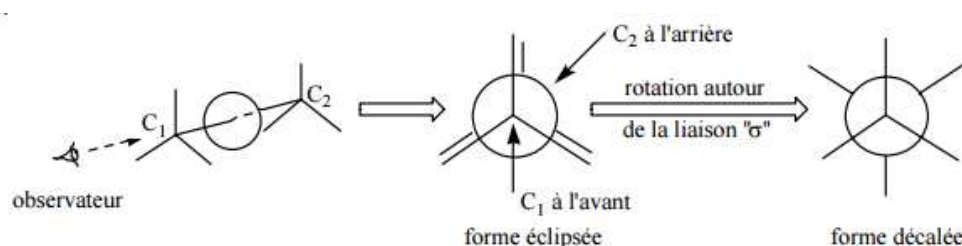


STRUCTURE STERIQUE DES MOLECULES

1. Les différentes représentations des molécules

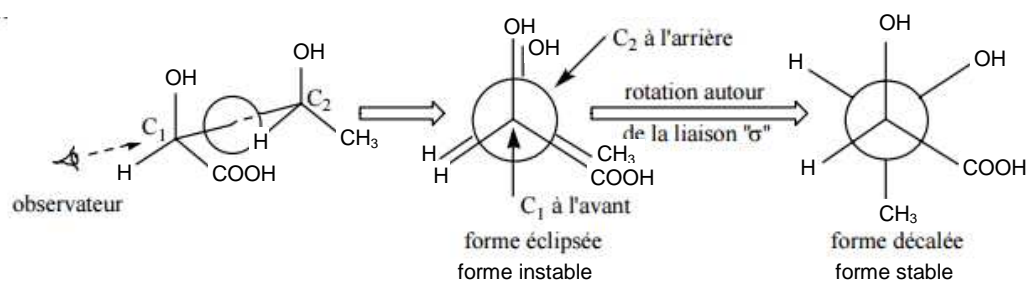
1.1 Représentation de Newman

Le principe de la représentation de Newman consiste à regarder la molécule selon l'axe $C_1 \rightarrow C_2$ puis à projeter dans le plan de la feuille. On peut observer une infinité de conformations à cause de la rotation autour de la simple liaison C_1-C_2 . On distingue cependant des conformations particulières, rencontrées au cours de la rotation. Ce sont les conformations dites *éclipsées* et *décalées* présentées ci-dessous.

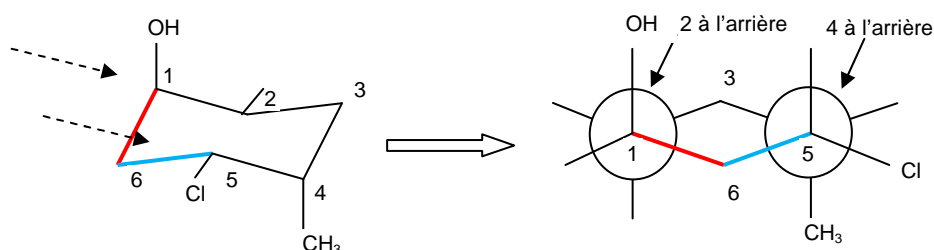


Exemple :

- acide 2,3-dihydroxybutanoïque ($CH_3-CHOH-CHOH-COOH$)



- cas d'un cycle : Dans ce cas, il existe deux liaisons C_1-C_2 et C_5-C_4 parallèles.



1.2 Représentation de Cram

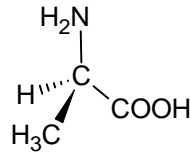
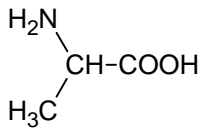
La représentation de Cram d'une molécule permet sa représentation dans l'espace : elle fait apparaître les liaisons en perspective.

Les liaisons dans le plan de la feuille sont symbolisées par un trait simple.

Les liaisons pointant vers l'avant du plan sont symbolisées par un trait gras en forme de triangle.

Les liaisons pointant vers l'arrière du plan sont symbolisées par un trait en pointillés en forme de triangle.

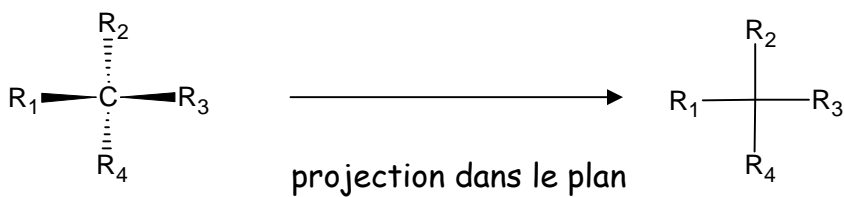
Exemple : La molécule d'alanine



Représentation de Cram

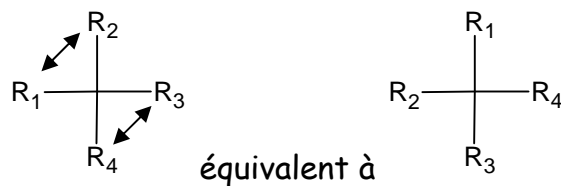
1.3 Représentation de Fischer

Cette représentation consiste à placer la chaîne carbonée la plus longue en position verticale avec le carbone le plus oxydé en haut et à placer les substituants horizontaux. Dans la représentation de Fischer, par convention, les liaisons horizontales ne sont pas dans le plan, mais pointent devant celui-ci et les liaisons verticales pointent derrière le plan de projection.

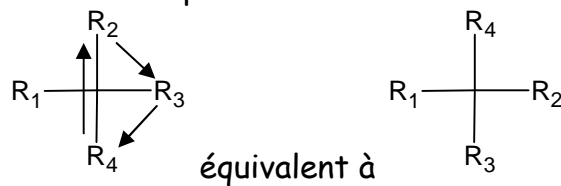


Sur la représentation de Fischer, il est possible :

- de permuter les substituants deux à deux



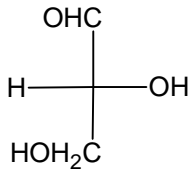
- d'effectuer une permutation circulaire entre trois substituants



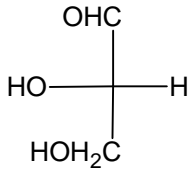
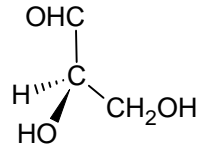
1.4 Passage de la représentation de Fischer à celle de Cram



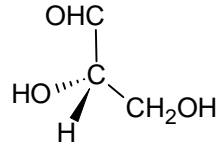
Exemple :



analogue à



analogue à



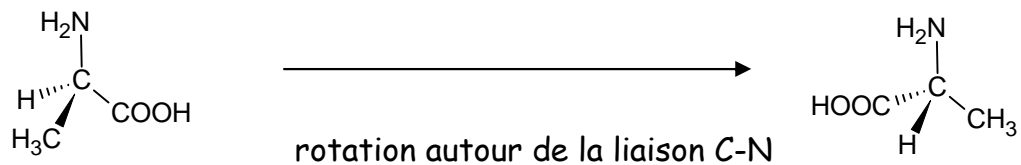
2. Stéréoisomérisation

Deux molécules sont stéréoisomères lorsqu'elles correspondent à la même formule brute et la même formule semi-développée (même formule plane) mais ne sont pas superposables.

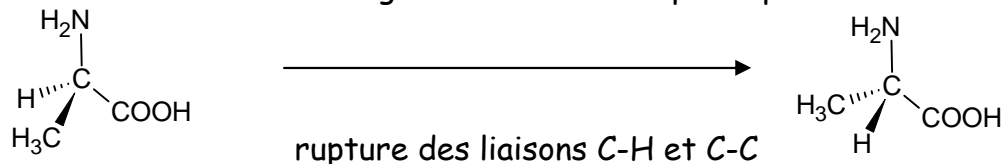
Il existe deux types de stéréoisomères :

- les stéréoisomères de conformation
- les stéréoisomères de configuration

On passe d'un stéréoisomère de conformation à un autre par rotation autour d'une simple liaison.



On passe d'un stéréoisomère de configuration à un autre par rupture d'une liaison.



3. Stéréoisomérisation de conformation

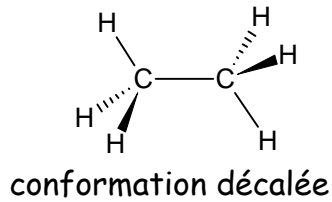
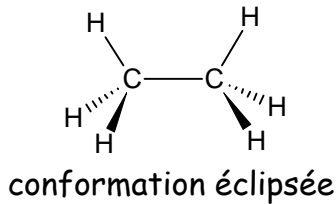
3.1 Définition

On appelle conformations d'une molécule, les différentes structures spatiales qu'elle peut prendre par suite de rotations autour de ses liaisons simples : il en existe une infinité. Le passage d'une conformation à une autre se fait sans rupture des liaisons simples.

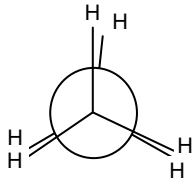
3.2 Exemples

a) Ethane

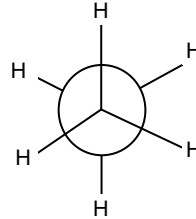
Les deux formes suivantes de l'éthane ne sont pas superposables. Mais elles diffèrent seulement par une libre rotation autour de la liaison C-C. Ce sont des stéréoisomères de conformation.



Pour l'étude des stéréoisomères de conformation on privilégie la représentation de Newman.



conformation éclipsée

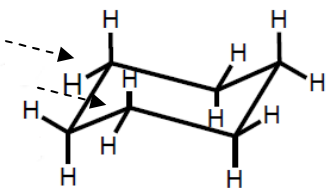


conformation décalée

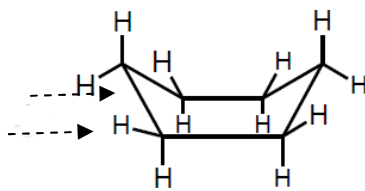
En raison des répulsions entre les doublets liants, toutes les conformations ne sont pas équivalentes au niveau énergétique : plus les répulsions sont faibles, plus la molécule est stable et son énergie faible :

- Conformation éclipsée : répulsion maximale, conformation instable, énergie maximale.
- Conformation décalée : répulsion minimale, conformation stable, énergie minimale.

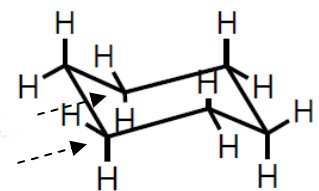
b) Cyclohexane



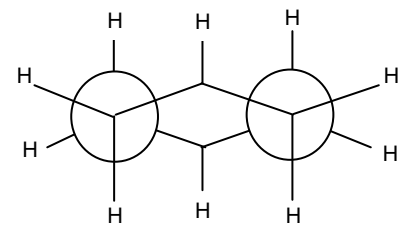
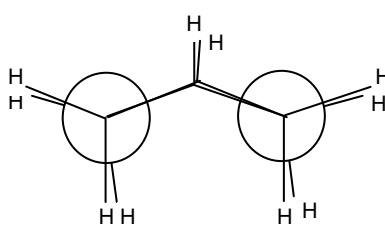
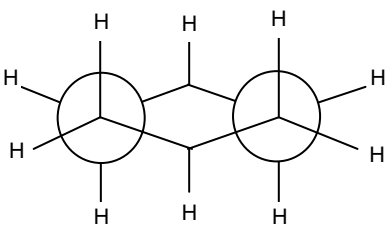
conformation chaise



conformation bateau



conformation chaise



La conformation chaise est plus stable que la conformation bateau car il y a moins d'interactions entre les substituants.

4. Stéréoisomérisation de configuration

4.1 Définition

Deux stéréoisomères sont dits de configuration quand, pour passer de l'un à l'autre, il faut briser au moins une liaison covalente. Deux isomères de configuration sont deux molécules différentes.

D'une manière générale, deux stéréoisomères de configuration sont soit des énantiomères, soit des diastéréoisomères.

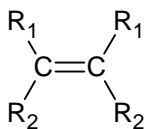
4.2 Diastéréoisomères géométriques

Une double liaison, comme dans le cas des alcènes, empêche la libre rotation autour de la l'axe C=C. Cela entraîne deux configurations distinctes dans le cas de certains composés : ce sont des diastéréoisomères géométriques.

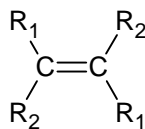
Dans ce cas, on utilise les nomenclatures cis-trans et Z, E

a) Nomenclature cis-trans

Cette nomenclature s'applique, en général, pour les composés de type $R_1R_2C=CR_1R_2$ avec R_1 et R_2 différents.

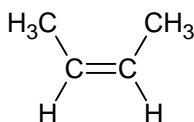


cis : Les deux R_1 du même côté

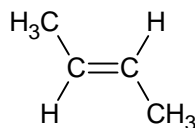


trans : Les deux R_1 du côté opposé

Exemple : Le but-2-ène

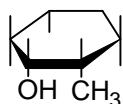


cis-but-2-ène

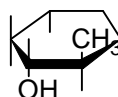


trans-but-2-ène

Cette nomenclature est également utilisée dans le cas des cycles.



cis : groupement même face

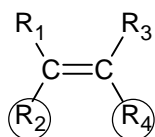


trans : groupement face opposée

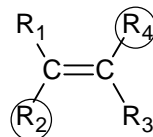
b) Nomenclature Z et E

Cette nomenclature généralise la nomenclature précédente aux composés de type $R_1R_2C=C R_3R_4$

Dans le cas où R_2 est prioritaire devant R_1 et R_4 est prioritaire devant R_3 , on distingue les deux diastéréoisomères géométriques suivants :



Z : Les deux groupements prioritaires du même côté
Z de l'allemand Zusammen « ensemble »



E : Les deux groupements prioritaires du côté opposé
E de l'allemand Entgegen « opposé »

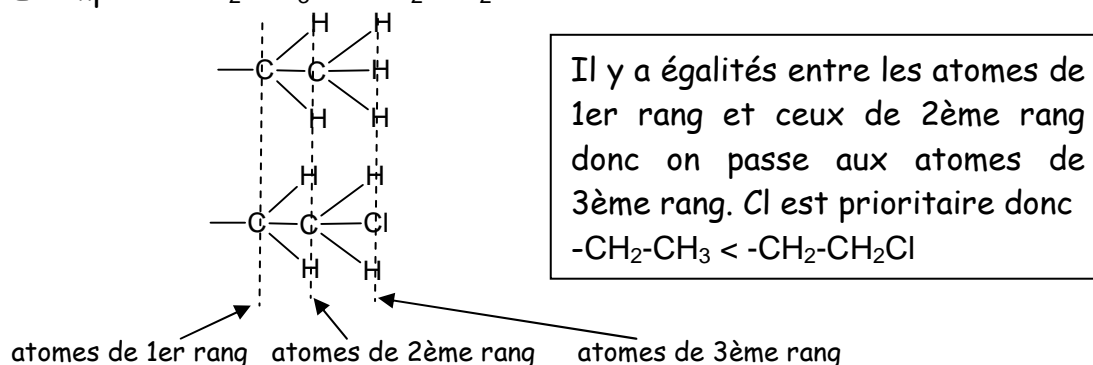
Pour cette nomenclature, il est nécessaire de définir des règles de priorité appelées C, I, P pour les trois chimistes Cahn, Ingold et Prelog.

Règle 1 : On classe les atomes directement liés au carbone portant la double liaison par ordre décroissant des numéros atomiques.

Exemple : $-\text{Cl} (Z=17) > -\text{OH} (Z=8) > -\text{NH}_2 (Z=7) > -\text{CH}_3 (Z=6) > -\text{H} (Z=1)$

Règle 2 : en cas d'égalité pour l'atome directement lié, on applique la même règle avec les atomes adjacents (atomes de deuxième rang), s'il y a encore ambiguïté on passe aux atomes de troisième rang... .

Exemple : $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$



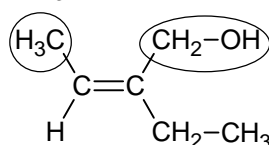
Remarque : Une priorité suffit quels que soient les autres substituants

$-\text{CH}_2-\text{Cl} > -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ car au rang 2 $(\text{H}, \text{H}, \text{Cl}) > (\text{C}, \text{C}, \text{C})$

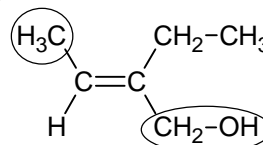
Règle 3 : Une liaison multiple équivaut à plusieurs liaisons simples avec le même atome



Exemple : $\text{CH}_3 > \text{H}$ et $\text{CH}_2-\text{OH} > \text{CH}_2-\text{CH}_3$



Z (les 2 groupements prioritaires du même côté)

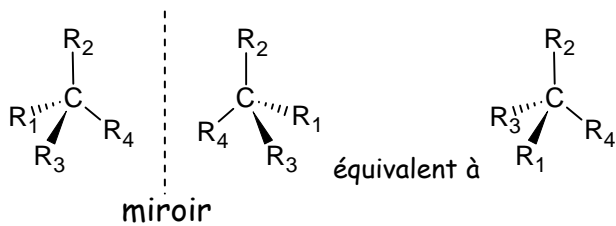


E (les 2 groupements prioritaires du côté opposé)

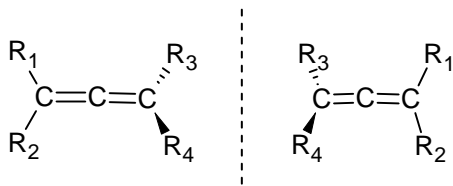
4.3 La chiralité

a) Définitions

Une molécule est chirale si et seulement si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir.



Les deux molécules ci-dessous sont chirales. Elles ne sont pas superposables. La chiralité est due à la présence d'un carbone asymétrique noté C^* . Un carbone asymétrique porte quatre substituants différents.



Ces deux molécules sont chirales (non superposables) mais elles ne possèdent pas de carbone asymétrique.

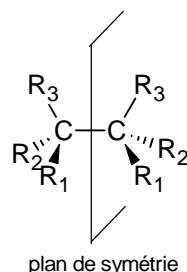
Une molécule chirale est dite optiquement active, elle est capable de changer la direction de polarisation d'une onde plane polarisée rectilignement.

La condition générale de chiralité pour une molécule est de ne pas être 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. (Condition nécessaire et suffisante)

En pratique :

- condition nécessaire mais pas suffisante : une molécule chirale ne possède ni plan ni centre de symétrie (sinon, elle est achirale)
- condition suffisante mais non nécessaire : une molécule possédant un seul carbone asymétrique C^* est une molécule chirale.

Remarque : Si une molécule possède plusieurs carbones asymétriques, elle peut ne pas être chirale.



Cette molécule possède deux carbones asymétriques mais elle possède un plan de symétrie donc elle est achirale.

b) Nomenclature R et S

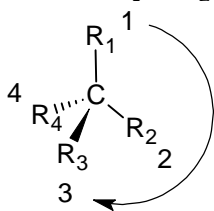
Cette nomenclature est associée à la présence d'un carbone asymétrique. Il existe, pour cette molécule, deux configurations distinctes (configuration R et S). Ces deux molécules sont non superposables, ce sont des énantiomères.

Pour déterminer la configuration absolue d'un carbone asymétrique, on doit classer les quatre substituants en utilisant les règles de priorité C, I, P. Le plus prioritaire est classé 1 et le moins prioritaire est classé 4.

Pour obtenir cette configuration absolue, il faut « regarder » la molécule dans l'axe C-4 avec le groupement 4 placé à l'arrière. Si pour passer de 1 à 2 à 3 on tourne :

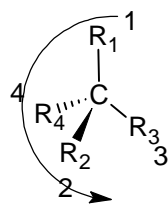
- dans le sens des aiguilles d'une montre, le C* est R (rectus)
- dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, le C* est S (sinister)

Cas où $R_1 > R_2 > R_3 > R_4$



configuration R

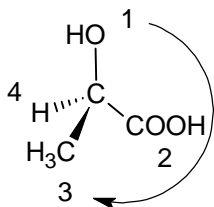
(sens des aiguilles d'une montre)



configuration S

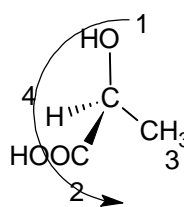
(sens inverse des aiguilles d'une montre)

Exemple : Acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque) : $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$
 $\text{OH} > \text{COOH} > \text{CH}_3 > \text{H}$



configuration R

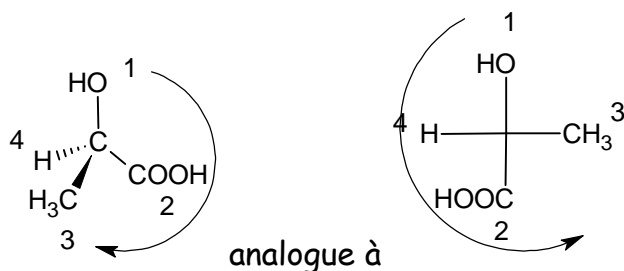
(sens des aiguilles d'une montre)



configuration S

(sens inverse des aiguilles d'une montre)

Remarque : On peut également utiliser la représentation de Fischer pour déterminer la configuration absolue R ou S du carbone asymétrique.



analogue à

Avec la représentation de Fischer, on lit S (sens inverse des aiguilles d'une montre) mais le groupement 4 est à l'horizontale donc le C* est R. (Si le groupement 4 est à la verticale, on n'inverse pas la configuration du C*)

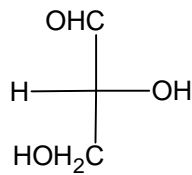
c) Nomenclature D et L

La nomenclature D et L est définie par rapport à la position du substituant (OH ou NH₂) lié au carbone asymétrique le plus éloigné de la fonction la plus oxydée. Si les groupements OH ou NH₂ sont à droite, le composé appartient à la série D. Dans le cas contraire, il appartient à la série L. Cette nomenclature se fait toujours à partir de la représentation de Fischer.

Attention : Il n'y a aucune relation entre cette nomenclature D et L et le signe du pouvoir rotatoire α (lévogyre et dextrogyre).

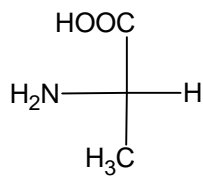
Exemples :

- Cas d'un sucre avec un seul C* : glycéraldéhyde



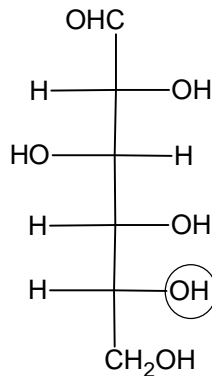
D-glycéraldéhyde (OH placé à droite)

- Cas d'un acide aminé : alanine



L-alanine (NH₂ placé à gauche)

- Cas du glucose : CH₂OH-CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CHO



OH le plus éloigné de la fonction la plus oxydée

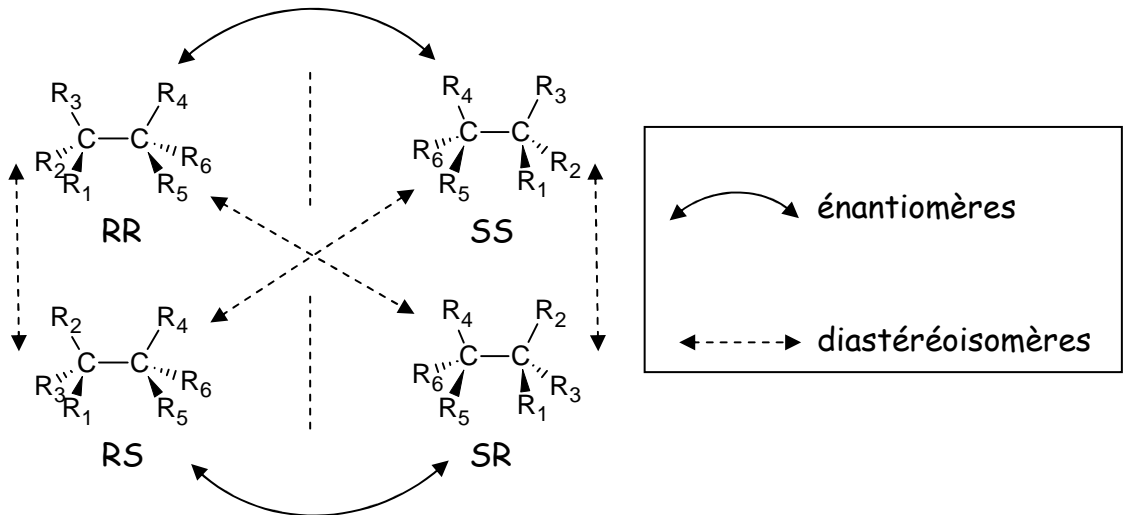
D-glucose (OH le plus éloigné placé à droite)

d) Cas de deux carbones asymétriques : énantiomères et diastéréoisomères

Deux énantiomères sont deux molécules stéréoisomères qui sont images l'une de l'autre dans un miroir.

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

Dans le cas de deux carbones asymétriques, il y a deux configurations possibles pour chaque C* donc quatre stéréoisomères : RR, SS, RS et SR



Pour n carbones asymétriques, on a 2^n stéréoisomères.

Exemple : Pour 3 C* : $n = 3$ donc $2^3 = 8$ stéréoisomères

RRR RRS RSR RSS

SSS SSR SRS SRR