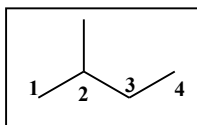


# Corrigé exercice 14

## STÉRÉOCHIMIE CONFORMATIONNELLE

### Le méthylbutane

1) Le méthylbutane a pour représentation topologique :

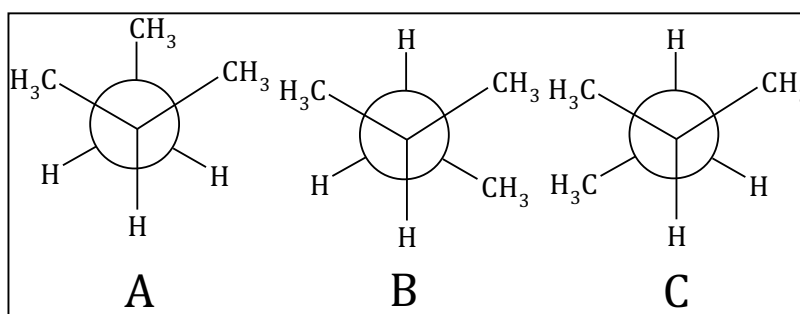


Le groupe méthyle est connecté à l'atome de carbone n°2 de la chaîne. Cependant, il est inutile de nommer la molécule **2**-méthylbutane car aucun autre numéro ne serait possible (le numéro 2 est évident). En effet, si on plaçait le groupe méthyle sur l'atome 1 ou 4, alors la chaîne carbonée aurait une longueur de 5 atomes et on nommerait la molécule pentane.

Si on plaçait le méthyle sur le carbone n°3, alors on serait amenés à changer la numérotation de la chaîne de manière à affecter au méthyle le numéro le plus petit possible... donc le numéro 2 !

2) On envisage dans cet exercice la rotation autour de la liaison  $C_2 - C_3$  : le carbone n°2 porte deux groupes méthyle et un atome d'hydrogène (on le place, par exemple, au premier plan dans la projection de Newman) ; le carbone n°3 porte un seul groupe méthyle et deux atomes d'hydrogène.

On obtient les trois conformères décalés en fixant, par exemple, l'atome de carbone n°2 au premier plan et en faisant tourner à chaque fois de  $120^\circ$  l'angle dièdre :



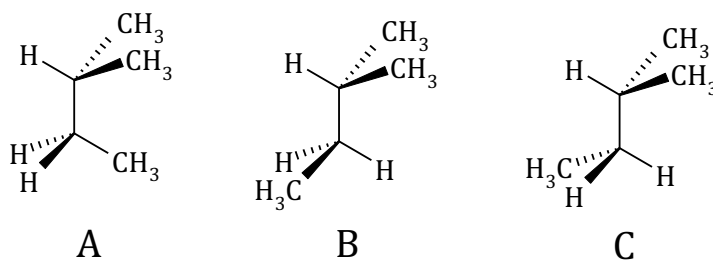
Dans A, on recense **deux interactions gauches** entre méthyles (répulsion stérique d'environ  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour chacune), alors qu'en B et C, **il n'y en a qu'une**.

A est donc moins stable, d'environ  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , que B et C.

B et C sont images l'une de l'autre dans un miroir, leur stabilité est donc rigoureusement la même.

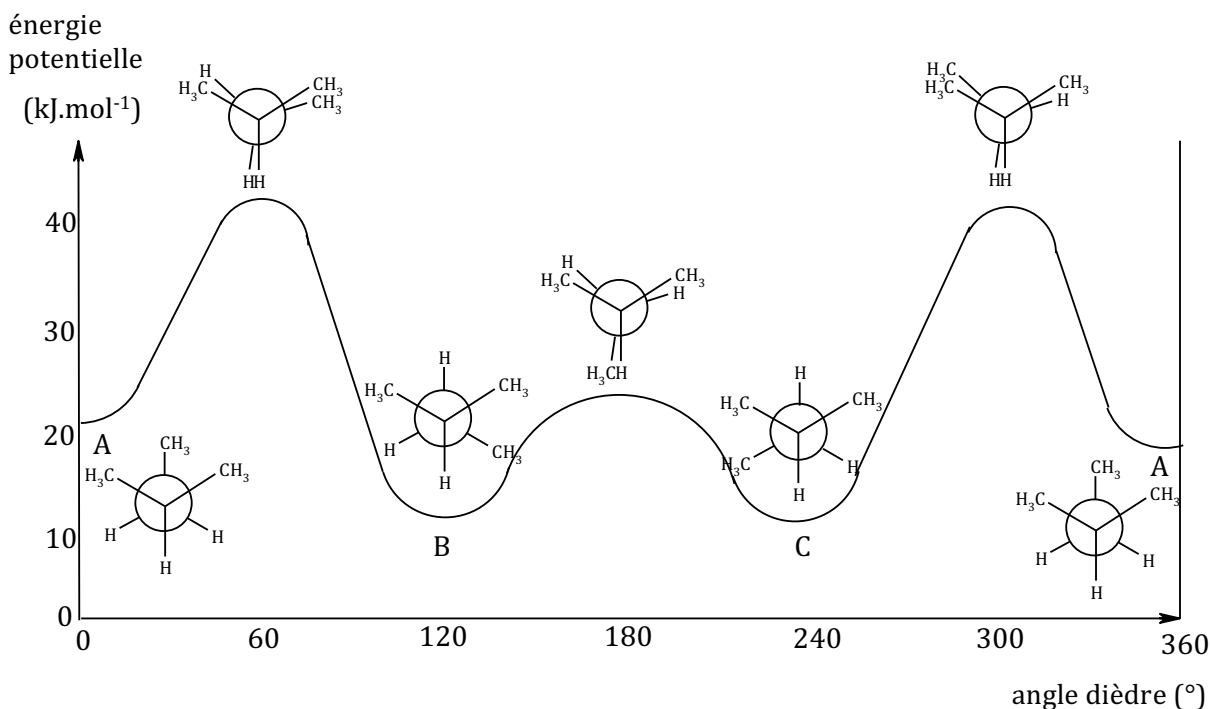
*Attention, B et C sont images dans un miroir mais ce **ne sont pas** des énantiomères pour autant : ce sont des isomères de conformation : c'est la même molécule, le méthylbutane, achiral, qui a changé d'angle dièdre.*

En perspective de Cram, on trouve (l'œil, placé au-dessus, voit la perspective de Newman dessinée précédemment) :



3) En passant d'un conformère à un autre, on franchit des **barrières de potentiel**. Les états de transition (maxima d' $E_p$ ) sont atteints pour les conformations **éclipsées**, qui sont défavorables en

raison de l'éclipse elle-même et de la répulsion stérique mettant en jeu les groupes méthyle (entre eux, ce qui est le plus défavorable, ou avec un H).



4) Pour placer les valeurs approximatives des énergies potentielles sur le graphe précédent, on choisit l'origine des énergies potentielles en supposant une absence totale de répulsion stérique et une conformation décalée (référence à l'éthane).

Comme on l'a dit à la question 2, on peut ainsi placer A à environ  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et B et C à  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

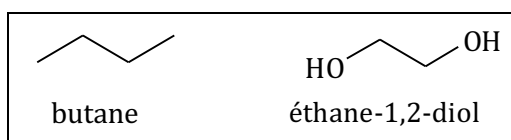
Lors du passage de A à B, l'état de transition est à environ  $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (10 pour l'éclipse + 30 pour la répulsion stérique maximale méthyle-méthyle + 5 pour la répulsion stérique entre méthyle et H). Il faut donc franchir une barrière de  $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour passer de A à B et de  $35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour passer de B à A, ou de C à A.

Enfin, l'état de transition entre B et C est à environ  $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (10 pour l'éclipse +  $3 \times 5 = 15$  pour les répulsions stériques entre méthyles et H). La barrière à franchir entre B et C est donc d'environ  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

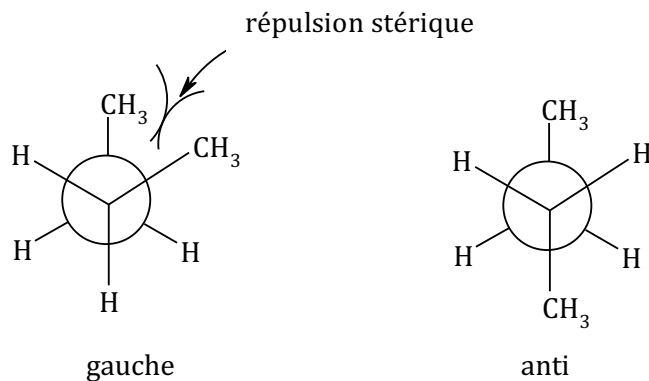
Notons qu'il est plus facile de passer de B à C que de B ou C à A... mais à température ambiante, en raison des chocs incessants entre les molécules, ces deux barrières restent toutes les deux aisément franchissables : il y a quasiment libre rotation autour de la liaison C – C.

### Butane vs éthane-1,2-diol

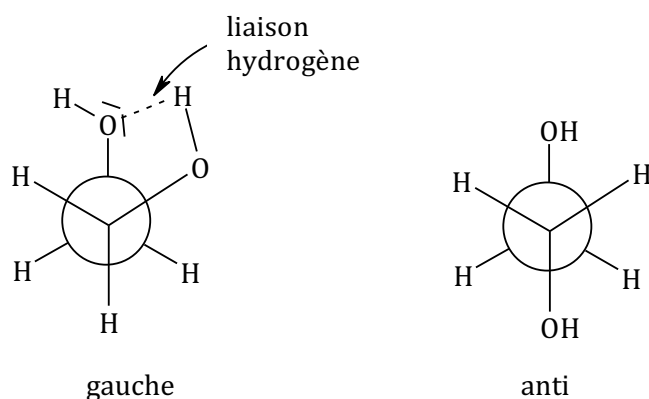
5) Représentations topologiques :



6) En conformation gauche, les groupes méthyle du butane sont en situation de **répulsion** stérique, ce qui n'est pas le cas en anti :



Pour l'éthane-1,2-diol, il peut se former une **liaison hydrogène intramoléculaire**. Les atomes OCCOH impliqués sont en effet à bonne distance (il s'établit une sorte de cycle à cinq atomes). Cette liaison hydrogène est très **attractive** et favorise ainsi la conformation gauche :

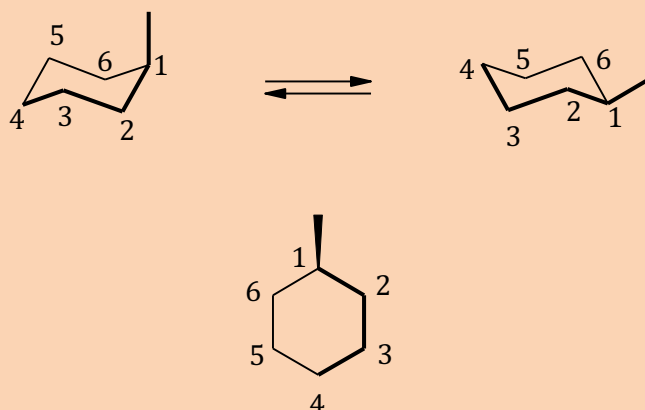


### Cyclohexanes disubstitués

7) On commence par quelques rappels...

#### Les points essentiels :

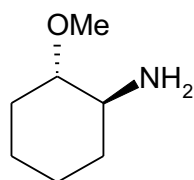
- Deux substituants sont en configuration relative *cis* s'ils pointent du même côté du plan moyen ; ils sont en configuration *trans* s'ils pointent de part et d'autre de ce plan.
- Le conformère chaise le plus stable est celui où les substituants les plus volumineux sont en position équatoriale, ceci afin de minimiser les **interactions 1,3-diaxiales**.
- On rappelle ci-dessous comment passer d'une chaise à l'autre et à la projection plane :



a) Configuration **trans**.

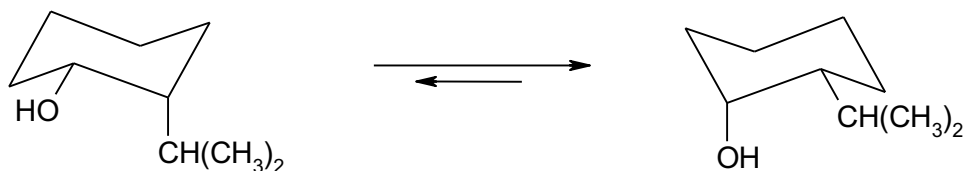
La conformation présentée est **la plus stable** (les deux substituants en position équatoriale).

Projection plane :

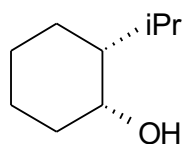


b) Configuration **cis**.

Le groupe isopropyle est plus volumineux que le groupe hydroxyle ; la conformation la plus stable est donc la chaise où le groupe isopropyle est en position équatoriale :



Projection plane :

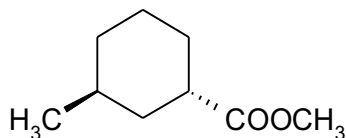


c) Configuration **trans**.

La conformation présentée est **la plus stable** (le substituant le plus volumineux, le groupe méthyle, **tétraédrique**, est en position équatoriale).

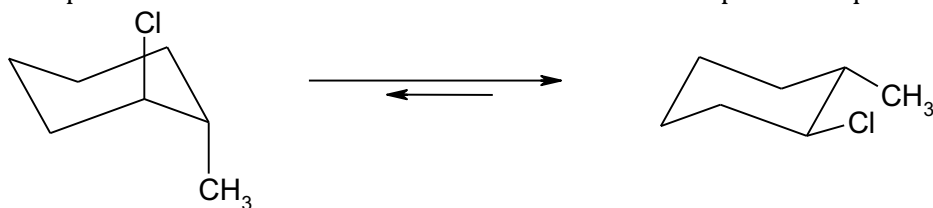
La fonction ester étant plane (carbone fonctionnel AX<sub>3</sub>), elle crée moins de répulsion stérique 1,3 –diaxiale que le groupe méthyle.

Projection plane :

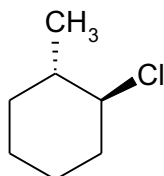


d) Configuration **trans**.

La conformation la plus stable est celle où les deux substituants sont en position équatoriale :



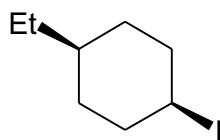
Projection plane :



e) Configuration **cis**.

La conformation présentée est **la plus stable** (le substituant le plus volumineux, l'éthyle, est en position équatoriale).

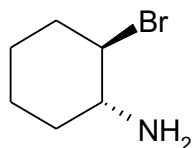
Projection plane :



f) Configuration **trans**.

La conformation présentée est **la plus stable** (les deux substituants en position équatoriale).

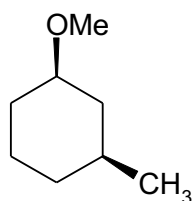
Projection plane :



g) Configuration **cis**.

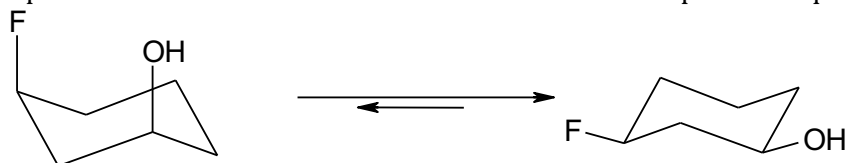
La conformation présentée est **la plus stable** (les deux substituants en position équatoriale).

Projection plane :

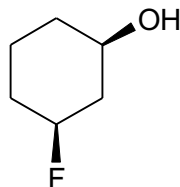


h) Configuration **cis**.

La conformation la plus stable est celle où les deux substituants sont en position équatoriale :

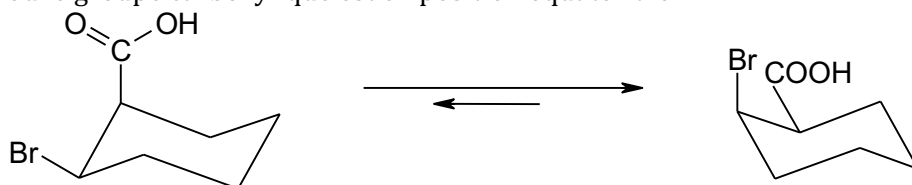


Projection plane :

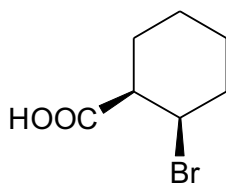


i) Configuration **cis**.

Le groupe carboxylique est plus volumineux que l'atome de brome ; la conformation la plus stable est donc la chaise où le groupe carboxylique est en position équatoriale :

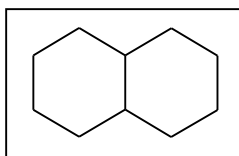


Projection plane :



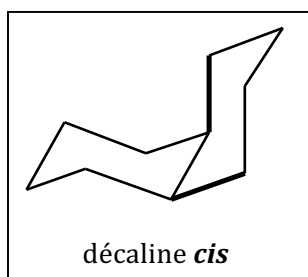
## Décalines

8) La représentation topologique plane d'une décaline est la suivante :

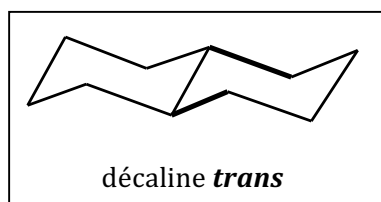


9) On dessine la première chaise, par exemple celle de gauche, selon la perspective habituelle. On se rend alors compte qu'il existe deux façons de connecter la deuxième chaise :

- soit en plaçant les branches carbonées en *cis*, donc l'une en position axiale et l'autre en équatoriale puisqu'il s'agit de deux atomes de carbone consécutifs. On complète alors la chaise de droite par parallélisme des liaisons :

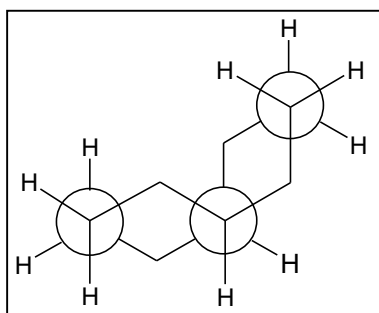


- soit en plaçant les branches carbonées en *trans* : dans ce cas, il faut occuper les positions équatoriales (les deux axiales sont impossibles sinon on ne pourrait pas refermer la chaîne de droite) :

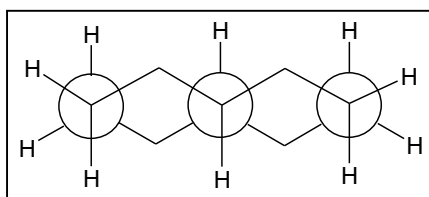


10) Projections de Newman (vues dans l'axe de la liaison commune aux cycles) :

- pour la décaline *cis* :

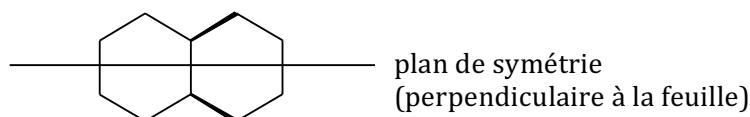


- pour la décaline *trans* :



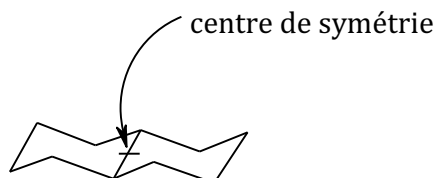
On constate que dans les deux cas, les groupes carbonés sont en conformation décalée gauche, ce qui est parfaitement normal dans une conformation chaise.

11) Décaline *cis* : lors du basculement des chaises, elle peut passer par une **conformation avec plan de symétrie**, ce qu'on peut voir dans une projection plane :

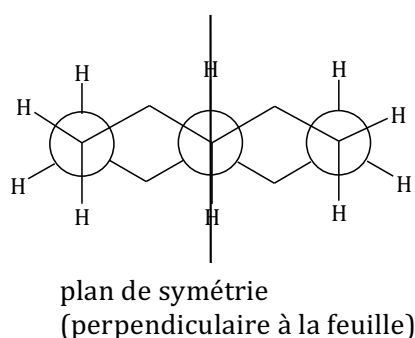


La décaline *cis* est donc achirale.

Décaline *trans* : On remarque que la conformation dessinée ci-dessus admet un **centre de symétrie**, ce qui prouve que la molécule est achirale :



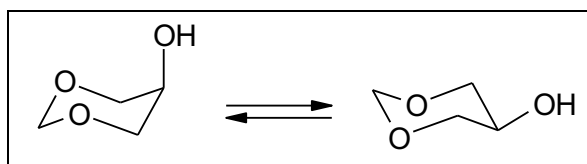
On peut également prouver que la molécule est achirale en montrant la présence d'un **plan de symétrie** contenant la liaison C – C commune aux cycles, ce que l'on voit bien sur la projection de Newman :



La décaline *trans* est donc achirale.

### Conformations d'un dioxane

12) On dessine les conformères chaise du cyclohexane de manière usuelle, en remplaçant deux atomes de carbone par des atomes d'oxygène :

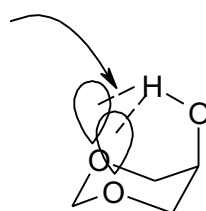


13) Habituellement, la moindre stabilité de la conformation axiale dans un cyclohexane monosubstitué est due à l'existence de répulsions stériques 1,3-diaxiales entre le substituant et les deux autres H axiaux.

Mais attention, ici les atomes d'oxygène dans le cycle **ne portent pas d'atomes d'hydrogènes axiaux** (l'oxygène est divalent et porte deux doublets non liants).

Au contraire, il s'établit une interaction **attractive**, due à l'établissement simultanée de **deux liaisons hydrogène intramoléculaires** :

liaisons hydrogène  
intramoléculaires

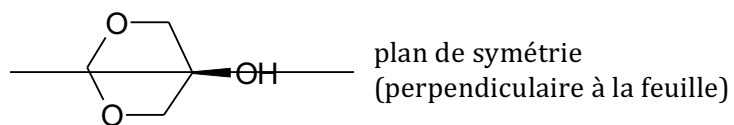


De telles liaisons hydrogène ne peuvent s'établir dans le conformère équatorial, car le groupe

hydroxyle est alors trop éloigné des atomes d'oxygène du cycle :

Le conformère axial est donc le plus stable.

14) La molécule possède un plan de symétrie contenant le groupe OH et passant entre les deux atomes d'oxygène du cycle, comme on le voit ci-dessous :



La molécule est donc achirale.