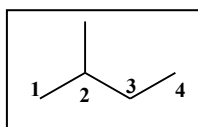


Corrigé exercice 3

STÉRÉOCHIMIE CONFORMATIONNELLE

Le méthylbutane

1) Le méthylbutane a pour représentation topologique :

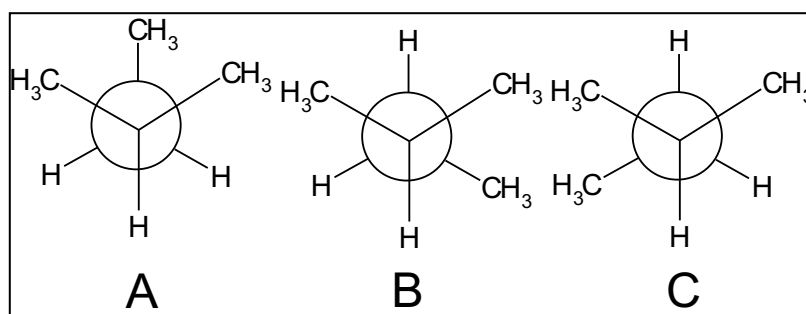


Le groupe méthyle est connecté à l'atome de carbone n°2 de la chaîne. Cependant, il est inutile de nommer la molécule **2-méthylbutane** car aucun autre numéro ne serait possible (le numéro 2 est évident). En effet, si on plaçait le groupe méthyle sur l'atome 1 ou 4, alors la chaîne carbonée aurait une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



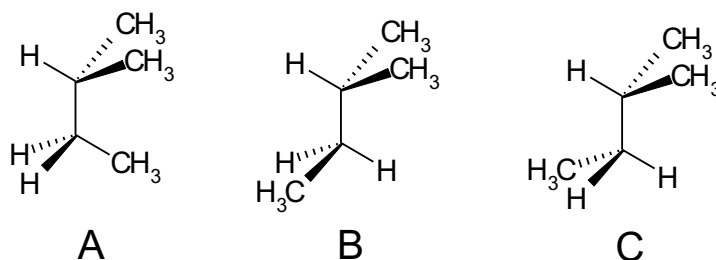
Dans A, on recense **deux interactions gauches** entre méthyles (répulsion stérique d'environ $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour chacune), alors qu'en B et C, **il n'y en a qu'une**.

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.

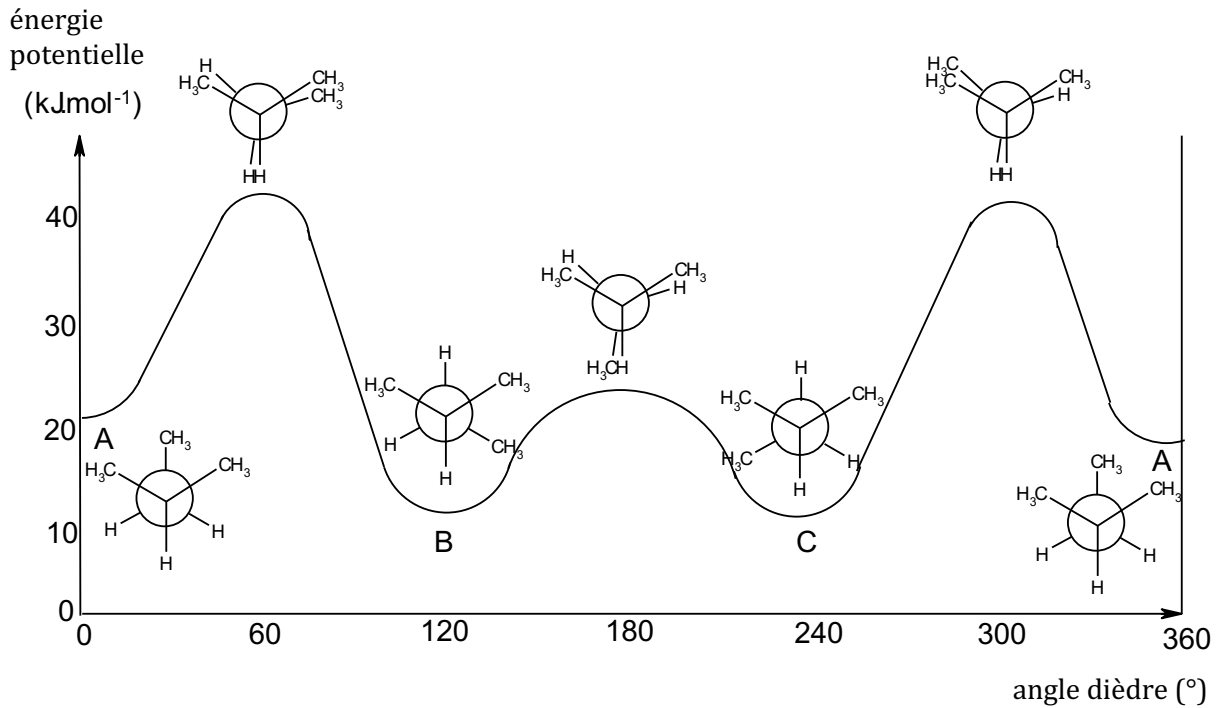
*Attention, B et C sont images dans un miroir mais ce **ne sont pas** des énantiomères pour autant ! Ce sont des isomères de conformation : c'est la même molécule, le méthylbutane, achiral, qui a changé d'angle dièdre.*

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 peut choisir 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 $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

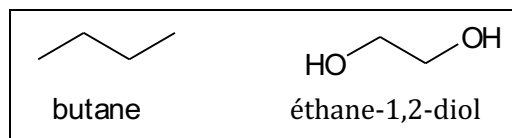
Lors du passage de A à B, l'état de transition est à environ $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (10 pour l'éclipse + 30 pour la répulsion stérique maximale méthyle-méthyle + 5 pour la répulsion stérique entre méthyle et H). Il faut donc franchir une barrière de $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour 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 $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

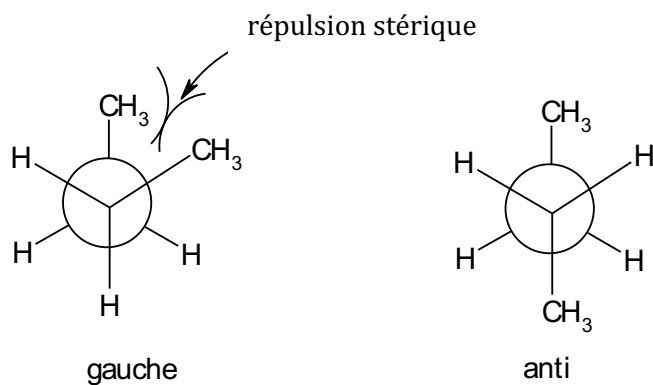
Notons qu'il est plus facile de passer de B à C que de B ou C à A... mais à température ambiante, en raison des chocs incessants entre les molécules, ces deux barrières restent toutes les deux aisément franchissables : il y a quasiment libre rotation autour de la liaison C - C.

Butane vs éthane-1,2-diol

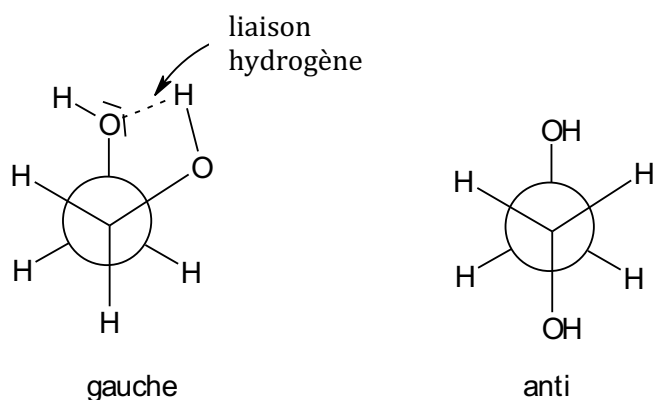
5) Représentations topologiques :



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, on constate qu'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 :



Note : En phase gazeuse, seule la conformation gauche a été observée. En phase liquide, la conformation anti est beaucoup plus fréquente, car la liaison hydrogène intramoléculaire peut être temporairement « cassée » au profit de liaisons hydrogène intermoléculaires.