

# Les représentations graphiques bidimensionnelles des molécules en chimie organique

*avec un crayon et un papier*

par Valdo PELLEGRIN

Équipe de Recherche sur l'Enseignement Scientifique (ERES)

Université Montpellier II - Case courrier 39

Place Eugène Bataillon

34095 Montpellier Cedex 05

---

## RÉSUMÉ

*Après avoir exposé les motifs qui l'ont poussé à écrire cet article, l'auteur donne la définition de la perspective linéaire et de la perspective cavalière, trop souvent confondues dans les ouvrages de chimie organique. La définition des autres représentations graphiques est ensuite abordée avec les conventions qu'elles impliquent : représentation de CRAM, de HAWORTH, de NEWMAN, de FISCHER ainsi que la convention de ROSANOFF pour les sucres.*

*L'étude approfondie de la représentation de CRAM a permis de montrer que, selon le point de vue de l'observateur et la conformation étudiée, certains dessins de molécules ne correspondaient à aucune réalité.*

*Si, pour des discussions orales de base, les représentations graphiques bidimensionnelles sont d'un emploi simple bien qu'approximatif, il paraît nécessaire que les enseignants, tant dans les cours que dans les livres, apportent le plus grand soin aux dessins de molécules, en respectant les conventions. C'est loin d'être le cas dans la plupart des ouvrages de chimie organique actuels, et cela déroute souvent les élèves.*

## 1. MOTIVATION ET OBJECTIF

Les représentations graphiques bidimensionnelles constituent le premier outil utilisé par les élèves pour représenter les molécules quand ils abordent la chimie organique. Cette première approche «physique» des molécules est souvent délicate car les élèves ont de la peine à «voir» dans l'espace. Malheureusement, les enseignants que nous sommes ne leur facilitent pas toujours la tâche, soit parce que nous n'apportons pas tout le soin nécessaire à l'exécution de nos dessins et à l'explication des conventions utili-

sées pour les réaliser, soit parce que nous ne sommes pas d'accord entre nous sur les différentes représentations et sur la façon de les nommer.

C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris une recherche afin de remonter aux articles originaux fondateurs de chacune de ces représentations. Nous avons également parcouru de nombreux ouvrages de stéréochimie dans lesquels nous avons souvent constaté des confusions, voire des inexactitudes dans les schémas représentant des molécules, et dans leurs légendes.

Enfin, une discussion récente avec des collègues de différents horizons nous a, une fois de plus, convaincus de la nécessité d'une telle mise au point.

## 2. INTRODUCTION

La géométrie d'une molécule est caractérisée par la longueur de ses liaisons (ou le rayon de ses atomes) et par les angles que ces liaisons font entre elles. A l'exception des molécules planes et linéaires, la molécule d'un composé est un édifice tridimensionnel.

Le problème est donc de rendre compte dans un plan (celui de la feuille de papier ou du tableau) de la géométrie d'une molécule qui est un objet en trois dimensions. Pour cela, on va utiliser différentes représentations graphiques bidimensionnelles basées sur des projections conventionnelles dans un plan, qui sera soit un plan horizontal soit un plan vertical, situé face à l'observateur et parallèle à un axe passant par ses épaules. Ce dernier est appelé «plan frontal». Par convention, l'objet sera toujours situé entre le plan de projection et l'observateur.

Il ne faudra jamais perdre de vue que ces représentations graphiques des molécules sont, à l'échelle macroscopique, une approximation grossière d'une réalité microscopique à la fois complexe et dynamique. Toutefois il faut reconnaître que cette simplification excessive est d'une indéniable efficacité opérationnelle et pédagogique, ce qui en justifie l'utilisation par les chimistes.

## 3. REPRÉSENTATIONS EN PERSPECTIVE

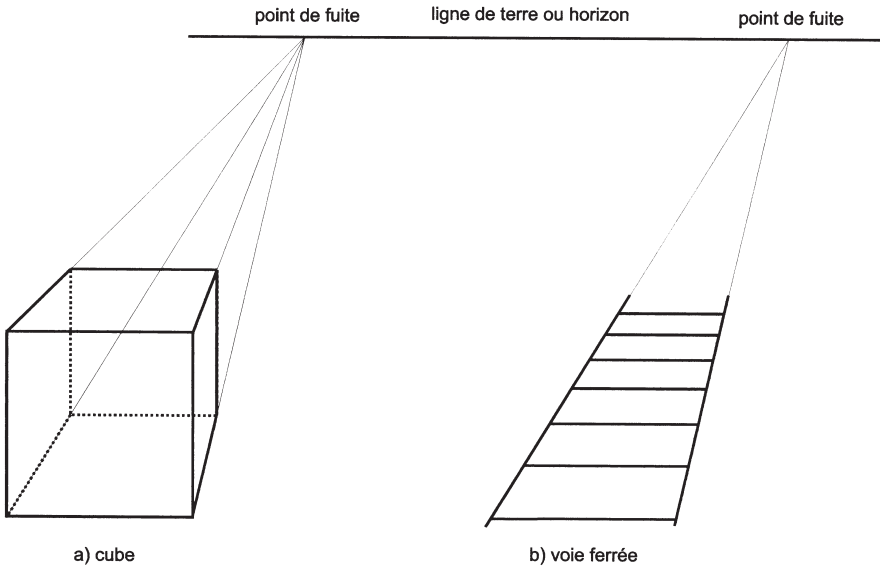
En perspective, l'objet est dessiné tel qu'il apparaît, une fois choisie la direction de l'observation [1] [2] [3]. Il existe plusieurs types de perspectives, chaque corps de métiers (peintres, architectes, militaires, géographes et cartographes, mathématiciens, ...) ayant adopté ses propres conventions.

La plus ancienne est sans doute la perspective cavalière qui trouve son origine en Orient. Elle a été mise en usage par les cavaliers Mongols pour représenter les villages qu'ils apercevaient au loin dans leurs vastes contrées. Elle fut employée sur les dessins des paravents chinois deux mille ans avant que les occidentaux ne codifient la perspective linéaire.

Cette dernière a été développée par les peintres et les architectes de la Renaissance, comme l'architecte florentin Filippo BRUNELLESCHI (1377-1446), le grand théoricien des arts Leon Battista ALBERTI (1404-1472) ou le peintre et graveur allemand Albrecht DÜRER (1471-1528) qui se passionna pour la théorie de l'art et publia de nombreux traités à la fin de sa vie [4].

### 3.1. Perspective linéaire ou perspective «vraie» (dite aussi «conique», «réaliste», ...)

En perspective linéaire, les lignes fuyantes concourent en un point de l'horizon appelé point de fuite. Le dessin présente l'avantage de correspondre exactement au coup d'œil ou à la photographie, mais il a l'inconvénient de ne pas conserver le parallélisme des lignes fuyantes et de donner des dimensions différentes à des figures frontales égales. Par exemple, la représentation en perspective linéaire d'un cube (*figure 1a*)



**Figure 1 :** Perspective linéaire ou perspective «vraie».

donne à la face arrière du cube des dimensions plus petites qu'à la face avant alors que dans la réalité les deux faces sont de mêmes dimensions. On peut faire la même remarque pour les traverses de la voie de chemin de fer (*figure 1b*).

### 3.2. Perspective cavalière (dite aussi «parallèle» ou «cylindrique»)

Pour éviter ces inconvénients, on utilise la perspective cavalière dans laquelle l'observateur est supposé placé à l'infini dans la direction de l'observation, de sorte que les lignes parallèles de l'objet sont représentées par des parallèles sur le dessin et que des figures frontales égales ont mêmes dimensions sur le dessin.

En mathématique, on caractérise la perspective cavalière par l'angle de fuite  $\alpha$  que font les fuyantes avec l'horizontale, et par le rapport de réduction  $r$  entre une arête oblique et une arête verticale ou horizontale du cube de référence. L'angle de fuite peut théoriquement avoir une valeur quelconque et  $r$  une valeur positive. Dans la pratique, pour obtenir des dessins qui ne choquent pas la vision, on peut limiter la valeur des paramètres  $\alpha$  et  $r$  en utilisant  $0 < \alpha < 180^\circ$  et  $0 < r < 1$ . Les valeurs les plus courantes sont  $\alpha = 45^\circ$  et  $r = 0,5$ , utilisées pour représenter le cube de la *figure 2a* et la voie ferrée de la *figure 2b*.

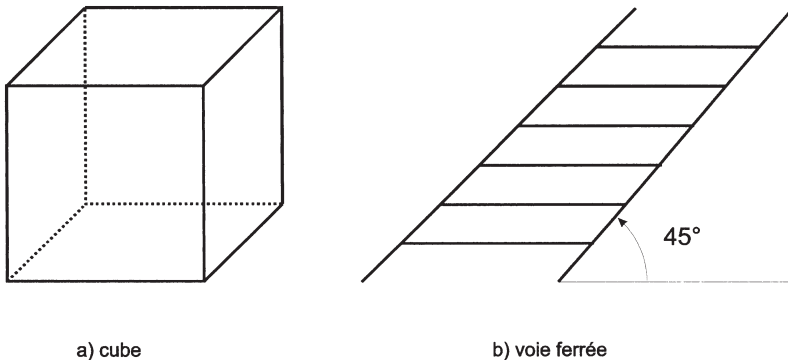
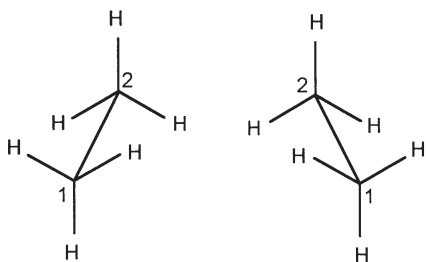


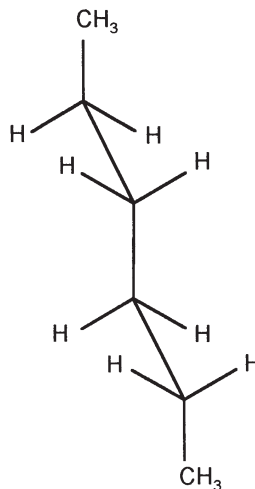
Figure 2 : Perspective cavalière ( $\alpha = 45^\circ$  et  $r = 0,5$ ).

Rappelons qu'en mathématique, un trièdre orthonormé est représenté au moyen des arêtes d'un cube en perspective cavalière. Remarquons que l'iconographie populaire représente davantage la voie ferrée en perspective linéaire et le cube en perspective cavalière.

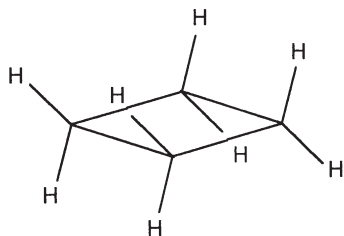
Les chimistes utilisent la perspective cavalière pour représenter aussi bien les chaînes linéaires que les cycles, sans toutefois préciser les valeurs de  $\alpha$  et de  $r$ .



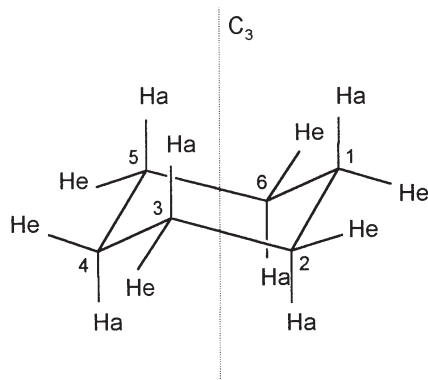
**Figure 3** : Éthane en perspective cavalière (conformation décalée).



**Figure 4** : Hexane en perspective cavalière (conformation entièrement décalée).



**Figure 5** : Cyclobutane en perspective cavalière.



**Figure 6** : Cyclohexane en perspective cavalière (conformation chaise).

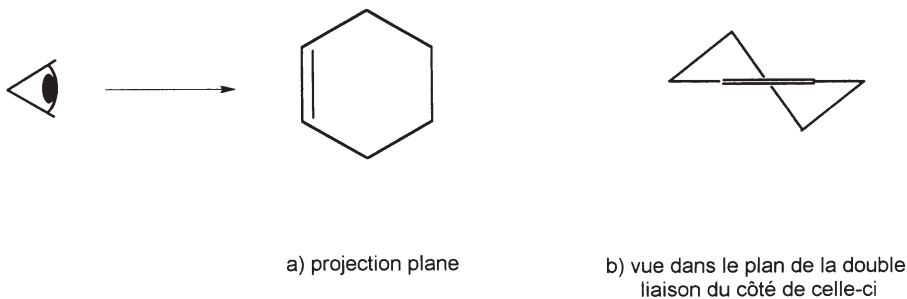
Dans l'éthane (*figure 3*), le carbone n° 1, qui est le plus bas sur le dessin, est le plus proche de l'observateur, car on suppose implicitement que l'observateur est situé au-

dessus de la molécule. La direction de la liaison  $C_1-C_2$  est oblique soit vers la droite soit vers la gauche. Deux des liaisons C-H sont disposées verticalement, vers le bas pour  $C_1-H$  qui est la plus proche de l'observateur et vers le haut pour  $C_2-H$  plus éloignée. Les quatre autres liaisons C-H, parallèles deux à deux, forment des angles de  $\pm 120^\circ$  avec les liaisons verticales. On peut de la même manière, représenter des chaînes carbonées plus longues, comme celle de l'hexane (*figure 4*).

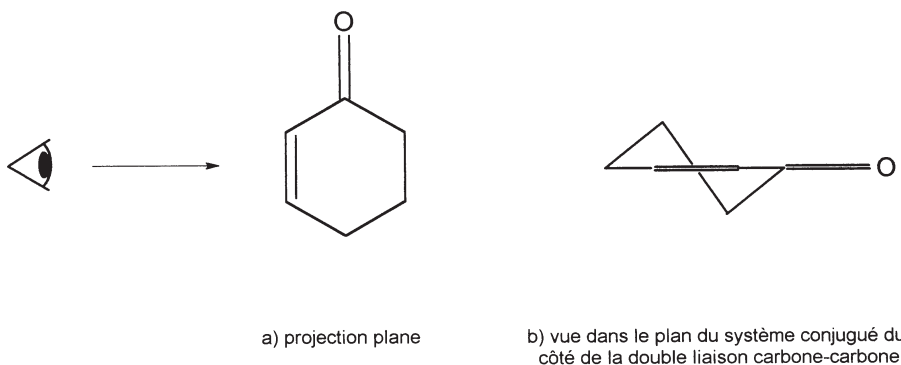
Dans le cyclobutane (*figure 5*), le parallélisme des liaisons C-C est conservé, de même que dans le cyclohexane (*figure 6*).

Les quatre liaisons  $C_1-C_2$ ,  $C_4-C_5$ ,  $C_3-He$  et  $C_6-He$  sont parallèles entre elles. Il en est de même pour les liaisons  $C_2-C_3$ ,  $C_5-C_6$ ,  $C_1-He$ ,  $C_4-He$  d'une part, et pour les liaisons  $C_3-C_4$ ,  $C_1-C_6$ ,  $C_2-He$ ,  $C_5-He$  d'autre part. Les six liaisons C-Ha du cyclohexane sont verticales et parallèles à l'axe  $C_3$  de la molécule (axe propre de rotation d'ordre 3). Le plan équatorial, perpendiculaire à  $C_3$ , coupe les six liaisons C-C du cycle en leur milieu. Il arrive parfois que pour augmenter la clarté du dessin, on renforce le trait des trois liaisons  $C_1-C_2$ ,  $C_2-C_3$  et  $C_3-C_4$ , qui sont les plus proches de l'observateur, celui-ci étant implicitement situé au-dessus du plan équatorial.

Il faut choisir un angle d'observation qui rende le dessin clair et compréhensible, et qui mette bien en relief les propriétés de la molécule sur lesquelles on veut mettre l'accent. Par exemple, on représentera de préférence le cycle cyclohexénique en conformation demi-chaise en plaçant l'observateur dans le plan de la double liaison du côté de celle-ci (*figures 7 et 8*).

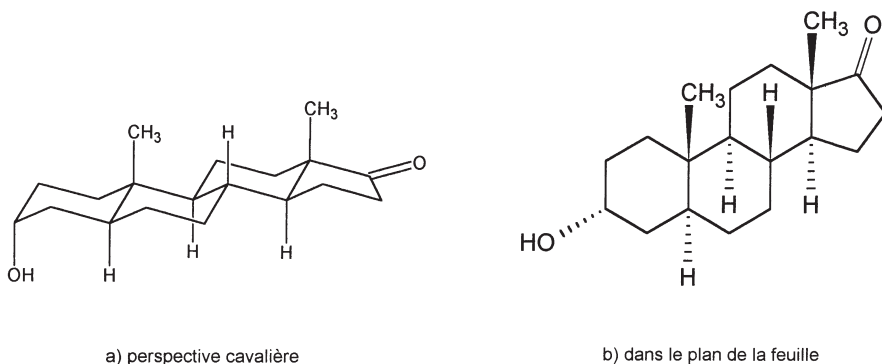


**Figure 7** : Représentations du cyclohexène en conformation demi-chaise.



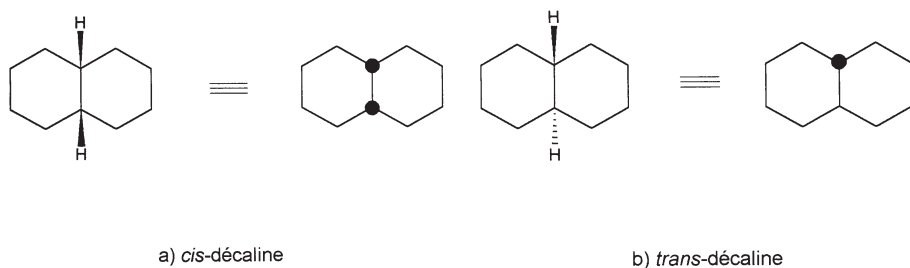
**Figure 8 :** Représentations de la cyclohex-2-ène-1-one en conformation demi-chaîse.

On utilise aussi la perspective cavalière pour représenter des structures plus complexes comme celles des stéroïdes (*figure 9*).



**Figure 9 :** Représentations de l'androsténone.

A ce propos, on peut représenter la jonction de deux cycles alicycliques accolés en figurant un hydrogène angulaire situé au-dessus ou en avant du plan moyen de la molécule par un gros point noir sur le carbone tête de pont qui le porte. On représente ainsi les *cis* et *trans* décalines (*figure 10*).



**Figure 10** : Les décalines.

Cette notation est particulièrement utile pour rechercher les différents isomères des systèmes polycycliques comme les perhydrophénanthrènes ou les perhydroanthracènes.

Enfin signalons que les perspectives linéaire et cavalière sont utilisées en conception assistée par ordinateur dans les logiciels de graphisme moléculaire. On peut ainsi représenter sur un écran cathodique en couleur des macromolécules biologiques de plusieurs centaines d'atomes. Il est possible de voir une molécule immobile ou en vibration, rendant compte ainsi de sa déformabilité dans ses mouvements internes.

On peut également la voir sous différents angles en la faisant «pivoter» sur elle-même. On peut délimiter sa surface, son volume, sa distribution électronique en courbes d'isodensité, ainsi qu'à partir de son champs de force, la représenter dans sa conformation d'énergie minimale. Les logiciels de modélisation appliqués au graphisme moléculaire connaissent un développement très important et prennent le pas sur les modèles moléculaires et les représentations graphiques avec papier et crayon qui restent toutefois l'outil de base du chimiste organicien.

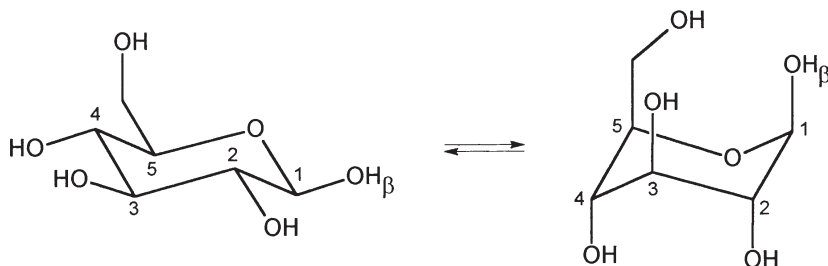
### 3.3. Représentation de HAWORTH (1926)

La représentation de HAWORTH [5] concerne uniquement les petits cycles et plus particulièrement les cycles à six chaînons qui sont représentés par un hexagone en perspective cavalière dans le plan horizontal avec  $\alpha = 90^\circ$ . Pour la clarté du dessin nous avons choisi ici  $r = 0,7$ . De plus, par convention, les liaisons qui aboutissent à un substituant seront verticales soit vers le haut, soit vers le bas.

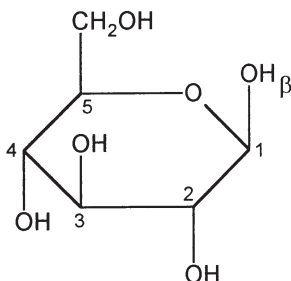
HAWORTH a mis au point cette représentation afin de rendre plus commode son étude des sucres. Ainsi le  $\beta$  - D - glucopyranose est représenté sur la *figure 11*. On remarque que la seule formule de HAWORTH (*figure 11b*) réunit en un même dessin les



deux rotamères en équilibre (*figure 11a*), le cycle plan étant une moyenne entre plusieurs conformations.



a) représentation en perspective cavalière des deux rotamères en équilibre



b) représentation de HAWORTH

**Figure 11** :  $\beta$  - D - glucopyranose (glucose naturel sous forme cyclique).

Par convention, le cycle pyranique est orienté de telle sorte que l'atome d'oxygène soit à l'arrière du carbone anomère  $C_1$ , situé lui-même à la droite du cycle. La forme  $\beta$  est celle qui a l'hydroxyle anomère au-dessus du plan du cycle. Dans le cas contraire, on aura la forme  $\alpha$ . Plus généralement, en série L comme en série D, l'hydroxyle anomère de la forme  $\beta$  des aldohexopyranoses sera du même côté du plan équatorial que le groupe  $CH_2OH$  [6]. Le OH équatorial porté par le carbone n° 2 est vers le bas sur la représentation de HAWORTH, car il est au-dessous du plan défini par les carbones  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  sur les deux représentations en perspective cavalière. De même, le OH équatorial porté par le carbone n° 3 est vers le haut sur la représentation de HAWORTH, car il est situé au-dessus du plan défini par les carbones  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_4$  sur les deux représentations en perspective cavalière.

La représentation de HAWORTH peut être utilisée pour d'autres composés comme le  $\beta$ -D-ribose (figure 12) ou l'hexachlorocyclohexane (figure 13).

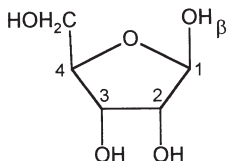
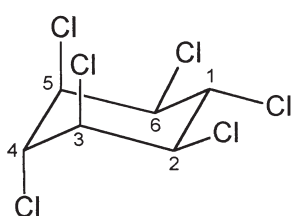
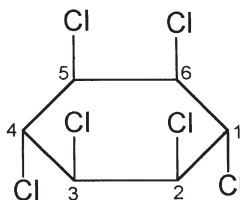


Figure 12 :  $\beta$ -D-ribose.



a) perspective cavalière



b) représentation de HAWORTH

Figure 13 : Hexachlorocyclohexane (isomère  $\gamma$ ).

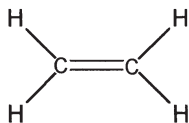
Par la simplification qu'elle apporte, la représentation de HAWORTH est très pratique pour rechercher tous les isomères d'un cycle polysubstitué et déterminer leur activité optique.

#### 4. REPRÉSENTATION DE CRAM (1952)

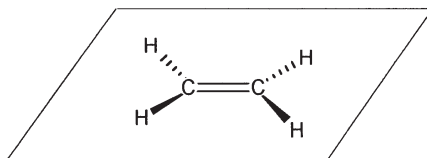
Dans une série d'articles où il étudie la stéréochimie de réarrangements moléculaires, publiés à partir de 1949 dans le Journal of the American Chemical Society, CRAM affine peu à peu la qualité de ses dessins de molécules. C'est dans le cinquième article de la série, publié en 1952 [7], qu'il emploie pour la première fois les conventions suivantes :

- trait normal                      ————— liaison dans le plan de la feuille de papier,
- trait pointillé                  - - - - - liaison en arrière du plan de la feuille de papier,
- trait gras triangulaire        ▲ liaison en avant du plan de la feuille de papier, la partie large du trait étant la plus proche de l'observateur.

Avec la convention de CRAM on peut représenter la molécule plane d'éthylène, soit dans le plan de la feuille de papier (*figure 14a*), soit dans un plan horizontal (*figure 14b*).



a) dans le plan vertical

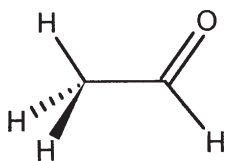
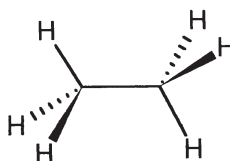


b) dans le plan horizontal

**Figure 14** : Éthylène.

Rappelons à ce propos, que notre feuille de papier, même si elle est posée horizontalement sur notre table de travail, est toujours supposée appartenir à un plan vertical situé face à l'observateur, c'est-à-dire appartenir à un plan frontal comme défini dans l'introduction. En effet la référence universelle en la matière, c'est le tableau du peintre posé verticalement sur son chevalet ou le tableau du professeur fixé verticalement sur un mur.

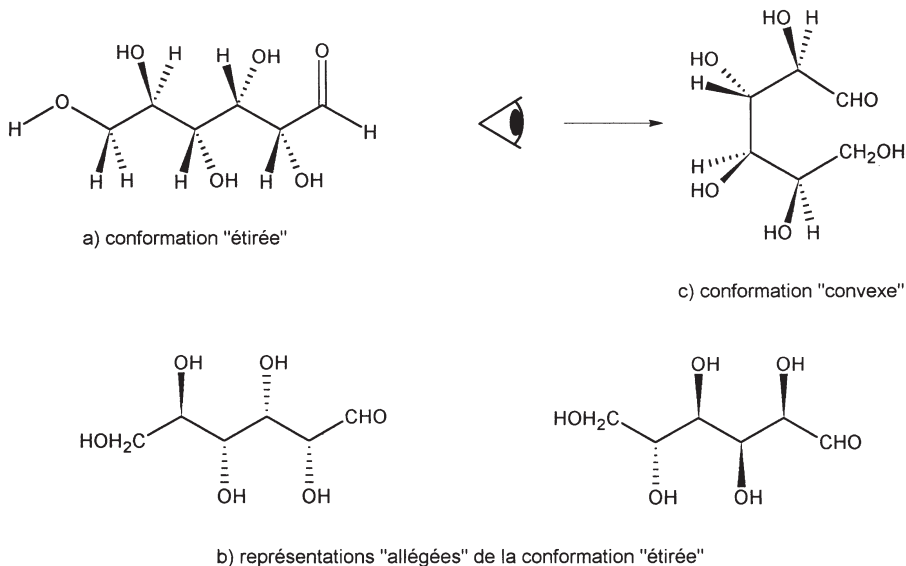
Pour les molécules plus compliquées, on a intérêt, pour rendre le dessin plus clair, à placer le maximum de liaisons dans le plan de la feuille (*figures 15 et 16*).

**Figure 15** : Éthanal  
(conformation synpériplanaire).**Figure 16** : Éthane  
(conformation décalée).

Si l'on a une molécule possédant une chaîne carbonée assez longue, cette dernière sera placée dans le plan de la feuille, comme le montre la *figure 17a*, qui représente la conformation «étirée» du glucose naturel. On peut «alléger» cette représentation en ne faisant plus figurer les liaisons C-H (*figure 17b*).

Par des rotations autour des liaisons carbone-carbone, il est possible d'imaginer une conformation «convexe» dans laquelle les six atomes de carbone du glucose seraient disposés dans un même plan sur les sommets d'un hexagone (*figure 17c*).

En fait, une telle conformation n'existe que sur le papier. Avec des modèles moléculaires on s'aperçoit qu'elle est irréalisable à cause de l'encombrement stérique des groupements terminaux CHO et CH<sub>2</sub>OH qui ne peuvent se superposer. Toutefois ce dessin de la *figure 17c* nous sera utile plus tard pour comprendre le principe de la représentation de FISCHER.



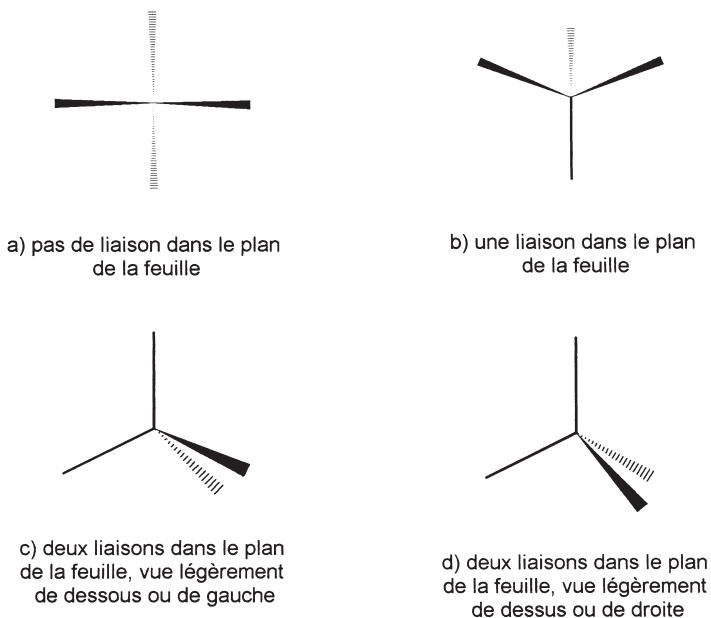
**Figure 17** : Diverses représentations du glucose naturel dérivées de CRAM (voir aussi figure 36).

Beaucoup d'élèves nous ont dit qu'en représentation de CRAM, ils ne savaient jamais s'ils devaient dessiner la liaison en pointillé au-dessus ou au-dessous de la liaison en trait gras, pour deux liaisons issues d'un même carbone.

Bien que cela ait peu d'importance dans certains cas, nous allons répondre à cette interrogation. Pour cela, nous allons examiner successivement le cas d'un atome tétravalent, puis celui de deux atomes tétravalents simplement liés entre eux. Pour alléger les dessins, nous représenterons uniquement les liaisons issues de ces atomes, selon la convention de CRAM, sans nous préoccuper des atomes ou groupes d'atomes qui se trouvent à l'extrémité de ces liaisons.

Dans le cas d'un atome tétravalent les quatre liaisons peuvent être représentées soit hors du plan de la feuille (par exemple *figure 18a*), soit avec une seule liaison dans

le plan (par exemple *figure 18b*), soit avec deux liaisons dans le plan (par exemples *figures 18c et 18d*).



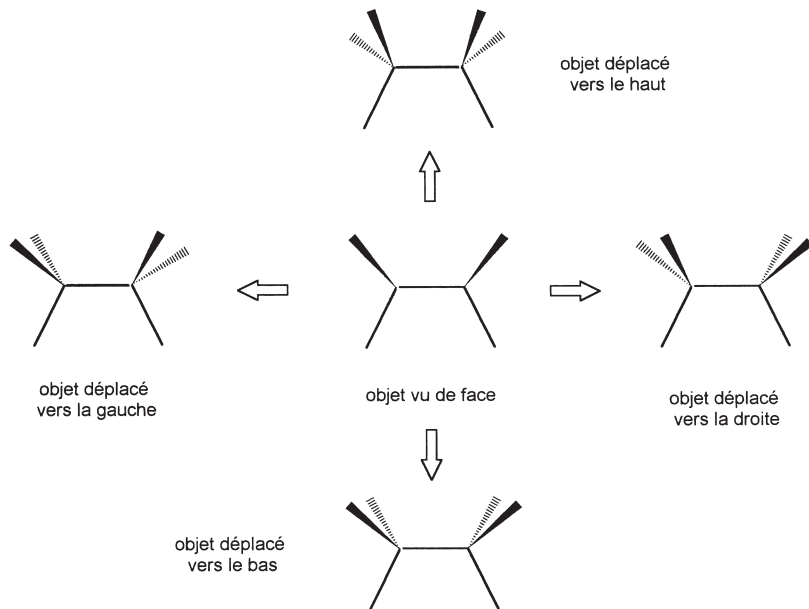
**Figure 18** : Représentation de Cram des quatre liaisons d'un atome tétravalent.

Dans le cas où deux liaisons sur quatre sont dans le plan de la feuille, la représentation de Cram est la même pour la vue légèrement de dessous ou de gauche (*figure 18c*). Elle est également la même pour la vue légèrement de dessus ou de droite (*figure 18d*). C'est encore, ici, la vue légèrement de dessus qui est la plus habituelle chez les chimistes.

Si maintenant nous examinons le cas de deux atomes de carbone tétravalents simplement liés, il faut distinguer la conformation éclipsée de la conformation décalée.

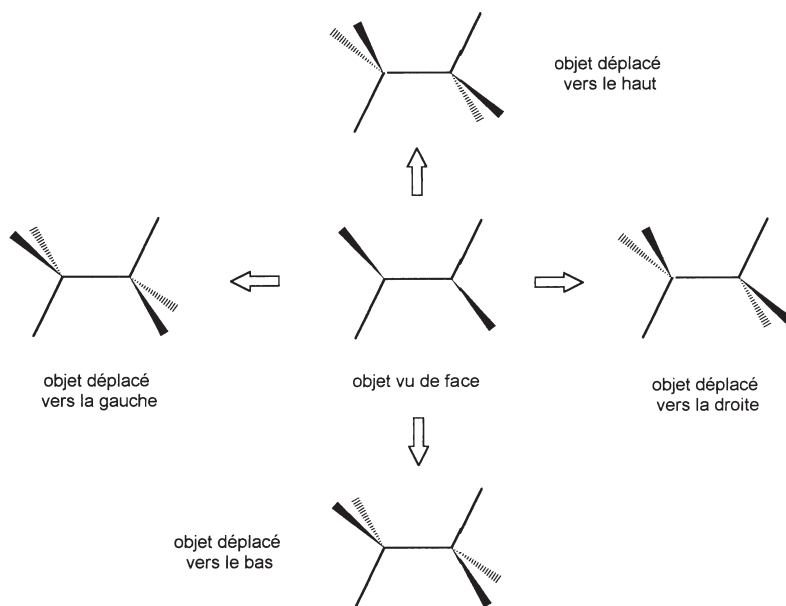
Avec la conformation éclipsée (*figure 19*), on obtient à partir d'un objet placé à hauteur des yeux (vue de face) les quatre vues en déplaçant cet objet selon les quatre flèches, l'observateur restant immobile. Ces quatre vues donnent des dessins différents et, toutes les possibilités de positions relatives des liaisons en trait pointillé par rapport aux liaisons en trait gras existent sur le dessin et représentent la réalité. La vue légèrè-

ment de dessus (objet déplacé vers le bas) est la plus utilisée de façon implicite par les chimistes.



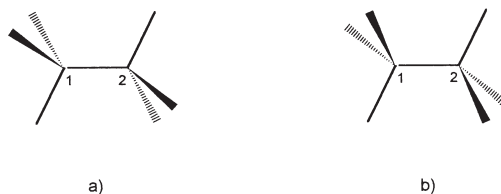
**Figure 19** : Représentation de Cram des liaisons de deux carbones tétravalents simplement liés en conformation éclipsée (les flèches symbolisent les déplacements de l'objet, l'observateur restant fixe).

Par contre, lorsque nous examinons deux carbones tétravalents simplement liés en conformation décalée (*figure 20*), les quatre vues sont deux à deux identiques de sorte qu'il n'y a plus que deux (et non quatre) représentations différentes. La vue obtenue est identique quand on déplace l'objet à droite ou vers le haut. Elle est également la même quand on déplace l'objet à gauche ou vers le bas.



**Figure 20** : Représentation de CRAM des liaisons de deux carbones tétravalents simplement liés en conformation décalée (les flèches symbolisent les déplacements de l'objet, l'observateur restant fixe).

De ce fait, les représentations de la *figure 21* sont erronées et ne représentent aucune réalité. Ou plutôt, la représentation de la *figure 21b* correspondrait, par exemple, à un chimiste bicéphale qui verrait, sans loucher, à la fois le carbone n° 1 par la gauche et le carbone n° 2 par la droite !



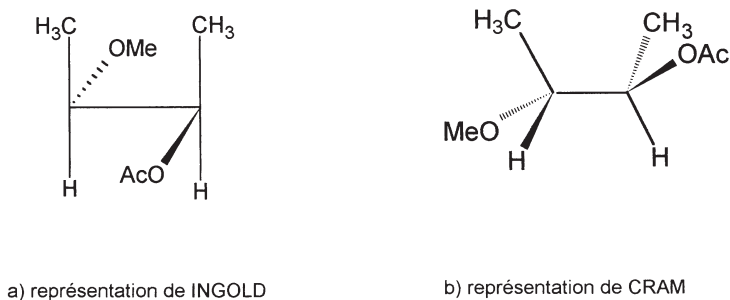
**Figure 21** : Représentations de CRAM erronées.

En conclusion, nous constatons que les chimistes représentent implicitement les molécules en les regardant par dessus et que la représentation de CRAM peut amener à

des schémas erronés. Il paraît donc souhaitable de dessiner les molécules en s'aidant des modèles moléculaires afin de ne pas véhiculer dans nos cours et nos livres des représentations inexactes. C'est d'ailleurs ce que firent CRAM et HAMMOND [8] dans leur livre «Organic Chemistry» publié en 1959, premier ouvrage d'enseignement à consacrer un chapitre spécial à la stéréochimie, avec des dessins remarquables par leur clarté, de nombreuses molécules étant représentées simultanément en modèles à l'échelle (compacts), en modèles à boules et bâtonnets (éclatés) et en représentation de CRAM.

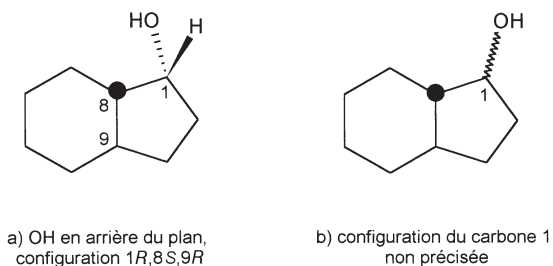
Pour terminer ce paragraphe, nous devons faire deux remarques.

*Remarque I :* la représentation dite de INGOLD [9] s'apparente à celle de CRAM, mais on ne doit plus l'utiliser car elle laisse supposer, comme le montre la *figure 22a* tirée de la référence [9], que le carbone tétraédrique n'est pas tétraédrique, mais «orthogonal».



**Figure 22 :** Comparaison des représentations de INGOLD et de CRAM.

*Remarque II :* il ne faut pas confondre la liaison «en trait pointillé» de la représentation de CRAM, avec la liaison «en zigzag» (trait ondulé) qui indique un substituant dont on ne précise pas (volontairement ou parce qu'elle n'est pas connue) la position stérique (*figure 23*).



**Figure 23 :** La liaison en pointillé et la liaison en zigzag.



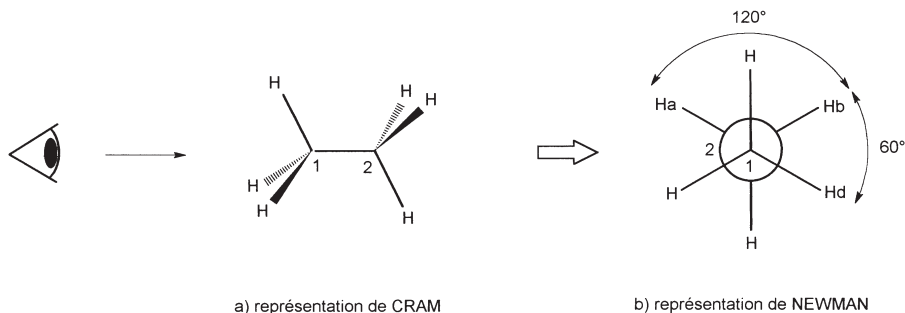
## 5. REPRÉSENTATION DE NEWMAN (1955)

Dans la représentation de NEWMAN [10], l'observateur regarde la molécule selon l'axe d'une liaison choisie comme liaison de référence, les autres liaisons étant projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison de référence.

Par convention l'atome de la liaison de référence qui est le plus proche de l'observateur (atome n° 1) est représenté par un point, tandis que l'atome le plus éloigné (atome n° 2) est représenté par un cercle centré sur le point précédent. De ce fait, les liaisons autres que la liaison de référence sont représentées par des segments de droite partant des substituants et dirigés vers le centre du cercle. Les traits qui représentent les liaisons de l'atome n° 1 et de l'atome n° 2 s'arrêtent respectivement au centre et à la circonférence du cercle. Rappelons qu'il s'agit d'une convention permettant de faire la distinction sur le dessin entre les atomes n° 1 et n° 2 et leurs liaisons afférentes, et non pas de reproduire l'image de la réalité dans laquelle l'observateur ne voit pas l'atome n° 2 puisqu'il est masqué par l'atome n° 1.

La liaison de référence est choisie, de préférence, pour mettre en évidence une particularité stéréochimique de la molécule étudiée. Il est souvent intéressant de construire la représentation de NEWMAN à partir de celle de CRAM en précisant l'axe d'observation et la position de l'observateur.

On peut ainsi représenter l'éthane en conformation décalée (*figure 24*).

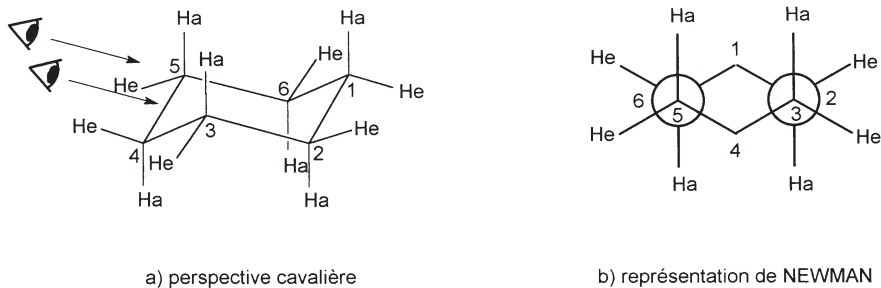


**Figure 24** : Éthane en conformation décalée.

La représentation de NEWMAN permet de mettre en évidence les angles apparents de liaisons, comme par exemple l'angle  $H_a-C_2-H_b$  de  $109^\circ 28'$ , qui vaut  $120^\circ$  en projection, ou les angles dièdres, comme l'angle dièdre  $H_b-C_2-C_1-H_d$  (angle des plans  $H_b-C_2-C_1$  et  $C_2-C_1-H_d$ ) qui vaut  $60^\circ$  (*figure 24b*).

Elle est particulièrement utile pour l'étude des conformations, la mise en évidence de certains éléments de la symétrie moléculaire où l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires.

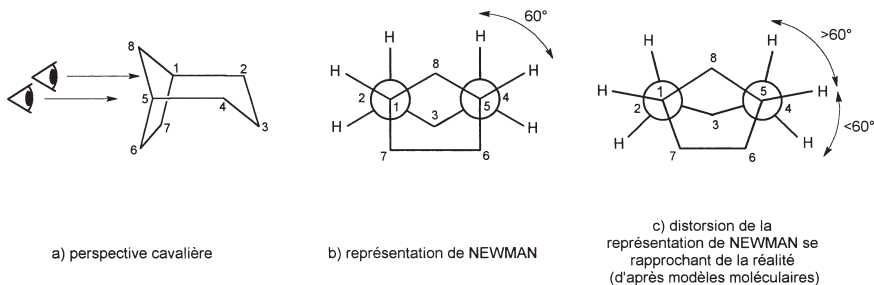
La représentation de NEWMAN est également utilisée pour représenter les cycles comme le cyclohexane. Dans ce cas il faut choisir deux liaisons de référence du cycle parallèles entre elles comme  $C_3-C_2$  et  $C_5-C_6$  sur la *figure 25*.



**Figure 25** : Cyclohexane en conformation chaise.

La position axiale ou équatoriale des substituants est particulièrement bien visible sur ce type de représentation. On remarque sur cet exemple que la représentation de NEWMAN, comme la perspective cavalière, conserve le parallélisme, c'est-à-dire que des lignes parallèles de l'objet sont représentées par des parallèles sur le dessin.

On peut aussi représenter en NEWMAN des molécules comportant plusieurs cycles. Le choix des liaisons de références n'est pas toujours aisé. Ainsi pour représenter le bicyclo[3.2.1]octane, nous avons choisi les liaisons  $C_1-C_2$  et  $C_5-C_4$  comme référence (*figure 26a*).

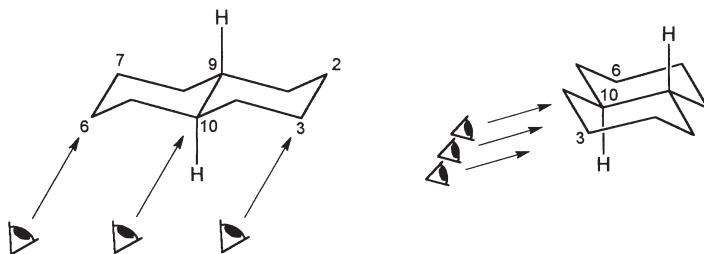


**Figure 26** : Bicyclo[3.2.1]octane.

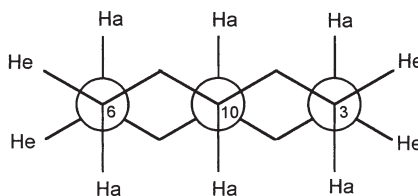
La représentation de cette molécule pose un problème. En effet si l'on applique les conventions de la représentation de NEWMAN, on obtient rapidement et sans difficulté particulière le dessin de la *figure 26b*, avec des angles dièdres H-C-C-H de  $60^\circ$ , facile à tracer. Dans ce cas le cycle pentagonal aura les liaisons  $C_1-C_7$  et  $C_5-C_6$  parallèles entre elles ce qui ne correspond pas à la réalité.

Par contre si on veut reproduire le modèle moléculaire de ce système presque rigide (*figure 26c*), on obtiendra un cycle en  $C_5$  qui a l'allure d'un pentagone régulier, mais il sera alors beaucoup plus difficile de trouver la valeur des angles dièdres H-C-C-H qui seront différents de  $60^\circ$ . Par convention et par commodité, les angles de  $60^\circ$  et de  $120^\circ$  de la représentation de NEWMAN d'un carbone tétragonal ne sont pas modifiés par l'introduction d'un substituant ou d'un cycle.

Il peut être nécessaire de choisir trois liaisons ou plus comme référence avec des dérivés polycycliques. Dans ce cas il est souvent commode de prendre les liaisons de jonction des cycles comme référence. Ainsi la *trans*-décالية est-elle représentée sur la *figure 27* avec les liaisons  $C_2-C_3$ ,  $C_9-C_{10}$  et  $C_7-C_6$  comme liaisons de référence.



a) deux vues différentes du même objet en perspective cavalière



b) représentation de NEWMAN

**Figure 27** : *trans*-décالية.

Cette représentation fait bien ressortir le fait que, dans la *trans*-décaline, l'angle dièdre  $H_a-C_9-C_{10}-H_a$  vaut  $180^\circ$ . Par contre cet angle est de  $60^\circ$  dans la *cis*-décaline (figure 28), où il est aisé de remarquer que les liaisons angulaires, c'est-à-dire les liaisons C-H en tête de pont, sont axiales par rapport à un cycle et équatoriales par rapport à l'autre.

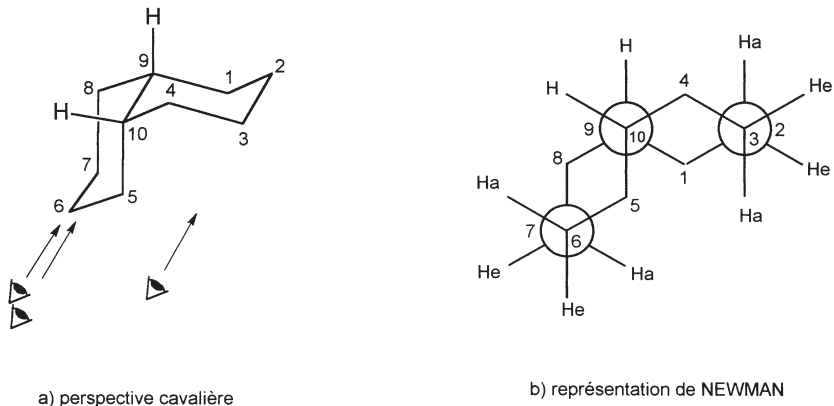


Figure 28 : *cis*-décaline.

Nous allons maintenant examiner un certain nombre de cas particuliers qui peuvent être considérés comme des extensions de la représentation de NEWMAN.

### 5.1. Cas des allènes

Pour représenter un énantiomère du 1,3-dichloroallène (figure 29), nous allons choisir comme axe d'observation l'axe  $C_1-C_2-C_3$  des trois carbones qui est l'axe de chiralité de la molécule. Le carbone n° 2 qui n'est pas porteur de substituant ne sera pas représenté.

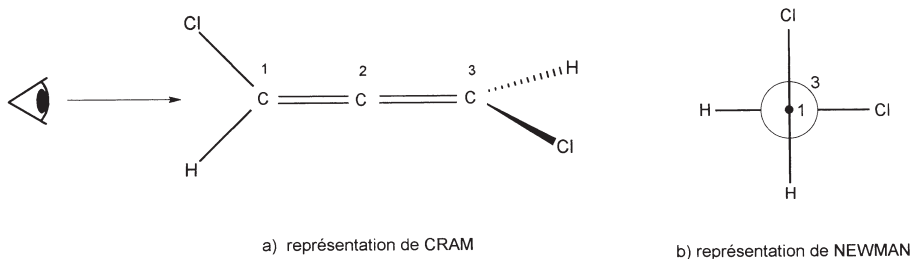
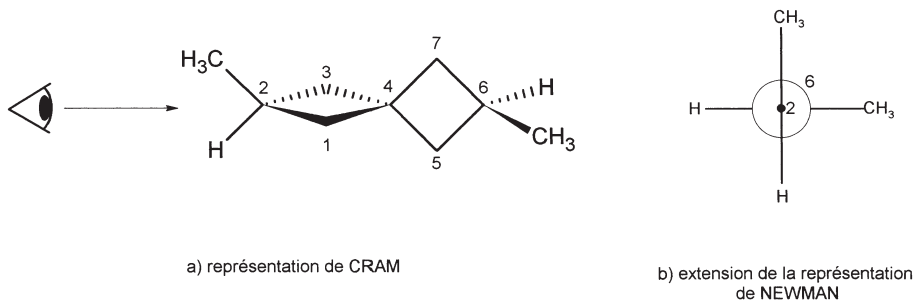


Figure 29 : Énantiomère *S* du 1,3-dichloroallène.

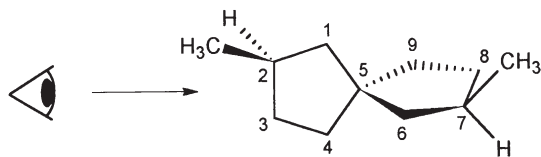
## 5.2. Cas des dérivés spiranniques

Si le dérivé spirannique étudié comporte des cycles à nombre pair de chaînons comme le 2,6-diméthylspiro[3.3]heptane (*figure 30*), il sera possible de définir un axe d'observation passant, non par une liaison particulière, mais par les carbones C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub> et C<sub>6</sub> (c'est aussi l'axe de chiralité de la molécule). On représentera alors en NEWMAN uniquement les carbones 2 et 6. Le carbone spirannique ne portant pas de substituant ne sera pas représenté.

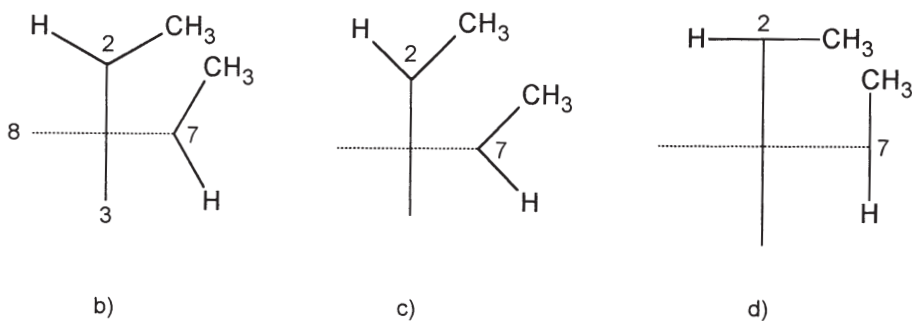


**Figure 30** : Énantionère *S* du 2,6-diméthylspiro[3.3]heptane.

Si le dérivé spirannique étudié comporte des cycles à nombre impair de chaînons comme le 2,7-diméthylspiro[4.4]nonane (*figure 31*), l'axe d'observation le plus intéressant passera par le carbone spirannique et le milieu des liaisons C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> et C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> (axe de chiralité). Dans ce cas, on ne représentera plus des carbones, mais uniquement les liaisons C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> en trait plein, car plus proche de l'observateur, et C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> en trait pointillé, car plus éloignée.



a) représentation approximative selon CRAM

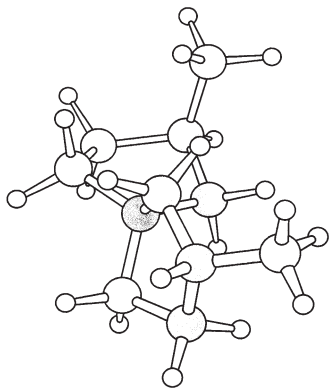


b,c,d) diverses extensions de la représentation de NEWMAN

**Figure 31** : Énantimère ( $2R$ ,  $5R$ ,  $7R$ ) du 2,7-diméthylspiro[4.4]nonane.

On obtient ainsi la représentation de la *figure 31b*, qui suppose les cycles en  $C_5$  plans, ce qui serait vrai en moyenne pour des cycles non substitués. En fait, chaque cycle en  $C_5$  peut exister dans plusieurs conformations enveloppées plus ou moins favorisées par l'encombrement stérique des méthyles.

En stéréochimie, comme en RMN ou en cristallographie, on recherche en général la conformation de plus haute symétrie, car l'objectif le plus fréquent est la recherche des éléments de symétrie et l'activité optique de la molécule. De ce point de vue, les représentations des *figures 31b*, *31c* et *31d* sont équivalentes car elles fournissent la même information sur la symétrie moléculaire.



**Figure 32** : Une conformation d'énergie minimale de la molécule de la figure 31.

Il est beaucoup plus difficile de s'intéresser à une conformation d'énergie minimale. Même les modèles moléculaires deviennent insuffisants et il faut avoir recours à des moyens informatiques pour obtenir le dessin de la *figure 32* [11].

Cette figure représente la molécule de la figure 31 en perspective linéaire vue sous un certain angle à un instant donné alors qu'elle se trouve dans un puits d'énergie potentielle. L'angle de vue a été choisi de manière à rendre la compréhension du dessin la plus aisée possible. On remarque que l'axe de chiralité de la

molécule que nous avons utilisé comme axe d'observation dans la *figure 31a* n'existe pas sur cette «vue instantanée».

Il faut donc retenir de cet exemple que les représentations que nous utilisons sont basées sur des conventions dans un but de simplification pour faciliter l'exécution du dessin et sa compréhension. Elles donnent une représentation moyenne de l'édifice moléculaire en perpétuel mouvement. Elles ne peuvent pas prétendre représenter une réalité complexe et dynamique, mais seulement s'en approcher. Ceci illustre parfaitement notre propos du dernier paragraphe de l'introduction.

### 5.3. Cas des biphényles

Dans le cas des biphényles, on choisira comme axe d'observation l'axe de la liaison de jonction  $C_1-C_1'$ , des deux cycles aromatiques qui est également l'axe de chiralité de la molécule. Cet axe passe également par les carbones 4 et 4' qui ne portent pas de substituant. Ainsi, pour représenter le 2,2'-dibromo-6,6'-dichlorobiphényle (*figure 33*), on utilisera un trait plein pour le cycle benzénique le plus proche de l'observateur et un trait en pointillé pour le cycle le plus éloigné.

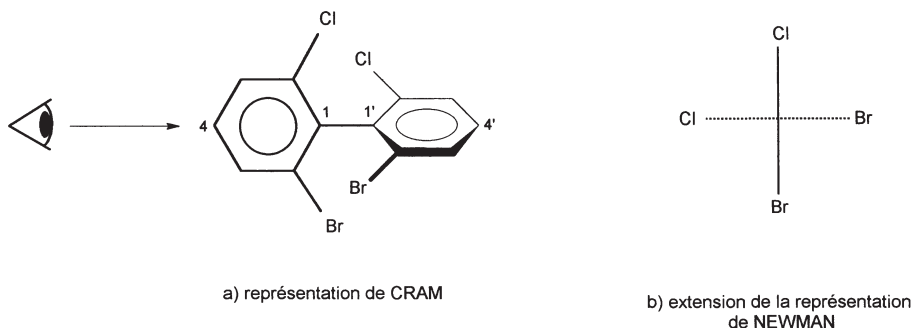


Figure 33 : Énantimère *R* du 2,2'-dibromo-6,6'-dichlorobiphényle.

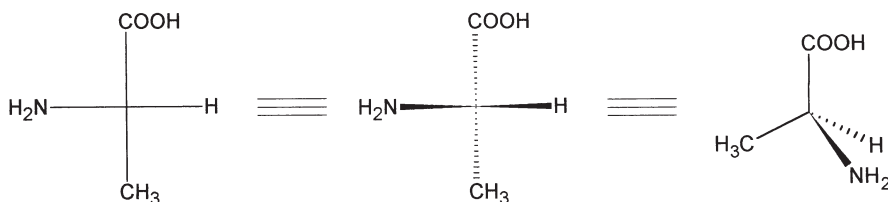
## 6. REPRÉSENTATION DE FISCHER (1891)

Emil FISCHER publia sa première étude sur les sucres en 1884 et termina en 1891 sa remarquable démonstration de la structure et de la stéréochimie du glucose. C'est à propos de cette étude qu'il a mis au point une représentation conventionnelle [12] qui a pour but de donner des informations sur la distribution spatiale des substituants autour d'un carbone asymétrique.

Les conventions sont actuellement les suivantes :

- un trait horizontal représente une liaison en avant du plan de la feuille de papier,
- un trait vertical représente une liaison dans le plan ou en arrière du plan du papier,
- la chaîne carbonée la plus longue est placée selon la verticale,
- le carbone de plus petit indice, en numérotant la chaîne principale selon la nomenclature de l'UICPA, est placé en haut. Ainsi dans le cas des sucres, c'est le carbone le plus oxydé qui portera le n° 1 et sera placé en haut.

On peut représenter de cette façon l'alanine (*figure 34a*).

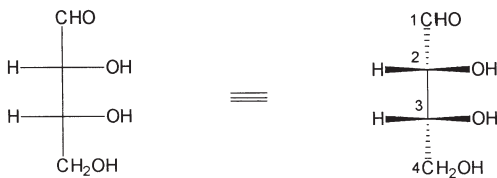


a) représentation de FISCHER

b) représentations de CRAM

**Figure 34** : Énantionère *S* de l'alanine.

Dans le cas du *D*-érythrose (*figure 35*), pour passer de la représentation de FISCHER à celle de CRAM, on placera obligatoirement la liaison centrale  $C_2-C_3$  dans le plan de la feuille, ce qui entraînera forcément que les deux autres liaisons  $C_1-C_2$  et  $C_3-C_4$  soient en arrière du plan de la feuille pour respecter les angles de valence du carbone.



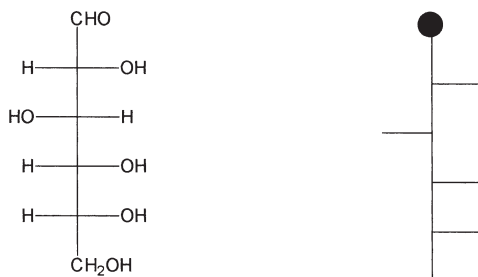
a) représentation de FISCHER

b) représentation de CRAM

**Figure 35** : *D*-érythrose.



Nous avons déjà décrit la représentation de CRAM de deux conformations du glucose naturel (*figure 17*). Pour en obtenir la représentation de FISCHER, il faut regarder la conformation «convexe» comme l'indique la *figure 17c* (enroulement convexe du côté de l'observateur). En supposant la chaîne carbonée «aplatie», on obtient la représentation de FISCHER de la *figure 36a*.



a) représentation de FISCHER

b) notation symbolique de ROSANOFF

**Figure 36** : Le glucose naturel (voir aussi *figure 17*).

La notation symbolique de ROSANOFF [13] (*figure 36b*) est une simplification de la représentation de FISCHER qui ne s'applique qu'aux sucres.

La représentation de FISCHER est générale, mais elle obéit à un certain nombre de règles qu'il faut appliquer de façon prudente et réfléchie pour éviter les erreurs.

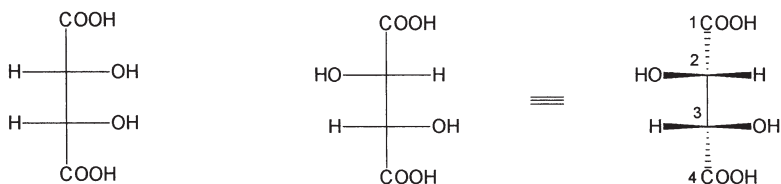
En voici quelques exemples pour un carbone asymétriquement substitué :

- quand on fait une rotation de  $k\pi$  dans le plan, on obtient une représentation de FISCHER équivalente,
- quand on permute circulairement trois substituants sans toucher au quatrième, on obtient une représentation de FISCHER équivalente,
- quand on échange  $2n$  paires de substituants, on obtient une représentation de FISCHER équivalente,
- quand on échange deux substituants, on obtient une représentation de l'énantiomère.

La recherche des éléments de symétrie d'une molécule sur sa représentation de FISCHER peut aussi être une cause d'erreur. Ainsi il existe bien une conformation de l'acide méso-tartrique qui possède un plan de symétrie comme sa représentation de FISCHER (*figure 37a*). Par contre le dessin de la représentation de FISCHER de l'acide (-) tartrique

(figure 37b) pourrait faire croire que la molécule possède un centre de symétrie au milieu de la liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. Il suffit de passer en représentation de CRAM (figure 37c) pour voir qu'il n'en est rien.

On a donc intérêt, pour éviter de se tromper, à repasser en représentation de CRAM.



a) acide mésotartrique (FISCHER)

b) acide (-)-tartrique (FISCHER)

c) acide (-)-tartrique (CRAM)

Figure 37 : Acides tartriques.

## CONCLUSION

Au terme de cette étude, il apparaît que, pour représenter une molécule sur le papier ou sur un tableau, nous disposons de plusieurs représentations projectives (perspective cavalière, HAWORTH, CRAM, NEWMAN, FISCHER) qui font appel à des conventions bien précises.

On peut se poser la question de savoir quelles sont les représentations les plus utilisées par les chimistes organiciens. Afin d'avoir une indication à ce sujet, nous avons consulté la dernière édition du cours de chimie organique de Paul ARNAUD [14]. C'est un ouvrage de base qui donne une vision générale et complète de la chimie organique. A l'exclusion des formules planes développées et semi-développées, nous avons trouvé dans ce cours que 46 % des molécules dessinées dans l'espace sont en représentation de CRAM, 24 % en perspective cavalière, 16 % en représentation de FISCHER, 7 % en représentation de NEWMAN et 7 % en représentation de HAWORTH. FISCHER et HAWORTH sont surtout présentes dans le chapitre sur les sucres, tandis que NEWMAN est surtout utilisée pour l'analyse conformationnelle. CRAM et la perspective cavalière sont les plus utilisées, avec un net avantage pour CRAM. Toutefois, il faut remarquer que, dans un ouvrage de base destiné à des débutants, la représentation de CRAM est particulièrement bien lisible sur des molécules relativement simples. Mais, dès que les molécules deviennent complexes, on est obligé d'abandonner CRAM au profit de la perspective qui est la seule utilisée dans les logiciels de graphisme moléculaire.

Enfin, pour terminer, rappelons que la première chose à faire quand on aborde la chimie organique est de savoir nommer et dessiner une molécule. C'est pourquoi toute introduction à la chimie organique devrait commencer par un chapitre sur la nomenclature suivi d'un chapitre sur les représentations graphiques bidimensionnelles. Il paraît nécessaire que les enseignants apportent le plus grand soin aux dessins des molécules et plus particulièrement les auteurs de livres qui doivent appliquer scrupuleusement les conventions des représentations avec l'objectif d'aboutir à un dessin clair et sans équivoque.

Déjà en 1986, G. OURISSON dénonçait dans un article sur «le langage universel de la chimie» [15] un certain laxisme et une certaine ambiguïté au niveau de nos pratiques sur des questions apparemment de détails, mais qui gênent considérablement nos élèves. Il disait notamment : «Nous utilisons des conventions, souvent nous les définissons, ensuite nous les oublions et nous nous étonnons que les étudiants aient du mal à suivre».

## REMERCIEMENTS

L'auteur remercie avec gratitude Alain FRUCHIER, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier pour l'exécution des figures de ce mémoire et pour les discussions parfois vigoureuses sur un sujet qui nous intéresse vivement tous les deux. André SIVADE de l'ERES, Maître de Conférences à l'Université Montpellier II, nous a prodigué des critiques constructives et stimulantes dans la rédaction de cet article. Remerciements à Jean-François FAVRAT, Maître de Conférences à l'IUFM de Nîmes, pour son aide mathématique.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. FLOCON et R. TATON : «*La perspective*» - PUF - 5<sup>e</sup> édition (1963), collection Que sais-je ? n° 1050.
- [2] Ph. COMAR : «*La perspective en jeu*» - Gallimard, collection «Découvertes», Paris (1992).
- [3] G. AUDIBERT : «*La perspective cavalière*» - Publication APMEP n° 75 (Association des Professeurs de Mathématiques de l'Enseignement Public), Paris (1990).
- [4] M. SERRES : «*Éléments d'histoire des Sciences*» - Éditions Bordas, Paris (1991), p. 145.
- [5] H. DUGAL, K. DREW et W.N. HAWORTH, *Journal Chem. Soc.*, (1926), 2303-10.
- [6] E.L. ELIEL, S.H. WILEN et L.N. MANDER : «*Stéréochimie des composés organiques*» - Technique et Documentation, Paris (1996), p. 763.

- [7] D.J. CRAM, *Journal of the American Chemical Society* (1952) 74, 2129-65.
- [8] D.J. CRAM et G.S. HAMMOND, *Organic chemistry*, Mc GRAW-HILL (1959). Édition française publiée en 1963 par les Presses de l'Université LAVAL au Québec.
- [9] C.K. INGOLD : «*Structure and mechanism in organic chemistry*», Cornell University Press, Ithaca (1953), New York, p. 390.
- [10] M.S. NEWMAN, *Journal of Chemical Education* (1955) 32, 344.
- [11] Programme NAMOD, Y. BEPPU, *Computers in Chemistry*, (1989) 13, 101.
- [12] E. FISCHER, *Ber.* (1891) 24, 2683.
- [13] M.A. ROSANOFF, *Journal of the American Chemical Society* (1906) 28, 114.
- [14] P. ARNAUD, *Chimie organique - cours -*, Dunod - 16<sup>e</sup> édition, Paris (1997).
- [15] G. OURISSON : «*Le langage universel de la chimie : les idéogrammes - Ambiguïtés et laxismes*» - L'Actualité chimique, janvier-février 1986, p. 41.