

REPRÉSENTATION DES MOLÉCULES ORGANIQUES : CONFIGURATIONS ET CONFORMATIONS DES MOLÉCULES

1 DIFFÉRENTES REPRÉSENTATIONS DE LA STRUCTURE D'UNE MOLÉCULE

1.1 De la formule brute, à la formule topologique

La formule brute d'une molécule renseigne sur la nature et le nombre d'atomes qui la constituent. Elle fait apparaître la notion de molécules **isomères** : deux **isomères** sont des molécules différentes qui ont la même formule brute. C'est le cas de l'éthanol et du méthoxyméthane, de formule brute C_2H_6O . Dans le cas de l'éthanol et du méthoxyméthane, c'est l'arrangement des atomes les uns par rapport aux autres qui change, on parle donc d'**isomérisation de constitution**.

La formule développée représente tous les atomes et toutes les liaisons.

La formule semi-développée représente tous les atomes mais les liaisons incluant des atomes d'hydrogène sont omises.

La formule topologique est la représentation la plus utilisée. On retire le symbole des atomes de carbone et d'hydrogène. Seuls les **hétéroatomes** sont représentés, c'est à dire les atomes autres que le carbone et l'hydrogène.

1.2 Représenter la structure tridimensionnelle des molécules

Nous avons vu, grâce à la méthode VSEPR, que les molécules sont rarement planes. Nous avons donc besoin d'outils pour représenter cela sur un support en deux dimensions (feuille de papier).

La **représentation de Cram** utilise un **trait simple** pour une liaison dans le plan de la feuille, un **triangle plein** pour une liaison qui va vers l'avant de la feuille, et un **triangle hachuré** pour une liaison qui va vers l'arrière de la feuille. La représentation de Cram doit respecter la géométrie tétraédrique autour de l'atome de carbone central : une liaison vers le haut de la feuille, et trois liaisons vers le bas de la feuille.

La **projection de Newman** permet de représenter la position relative d'atomes portés par deux atomes de carbone consécutifs.

2 STÉRÉOCHIMIE DE CONFIGURATION

2.1 Définitions

Deux **stéréoisomères de configuration** sont deux molécules ayant la même formule semi-développée, mais des représentations de Cram différentes, telles qu'il est nécessaire de casser une liaison pour que les deux stéréoisomères de configuration soient superposables. Ces deux molécules sont liées par une relation de **stéréochimie de configuration**.

Un objet non superposable à son image dans un miroir plan (image spéculaire) est **chiral**.

Remarques :

- Les molécules possédant un plan de symétrie ou un centre de symétrie ne sont pas chirales : on dit qu'elles sont **achirales**.
- Les molécules chirales dévient la direction de polarisation d'une lumière polarisée. Chaque molécule chirale a un **pouvoir rotatoire spécifique** qui caractérise sa capacité à dévier un plan de lumière polarisée.

Deux molécules chirales, images l'une de l'autre par un miroir plan (images spéculaires l'une de l'autre) ne sont pas superposables. On dit qu'elles sont liées par une relation d'**énantioméris** : elles sont **énantiomères** l'une de l'autre.

Remarques :

- Du fait de leur structure très proche, les propriétés physique usuelles (températures de changement d'état, masse volumique, solubilité ...) de deux molécules énantiomères sont identiques.
- Le pouvoir rotatoire spécifique de deux molécules énantiomères sont opposés.
- Un mélange de deux molécules énantiomères, dans des proportions identiques, est un **mélange racémique**. Ce mélange n'a aucun effet (pas de déviation) sur un plan de lumière polarisée.

Deux stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images l'un de l'autre par un miroir plan sont des **diastéréoisomères**. On dit qu'ils sont liés par une relation de **diastéréoisoméris** : ils sont **diastéréoisomères** l'un de l'autre.

Remarques : Contrairement à deux molécules énantiomères, deux molécules diastéréoisomères ont des propriétés physique différentes.

Un atome de carbone **stéréogène** est un atome de carbone tétraédrique lié à quatres atomes ou groupes d'atomes différents.

Remarque : une molécule contenant un atome de carbone stéréogène est chirale. Ce n'est pas forcément le cas d'une molécule contenant plusieurs atomes de carbone stéréogènes.

2.2 Descripteurs stéréochimiques

Pour différencier deux énantiomères, nous utilisons les **descripteurs stéréochimiques** R et S , qui sont établies d'après les règles de CAHN, INGOLD et PRELOG.

2.2.1 Établir un descripteur chimique

Pour établir un descripteur chimique d'un carbone lié à quatre substituants différents, il faut tout d'abord établir l'ordre de priorité de ces substituants.

2.2.2 Établir l'ordre de priorité des substituants

Un atome est prioritaire par rapport à un autre si son numéro atomique Z est plus élevé. Un doublet non liant, est considéré comme un atome fictif de numéro atomique $Z = 0$.

Si deux atomes directement attachés (rang 1) à l'atome de carbone stéréogène sont identiques, on compare les atomes attachés à ces deux atomes (rang 2) pour déterminer quelle branche est prioritaire.

Au besoin, il faut continuer à explorer les rangs supérieurs des branches prioritaires, afin de déterminer complètement l'ordre de priorité.

Dans le cas où la molécule présente une liaison double (ou triple), on considère que chaque atome de la liaison est lié à un (ou deux) atome "fantôme" identique à l'atome qui lui est déjà lié. On le note entre parenthèses. Les atomes fantômes ne portent pas de substituants.

Dans le cas d'un cycle, on coupe chaque branche à l'endroit où elle revient sur elle-même, et on ajoute un atome fantôme à l'extrémité de cette chaîne.

2.3 Molécules possédant deux centres stéréogènes

Dans le cas général, chaque atome de carbone stéréogène peut présenter deux configurations, par conséquent il existe au maximum $2 \times 2 = 4$ stéréoisomères de configuration. Une molécule possédant n centres stéréogènes indépendants possède au plus 2^n stéréoisomères de configuration.

Dans certains cas, un des stéréoisomères de configuration est achiral et n'appartient pas à un couple d'énantiomères. Dans ce cas, le composé achiral est appelé composé **méso**.

2.4 Diastéréoisométrie engendrée par une double liaison C=C

Considérons une double liaison C=C, chaque atome de carbone engagé dans la double liaison est lié à deux substituants. Si, pour chaque carbone, ces deux substituants sont différents, la double liaison est un centre stéréogène. Il existe deux stéréoisomères de configuration liés par une relation de diastéréoisométrie.

Deux groupements portés par chacun des atomes de carbone d'une double liaison sont dits en **position *cis*** l'un par rapport à l'autre s'ils sont du même côté de l'axe de la double liaison. Dans le cas contraire, ils sont dits en **position *trans***.

On définit la priorité des substituants de chaque atome de carbone d'une double liaison de manière indépendante grâce aux règles de CAHN, INGOLD, PRELOG. Si les substituants prioritaires de chaque atome de carbone sont en position *cis*, la double liaison est ***Z***. Si les substituants prioritaires de chaque atome de carbone sont en position *trans*, la double liaison est ***E***.

Remarque : Les notations *Z* et *E* viennent de l'allemand : *Z* pour *zusammen* (ensemble) et *E* pour *entgegen* (opposé).