

Activité 12 : Stéréochimie : configurations et conformations

<p><u>Thème du programme</u> : Thème 1 Les systèmes vivants présentent une organisation particulière de la matière.</p>	<p><u>Sous-thème</u> : 1.5 Les molécules des organismes vivants présentent des structures et des propriétés spécifiques.</p>
<p><u>Type d'activités</u> : Point cours</p>	<p><u>Pré-requis</u> : Structure générique d'un aldohexose, d'un acide aminé et d'un acide gras.</p>
<p><u>Extrait BOEN</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Certaines molécules carbonées présentent des configurations particulières dues à la présence d'atome(s) de carbone asymétrique(s). - Les oses des systèmes biologiques sont majoritairement des molécules de la série « D ». - Les acides aminés des systèmes biologiques sont majoritairement des molécules de la série « L ». - Certaines molécules carbonées présentent des configurations particulières dues à la présence de double(s) liaison(s). - Une molécule adopte de manière préférentielle la conformation la plus stable. 	<p><u>Compétences attendues</u> :</p> <p><u>Exploiter des formules semi-développées pour</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - représenter en perspective de Cram le méthane et le glycéraldéhyde ; - représenter les deux énantiomères du glycéraldéhyde ; - identifier les atomes de carbone asymétriques d'un ose et d'un acide aminé ; - écrire la molécule du D-glucose en représentation de Fischer ; - écrire les deux anomères du D-glucopyranose en représentation de Haworth ; - identifier les groupes caractéristiques et les atomes asymétriques d'une représentation de Haworth et de Fischer ; - identifier les stéréoisomères Z et E liés à la présence d'une double liaison C=C ; - représenter la conformation la plus stable de l'éthane, du butane, d'un acide gras à longue chaîne et du βD-glucopyranose.

Introduction :

Jusqu'à présent, nous les molécules grâce aux formules semi-développées, développées ou encore topologiques. Ces représentations sont utiles lorsqu'il s'agit de molécules simples. Dans beaucoup de cas, les molécules ont des particularités spatiales importantes qu'il faut pouvoir représenter et identifier. C'est pourquoi on utilise de nouvelles représentations qui permettent d'obtenir la **stéréochimie** de la molécule (étude de l'arrangement spatial relatif des atomes au sein des molécules).

I. Les configurations dues à la présence de carbones asymétriques

La configuration d'une entité moléculaire est la disposition spatiale des atomes ou des groupes d'atomes de cette entité.

1. La représentation de Cram

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

Cette méthode de représentation se base sur quelques règles simples :

- Une liaison, entre 2 atomes dans le plan de la feuille, est représentée par un trait plein.
- Une liaison, entre un atome dans le plan et un atome en avant de la feuille, est représentée par un trait gras ou un triangle plein, la pointe étant du côté de l'atome dans le plan, la base du côté de l'autre atome.
- Une liaison, entre un atome dans le plan et un atome en arrière du plan, est représentée par un trait en pointillé ou un triangle hachuré dont la pointe est du côté de l'atome dans le plan, la base du côté de l'autre atome.

– On choisit comme plan de la feuille celui de la molécule qui contient le plus de liaisons.

Exemples :

- La molécule de méthane :

Formule développée	Représentation de Cram

La représentation de Cram nous donne une information supplémentaire : la molécule de méthane a une géométrie

- La molécule de glycéraldéhyde :

Formule semi-développée	Représentations de Cram

La représentation de Cram nous donne une information supplémentaire : la molécule de glycéraldéhyde présente deux **configurations absolues** possibles selon que le groupement OH est en avant ou en arrière du plan principal.

2. Les carbones asymétriques

Un atome de carbone asymétrique est un **carbone tétraédrique** (c'est-à-dire lié à quatre atomes) qui possède quatre substituants différents.

Les 4 substituants d'un carbone asymétrique ont un arrangement dans l'espace précis et défini. Cet arrangement spatial s'appelle la configuration absolue du carbone asymétrique.

On représente le carbone asymétrique par une * à côté du carbone.

Exemples :

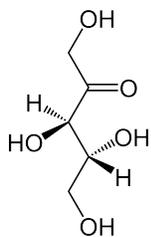
- La molécule de méthane :
- La molécule de glycéraldéhyde :

On appelle ces deux molécules des **énantiomères** : molécules images l'une de l'autre dans un miroir, mais non-superposables. Chimiquement, deux énantiomères ont des réactivités identiques. Mais au niveau biologique, les deux énantiomères d'une molécule, un médicament par exemple, peuvent avoir des effets physiologiques différents.

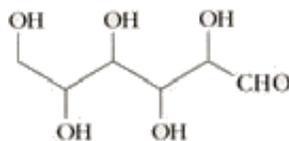
La configuration absolue est exprimée à l'aide des deux lettres majuscules R et S. R pour *rectus* qui signifie droit en latin et S pour *sinister* qui signifie gauche en latin. Ces configurations absolues sont déterminées à l'aide des règles de Cahn, Ingold et Prelog (hors programme).

Applications : identifier les carbones asymétriques des molécules suivantes.

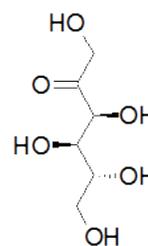
D-Ribulose



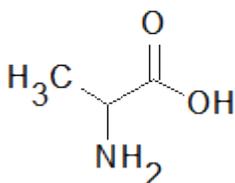
Glucose



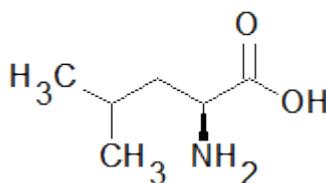
D-Fructose



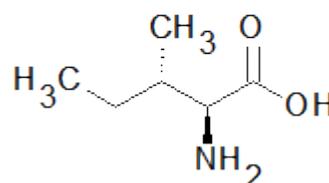
Alanine (Ala)



L-Leucine



L-Isoleucine



On remarque ici les lettres D et L pour nommer les oses et les acides aminés.

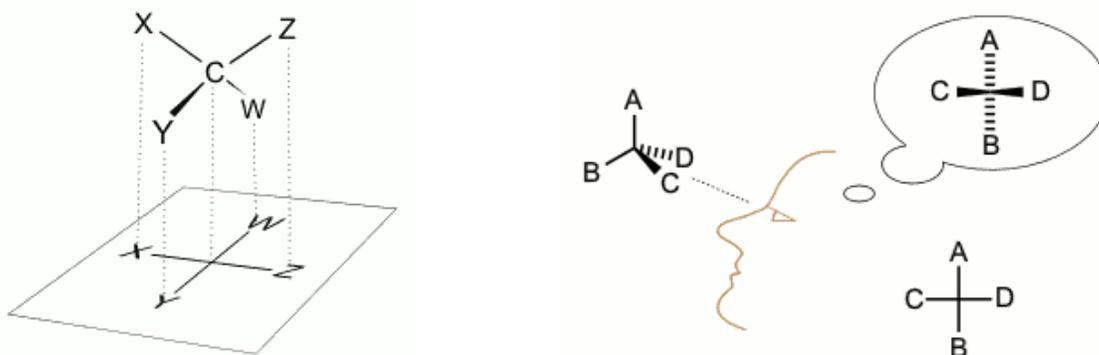
Les acides aminés des systèmes biologiques sont majoritairement des molécules de la série « L » en rapport direct avec la configuration S de leur carbone asymétrique.

Pour les oses, cette dénomination correspond à une propriété du carbone asymétrique en représentation de Fischer.

3. La représentation de Fischer

La projection de Fischer est une représentation plane d'une molécule organique tridimensionnelle, décrivant de manière exacte sa configuration, c'est-à-dire décrivant exactement l'arrangement spatial relatif des atomes.

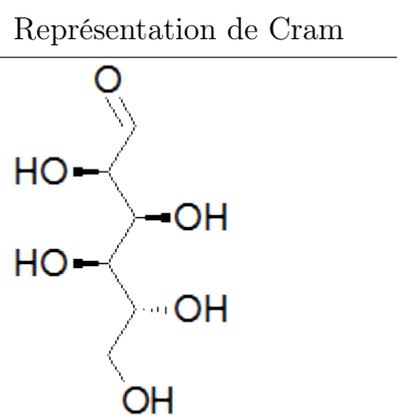
- La projection de Fischer est utilisée essentiellement en chimie organique et en biochimie, surtout dans l'étude des saccharides (sucres).
- Toutes les liaisons chimiques sont représentées comme des lignes horizontales ou verticales. La chaîne carbonée principale se situe sur la ligne verticale.
- L'orientation de la chaîne carbonée est telle que le carbone le plus oxydé est placé dans la moitié supérieure.



Dans une projection de Fischer, les liaisons représentées sur la ligne horizontale sortent, dans la réalité, vers l'avant (hors de la feuille, vers vous). La projection de Fischer a été inventée par Hermann Emil Fischer.

Pour passer de la représentation de Cram à celle de Fischer, il faut considérer **chaque atome de carbone indépendamment des autres**, car la représentation de Fischer n'est pas une simple projection de la molécule sur un plan en deux dimensions.

Exemple : le D-glucose.

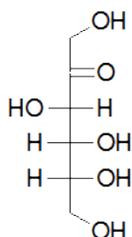
Représentation de Cram	Représentation de Fischer
 <p>The Cram representation of D-glucose shows a zig-zag chain of six carbon atoms. The aldehyde group is at the top. The hydroxyl groups are attached to the chiral centers with specific stereochemistry: C2 has OH on the left, C3 has OH on the right, C4 has OH on the left, and C5 has OH on the right. The terminal CH2OH group is at the bottom.</p>	

Détail du passage de Cram à Fischer :

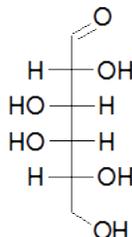
Nomenclature : les oses naturels des système biologiques sont majoritairement de la série « D » c'est à dire qu'en représentation de Fischer le groupement hydroxyle le plus bas est à droite.

Applications : identifier les carbones asymétriques des molécules suivantes et entourer les groupes caractéristiques.

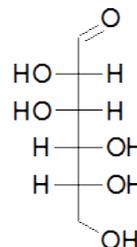
D-Fructose



D-Galactose



D-Mannose



La représentation de Fischer permet l'obtention de la forme linéaire des hexoses, mais cette forme linéaire ne représente que 0,5 % des molécules de glucose en solution. Le glucose stable est cyclique. On le représente grâce à la représentation de Haworth.

4. La représentation de Haworth

La projection de Haworth est un moyen pratique de représenter la structure cyclique des oses avec une simple perspective tridimensionnelle.

Le nom de cette projection vient de son créateur le chimiste anglais Walter Norman Haworth.

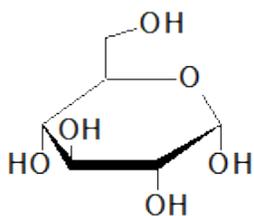
Cette projection a les caractéristiques suivantes :

- Les atomes de carbone ne sont pas représentés explicitement.
- Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés explicitement.
- Un trait plus épais indique que les atomes (et les liaisons chimiques) sont en avant du plan de la feuille, plus proche du lecteur.

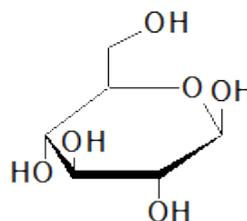
Exemple : le D-glucopyranose.

Le D-glucopyranose est la forme cyclique du D-glucose. Il existe sous deux formes qu'on nomme **anomères**, il y a formation d'un nouveau carbone asymétrique.

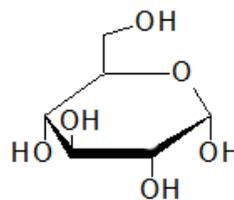
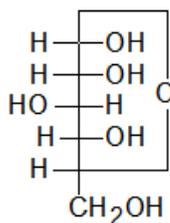
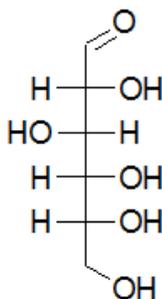
α -D-Glucopyranose



β -D-Glucopyranose

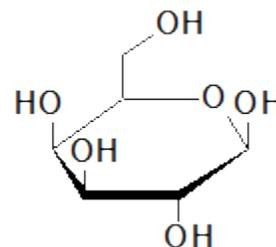
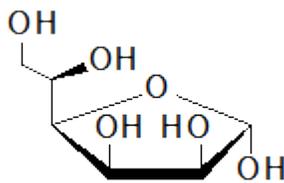
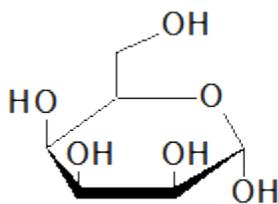


Passage de la représentation de Fischer à celle de Haworth :



Mécanisme de la cyclisation par condensation :

Applications : identifier les carbones asymétriques des molécules suivantes et entourer les groupes caractéristiques.



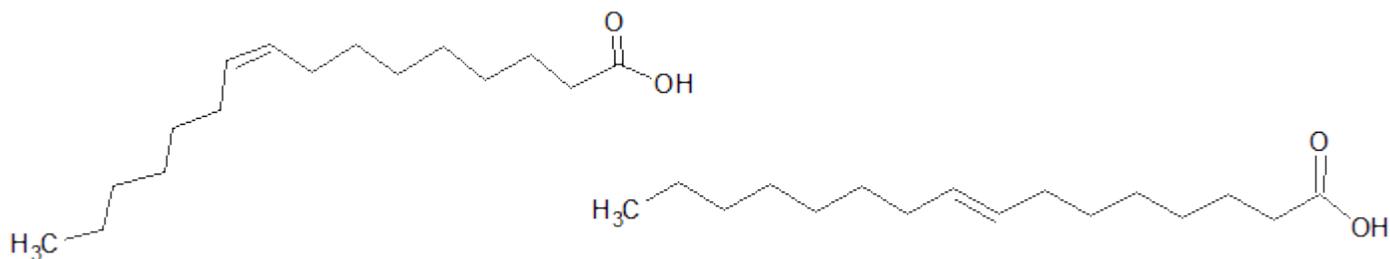
Astuce : Tous les groupes hydroxyle à droite dans la représentation de Fischer se retrouvent en dessous du plan dans la représentation de Haworth.

II. Les configurations dues à la présence de double(s) liaison(s)

Lorsqu'une molécule possède une double liaison C=C, il y a 2 configurations possibles pour celle-ci.

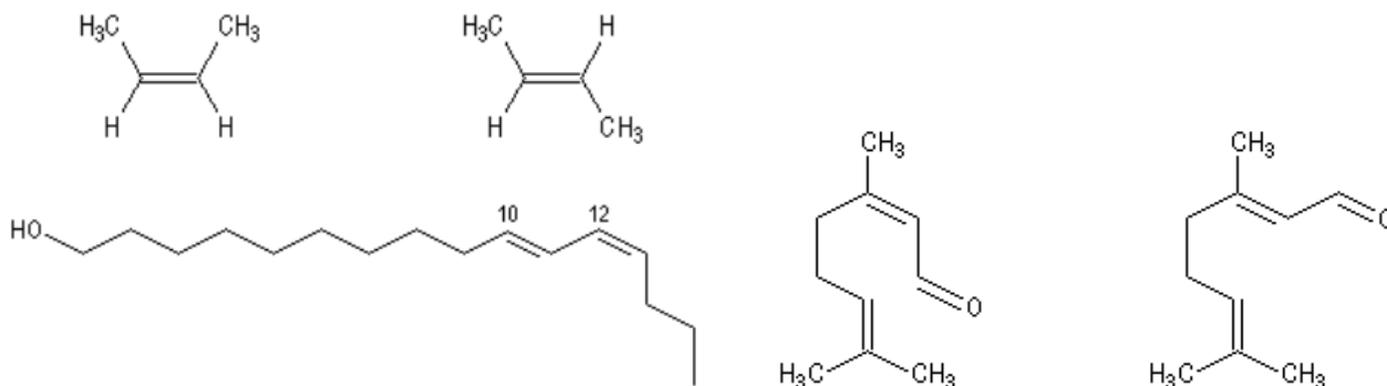
Considérons le plan passant par les atomes de carbone de la double liaison et perpendiculaire au plan passant par les groupes qui lui sont liés. Ces groupes sont situés au dessus et au dessous de ce plan. Deux situations se présentent selon que les groupes prioritaires sont situés du même côté du plan passant par les atomes de carbone ou de part et d'autre de ce plan : **la première configuration est appelée Z (zusammen) la deuxième est appelée E (entgegen).**

Exemple : l'acide palmitoléique.



- Les acides gras de configuration Z : il s'agit de sa forme naturelle, forme bénéfique pour notre organisme.
- Les acides gras de configuration E : ils sont obtenus industriellement par hydrogénation ou chauffage important et se comportent alors comme des acides gras saturés ayant des effets néfastes sur notre organisme.

Applications : identifier les configurations des doubles liaisons des molécules suivantes.



Pour passer de la configuration Z à la configuration E il faudrait rompre certaines liaisons puis en reformer d'autres. Cela n'est pas possible à la température ordinaire. Cela revient à dire que le passage de la configuration (Z) à la configuration (E) n'est pas possible par rotation autour de la double liaison C = C de la partie droite de la molécule par rapport à la partie gauche.

Les deux produits sont donc séparables et possèdent des propriétés différentes. Par exemple, la température d'ébullition normale du (Z)-but-2-ène est de 3,7 °C alors que celle de l'isomère (E)-but-2-ène est de 0,9 °C.

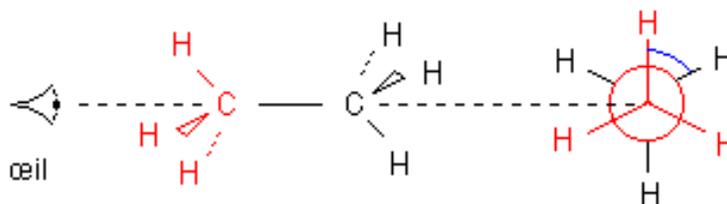
On peut cependant avoir des rotations autour des simples liaisons Carbone-Carbone.

III. Les conformations les plus stables

Les conformations d'une molécule sont les arrangements des atomes qui ne se différencient que par **des rotations autour de liaisons simples**. Ce terme a été introduit dans les années 30 par N. Haworth lors de son étude des sucres.

1. Molécules linéaires

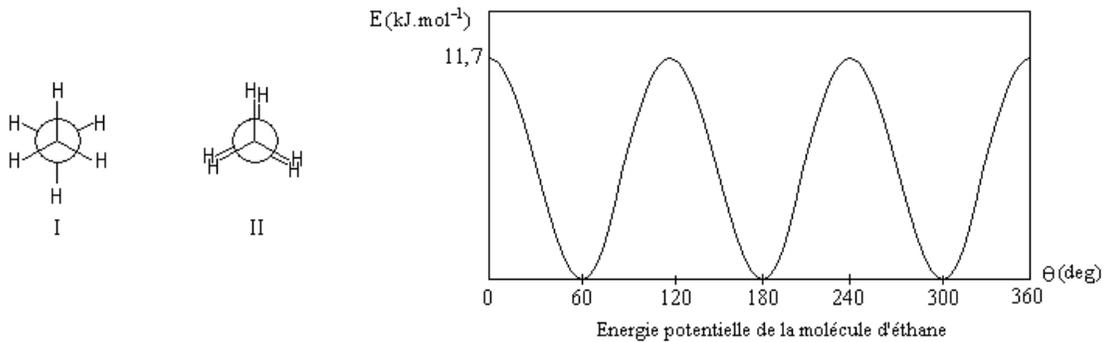
a) La molécule d'éthane



Considérons la molécule d'éthane dans la représentation de Cram (à gauche) et en représentation de Newman (à droite) très utile dans ce cas là.

On définit l'angle θ , angle dièdre, comme sur le schéma. Cet angle peut prendre n'importe quelle valeur entre 0° et 360°.

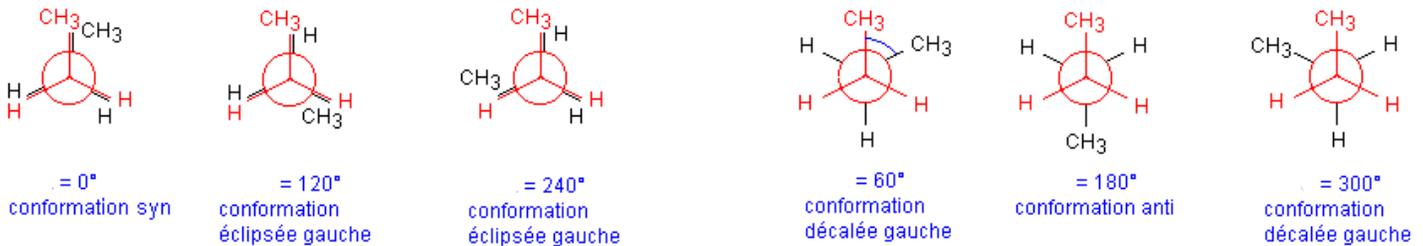
- si $\theta = 0^\circ, 120^\circ$ ou 240° on a une conformation éclipsée (figure II)
- si $\theta = 60^\circ, 180^\circ, 360^\circ$ on a une conformation décalée (figure I).



Aspect énergétique : Entre les doublets liants (chargés d'électricité négative) existent des actions répulsives. À l'intérieur du groupe méthyle -CH₃, ces répulsions donnent une disposition tétragonale. Entre les deux groupes -CH₃ ces interactions électriques sont minimales dans les conformations décalées et maximales dans les conformations éclipsées.

Au cours de la rotation d'un groupe méthyle par rapport à l'autre, l'énergie de la molécule d'éthane varie. Cette énergie est **minimale dans les conformations décalées** et maximale dans les conformations éclipsées. **Par conséquent la conformation décalée est la plus stable et donc la plus probable.**

b) La molécule de butane

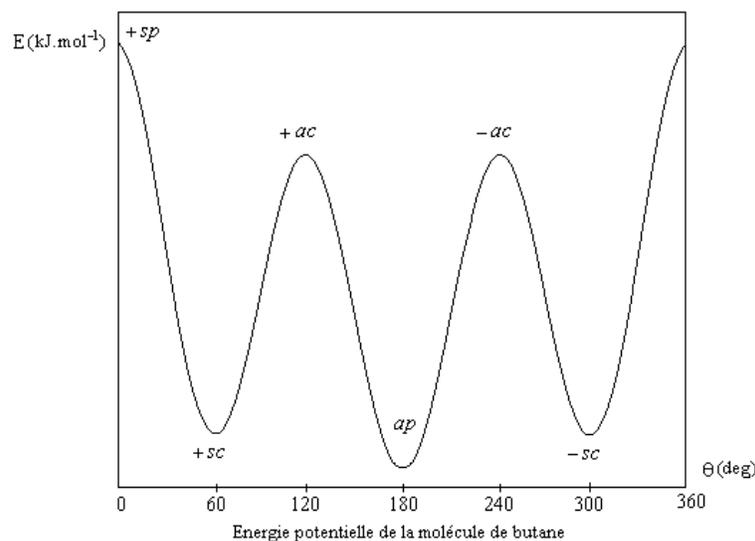


gauche signifie, ici, que les 4 atomes de carbone de la chaîne ne sont pas dans un plan (du verbe gauchir : tordre)

gauche signifie, ici, que les 4 atomes de carbone de la chaîne ne sont pas dans un plan (du verbe gauchir : tordre)

Les trois conformations éclipsées de la molécule de butane

Les trois conformations décalées de la molécule de butane

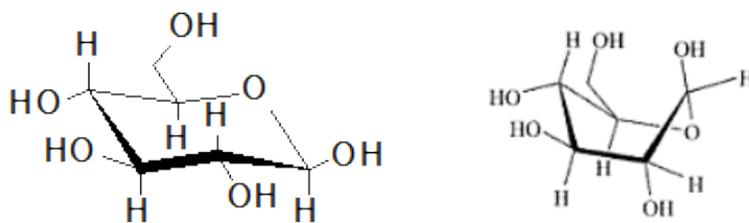


Aspect énergétique : D'un point de vue énergétique on sait que les conformations les plus stables sont les conformations décalées, la plus stable de toutes étant la conformation anti ($\theta = 180^\circ$). C'est celle dont l'énergie est minimale (les deux groupes méthyle -CH₃ sont le plus loin possible).

Prolongement : Pour un acide gras à longue chaîne carbonée, la conformation la plus stable est la conformation décalée anti qui alterne les groupement CH₂.

2. Molécule cyclique

La représentation d'Haworth ne donne pas la disposition spatiale exacte de chaque carbone tétraédrique. On a en fait deux conformères privilégiés : le conformère « chaise » à gauche et « bateau » à droite.



La conformation **chaise** du β D-glucopyranose est plus stable que la conformation bateau, car elle offre le meilleur décalage des gros substituants des carbones consécutifs. Ils sont tous en position **équatoriale** ce qui diminue les gênes stériques entre les substituants.

Conclusion :

Pour passer d'une **configuration** à une autre il faut rompre (et reformer) certaines liaisons. Deux configurations sont séparées par une barrière énergétique importante et sont isolables. (carbones asymétriques, Z et E).

On peut passer d'une **conformation** à une autre sans rompre de liaisons. Les barrières énergétiques qui séparent l'infinité de conformations sont faibles ; il est impossible de les séparer dans les conditions habituelles. (éclipsée, décalée).