

Fiche de synthèse n° 1.d Isomérie spatiale

I. Représentation de Cram

1. Rappel : géométrie tétraédrique autour de l'atome de carbone

Dans une molécule, un atome de carbone forme généralement 4 liaisons avec des atomes voisins, afin de respecter la règle de l'octet. Lorsqu'il forme 4 liaisons simples avec 4 autres atomes, on dit qu'il est tétragonal.

D'après la théorie VSEPR, un tel atome de carbone est de type AX_4E_0 et présente une géométrique tétraédrique autour de lui.

Exemple:

Dans la molécule de méthane CH₄, l'atome de carbone est lié à 4 atomes d'hydrogène. Lorsque l'on relie ces 4 atomes entre eux, on visualise un tétraèdre régulier au centre duquel se trouve le carbone.

L'angle séparant deux liaisons C-H est d'environ 110°.

Comment représenter la géométrie tétraédrique autour d'un atome de carbone dans un espace à 2 dimensions ?

2. Conventions de la représentation de Cram

La **représentation de Cram** permet de représenter la position des atomes dans l'espace en utilisant les conventions suivantes :

- Les liaisons qui s'effectuent dans le plan de la feuille sont représentées par : ———
- Les liaisons entre un atome situé dans le plan de la feuille et un atome situé en avant de ce plan sont représentées par :

Elle est particulièrement adaptée pour représenter dans l'espace la position relative des atomes autour d'un atome de carbone tétraédrique. Deux liaisons sont positionnées dans le plan et séparées d'un angle d'environ 110°, une liaison est positionnée à l'avant et une autre à l'arrière.

Exemples:



II. Conformères

1. Définition

Deux **conformations** correspondent à deux dispositions spatiales différentes des atomes d'une même molécule.

Exemple:

$$C_2H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

Pour passer de la première structure à la seconde, il suffit d'effectuer une rotation de 120° autour de la liaison C—Cl verticale. Puisqu'il n'y a pas nécessité de rompre des liaisons, il s'agit de deux structures différentes d'une même molécule. On a donc représenté ici deux conformations différentes du 2-chlorobutane.

Remarques:

- Une molécule possède en réalité une infinité de conformations.
- Puisqu'ils correspondent à une même molécule, deux **conformères** (= deux structures de conformations différentes) ont la même formule semi-développée.

On passe toujours d'un conformère à un autre par simples rotations autour de liaisons.

2. Application: analyse conformationnelle

Au sein d'une molécule les nuages d'électrons des atomes, ou des groupes d'atomes, se repoussent. Certaines conformations s'avèrent ainsi plus stables que d'autres.

Exemple:

On a représenté ci-dessous six conformations particulières du butane :

Les groupes méthyle ont des nuages électroniques volumineux (6 électrons apportés par le carbone, 1 par chacun des trois atomes d'hydrogène). La conformation la plus stable est donc celle pour laquelle ils sont à l'opposé l'un de l'autre. Il s'agit de la conformation D, que l'on nomme conformation « décalée ». Au contraire, la moins stable est la A, que l'on nomme conformation « éclipsée ». On passe de l'une à l'autre par une rotation de 180° autour de la liaison C–C centrale.



III. Stéréoisomères

1. Définition

Des **stéréoisomères** sont des molécules de formule semi-développée identique, mais qui diffèrent par la disposition de leurs atomes dans l'espace. Puisque ce sont des molécules différentes, le passage de l'une à l'autre nécessite la rupture et l'échange de liaisons.

<u>Remarque</u>: Des conformères correspondent à deux structures différentes d'une même molécule, alors que des stéréoisomères correspondent à des molécules différentes.

Exemple:

$$C_2H_5$$
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

Les deux molécules représentées ci-dessus ont la même formule semi-développée mais une disposition de leurs atomes dans l'espace différente. Puisque le passage de l'un à l'autre nécessite la rupture et l'échange de liaisons (C-CH₃ et C-H), il s'agit bien de deux molécules distinctes et par conséquent de deux stéréoisomères.

2. Énantiomères

Il existe une catégorie de stéréoisomères particuliers : les **énantiomères**. Des **énantiomères** sont des stéréoisomères image l'un de l'autre dans un miroir plan.

Autrement dit, si une molécule et son image dans un miroir plan ne peuvent pas se superposer (molécules différentes) alors elles constituent un couple d'énantiomères.

Exemples:

• Les deux molécules de l'exemple précédent sont des stéréoisomères, mais plus que ça encore, elles forment un couple d'énantiomères.

Pour le savoir, on représente l'image de A dans un miroir :

$$C_2H_5$$
 C_2H_3
 C_2H_3
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

Lorsque l'on retourne cette image, de façon à ce que les liaisons situées dans le plan de la feuille se superposent à celles de la molécule A, on retrouve la molécule B :

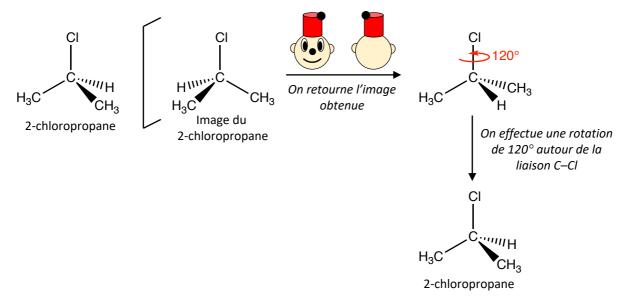
$$H_3$$
C C_2 H₅ C_2 H₅



A et B sont des molécules différentes (donc non superposables) et sont en plus image l'une de l'autre dans un miroir, elles constituent un couple d'énantiomères.

Remarques:

- Lorsque l'on retourne l'image comme indiqué ci-dessus, les liaisons qui étaient à l'avant passent à l'arrière et celles qui étaient à droite passent à gauche (et inversement).
- A et B sont tous deux des stéréoisomères du 2-chlorobutane. Pour les distinguer, dans la nomenclature officielle, on qualifie A de (S)-2-chlorobutane et B de (R)-2-chlorobutane. Ces notions seront développées en classe de terminale...
- Une molécule et son image peuvent être identiques et ne constituent ainsi pas un couple d'énantiomères. C'est le cas du 2-chloropropane.



Après avoir retourné l'image du 2-chloropropane et effectué une rotation de 120° autour de la liaison C-Cl, on retrouve le 2-chloropropane de départ. Ce dernier n'a donc pas d'énantiomère.

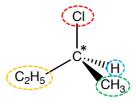
3. Cas des molécules possédant un unique atome de carbone asymétrique

a. Définition d'un atome de carbone asymétrique

Un **atome de carbone asymétrique** est un atome de carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents. Il est noté C*.

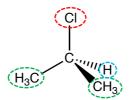
Exemples:

• Le (S)–2–chlorobutane, tout comme le (R)–2–chlorobutane, possède un atome de carbone lié à 4 atomes / groupes d'atomes différents. Il s'agit d'un atome de carbone asymétrique.



• Le 2-chloropropane ne possède pas d'atome de carbone asymétrique. L'atome de carbone centrale n'est pas lié à 4 groupes d'atomes différents puisqu'il est lié à 2 groupes méthyle (–CH₃).





• Le (R)—(+)—limonène possède un unique atome de carbone asymétrique : C₂*. Ce dernier est lié à 4 atomes / groupes d'atomes différents (il ne faut pas oublier l'atome d'hydrogène situé à l'avant et non représenté dans la formule topologique).

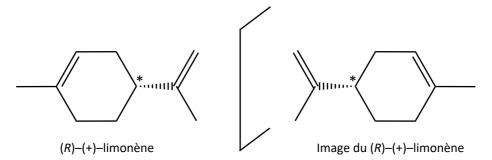
<u>Remarque</u>: Attention !!! L'atome de carbone C_1 du (R)–(+)–limonène n'est pas un atome de carbone asymétrique. En effet, cet atome est engagé dans une double liaison et n'est donc lié qu'à trois groupes d'atomes différents et non quatre.

b. Atome de carbone asymétrique et énantiomérie

Toute molécule possédant un <u>unique</u> atome de carbone asymétrique forme un couple d'énantiomères avec son image dans un miroir plan.

Exemples:

- Le (S)-2-chlorobutane possède un unique atome de carbone asymétrique : il forme un couple d'énantiomères avec son image dans un miroir, le (R)-2-chlorobutane.
- Il en est de même pour le (R)–(+)–limonène :



Lorsque l'on retourne l'image obtenue pour superposer les liaisons situées dans le plan de la feuille à celles du (R)—(+)—limonène, on obtient une molécule différente du (R)—(+)—limonène. Le groupe situé à l'arrière dans le (R)—(+)—limonène est désormais à l'avant.

Le (R)–(+)–limonène et son image ne peuvent pas être superposés. Ce sont des molécules différentes image l'une de l'autre dans un miroir, elles constituent un couple d'énantiomères.



<u>Remarque</u>: Le (R)–(+)–limonène est le constituant principal de l'huile essentielle d'orange et de citron. Son énantiomère (le (S)–(–)–limonène) possède, quant à lui, une odeur proche du pin. Deux énantiomères ont des propriétés biologiques différentes. Ce point sera également développé en classe de terminale.

<u>Remarque</u>: Attention aux conclusions trop hâtives! Une molécule qui ne possède pas de carbone asymétrique, ou qui en possède plusieurs, peut ou non appartenir à un couple d'énantiomères. Pour le savoir, on étudie si elle se superpose à son image dans un miroir plan.