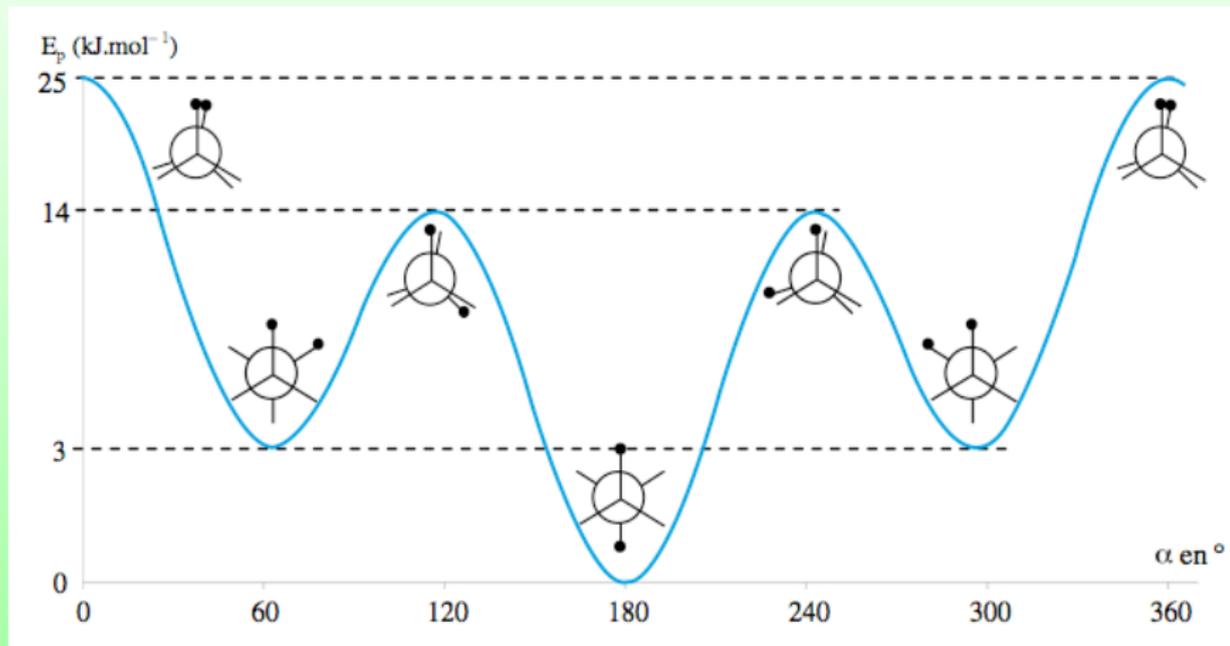
ANIMATION



La gêne stérique, c'est-à-dire la répulsion qui s'exerce entre les substituants portés par des atomes différents par la taille de leurs nuages électroniques. Cette gêne stérique est d'autant plus importante que les substituants sont proches et volumineux :



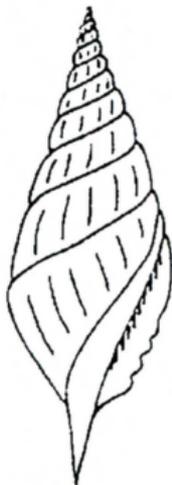
ANIMATION



synpériplanaire (éclipsée) / synclinale / anticlinale / antipériplanaire (décalée anti)

# Sommaire

- 1 Représentations planes
  - Formule brute
  - Formule développée
  - Formule semi-développée
  - Formule topologique
- 2 Représentations spatiales
  - La représentation en perspective de Cram
  - La représentation en perspective cavalière
  - La représentation de Newman
- 3 Stéréoisomérisation de conformation
- 4 Stéréoisomérisation de configuration
  - Enantiomérisation
  - Règles de Cahn, Ingold et Prelog
  - Pour les doubles liaisons : Z ou E ?
  - Chiralité et activité optique



**Chank  
dextre**



**Chank  
senestre  
(rarissime)**

## Définition

- Deux énantiomères sont des stéréoisomères de configuration images l'un de l'autre dans un miroir plan (images spéculaires) et non superposables ;
- Un objet est chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. La propriété de cet objet est appelée chiralité ;
- Si la molécule possède un seul centre asymétrique (en général, un carbone asymétrique), alors elle est chirale ;
- Deux énantiomères ont des propriétés physiques et chimiques identiques tant que le réactif ou le phénomène mis en jeu est achiral.

- 1 Une molécule superposable à son image dans un miroir plan est dite non chirale ou achirale ;
- 2 Si une molécule possède un plan de symétrie dans l'une de ses conformations, alors elle est achirale.

Les molécules chirales présentent souvent un ou des carbones asymétriques. Qu'est-ce qu'un atome de carbone asymétrique ?

### Définition

C'est un atome de carbone lié à quatre substituants différents (par des liaisons simples) : on le note  $C^*$ .

↪ Exemples

Les règles de nomenclature officielles ne suffisent pas à distinguer deux énantiomères  $\rightsquigarrow$  compléments de nomenclature qui reposent sur un classement **conventionnel** par ordre de priorité des substituants portés par un atome.

- 1 Les atomes directement liés à l'atome de carbone asymétrique sont dits de rang 1. Ils sont classés par ordre de leur numéro atomique, la plus grande priorité étant attribuée à l'atome de plus grand numéro atomique (la priorité des atomes diminue quand leur numéro atomique Z diminue).



où le symbole  $>$  signifie « est prioritaire sur », pour ce qui concerne les atomes usuels de la chimie organique ;

- 2 Si certains atomes de rang 1 sont identiques, on établit l'ordre de priorité entre les branches de priorité indéterminée en comparant 2 à 2 les atomes de rang 2 **UNIQUEMENT** pour les branches à départager ;

- 3 Si le rang 2 ne permet pas de conclure, on établit l'ordre de priorité en comparant 2 à 2 les atomes de rang 3 **UNIQUEMENT** pour les branches à départager ;

- 4 Si un atome X est lié à un atome Y par une liaison double (ou triple), on considère que l'atome X est lié à 2 (ou 3) atomes Y : un atome réel et des "répliques" notées entre parenthèses.

## Définition

Déterminer la configuration absolue d'un carbone asymétrique revient à préciser la disposition de ses quatre substituants, car il y a deux dispositions possibles. La configuration absolue est désignée par les stéréodescripteurs R ou S.

## ↪ Stéréochimie d'un C\*

La méthode est la suivante :

- 1 On classe les quatre substituants à l'aide des règles de préséance :  $1 > 2 > 3 > 4$  ;
- 2 On regarde la molécule dans l'axe de la liaison  $C^* \rightarrow 4$  de telle sorte que  $C^*$  éclipse 4, substituant de plus faible priorité ;
- 3 Si la séquence  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  procède dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration absolue est notée R. Sinon, elle est notée S ;
- 4 Le stéréodescripteur R ou S est ajouté dans la nomenclature (il précède le nom) pour préciser la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques de la molécule.

## ↪ Exemples

## Définition

Déterminer la configuration d'une double liaison revient à préciser la disposition des substituants de chaque atome de carbone de la double liaison, car il y a deux dispositions possibles. La configuration est désignée par les stéréodescripteurs Z ou E en utilisant la règle de **Cahn, Ingold** et **Prelog**.

La configuration d'une double liaison doit être précisée pour indiquer sans ambiguïté les positions relatives des différents groupements ;

C'est nécessaire si les groupements sont deux à deux différents sur chacun des atomes d'une double liaison ;

La configuration est désignée par les stéréodescripteurs Z ou E, selon la méthode conventionnelle suivante :

## ↪ Stéréochimie d'une liaison double C = C

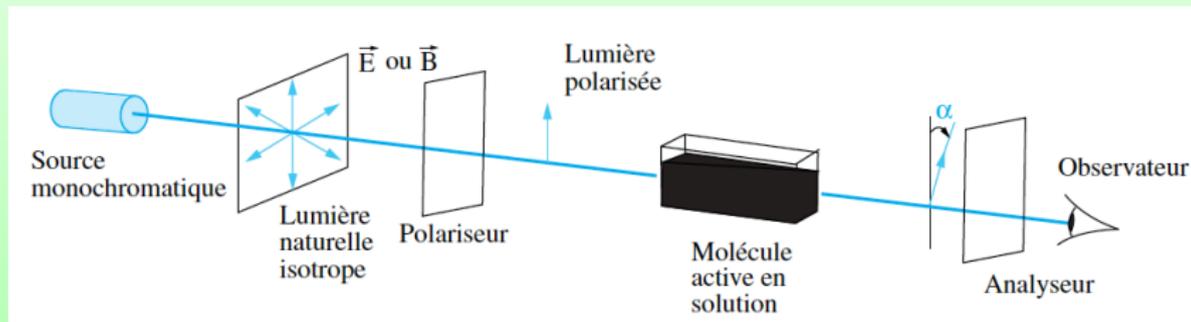
- 1 On classe pour chaque atome de la double liaison les deux substituants par ordre de priorité suivant les règles de préséance :  $1 > 2$  et  $1' > 2'$  ;
- 2 Si les substituants les plus prioritaires sont du même côté de l'axe de la double liaison, la configuration est notée Z. Sinon elle est notée E.
- 3 Le stéréodescripteur Z ou E est ajouté dans la nomenclature (il précède le nom) pour préciser la configuration des doubles liaisons à deux configurations possibles.

## ↪ Exemples

## Définition

Une molécule chirale a la propriété de faire tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement. Cette propriété est appelée activité optique et la molécule chirale est dite optiquement active.

Qu'est-ce que la lumière polarisée rectilignement ?



## Définition

Si le pouvoir rotatoire est positif ( $\alpha > 0$ ), la molécule est dite dextrogyre et notée (+) ; s'il est négatif ( $\alpha < 0$ ), la molécule est dite lévogyre et notée (-).

## ATTENTION

Il n'y a aucun lien entre  $\overbrace{\text{dextrogyre et lévogyre}}^{\text{expérimental}}$ , d'une part et  $\underbrace{\text{conventionnel}}_{\text{R et S}}$ , d'autre part.

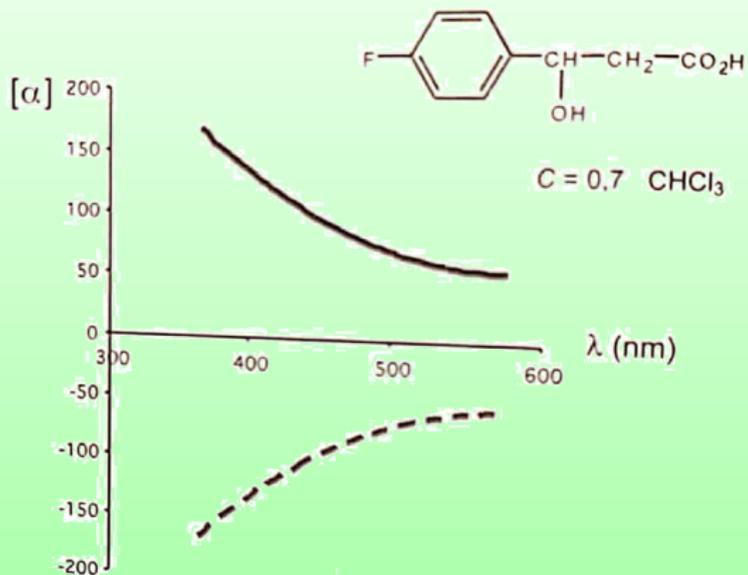
La loi de Biot :

$$\alpha = \sum_i \left( [\alpha_i]_{\lambda, \text{solvant}}^{\theta} \times \ell \times C_i \right)$$

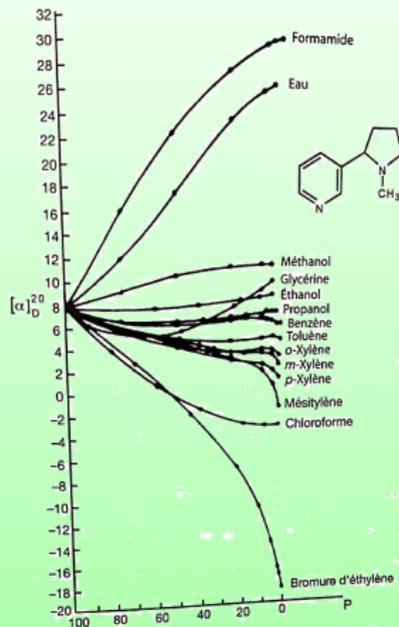
- $[\alpha_i]_{\lambda, \text{solvant}}^{\theta}$  est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance chirale  $i$  ;
- $\ell$  est la longueur de la cuve ;
- $C_i$  la concentration de la solution en substance optiquement active  $i$  ;
- $\alpha$  est en  $^{\circ}$ ,  $\ell$  est en dm,  $C$  en  $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ , par conséquent  $[\alpha]_{\lambda, \text{solvant}}^{\theta}$  est en  $^{\circ} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ .

Facteurs influençant la valeur du pouvoir rotatoire spécifique :

- ▶ Les variations de  $[\alpha]$  avec T sont faibles en général : 1 à 2 % par degré ;
- ▶ Le pouvoir rotatoire décroît approximativement comme  $\frac{1}{\lambda^2}$  ;
- ▶ L'effet du solvant est toujours important du fait que les interactions soluté-solvant peuvent différer d'un solvant à l'autre.



3-(4-fluorophenyl)-3-hydroxypropanoic acid



Variation du pouvoir rotatoire de la nicotine en fonction de la concentration dans différents solvants ( $P$  est la concentration de soluté en grammes pour 100 grammes de solution).

## Définition

On appelle mélange racémique ou racémique un mélange équimolaire de deux énantiomères. Un racémique est optiquement inactif par compensation des pouvoirs rotatoires des deux énantiomères (loi de Biot additive).

Les propriétés physiques et chimiques très proches de deux énantiomères font qu'il est souvent très difficile de séparer les deux énantiomères d'un mélange racémique. L'opération de séparation est appelée dédoublement d'un racémique.

Dénombrement (cas particulier avec uniquement des C\*) :

$n$  C\* dans une molécule  $\Rightarrow 2^n$  stéréoisomères **au maximum**.  
    énantio et diastéréo



énantio et diastéréo

Pour avoir le nombre exact de stéréoisomères, il faut vérifier que la molécule ne possède pas d'élément de symétrie. La présence d'un plan de symétrie diminue le nombre de stéréoisomères.

## Définition

Deux diastéréoisomères sont des stéréoisomères de configuration non images l'un de l'autre dans un miroir plan.

Deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes. Leurs structures sont en effet moins semblables que celles de deux énantiomères.

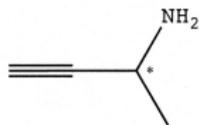
1 Diastéréoisomérisie avec deux atomes de carbone asymétriques différemment substitués

↪ Exemples

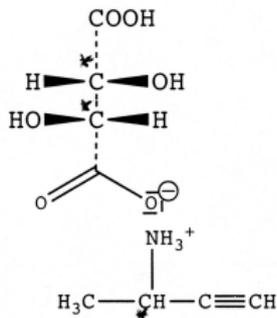
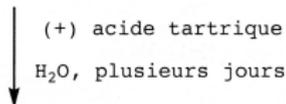
2 Diastéréoisomérisie avec deux atomes de carbone asymétriques identiquement substitués

↪ Exemples

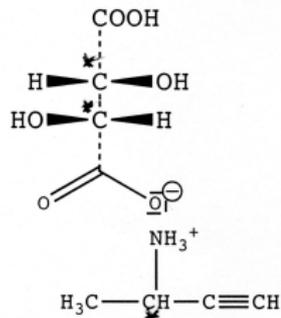
Résolution de racémique : illustration sur un exemple.



3-butyn, 2-amine : solution racémique



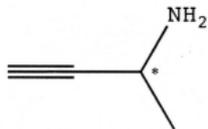
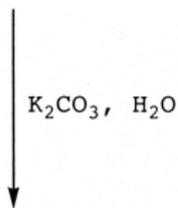
(+) sel de tartrate de l'amine R  
[a]<sub>D</sub><sup>22°C</sup> = +24.4 SI



(-) sel de tartrate de l'amine S  
[a]<sub>D</sub><sup>22°C</sup> = -24.1 SI (hasard)

(+) sel de tartrate de l'amine R  
[ $\alpha$ ] $^{22^\circ\text{C}}_{\text{D}} = +24.4$  SI

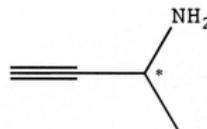
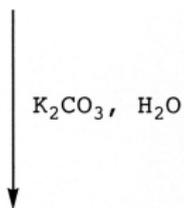
cristallise dans la solution



(+)-R-3-butyn-2-amine  
[ $\alpha$ ] $^{22^\circ\text{C}}_{\text{D}} = +53.2$  SI

(-) sel de tartrate de l'amine S  
[ $\alpha$ ] $^{22^\circ\text{C}}_{\text{D}} = -24.1$  SI (hasard)

reste en solution



(-)-S-3-butyn-2-amine  
[ $\alpha$ ] $^{22^\circ\text{C}}_{\text{D}} = -52.7$  SI (problème de pureté)