STRUCTURE SPATIALE DES ESPÈCES CHIMIQUES

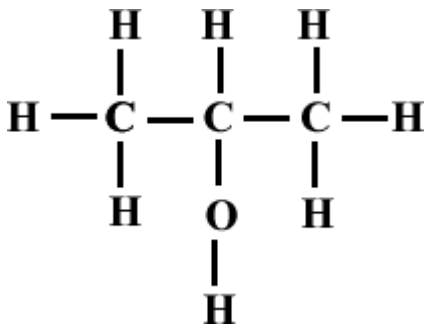
1. REPRÉSENTATION DES MOLÉCULES
1.1 FORMULE SEMI-DÉVELOPPÉES ET TOPOLOGIQUES

On peut représenter une molécule de plusieurs manières :

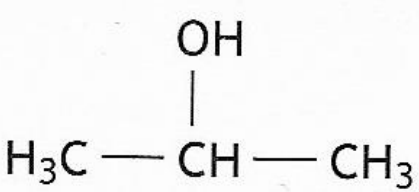
- La formule brute :

C_3H_8O

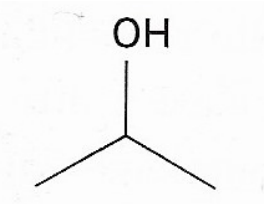
- La formule développée



- La formule semi-développée



- La formule topologique :



Formule topologique :

On représente la chaîne carbonée sous forme de ligne brisée, les extrémités et les sommets de la chaîne symbolisent les atomes de carbone. Les liaisons multiples sont représentées par des lignes doubles ou triples.

Les symboles des atomes sont représentés, sauf ceux des carbones et des hydrogènes qui leurs sont liés.

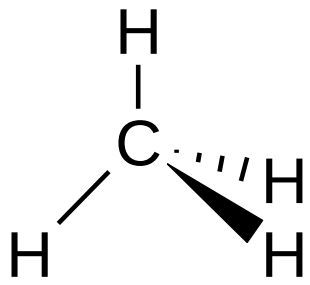
1.2 LA REPRÉSENTATION DE CRAM

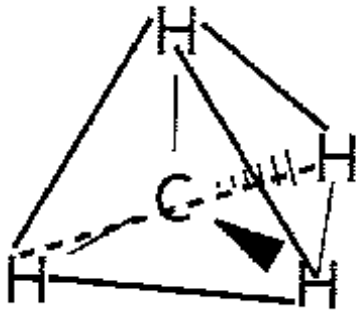
Dans de nombreuses molécules, on peut représenter l'atome de carbone au centre d'un tétraèdre. Pour cela, on fait appel à la perspective et à des conventions :

- Les traits simples (-) représentent des liaison qui sont dans le plan de la feuille.
- Les liaisons avec des atomes en avant du plan sont représentées par un triangle noirci (« un coin »).
- Les liaisons avec des atomes en arrière du plan sont représentées par de courtes lignes parallèles en forme de triangle (« des tirets »).

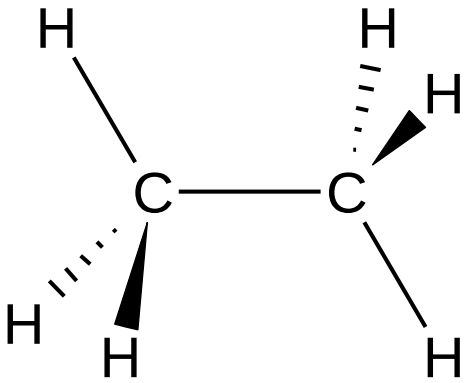
EXEMPLES :

Le méthane, CH_4 :





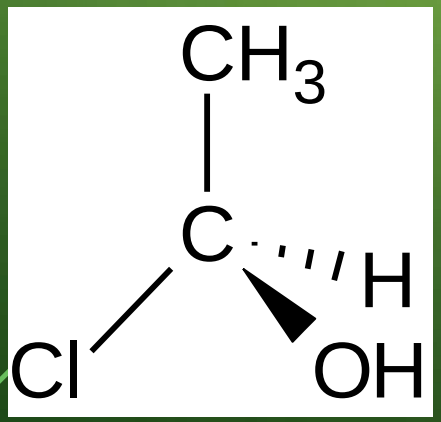
C_2H_6

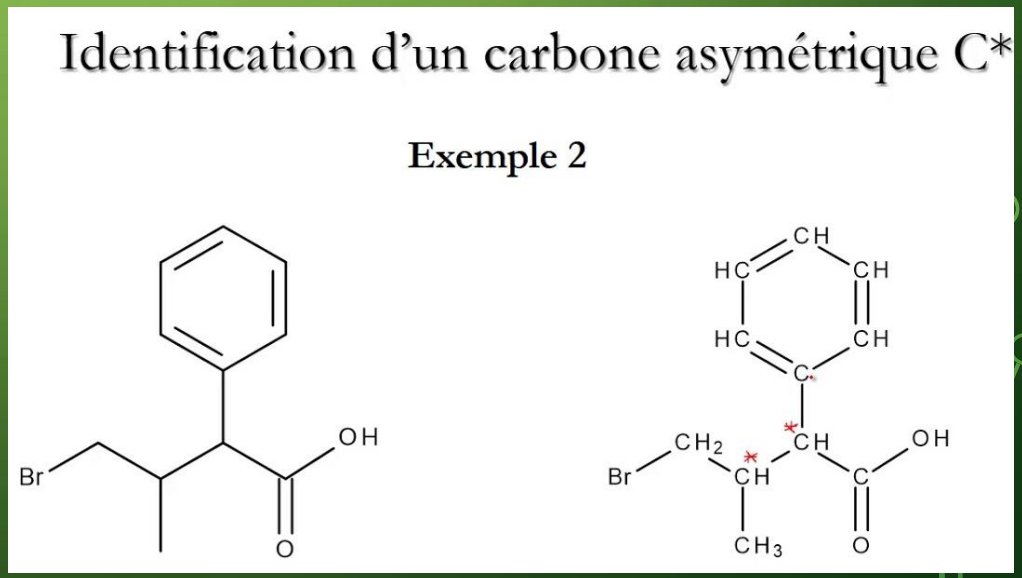


2. CARBONE ASYMÉTRIQUE ET CONFIGURATION ABSOLUE
2.1 ATOME DE CARBONE ASYMÉTRIQUE

- Un carbone asymétrique est lié à quatre atomes ou groupements différents.
- Il est repéré sur une chaîne carbonée à l'aide d'une étoile ou d'un astérisque.

Exemple 1 :

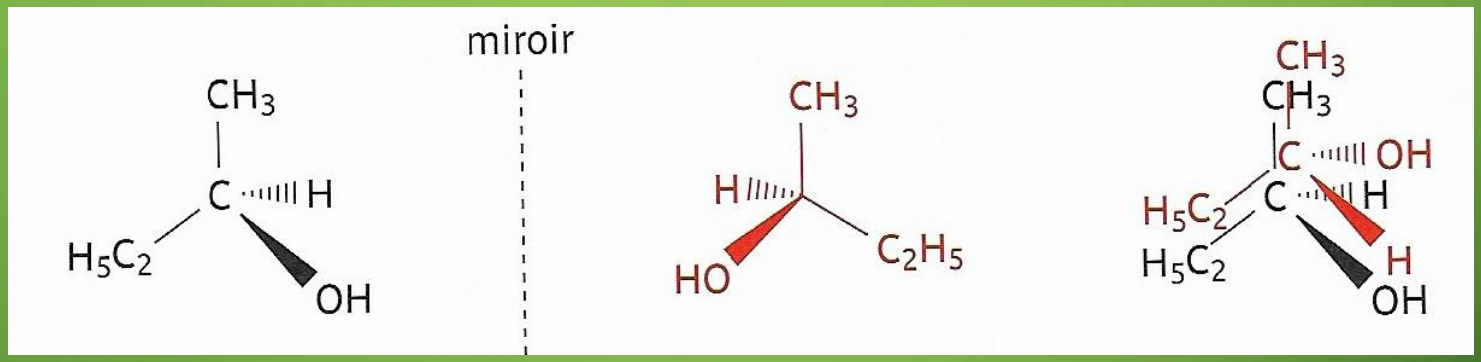




2.2 CHIRALITÉ

Définition :

La propriété de ne pas être superposable à son image dans un miroir est appelée chiralité.



- Ces 2 molécules sont chirales.
- Un objet non chiral est dit achiral.
- Une molécule possédant un unique atome de carbone asymétrique est chirale.
- Si une molécule possède un plan ou un centre de symétrie alors elle n'est pas chirale.

3. STÉRÉOISOMÈRES

La configuration d'une molécule est la disposition de ses atomes dans l'espace sans tenir compte des rotations possibles autour des liaisons simples.

Des **stéréoisomères** sont des molécules de même formule semi-développée mais qui diffèrent par la position de leurs atomes dans l'espace.

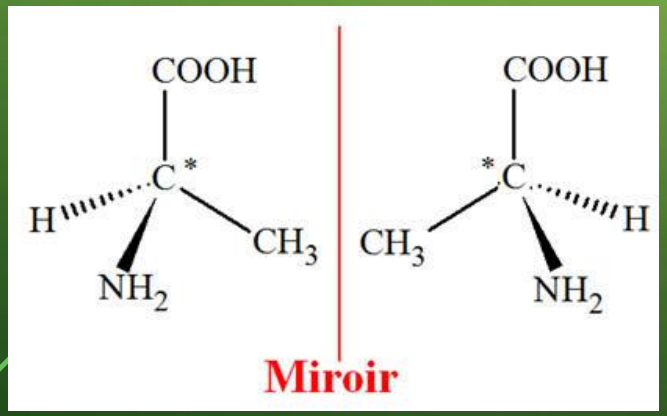
Il existe deux types de stéréoisomères de configuration :

3.1 ENANTIOMÈRES
3.1.1 DÉFINITION

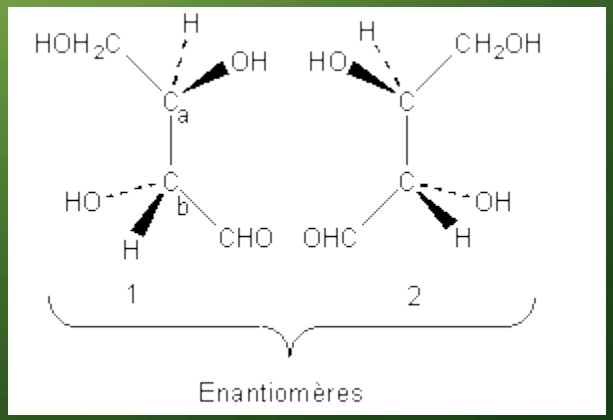
Les **énantiomères** sont des isomères de configuration, images l'un de l'autre dans un miroir plan et non superposables.

Exemples :

Avec 1 carbone asymétrique:



Avec 2 carbones asymétriques:



3.1.2 RÈGLES SÉQUENTIELLES (C.I.P)

Afin de décrire la configuration d'une molécule, on utilise un classement des différents substituants autour d'un atome particulier, dit atome central (en général, il s'agit d'un atome de carbone).

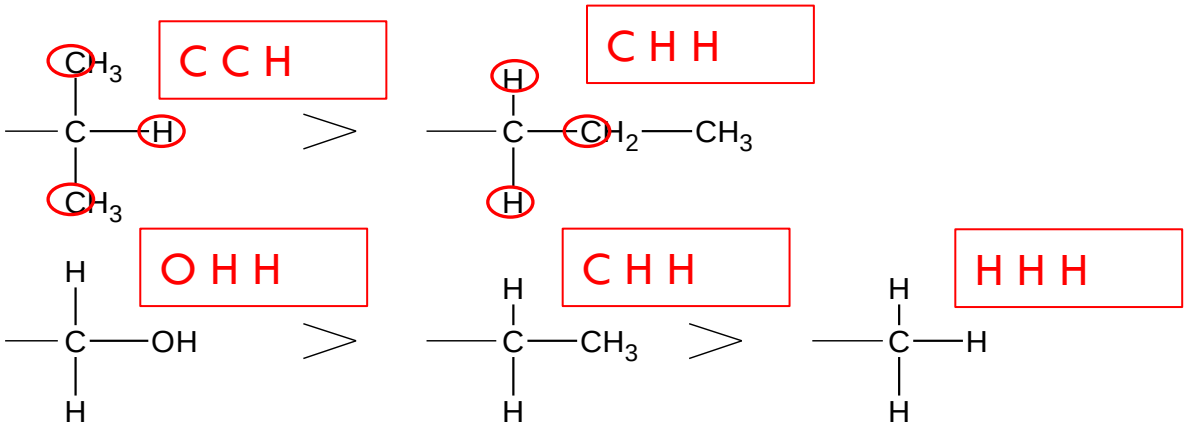
Ce classement fait appel à des règles séquentielles énoncées par Cahn-Ingold et Prélog (règles C.I.P) :

- Les atomes directement liés à l'atome central sont de rang 1.
- Ils sont classés dans l'ordre de leur **numéro atomique.**

Exemples : I > Br > Cl > F > O > N > C > H
I est prioritaire sur Br, lui-même prioritaire sur Cl…

- Si deux atomes de rang 1 sont de même nature, on les classe en considérant les atomes qui leur sont liés (rang 2).

Exemples :



3.2.3. CONFIGURATION ABSOLUE R/S D'UN CARBONE ASYMÉTRIQUE

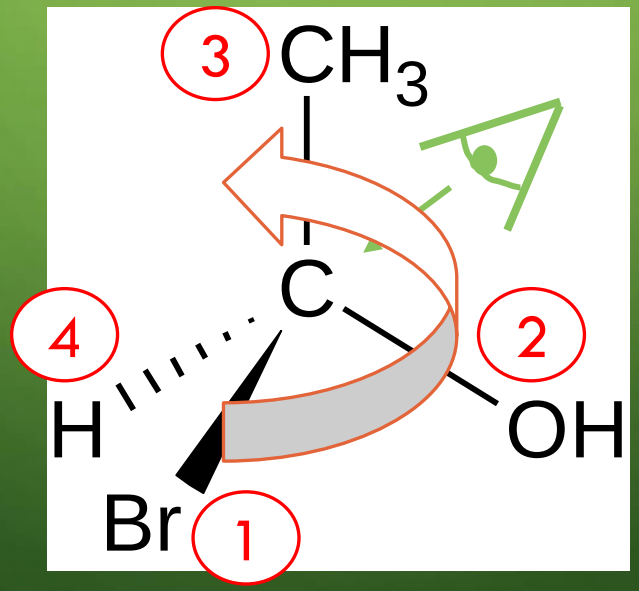
La configuration absolue d'un carbone asymétrique est déterminée de la façon suivante :

1. On classe les substituants à l'aide des règles C.I.P. en leur attribuant des numéros 1,2,3 et 4.
2. On regarde la molécule dans l'axe C* → 4 (de telle sorte que C* cache le substituant de plus faible priorité à l'observateur)
3. Si la séquence 1 → 2 → 3 se distribue dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration absolue est dite R (rectus), sinon elle est dite S (sinister).

EXEMPLE :

Configuration absolue de la molécule de 1-bromoéthan-1-ol :

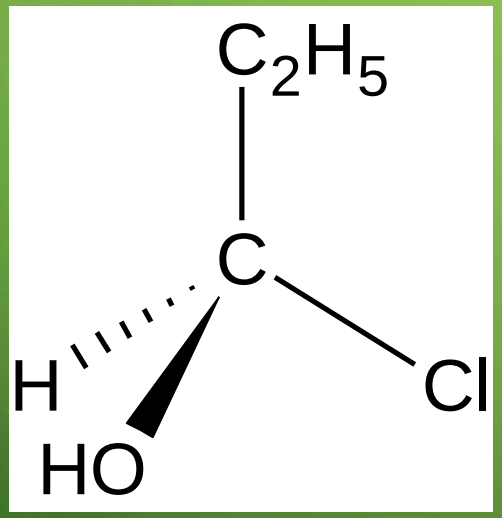
1. Classement des substituants suivant les règles CIP.
2. Placement de l'œil.
3. Détermination du sens de rotation 1→ 2 → 3

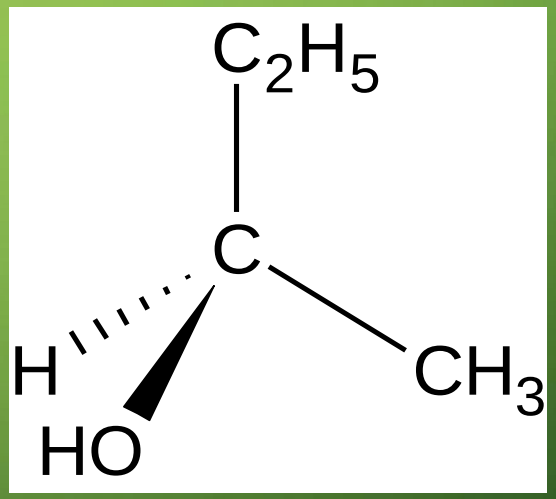


La séquence 1 ⟶ 2 ⟶ 3 se distribue dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.
La molécule est de configuration absolue S.

EXERCICE :

- Donner les configurations absolues des molécules suivantes :





3.2 DIASTÉRÉOISOMÈRES

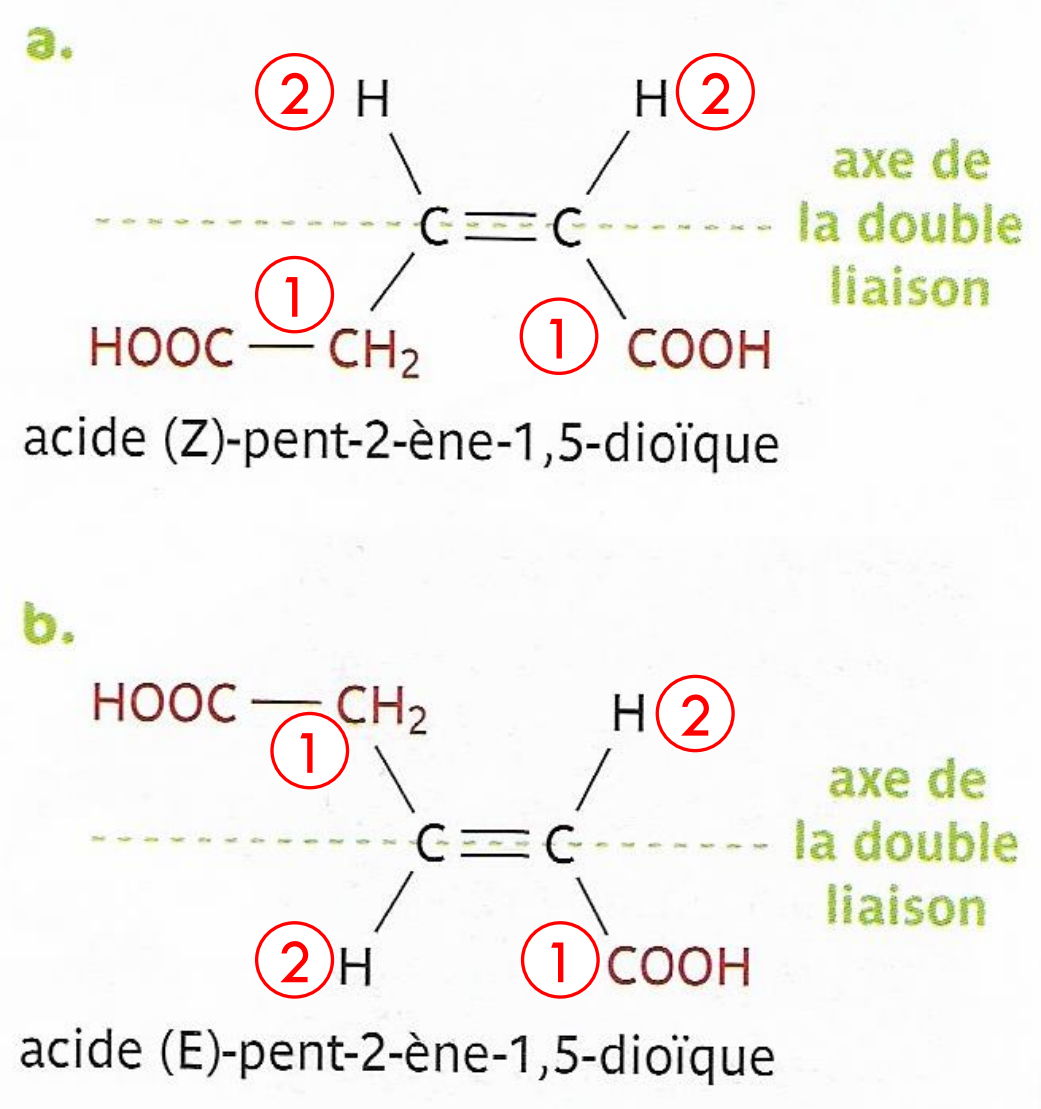
Les **diastéréoisomères** sont des isomères de configuration, non images l'un de l'autre dans un miroir plan et non superposables.

Exemple :

3.2.1 DIASTÉRÉOISOMÈRES Z-E

- On classe les substituants de chacun des atomes de part et d'autre de la double liaison à l'aide des règles C.I.P.
- Si les deux substituants les plus prioritaires sont du même côté de la double liaison, la configuration est dite Z (zusammen) ; sinon, elle est dite E (entgegen).

EXEMPLE :


a.
2
H
H
2
axe de la double liaison
C
C
1
1
HOOC
CH2
COOH
acide (Z)-pent-2-ène-1,5-dioïque
b.
HOOC
CH2
1
H
2
axe de la double liaison
C
C
2
H
1
COOH
acide (E)-pent-2-ène-1,5-dioïque

3.2.2 DIASTÉRÉOISOMÈRES DÉCOULANT DE LA PRÉSENCE DE PLUSIEURS ATOMES DE CARBONE ASYMÉTRIQUES

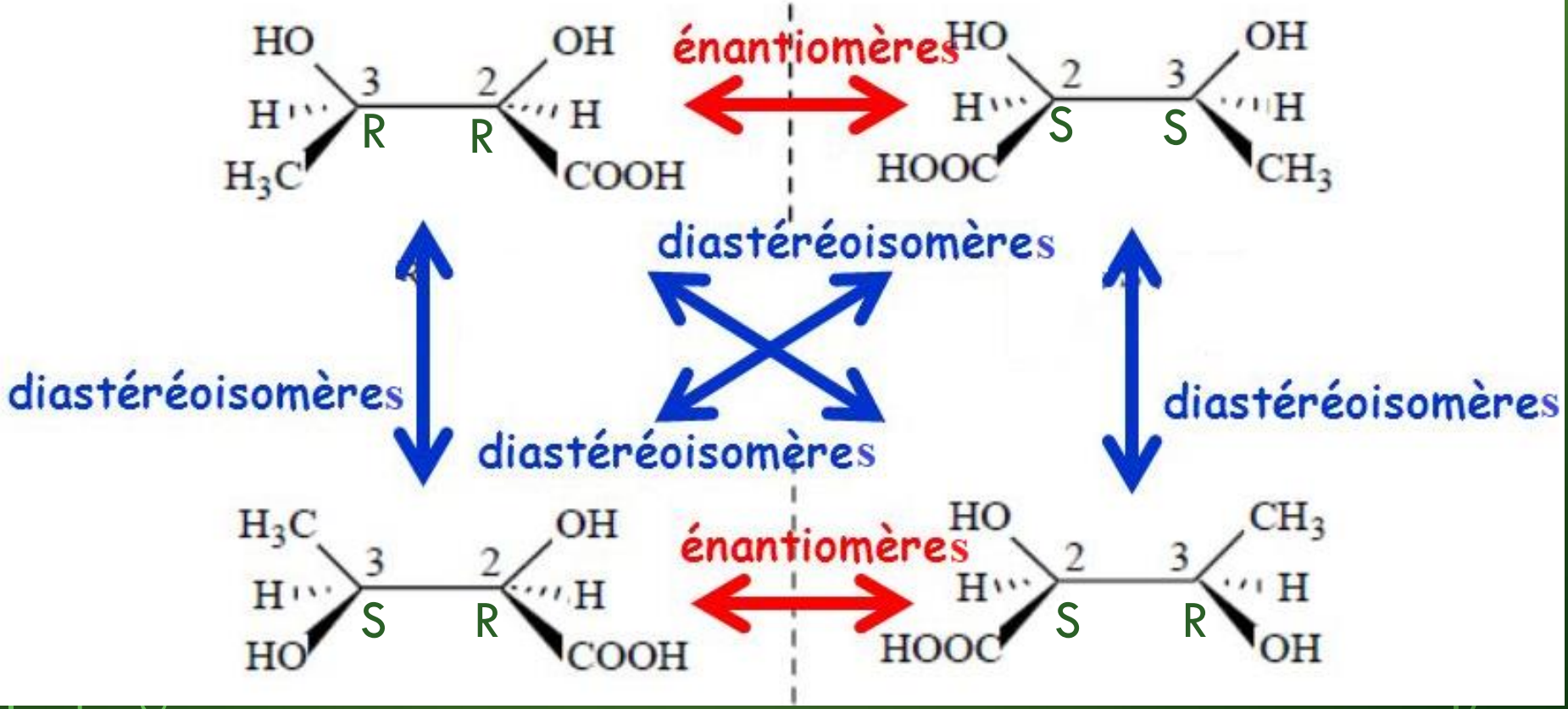
Un composé comportant deux atomes de carbone asymétrique peut avoir au maximum 4 stéréoisomères.

Si une molécule possède n C* alors elle peut avoir au maximum 2^n stéréoisomères de configuration.

Pour l'acide 2,3-dihydroxybutanoïque, il existe 4 stéréoisomères de configuration : le (2R, 3R), le (2S, 3R), le (2R, 3S) et le (2S, 3S).

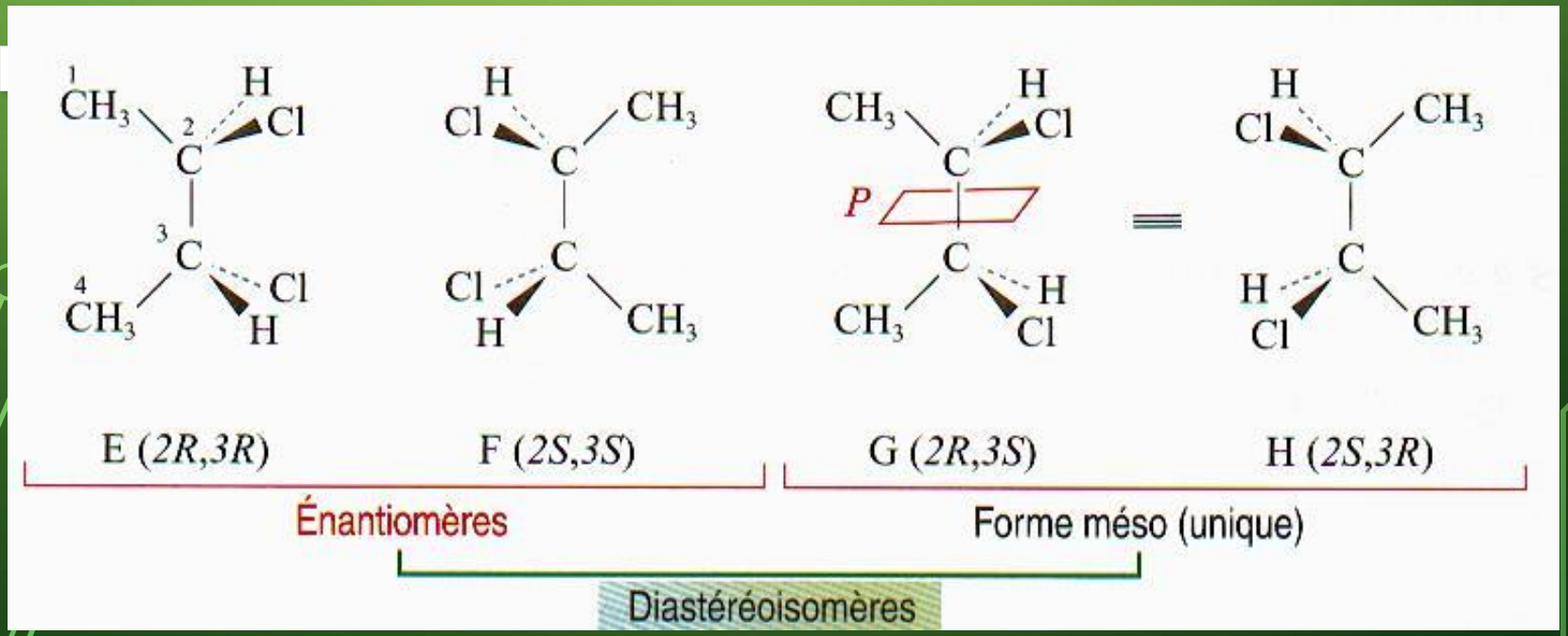
RELATIONS D'ÉNANTIOMÉRIE ET DE DIASTÉRÉOISOMÉRIE :

Stéréoisomères de l'acide 2,3-dihydroxybutanoïque



Forme méso :

Dans le cas de molécule à 2 C* portants des substituants identiques, on a bien des énantiomères R, R et S, S, mais on remarque que les stéréoisomères R,S et S,R sont identiques : Ils constituent la forme méso qui n'a pas d'activité optique car elle n'est pas chirale.



4. PROPRIÉTÉS DES STÉRÉOISOMÈRES
4.1. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

- Des diastéréoisomères ont des températures de fusion et d'ébullition différentes, Leurs propriétés chimiques sont globalement différentes.
- Des énantiomères ont des températures de fusion et d'ébullition identiques. Leurs propriétés chimiques sont également identiques hormis ce qui concerne leur interaction avec d'autres molécules chirales.

ACTIVITÉ OPTIQUE

On peut distinguer 2 énantiomères par la mesure de leur pouvoir rotatoire (cf : cours de physique), Les molécules chirales sont optiquement actives.

Loi de Biot : $\alpha = [\alpha_0].\ l.\ c$

$[\alpha_0]$: pouvoir rotatoire spécifique ($°.kg^{-1}.m^2$)

α : pouvoir rotatoire (°)

l : longueur du tube du polarimètre (m)

c : concentration ($kg.m^{-3}$)

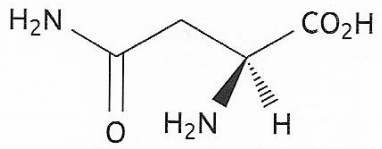
- Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés.
- Un mélange équimolaire de deux énantiomères est appelé mélange racémique, il ne possède pas d'activité optique.

4.2 PROPRIÉTÉS BIOLOGIQUES

- Certaines propriétés biologiques sont liées à la chiralité des molécules biologiques, C'est le cas pour les protéines qui jouent le rôle de récepteurs.

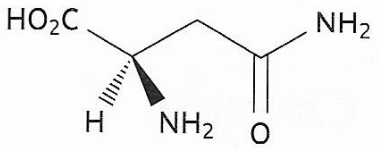
EXEMPLE :

Énantiomère I

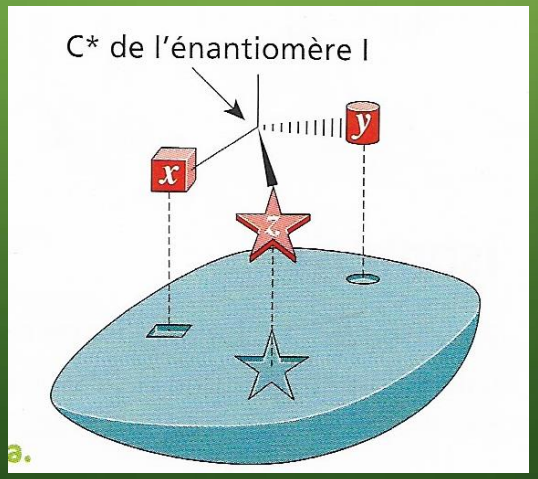


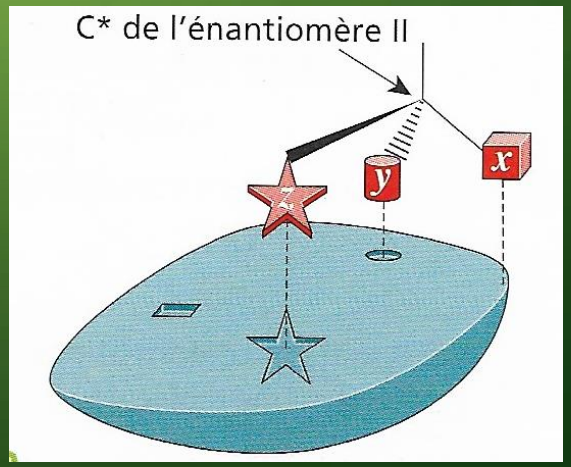
- L'asparagine, trouvée sous forme d'un énantiomère I dans les jeunes pousses d'asperges leur confère un goût amer.
- L'énantiomère II a un goût sucré.

Énantiomère II



- Cette différence s'explique par des interactions distinctes avec les molécules chirales que sont les récepteurs du goût.
- Les figures ci-dessous illustrent la reconnaissance de l'énantiomère I par un récepteur de la zone de la langue responsable de la détection de l'amertume. L'énantiomère II n'est pas reconnaissable par ce récepteur.





FIN