

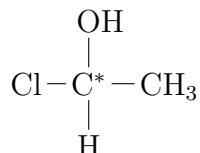
CHAPITRE 1 : STRUCTURE SPATIALE DES ESPECES CHIMIQUES

1 Représentation de Cram des molécules

1.1 Notion de carbone asymétrique

Un atome de carbone asymétrique est un atome de carbone tétraédrique lié à quatre atomes (ou groupe d'atomes) tous différents. On le note C*.

Exemple : On considère la molécule de 1-chloroéthan-1-ol. Cette molécule possède un carbone asymétrique.



Le carbone, noté C*, est un carbone asymétrique. En effet, il est lié à quatre atomes ou groupe d'atomes tous différents (H, Cl, OH et CH₃).

1.2 Représentation de Cram

La représentation de Cram est la visualisation des molécules dans l'espace. C'est une représentation en perspective. Pour cela, on adopte les conventions suivantes :

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



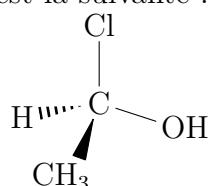
- Les liaisons pointant vers l'avant du plan sont symbolisées par un trait gras en forme de triangle. (Atome A à l'avant du plan et atome B dans le plan).



- Les liaisons pointant vers l'arrière du plan sont symbolisées par un trait en pointillés en forme de triangle. (Atome A à l'arrière du plan et atome B dans le plan).

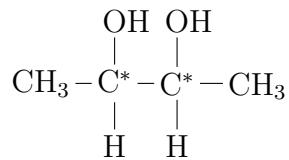


Exemple 1 : On souhaite visualiser dans l'espace la molécule précédente de 1-chloroéthan-1-ol en représentation de Cram. La représentation est la suivante :

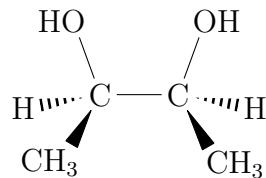


Dans cet exemple, l'atome de carbone (C), l'atome de chlore (Cl) et le groupement d'atomes hydroxyde (OH) sont dans le plan. Le groupement d'atomes méthyle (CH₃) est devant le plan. Et l'atome d'hydrogène (H) est derrière le plan.

Exemple 2 : On souhaite visualiser dans l'espace la molécule de butan-2,3-diol en représentation de Cram. Cette molécule possède deux carbones asymétriques. La formule semi-développée de cette molécule est la suivante :



La représentation de Cram de cette molécule est la suivante :



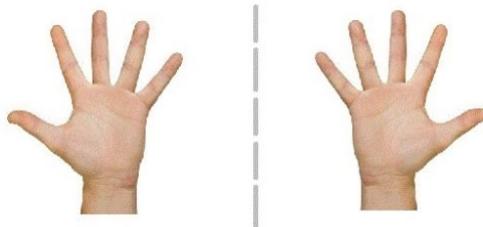
Dans cet exemple, les deux atomes de carbone (C) et les deux groupements d'atomes hydroxyde (OH) sont dans le plan. Les deux groupements d'atomes méthyle (CH₃) sont devant le plan. Et les deux atomes d'hydrogène (H) sont derrière le plan.

2 La chiralité

2.1 Notion de chiralité

Un objet est chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. L'objet et l'image de cet objet ne sont donc pas identiques. Un objet qui n'est pas chiral est dit achiral.

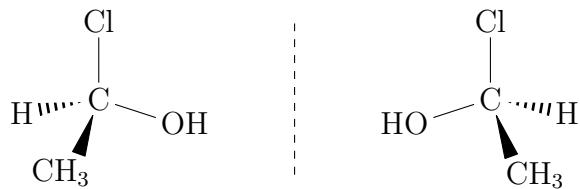
Exemple : Les mains droite et gauche sont des objets chiraux. En effet, la main gauche est l'image de la main droite dans un miroir mais ne sont pas superposables.



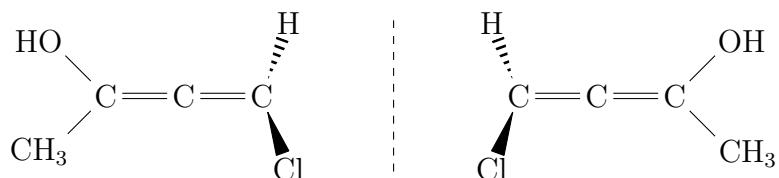
2.2 La chiralité des molécules

Comme pour les objets, une molécule est chirale si et seulement si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

Exemple 1 : Les deux molécules ci-dessous sont chirales. Elles sont images l'une de l'autre dans un miroir, elles ne sont pas superposables. Ces deux molécules possèdent un carbone asymétrique.

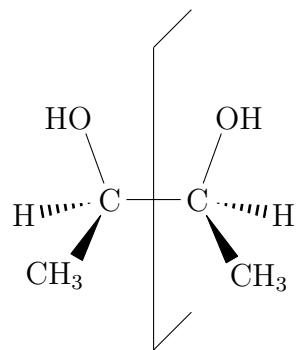


Exemple 2 : Les deux molécules ci-dessous sont chirales. Elles sont images l'une de l'autre dans un miroir, elles ne sont pas superposables. Mais ces deux molécules ne possèdent pas de carbone asymétrique.



Une molécule possédant un seul carbone asymétrique est toujours chirale. Par contre, une molécule possédant deux carbones asymétriques n'est pas nécessairement chirale, elle ne doit pas posséder d'axe, de centre ou de plan de symétrie.

Exemple : La molécule ci-dessous possède deux carbones asymétriques mais elle présente un plan de symétrie donc elle est achirale.



3 Stéréoisométrie

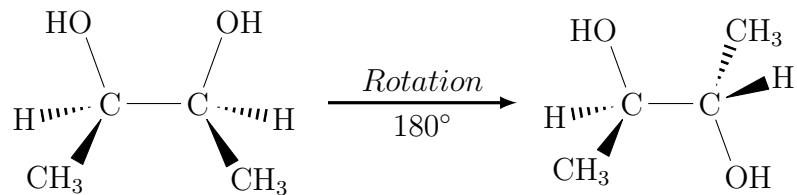
3.1 Définition

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 :

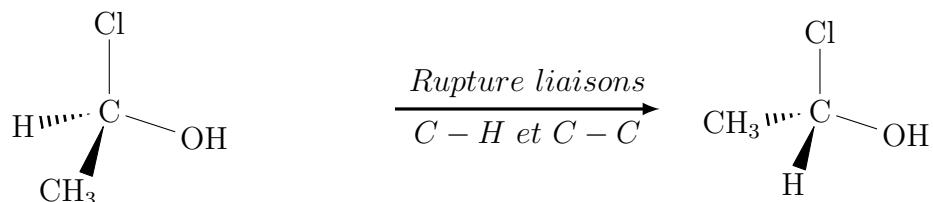
- les stéréoisomères de conformation : On passe d'un stéréoisomère de conformation à un autre par rotation autour d'une simple liaison. Le passage d'une conformation à une autre se fait sans rupture des liaisons simples.

Exemple : La molécule de butan-2,3-diol obtenue après rotation de 180° autour de la liaison C-C.



— les stéréoisomères de configuration : On passe d'un stéréoisomère de configuration à un autre par rupture d'une liaison. Les deux stéréoisomères sont des molécules différentes.

Exemple : La molécule de 1-chloroéthan-1-ol. Pour passer d'une molécule à une autre il faut casser les liaisons puis les reformer.

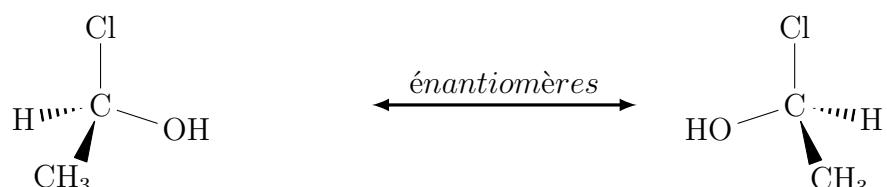


3.2 Enantiomères et diastéréoisomères

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

— Des stéréoisomères de configuration qui sont images l'un de l'autre dans un miroir sont des énantiomères.

Exemple : La molécule de 1-chloroéthan-1-ol. Les deux stéréoisomères de configuration sont images l'un de l'autre dans un miroir. Ils forment un couple d'énanntiomères.



- Des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir sont des diastéréoisomères.

Exemple : Les deux stéréoisomères ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir. Ils forment un couple de diastéréoisomères.



4 Règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP)

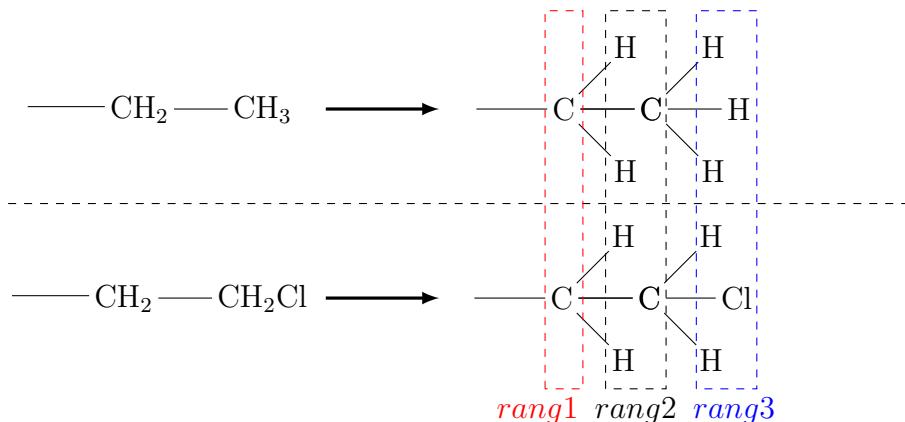
Pour certaines nomenclatures utilisées pour les énantiomères et les diastéréoisomères, il est nécessaire de définir des règles de priorité appelées CIP pour les trois chimistes Cahn, Ingold et Prelog.

- Règle n°1 : On classe les atomes par ordre décroissant des masses molaires.

Exemple : $-\text{Cl}$ ($M(\text{Cl}) = 35 \text{ g.mol}^{-1}$) $>$ $-\text{OH}$ ($M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$) $>$ $-\text{NH}_2$ ($M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$) $>$ $-\text{CH}_3$ ($M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$) $>$ $-\text{H}$ ($M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$)

- Règle n°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 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$



- Rang 1 : Egalité entre les deux atomes : (C) et (C)
- Rang 2 : Egalité entre les trois atomes : (C, H, H) et (C, H, H)
- Rang 3 : (H, H, H) et (H, H, Cl) Cl est prioritaire donc $-\text{CH}_2-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$

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 (H, H, Cl) $>$ (C, C, C)

— Règle n°3 : Une liaison multiple équivaut à plusieurs liaisons simples avec le même atome.

Exemple :



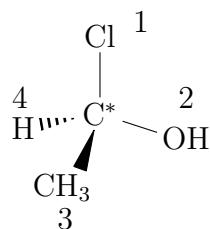
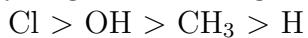
5 Configuration absolue R et S

5.1 Cas d'un carbone asymétrique

Lorsqu'une molécule possède un carbone asymétrique, il existe deux énantiomères. Pour ces deux énantiomères, le carbone asymétrique présente deux configurations différentes : la configuration R et de la configuration S.

Pour déterminer la configuration absolue (configuration R ou S) d'un carbone asymétrique, on doit classer les quatre substituants en utilisant les règles de priorité CIP. Le plus prioritaire est classé 1 et le moins prioritaire est classé 4.

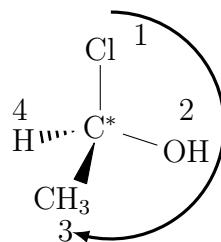
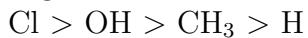
Exemple : Dans le cas de la molécule de 1-chloroéthan-1-ol, et en appliquant les règles CIP, l'atome de chlore Cl est le groupement prioritaire numéro 1, le groupement hydroxyde OH est le groupement numéro 2, le groupement méthyle CH_3 est le groupement numéro 3 et enfin l'atome d'hydrogène H est le groupe numéro 4.



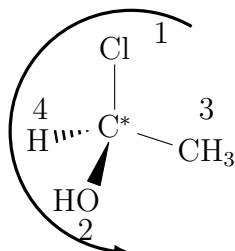
Pour obtenir la configuration absolue du carbone asymétrique, il faut regarder la molécule dans l'axe $C^* \rightarrow 4$ avec le groupement 4 placé à l'arrière. Si pour passer de 1 à 2 à 3 on tourne :

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

Exemple : Dans le cas de la molécule de 1-chloroéthan-1-ol, on passe de 1 à 2 à 3 dans le sens des aiguilles d'une montre donc il s'agit de la configuration R.



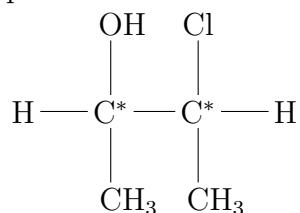
Dans la situation ci-dessous, en considérant toujours la molécule de 1-chloroéthan-1-ol, on passe de 1 à 2 à 3 dans le sens inverse des aiguilles d'une montre donc il s'agit de la configuration S.



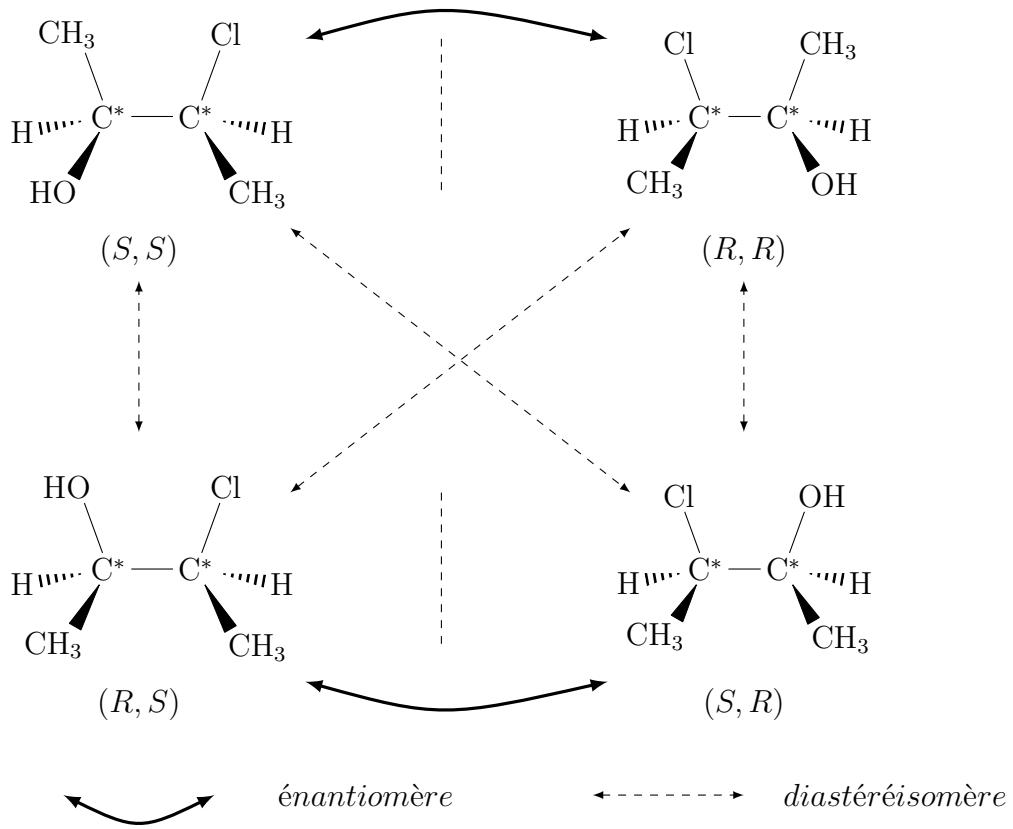
5.2 Cas de deux carbones asymétriques

Dans le cas de deux carbones asymétriques, il y a deux configurations possibles pour chaque carbone asymétrique (S ou R) donc quatre stéréoisomères (RR, SS, RS et SR) au total. Avec ces quatre stéréoisomères, on peut former soit des couples d'énanthiomères (images l'un de l'autre dans un miroir) ou de diastéréoisomères (non images l'un de l'autre dans un miroir).

Exemple : La molécule de 3-chlorobutan-2-ol possède 2 carbones asymétriques.



Cette molécule possédant deux carbones asymétriques, on peut représenter quatre stéréoisomères.



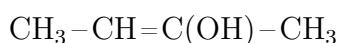
6 Isomérie Z et E

L'isomérie Z et E ne s'applique qu'aux molécules possédant des doubles liaisons C=C. Pour chaque atome de carbone d'une double liaison C=C, on détermine les substituants prioritaires, d'après les règles CIP.

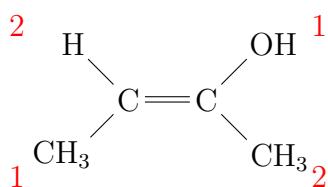
- Si les deux premiers groupements prioritaires sont du même côté de la double liaison, il s'agit de l'isomère Z (Zusammen)
- Si les deux premiers groupements prioritaires sont de chaque côté de la double liaison, il s'agit isomère E (Entgegen)

Les deux isomères Z et E sont des diastéréoisomères.

Exemple : On considère la molécule de but-3-èn-2-ol de formule semi-développée :



Pour les deux groupements à gauche de la double liaison, $\text{CH}_3 > \text{H}$ d'après les règles CIP et pour les deux groupements à droite de la double liaison $\text{OH} > \text{CH}_3$ d'après les règles CIP. On a donc les deux isomères suivants :



Isomère E (les 2 groupements prioritaires du côté opposé)

Isomère Z (les 2 groupements prioritaires du même côté)