

Représentation spatiale des molécules

Qu'est-ce que la chiralité ?
Comment se manifeste-t-elle ?
Quelles en sont les conséquences ?

1) Qu'est-ce que la chiralité ?

1) Définition de la chiralité

→ activité : La chiralité

De nombreux objets, naturels ou non, ne sont pas superposables à leur image dans un miroir : ils sont chiraux.

Un objet est chiral s'il n'est pas superposable, c'est-à-dire non identique à son image dans un miroir plan. Le contraire de chiral est achiral.

La chiralité est liée à l'absence d'axe ou de centre de symétrie dans l'objet.

La chiralité a été étendue aux molécules par Pasteur en 1848.

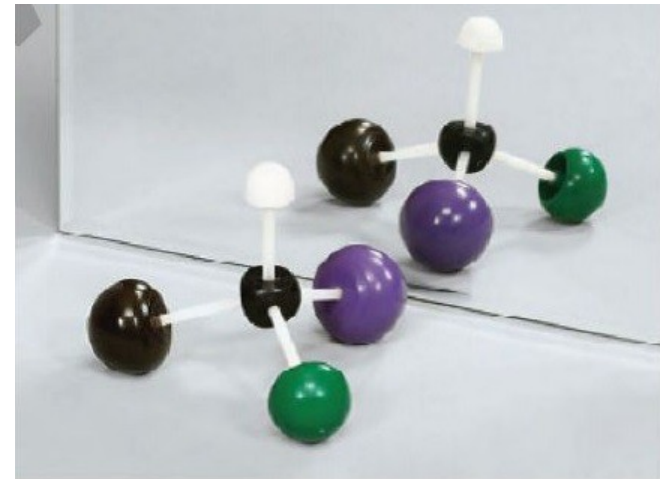
2) La chiralité au niveau moléculaire

Une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

La chiralité joue un rôle important en biologie car les acides α -aminés, les constituants élémentaires des protéines, sont chiraux (excepté la glycine).

Animation :

<http://biotechnologies.ac-creteil.fr/IMG/swf/chirality.swf>

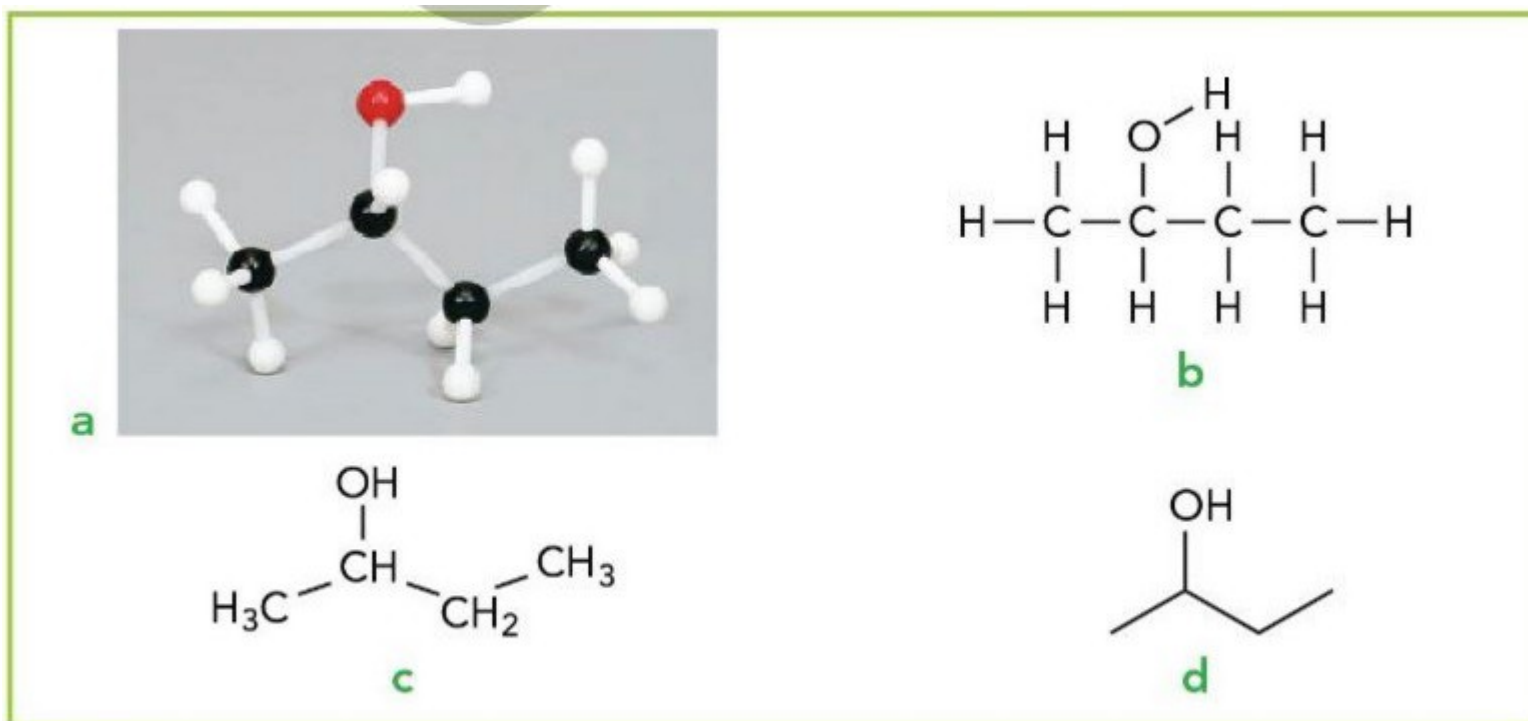


La molécule de bromochloroiodométhane CHBrCl n'est pas superposable à son image dans un miroir plan : elle est chirale.

2) Comment représenter les molécules organiques ?

1) Formules planes

Une molécule peut être représentée par ses formules développée, semi-développée et topologique.



Représentation du butan-2-ol : modèle moléculaire (a), formules développée (b), semi-développée (c) et topologique (d).

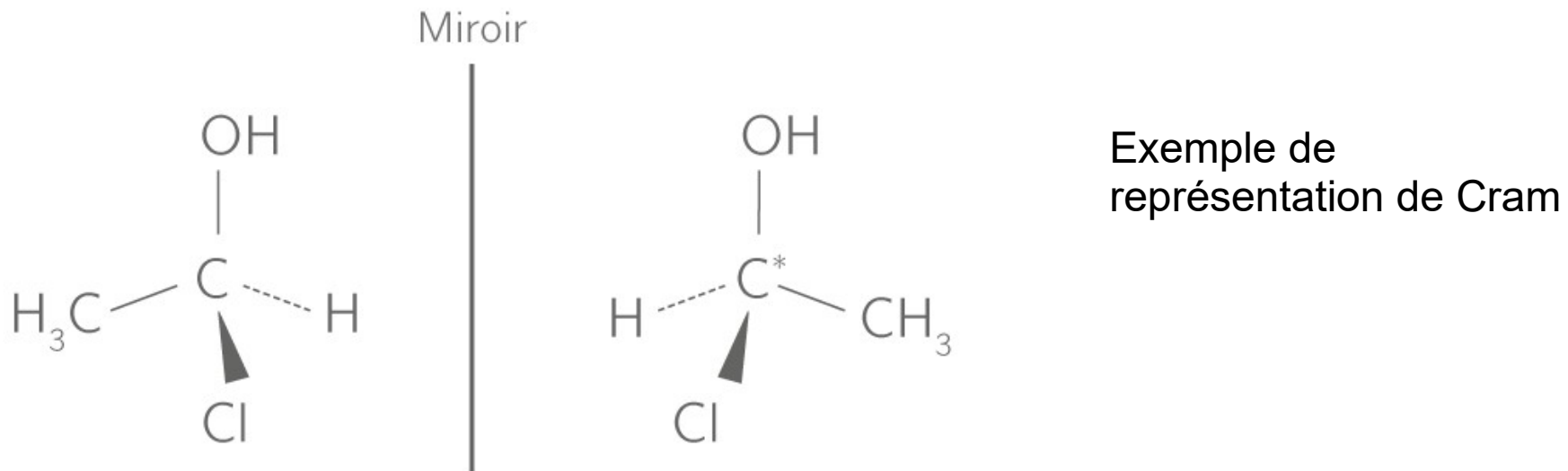
2) Formules spatiales des molécules

La feuille de papier est un espace en 2D, alors qu'une molécule est le plus souvent un « objet » en 3D. Il est parfois nécessaire de représenter cette molécule en 3D, pour se faire, on utilise des conventions comme la représentation de Cram.

Les molécules peuvent être représentées dans l'espace à l'aide des conventions de Cram :

- un trait plein (A — B) représente une liaison entre deux atomes A et B situés dans le plan de la feuille ;
- un triangle allongé plein (A ◀ B) représente une liaison entre un atome A situé dans le plan de la feuille et un atome B situé en avant de ce plan ;
- A ≡≡≡ B représente une liaison entre un atome A situé dans le plan de la feuille et un atome B en arrière de ce plan.

La libre rotation autour des liaisons simples entraîne l'existence d'une infinité de géométries conduisant à des représentations de Cram différentes.



3) Quelles sont les différentes relations de stéréoisomérisation ?

1) Stéréoisomérisation

A une même formule semi-développée peuvent correspondre plusieurs représentations spatiales.

Deux molécules sont stéréoisomères lorsqu'elles correspondent à la même formule plane, mais ne sont pas superposables.

Il existe deux types de stéréoisomères :

- les stéréoisomères de conformation

- stéréoisomères de configuration

On passe d'un stéréoisomère de conformation à un autre par rotation autour d'une liaison simple. Mais pour passer d'un stéréoisomère de configuration à un autre, il est nécessaire de briser des liaisons chimiques.

Deux stéréoisomères de configuration sont deux molécules différentes, alors que deux stéréoisomères de conformation sont deux agencements spatiaux différents d'une même molécule.

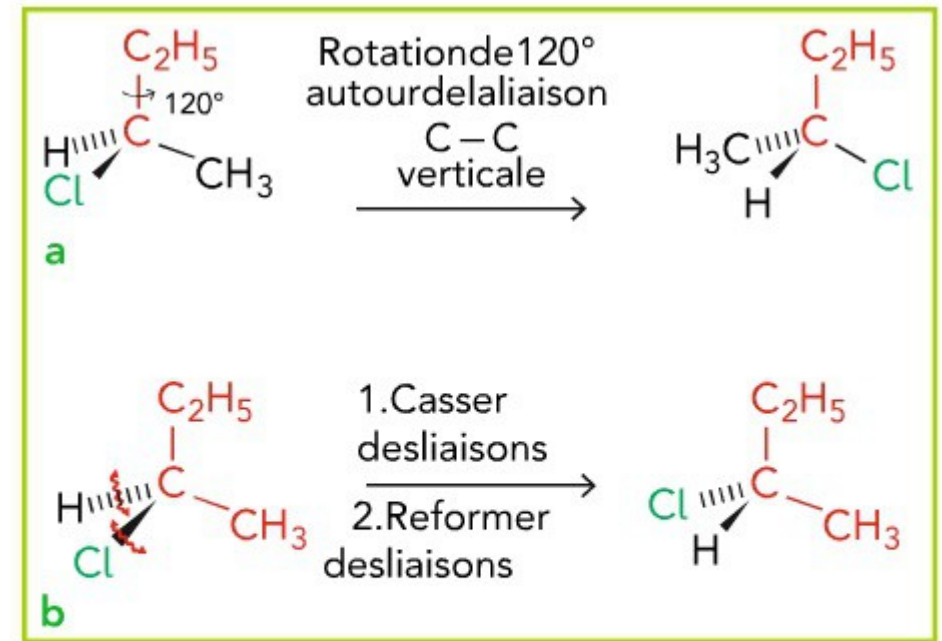


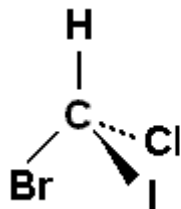
Illustration de la différence entre :

- stéréoisomérisie de conformation (a);
- stéréoisomérisie de configuration (b).

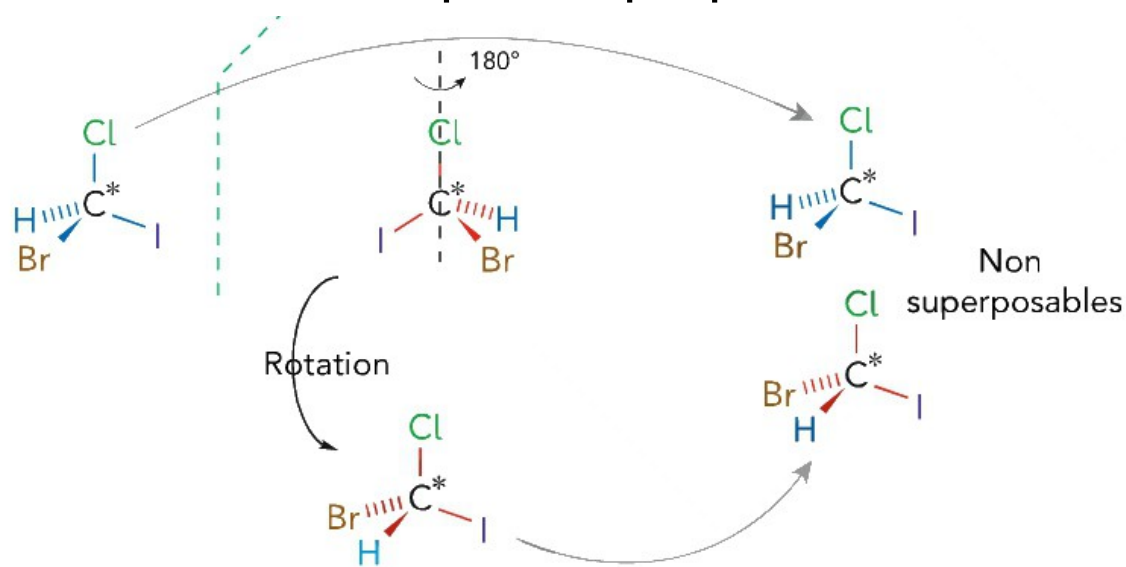
2) Stéréoisomérie de configuration : cas des composés à un atome de carbone asymétrique

Un atome de carbone asymétrique est un atome de carbone tétraédrique lié à quatre atomes (ou groupes d'atomes) tous différents. On le note C*. Une molécule possédant un seul atome de carbone asymétrique est toujours chirale.

Exemple : la molécule de bromochloriodométhane possède un atome de carbone asymétrique :



En effet, cette molécule n'est pas superposable à son image dans un miroir plan :



Toute molécule possédant un atome de carbone asymétrique peut exister sous deux configurations différentes, images d'une de l'autre dans un miroir.

Les stéréoisomères correspondant sont appelés **énantiomères**.

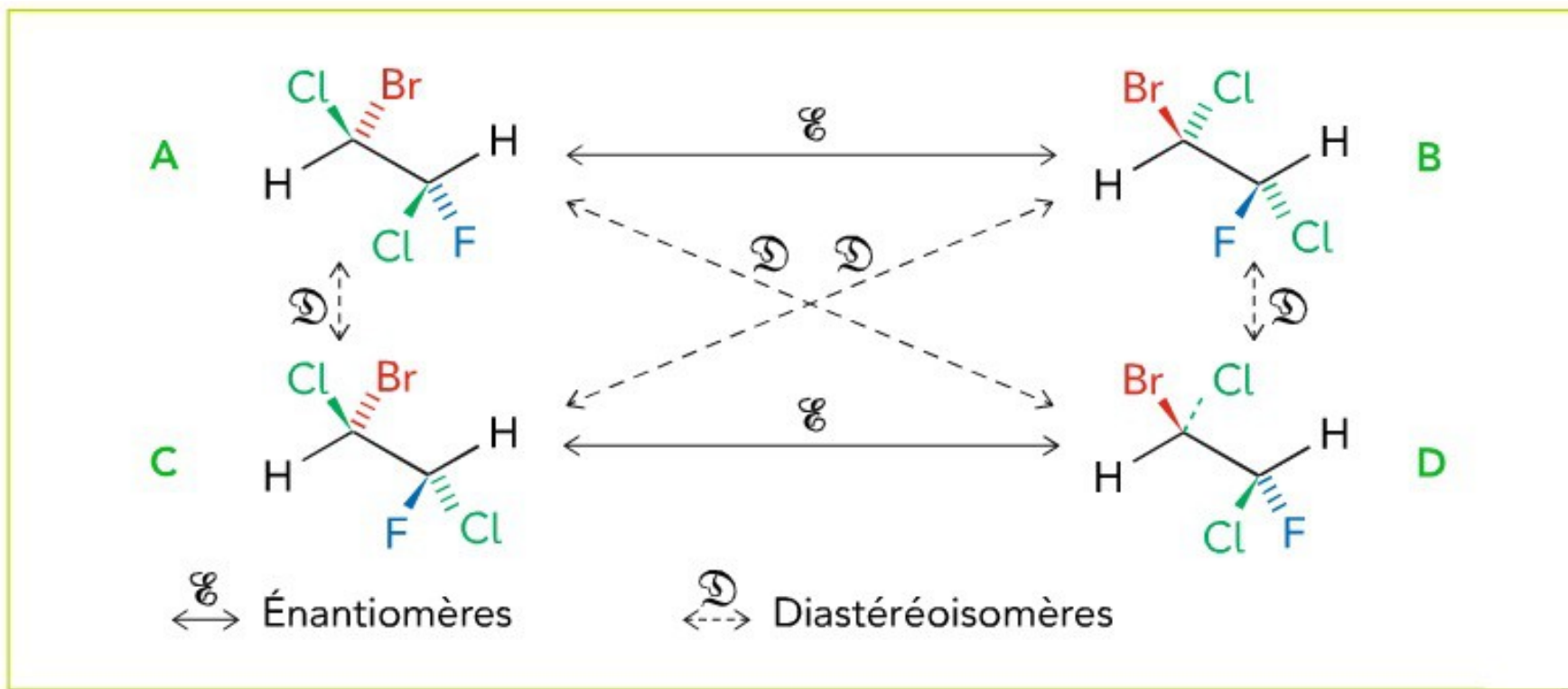
L'énantiométrie est la relation existant entre deux stéréoisomères de configuration images l'un de l'autre dans un miroir plan.



Un mélange contenant les 2 énantiomères en proportions égales (mélange équimolaire) est appelé mélange **racémique**.

Les énantiomères présentent les mêmes caractéristiques physiques et chimiques mais généralement des propriétés biochimiques différentes.

3) Stéréoisométrie de configuration : cas des composés à deux atomes de carbone asymétrique



La molécule ci-dessus a 2 atomes de carbone asymétriques dont chacun, indépendamment de l'autre, peut se retrouver dans l'une des configurations possibles. Il existe donc 4 stéréoisomères de cette molécule. Les couples de molécules A, B et C, D sont des couples énantiomères. Tout autre couple envisagé est un couple de diastéréoisomères.

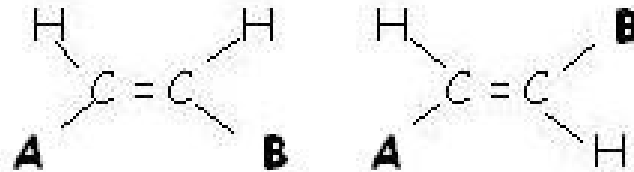
Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas énantiomères.

Les diastéréoisomères présentent des propriétés physiques et chimiques différentes.

4) Stéréoisomérisation de configuration : diastéréoisomérisation Z/E

Lorsque, de part et d'autre de la double liaison d'un composé de formule $AHC = CHB$, les groupements d'atomes A et B ne sont pas des atomes d'hydrogène H, il existe 2 stéréoisomères de configuration appelés Z et E :

- dans le stéréoisomère Z, les 2 atomes d'hydrogène se trouvent du même côté de la double liaison ;
- dans le stéréoisomère E, les 2 atomes d'hydrogène se trouvent de part et d'autre de la double liaison.



Z: zusammen
(ensemble)

E: entgegen
(opposé)

Deux isomères Z et E sont des diastéréoisomères car ils ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir plan. Ils ont des propriétés chimiques et physiques différentes.

5) Stéréoisométrie de conformation

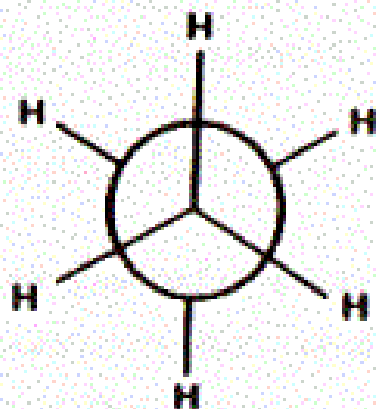
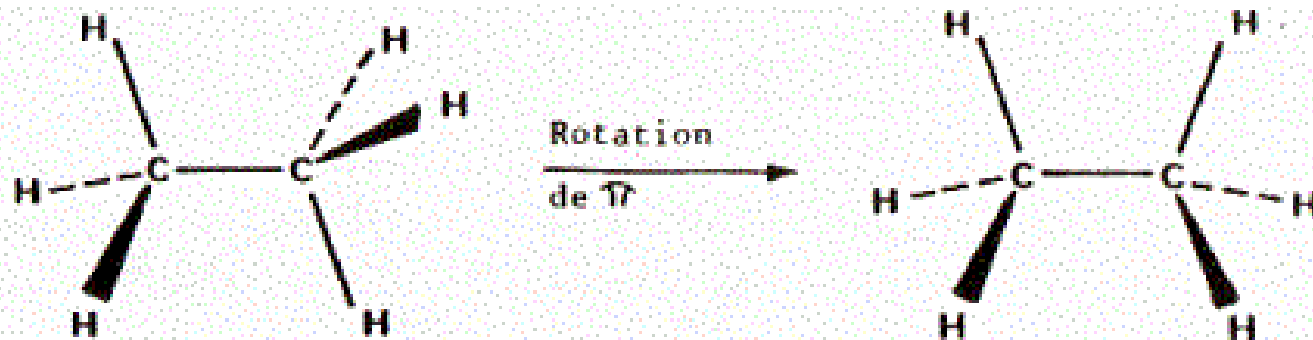
→ activité : Conformations de l'éthane et du butane

On appelle conformations d'une molécule les différentes structures spatiales qu'elle peut prendre par suite de rotations autour de ses simples liaisons.

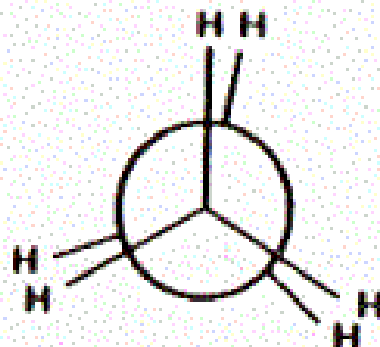
Toutes les conformations ne sont pas équivalentes d'un point de vue énergétique, car les interactions répulsives entre les différents doublets de liaison ne sont pas les mêmes. Ces interactions sont d'autant plus intenses que les liaisons sont proches.

Les conformation décalées, où les liaisons C – H sont les plus éloignées possibles, sont plus stable que les conformations éclipsées où les liaisons C – H sont les unes en face des autres.

L'interaction répulsive entre de gros substituant $-\text{CH}_3$, appelée interaction stérique, dû à leur encombrement, fait que certaines conformations sont plus stable que d'autres. La conformation la plus stable est celle où les deux substituants $-\text{CH}_3$ sont les plus éloignés possible l'un de l'autre.



Conformation décalée
de l'éthane plus stable

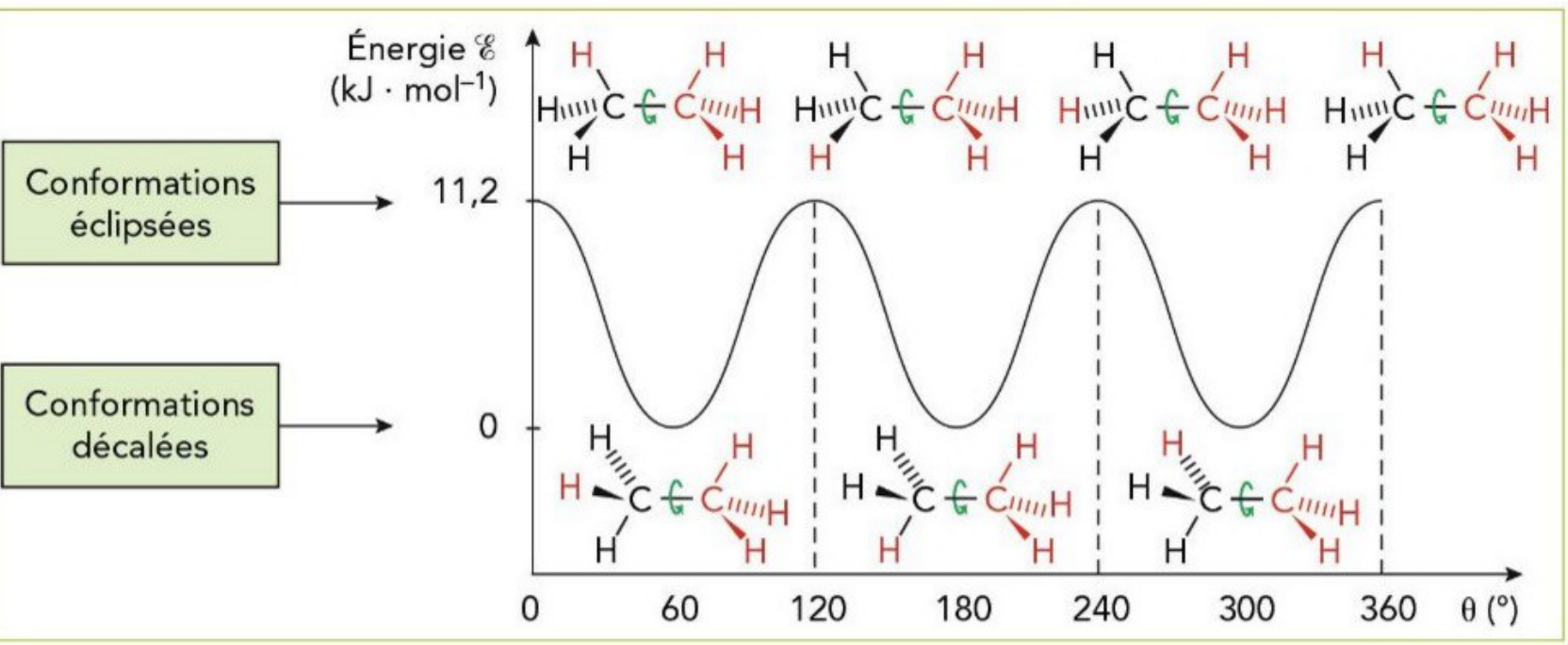


Conformation éclipsee
de l'éthane

2 stéréoisomères de conformation de la molécule d'éthane : une conformation décalée stable et une conformation éclipsee moins stable.

La conformation la plus stable d'une molécule et celle pour laquelle les interactions répulsives entre les doublets de liaisons et les interactions stériques, dues à l'encombrement des gros substituants, sont les plus faibles.

Lorsque l'agitation thermique est suffisante, il est impossible d'isoler une molécule dans une conformation particulière. En effet, elle passe continûment d'une conformation à une autre ; c'est la raison pour laquelle il y a **libre rotation autour de la liaison C – C**.



Variations de l'énergie d'une mole d'éthane en fonction de l'angle θ d'un groupe méthyle par rapport à l'autre au cours de la rotation ϵ .

Schéma-bilan sur l'isomérisie :

