

Représentation spatiale des molécules

A- Représentation spatiale des molécules

Il existe plusieurs façons de représenter une molécule.

1- Formule brute

Dans la formule brute on écrit côte à côte les symboles des atomes qui la constituent, en précisant en indice, à droite du symbole le nombre d'atomes. Si ce nombre est égal à 1 on ne l'écrit pas.

Par exemple, la molécule d'eau de formule brute H_2O est constituée de 2 atomes d'hydrogène H et 1 atome d'oxygène O.

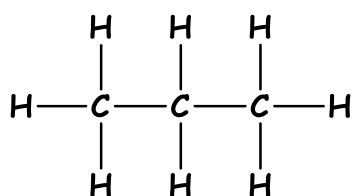
2- Formule développée et semi-développée

L'enchaînement des atomes dans la molécule peut être représenté par une formule développée ou semi-développée.

Dans une formule développée, toutes les liaisons entre les différents atomes apparaissent.

Dans une formule semi-développée, les liaisons concernant les atomes d'hydrogène ne sont pas représentées (pour gagner du temps et de la place!).

Dans le cas du propane de formule brute C_3H_8 on aura:



Formule développée



Formule semi-développée

3- Formule topologique

La formule topologique permet de gagner du temps pour représenter une molécule.

La chaîne carbonée est représentée par une ligne brisée dont les sommets et les extrémités représentent les atomes de carbone.

Une liaison simple est représentée par 1 trait, une double liaison par 2 traits, une liaison triple par 3 traits.

Les symboles des atomes sont représentés sauf ceux des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène qui leur sont liés.

Quelques exemples sont représentés ci-dessous.

Nom	Formule semi-développée	Formule topologique
3-chlorobut-1-ène	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	
3-éthyl-2-méthylpentane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \diagdown \quad \diagup \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH}-\text{CH} \\ \qquad \qquad \qquad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	
2-méthylhexan-3-one	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	
3-méthylbutan-1-ol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	

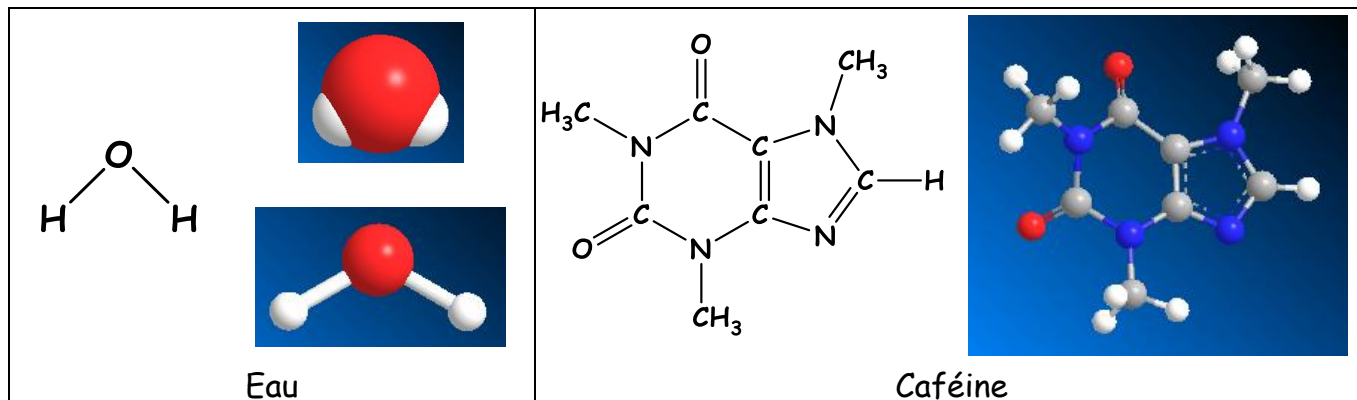
4- Modèle moléculaire

Un modèle moléculaire représente une molécule dans l'espace.

On en distingue 2 types:

- Le modèle compact où chaque atome est représenté par une boule de couleur déterminée.
- Le modèle éclaté où les atomes sont représentés par des boules de couleur déterminée, les liaisons sont représentées par des barres.

Les atomes de carbones sont représentés par des boules de couleur noire, ceux d'hydrogène par des boules de couleur blanche, ceux d'oxygène par des boules de couleur rouge, ceux d'azote par des boules de couleur bleue,...etc.



5- Représentation de Cram

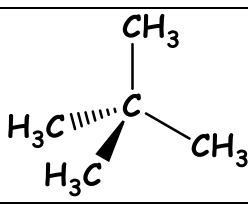
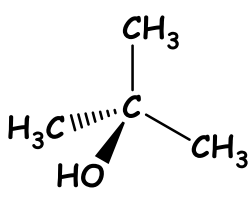
En 1874 les chimistes J.H. Van't off et J.A. Lebel émettent l'hypothèse que l'atome de carbone est, dans de nombreuses molécules, au centre d'un tétraèdre.

La représentation de Cram (1953) fait appel à la perspective pour visualiser les molécules dans l'espace.

Les règles de la représentation de Cram sont les suivantes:

- Les liaisons dans le plan dans la feuille sont symbolisées par un trait.
- Les liaisons en avant du plan sont symbolisées par un triangle noir.
- Les liaisons en arrière du plan sont symbolisées par un triangle hachuré (ou parfois par un trait en pointillé).

Quelques exemples sont représentés ci-dessous.

Nom	Représentation de Cram
2,2-Diméthylpropane	
Diméthyléthanol	

Remarque: dans le cas d'une structure tétraédrique l'angle entre les liaisons est de 120° .

B- La stéréoisomérisation

Lorsque deux molécules ont même formule brute mais une formule plane différente elles sont isomères de constitution.

Nous nous intéresserons au cas où 2 molécules ont même formule plane mais une représentation spatiale différente.

1- Définition de la stéréoisomérisation

Deux molécules sont stéréoisomères lorsqu'elles ont la même formule plane (développée, semi développée ou topologique) mais pas la même représentation spatiale. Elles ne sont pas superposables.

On distingue 2 types de stéréoisomères:

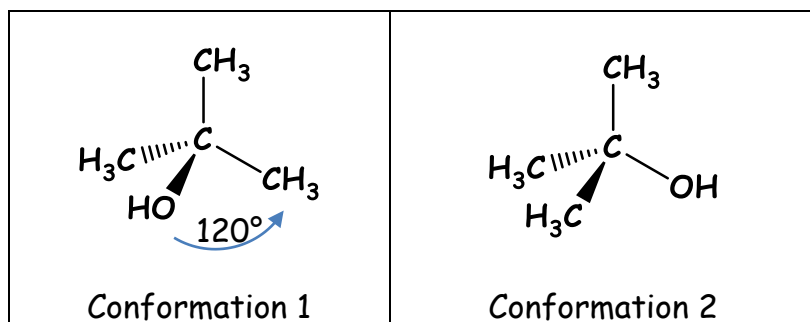
- Les stéréoisomères de conformation.
- Les stéréoisomères de configuration.

2- Les stéréoisomères de conformation

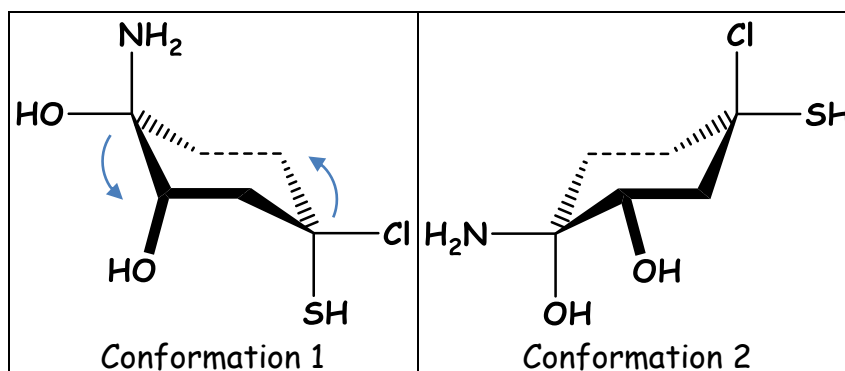
Lorsqu'une molécule peut avoir, par libre rotation autour d'une liaison simple plusieurs représentations spatiales, on dit qu'elle possède plusieurs stéréoisomères de conformation.

On appelle conformations d'une molécule les différentes représentations spatiales qu'elle peut prendre par suite de rotations autour de ses simples liaisons.

Par exemple, la molécule de diméthyléthanol possède 2 stéréoisomères de conformation. On passe de la conformation 1 à la conformation 2 par une rotation de 120° (par rapport à la liaison simple C-CH₃).



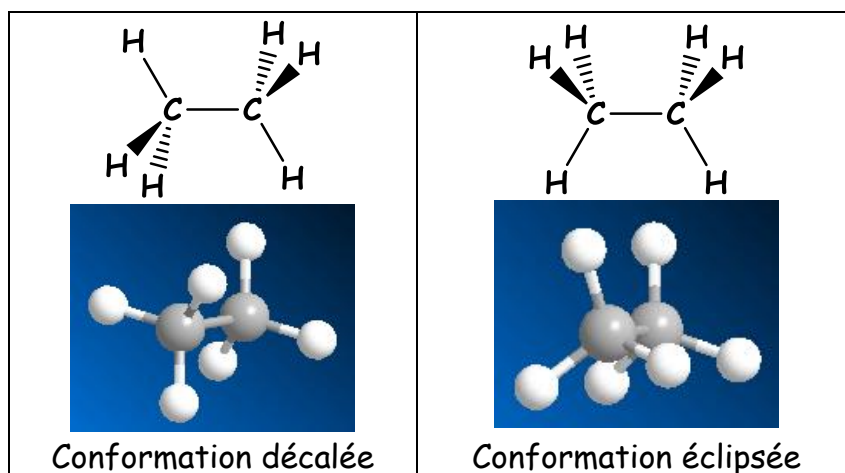
Un autre exemple de conformation de rotation avec la molécule de (1R,4R)-1-amino-4-chloro-4-mercaptocyclohexane-1,2-diol.



La molécule présente 2 stéréoisomères de conformation. On passe de la conformation 1 à la conformation 2 par rotation.

3- Stabilité des conformations

Prenons l'exemple de l'éthane qui peut prendre 2 conformations, les conformations décalées et les conformations éclipsées.

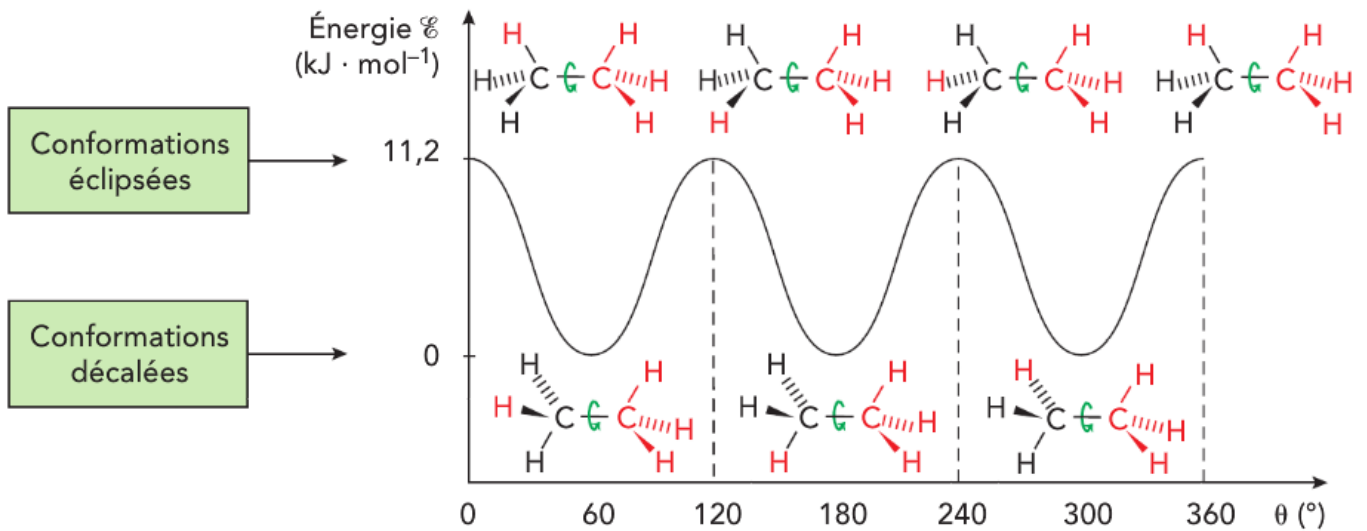


La plus stable des deux conformations est la décalée. En effet, toutes les conformations ne sont pas équivalentes du point de vue énergétique. Les liaisons carbone hydrogène C-H sont composées de deux électrons donc 2 charges négatives. Au sein de la molécule elles se repoussent.

La conformation dans laquelle les simples liaisons sont les plus éloignées est la plus stable énergétiquement. Par conséquent la conformation décalée est la plus stable.

La conformation la plus stable est celle pour laquelle:

- Les liaisons covalentes sont les plus éloignées.
- Les interactions stériques dues aux gros substituants sont les plus faibles.



Le schéma ci-dessus correspond aux variations d'énergie d'une mole d'éthane en fonction de l'angle θ d'un groupe méthyl par rapport à l'autre au cours de la rotation suivant la liaison C-C.

4- Les stéréoisomères de configuration

Deux stéréoisomères de configuration sont 2 molécules différentes. Elles ne sont pas superposables. Elles ont même formule plane mais une représentation spatiale différente.

Prenons l'exemple de l'acide 2-aminopropanoïque qui peut prendre 2 configurations différentes.

Formule semi développée	Représentation de Cram	
	Configuration 1	Configuration 2

Les 2 molécules ne sont pas superposables même par rotation. Elles ne sont donc pas stéréoisomères de conformation.

Elles possèdent une formule plane identique mais une représentation spatiale différente.

Elles ne peuvent donc pas être la même molécule.

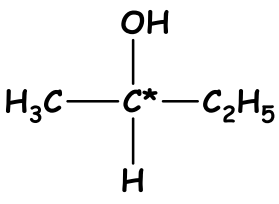
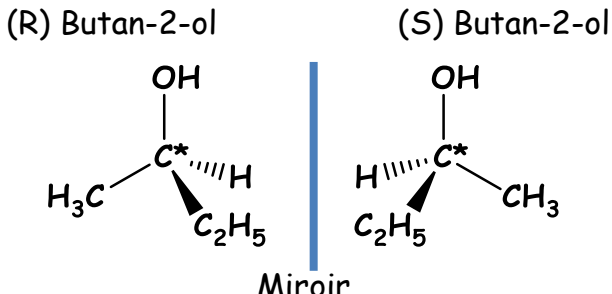
5- Chiralité - Stéréoisomères de configuration dans le cas d'un carbone asymétrique

Un atome de carbone asymétrique, noté C^* , est un atome de carbone tétraédrique lié à 4 atomes ou groupes d'atomes différents. Une molécule possédant un atome de carbone asymétrique peut exister sous 2 configurations différentes, image l'une de l'autre dans un miroir.

Les 2 stéréoisomères de configuration correspondant sont appelés des énantiomères. L'énantiomérisme est la relation entre 2 stéréoisomères de configuration images l'un de l'autre par un miroir.

Les énantiomères possèdent des propriétés chimiques et physiques communes mais des propriétés biochimiques différentes.

Par exemple, le Butan-2-ol peut prendre 2 configurations différentes.

Formule semi-développée	Représentation de Cram des 2 énantiomères
	

Les 2 molécules sont énantiomères car :

- Images l'une de l'autre dans un miroir.
- Non superposables même par rotation.

Un objet est chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir et qu'il n'a pas de plan de symétrie.



Main gauche ou image de la main droite dans le miroir



Main droite ou image de la main gauche dans le miroir



La main gauche et la main droite ou leurs images ne sont pas superposables

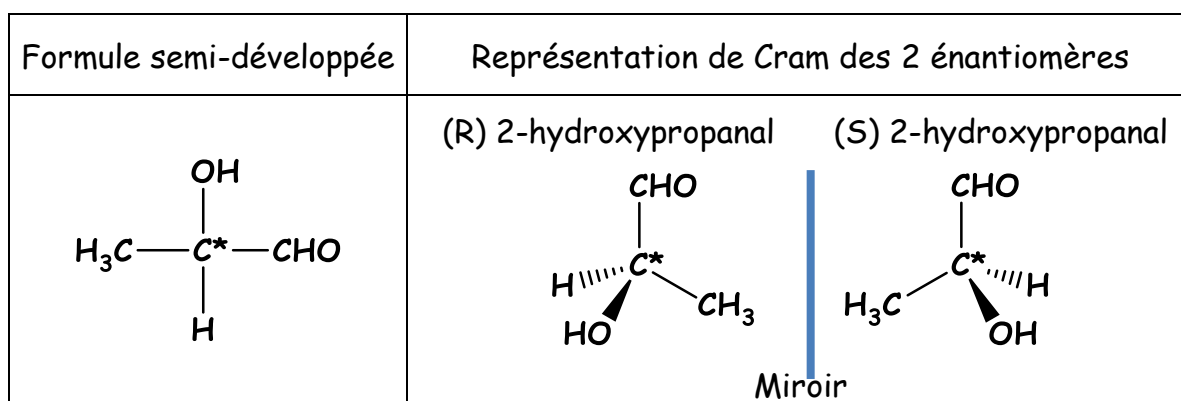
La main est chirale, elle n'est pas superposable à son image et qu'elle n'a pas de plan de symétrie.

Une molécule ne possédant qu'un seul atome de carbone asymétrique est toujours chirale.

Pour qu'une molécule soit chirale il est nécessaire qu'elle ne possède pas de plan de symétrie ce qui est impossible quand elle ne possède qu'un seul atome de carbone asymétrique.

Le concept de chiralité est macroscopique; il a été étendu aux molécules par Pasteur en 1948.

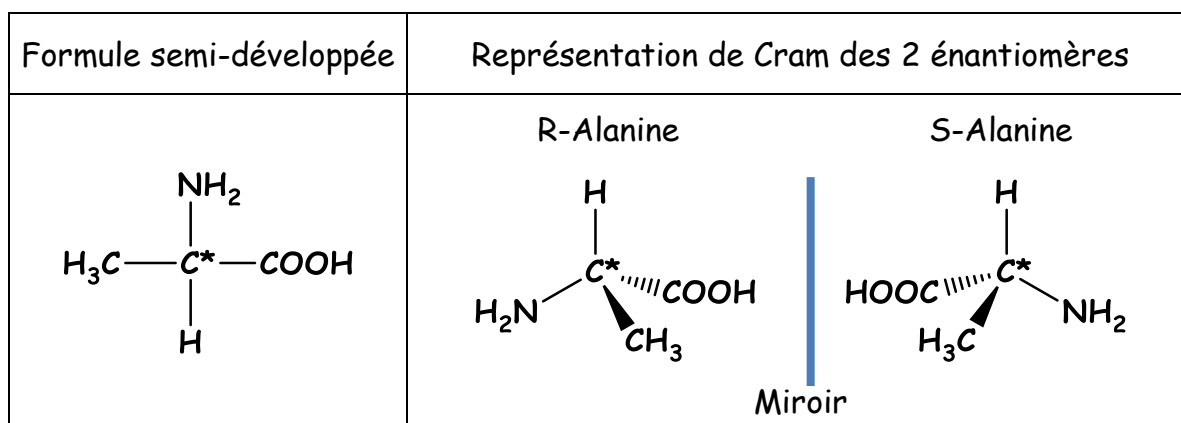
Prenons l'exemple du 2-hydroxypropanal qui peut prendre 2 configurations différentes.



Cette molécule qui possède un seul atome de carbone asymétrique ne possède pas de plan de symétrie et n'est pas superposable à son image dans un miroir. On dira que cette molécule est chirale.

Un mélange contenant les deux énantiomères en proportions égales est appelé un racémique ou mélange racémique.

Par exemple, un mélange équimolaire d'acides aminés tels que la R-Alanine et de son énantiomère la S-Alanine est appelé un racémique.



6- La diastéréoisomérisie - Molécule à deux carbones asymétriques

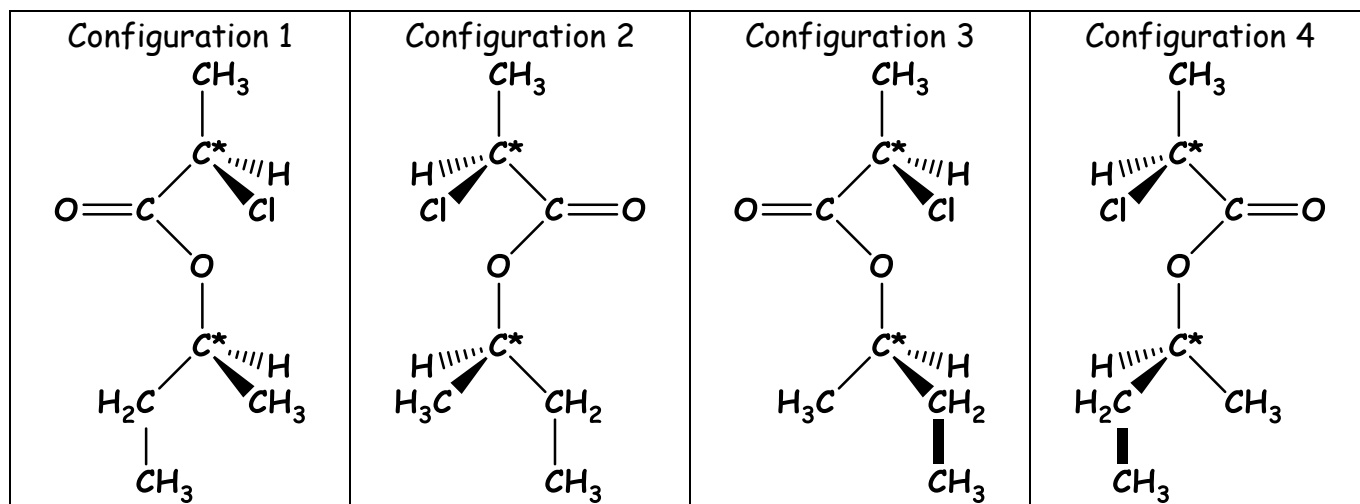
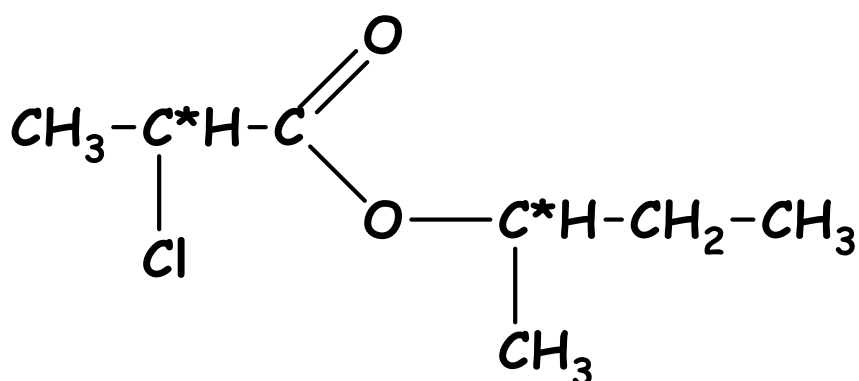
Les diastéréoisomères sont des isomères de configuration qui ne sont pas des énantiomères.

Ils ont même formule développée mais une représentation spatiale différente.

Deux diastéréoisomères ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir.

Deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes.

Prenons l'exemple du Butyl-2-chloropropanoate possédant 2 carbones asymétriques et qui peut prendre 4 configurations différentes.



Les configurations 1 et 2 ainsi que 3 et 4 sont énantiomères car image l'un de l'autre dans un miroir.

Les configurations 1 et 3 ainsi que 2 et 4 sont diastéréoisomères car ils ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir.

7- La diastéréoisomérisation Z/E

Il n'y a pas de rotation possible autour d'une double liaison.

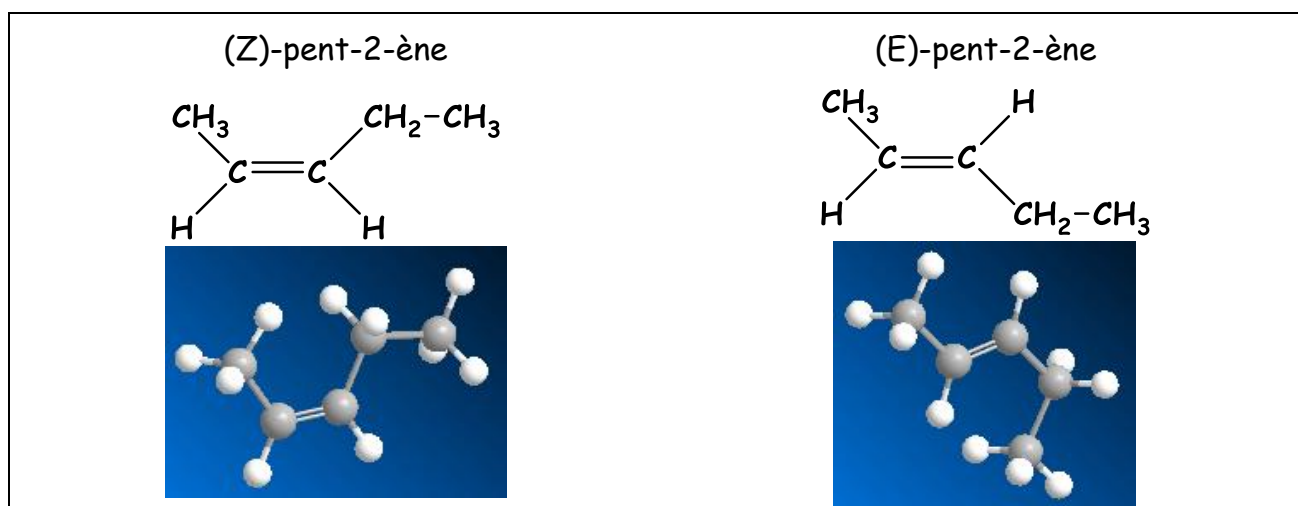
Soit un composé de formule $AHC=CHB$ avec A et B différent de H.

Il existe 2 stéréoisomères de configuration appelés Z et E qui ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir.

Il s'agit donc de deux diastéréoisomères:

- Dans le diastéréoisomère Z (Zusammen qui veut dire ensemble en allemand) les deux atomes d'hydrogène se trouvent "ensemble" du même côté de la double liaison.
- Dans le diastéréoisomère E (Entgegen qui veut dire opposé en allemand) les deux atomes d'hydrogène se trouvent de part et d'autre de la double liaison.

Prenons l'exemple du Pent-2-ène qui peut prendre 2 configurations différentes.



Dans le (E)-pent-2-ène les atomes d'hydrogène sont de part et d'autre de la double liaison.

Pour le (Z)-pent-2-ène, les atomes d'hydrogène sont du même côté de la double liaison.

Ces deux composés sont des diastéréoisomères car ils ont même formule semi-développée mais une représentation spatiale différente et ils ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir.

C- Organigramme sur la stéréoisomérisation

