

Identification rapide des isomères stéréochimiques

Vas A. Mézl* Ph. D

Summary : *Rapid identification of stereoisomers*

With the forearm and the first three fingers of the hand, one can make a model of a tetragonal carbon that can be used to easily name different stereoisomers according to the Fischer conventions and the RS system.

Mots clés : *Stéréochimie, nomenclature, conventions de Fischer, système RS.*

Key-words : *Stereochemistry, nomenclature, Fischer conventions, RS system.*

Un article récent présente une méthode qui permet de rapidement nommer différents types de stéréoisomères selon les conventions de Fischer et le système RS [1]. En bref, cette méthode se sert de l'avant-bras et des trois premiers doigts de la main pour simuler un carbone tétragonal (schéma 1). Quand les substituants sont choisis dans l'ordre approprié, la main droite donne un modèle du stéréoisomère D ou R et la main gauche, du stéréoisomère L ou S. On détermine la configuration d'un inconnu en comparant les mains avec la structure (schéma 1).

Deux phrases mnémotechniques en langue anglaise décrivent la méthode et rappellent les configurations absolues des molécules trouvées dans la nature [1]. A cause de la densité de l'information contenue dans ces phrases, leur rétention et leur interprétation sont plus difficiles pour les personnes dont la langue de travail n'est pas l'anglais. Cet article présente des phrases mnémotechniques qui décrivent ce système en français.

tions des doigts pour la nomenclature de Fischer sont décrites avec les lignes :

« Du bout j'indique le carbone oxydé,

Mon pouce s'aligne avec le groupe typique,

Alors ma droite donne des sucres alpha et D,

Ma gauche, L'acide aminé protéique ».

Le groupe « typique » des acides aminés est le groupe aminé (schéma 1,

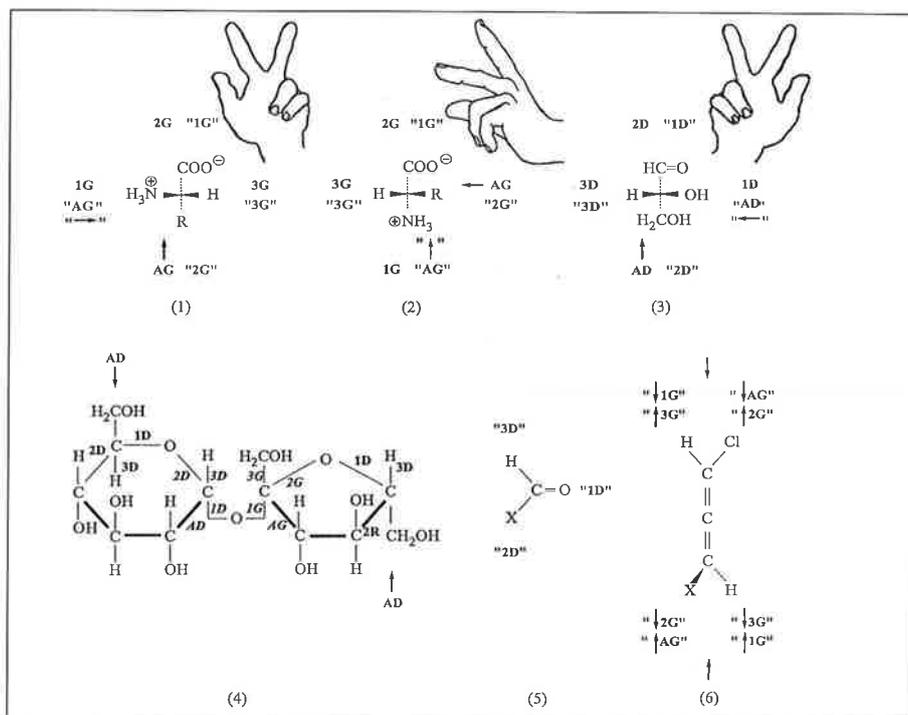


Schéma 1 - Emploi de la main pour la détermination des notations stéréochimiques.

Le schéma montre la formule générale des acides aminés L dans une orientation conventionnelle (1), et non conventionnelle (2), le D-glycéraldéhyde (3), le sucrose (4), un aldéhyde X-substitué (5) et un chloroallène X-substitué de configuration S (6). Pour la nomenclature de Fischer, les flèches indiquent de quelle direction la main doit approcher chaque structure et les caractères gras donnent les positions de l'avant-bras (A), du pouce (1), de l'index (2) et du troisième doigt (3) de la main gauche (G) ou de la main droite (D). Un dessin de la main dans la position appropriée est en haut et à droite des trois premières structures. Les positions pour les carbones anomériques sont en caractères italiques (4). Les flèches et les positions pour le système RS sont entre guillemets : la structure (3) est le glycéraldéhyde de configuration R ; (1) et (2) sont des acides aminés S (sauf pour la cystéine qui a la configuration R parce que la liaison C-S est plus « lourde » que la liaison C-COOH, voir texte). La symétrie axiale ne dépend pas de la direction de laquelle la molécule est considérée (2) et les deux possibilités sont données sur la structure 6 (d'après [1]).

La nomenclature de Fischer

Si l'on considère l'avant-bras comme le lien qui mène vers l'extrémité (le « bout ») de la molécule, les posi-

* Département de biochimie, de microbiologie et d'immunologie, Université d'Ottawa, Ottawa, Ontario K1H 8M5, Canada.
Tél. : +1 (613) 562.5800, poste 8234.
Fax : +1 (613) 562.5440.
E-mail : vmezl@uottawa.ca

structure 1) et le groupe « typique » des sucres est le groupe hydroxyle (structure 3). Ces lignes rappellent aussi que les sucres naturels ont la configuration D et les acides aminés, la configuration L. La comparaison de ces modèles avec des structures ne dépendra pas de la méthode de projection (Fischer : structures 1 et 3 ; Haworth : structure 4) ou de l'orientation de la structure dans la projection (structure 2). Comparée à la description en anglais [1], la version française a l'avantage de s'appliquer directement au carbone de référence des sucres et de ne requérir aucune information supplémentaire pour l'analyse d'un cétose (côté droit de la structure 4).

La description en français facilite aussi la nomenclature des anomères car il est facile de considérer l'oxygène de l'anneau du furanose et du pyranose comme le groupe qui ressemble le plus à un aldéhyde et est donc « le carbone oxydé » (structure 4). Évidemment, dans le cas des anomères, il faut tenir compte de la configuration du carbone de référence. Ce fait est indiqué dans la description en mettant en emphase le « et » qui se trouve entre alpha et D (souligné dans la description). Cette association indique que pour les sucres-D, la main droite donne la configuration de l'anomère- α tandis que pour les sucres-L, la main gauche donne l'anomère- α . Quand le carbone anomérique fait partie d'une liaison glycosidique, il faut évaluer le sucre comme un monosaccharide. Les deux mains peuvent être croisées au-dessus de la structure 4 pour confirmer que le sucrose est un disaccharide du glucose- α et du fructose- β .

La nomenclature RS

Le carbone chiral

Avec la nomenclature RS (nomenclature de Cahn, Ingold et Prelog [2]), l'article précédent a introduit la simplification que les priorités des substituants se déterminent selon le poids des liens [1]. Pour décider entre des substituants qui commencent avec le même atome, on compare simplement les liens qui partent des atomes qui sont identiques. Cette simplification des priorités

élimine beaucoup des complications du système RS complet [2] tout en permettant la détermination des priorités pour la plupart des substituants habituels. Si on considère que chaque lien du modèle formé par la main a une adresse spécifique, la méthode pour le système RS est alors décrite par la phrase :

« Quand de l'avant-bras au troisième doigt, le plus lourd c'est toujours l'adresse, la droite révèle **R**, la gauche simule **S** (ou donne en premier **pro-S**) » .

Avec cette description, il n'est pas nécessaire de redessiner ou d'ordonner des substituants. En commençant avec l'avant-bras, à tour de rôle, on décide simplement quelle est la liaison la plus « lourde » parmi les liaisons qui restent. Les positions des mains pour le système RS sont indiquées entre guillemets sur le schéma 1. Si nécessaire, on peut consulter l'article précédent [1] pour avoir plus de détails sur l'application de cette méthode pour la nomenclature des isomères créés par un centre pseudoasymétrique, par un axe chiral ou par un plan chiral.

Le carbone prochiral

La parenthèse dans la description rappelle que, pour nommer des atomes prochiraux [2-3], le premier atome prochiral rencontré sur chaque main a la désignation de cette main, le deuxième la désignation opposée. On peut vérifier ceci en considérant la structure 1 comme l'acide aminé achiral, la glycine (groupe R = H) : n'importe quelle main peut être employée pour conclure que l'hydrogène qui a remplacé le groupe R est l'hydrogène *pro-S* et que l'hydrogène original (celui de la structure 1) est l'hydrogène *pro-R*. Cette méthode se base sur les définitions de la prochiralité [2-3] et elle peut donc aussi être utilisée pour les autres situations où la nomenclature prochirale est nécessaire (les bords *pro-R* et *pro-S* d'un anneau, les substituants identiques séparés par un axe prochiral).

La numérotation stéréochimique

Quand le numérotage d'une chaîne dépend seulement des différences stériques, le système *sn* (numérotation stéréochimique) proposé par Hirschmann

et Hanson numérote les carbones en commençant dans la branche *R* ou dans la branche *pro-R* [4]. La méthode de la main identifie rapidement ces branches et on peut donc numérotter de telles molécules aussitôt qu'une main se trouve au-dessus de la structure. Il est à souligner que le produit *sn*-numéroté rencontré le plus souvent, le *sn*-glycérol, est une exception au système *sn* général et, pour le *sn*-glycérol, le numérotage commence dans la branche *pro-S* [4-5].

Les faces d'un carbone prochiral

Pour avoir la nomenclature *re* et *si* [3] avec cette méthode, il suffit d'ajouter :

« Quand les trois doigts touchent les liens d'un carbone trigonal, on a les faces *re* et *si* de l'atome prochiral » .

Avec cette description, seulement les trois doigts de la main droite peuvent toucher les substituants identiques sur la structure 5 : cette main vient donc du côté *R* à la face *re* de cet aldéhyde. La main gauche pourra s'aligner avec ces substituants seulement en approchant ce carbone de l'arrière du plan de la page ; cette main identifie ainsi le côté *S* et la face *si* de cet aldéhyde.

Conclusion

En pliant le poignet et en dépliant les trois premiers doigts de la main de la façon appropriée, la main droite forme un modèle d'un stéréoisomère D ou *R* et la main gauche, d'un stéréoisomère L ou *S*. La comparaison de ces modèles avec des structures chimiques permet de rapidement nommer des configurations selon les conventions de Fischer et selon le système RS.

Références

- [1] Mezl V.A., *Biochem Educ*, **1996**, *24*, p. 99.
- [2] IUPAC. Section E : Stereochemistry, *Pure & Appl Chem.*, **1976**, *45*, p. 11.
- [3] Hanson K.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, p. 2731.
- [4] Hirschmann H., Hanson K.R., *Eur. J. Biochem.*, **1971**, *22*, p. 301.
- [5] Mezl V.A., *Biochem Educ.*, **1996**, *24*, p. 28.

L'auteur remercie Danielle Carrier pour ses critiques constructives de ce manuscrit.