

PARTIE II : COMPRENDRE

- Reconnaître des espèces chirales à partir de leur représentation.
- Utiliser la représentation de Cram.
- Identifier les atomes de carbone asymétrique d'une molécule donnée.
- Reconnaître si des molécules sont identiques, énantiomères ou diastéréoisomères.
- Pratiquer une démarche expérimentale pour mettre en évidence des propriétés différentes de diastéréoisomères.
- Visualiser, à partir d'un modèle moléculaire ou d'un logiciel de simulation, les différentes conformations d'une molécule.
- Utiliser la représentation topologique des molécules organiques.
- Extraire et exploiter des informations sur :
 - les propriétés biologiques de stéréoisomères,
 - les conformations de molécules biologiques,pour mettre en évidence l'importance de la stéréoisométrie dans la nature.

Chapitre 10

Représentation spatiale d'une molécule

I. L'isomérie

I.1 Définition

Définition :

Deux molécules sont dites isomères si elles possèdent la même formule brute mais ont des formules semi-développées ou des formules développées différentes.

Remarque :

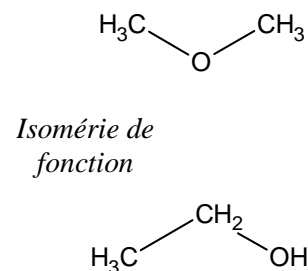
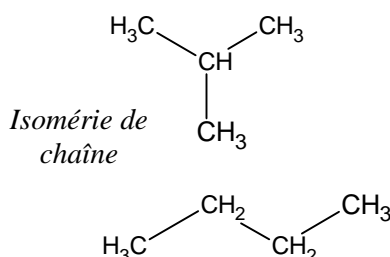
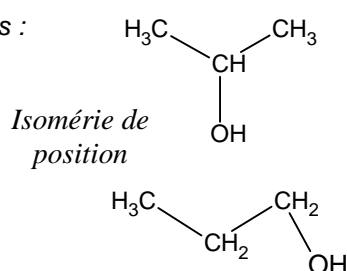
Des molécules isomères ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

I.2 Isomérie de constitution et stéréoisomérie

L'isomérie de constitution correspond aux isoméries désignant différents enchaînements d'atomes.

Deux isomères de constitution ont des formules semi-développées différentes.

Exemples :

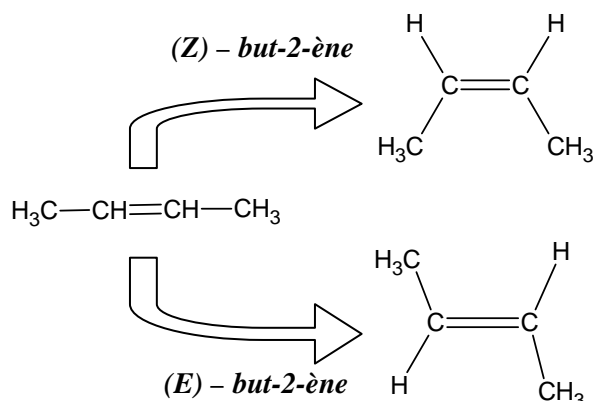


La stéréoisomérie correspond aux isoméries désignant des molécules identiques mais dont l'organisation spatiale des atomes est différente.

Deux stéréoisomères ont des formules semi-développées identiques.

Exemple :

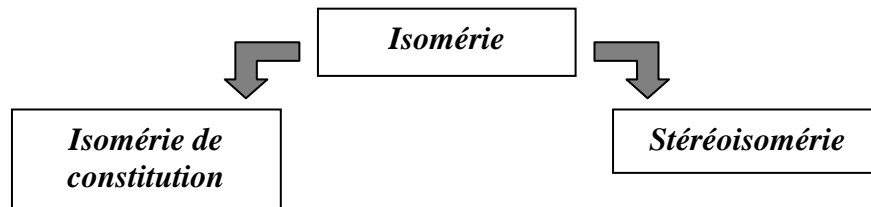
Le (Z)-but-2-ène et le (E)-but-2-ène sont deux stéréoisomères.



I.3 Conclusion

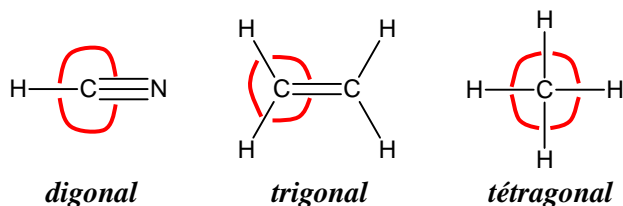
Il existe deux types d'isoméries :

- l'isométrie de constitution
- la stéréoisomérie

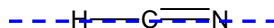


II. Modèle de CRAM

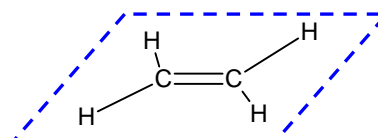
L'atome de carbone est tétravalent (4 liaisons covalentes). De fait, il peut être digonal, trigonal ou tétragonal.



Les liaisons d'un carbone digonal sont sur une même droite :



Les liaisons d'un carbone trigonal sont dans un même plan :

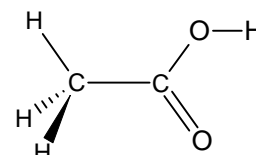
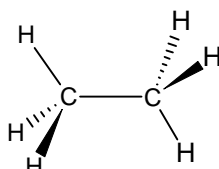
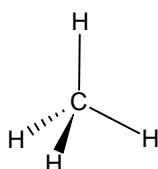


Les liaisons d'un carbone tétragonal (ou à structure tétraédrique) sont dans l'espace. De manière à représenter une telle structure sur une feuille, on utilise le **modèle de CRAM**.

Convention de CRAM :

- Une liaison dans le plan de la feuille est représentée par un trait plein : —
- Une liaison qui part en avant du plan de la feuille est représentée par :
- Une liaison qui part en arrière du plan de la feuille est représentée par :

Exemples :

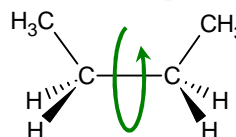


III. Stéréoisomérisation de conformation

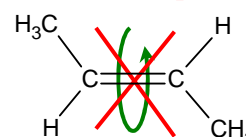
Les liaisons simples, contrairement aux liaisons multiples, sont sujettes à la libre rotation.

Une même molécule peut, du fait de cette libre rotation, exister sous différents agencements spatiaux.

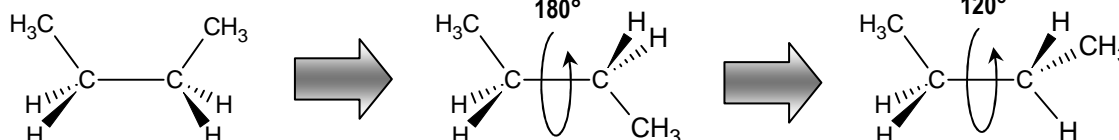
Libre rotation **possible**



Libre rotation **impossible**



Exemple :



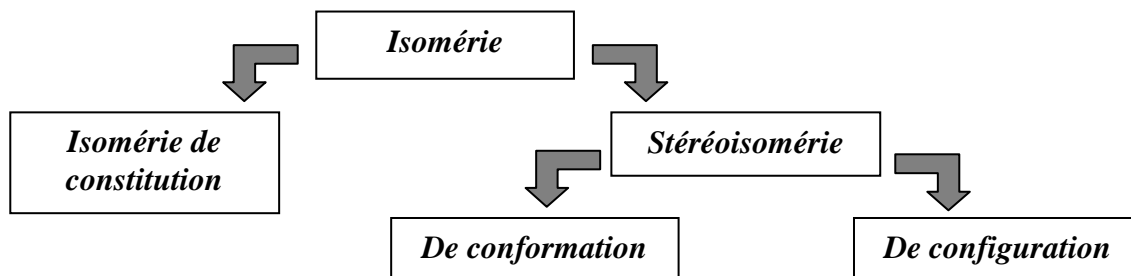
Ces trois molécules sont dites **stéréoisomères de conformation** (ou **conformères**).

On passe d'un stéréoisomère de conformation à un autre par simple rotation autour d'une liaison simple. Toutes les conformations d'une molécule n'ont pas la même stabilité. La molécule adopte le plus fréquemment la conformation dans laquelle les groupes d'atomes les plus volumineux sont le plus éloignés les uns des autres.

Question :

Quelle est, des trois conformations de la molécule de butane représentées ci-dessus, celle qui est la plus stable ?

Conclusion :



IV. Stéréoisomérisation de configuration

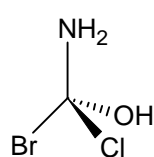
IV.1 Carbone asymétrique

Définition :

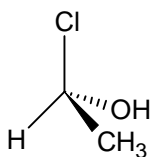
Un atome de carbone asymétrique, noté C*, est un atome de carbone tétragonal lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents.

Exercice :

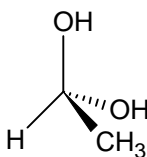
- a) Quelles sont, parmi les molécules ci-dessous, celles dont le carbone tétragonal est asymétrique ?



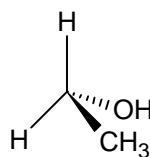
molécule 1



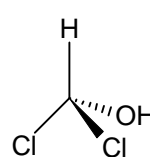
molécule 2



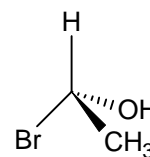
molécule 3



molécule 4

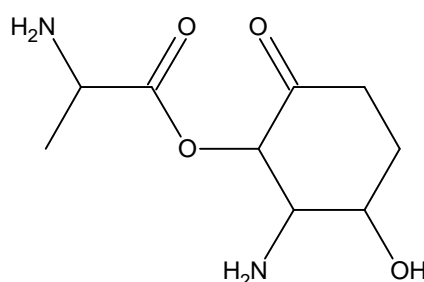


molécule 5



molécule 6

- b) Dans la formule topologique ci-contre, ajouter un * derrière le ou les atomes de carbone asymétrique.



IV.2 L'énantiomérisation

Définition :

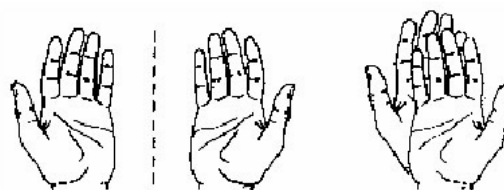
Une molécule chirale est une molécule qui ne peut se superposer à son image dans un miroir.

Une molécule possédant un seul carbone asymétrique est toujours chirale.

A noter :

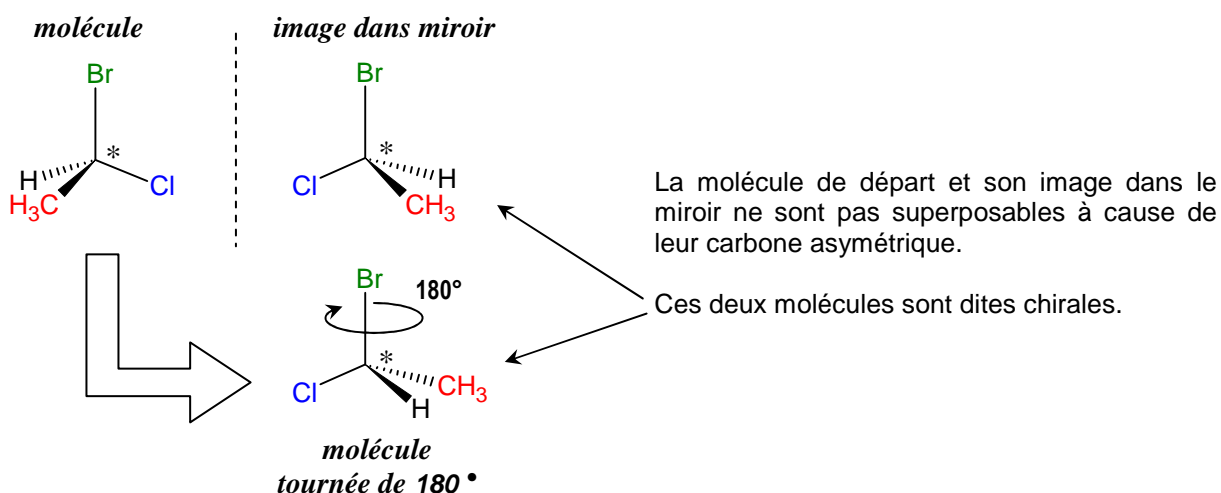
La chiralité (du grec *kheir* = main) est une forme d'asymétrie où deux objets se présentent sous deux formes qui sont l'image miroir l'une de l'autre.

De tels objets ne sont donc pas superposables.



↑ Figure 1 : Nos deux mains sont chirales

Exemple :



Toute molécule possédant un atome de carbone asymétrique peut donc exister sous deux configurations différentes, images l'une de l'autre dans un miroir. Une telle stéréoisomérisation est appelée **énantiomérisation**.

Définitions :

- Deux molécules chirales sont **énantiomères**.
- Un mélange contenant les deux énantiomères en proportions égales est appelé **mélange racémique**.

Un peu d'histoire :

En 1815, *Jean Baptiste Biot* observe qu'une solution fait tourner le plan de polarisation d'un faisceau de lumière polarisée dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. En 1848, *Louis Pasteur* montre que cette activité optique de la solution est liée à la chiralité des molécules qui la composent.

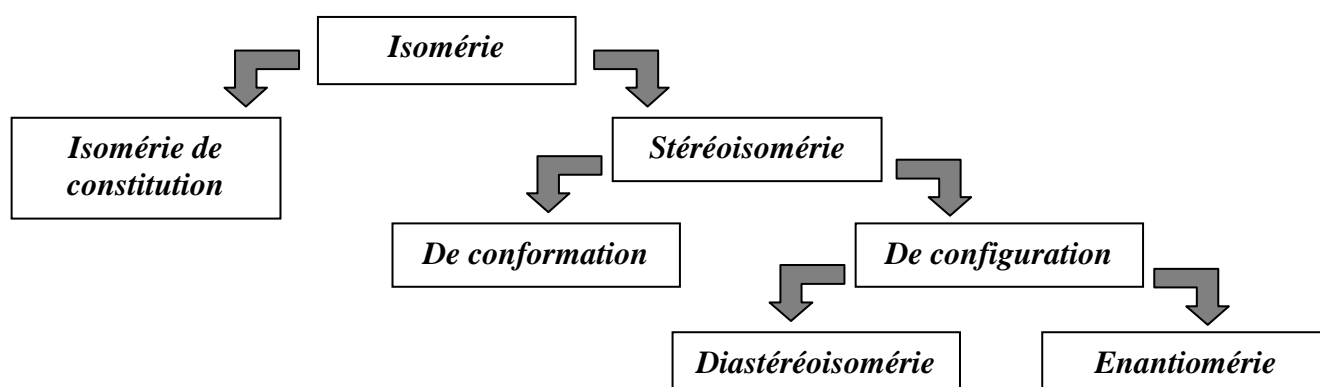
Une molécule chirale peut alors être lévogyre (notée L ou -) si elle a la propriété de dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée vers la gauche. La molécule énantiomère qui lui est associée sera alors dextrogyre (D ou +) car elle déviara le plan de polarisation vers la droite.

Le pouvoir rotatoire de ses deux composants s'annulant, un mélange racémique ne fait pas dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée, il est donc optiquement inactif.

IV.3 Conclusion

Il existe deux types de stéréoisomérisations de configuration :

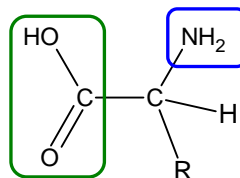
- l'**énantiomérisation** (chiralité)
- la **diastéréoisomérisation** : stéréoisomérisation de configuration qui n'est pas une énantiomérisation comme par exemple la stéréoisomérisation Z/E



V. Quelques exemples

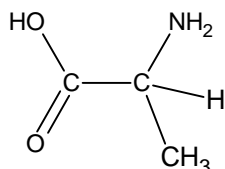
V.1 Les acides α -aminés

Les acides α -aminés ont comme structure générale :
(avec R un groupement d'atomes variable)

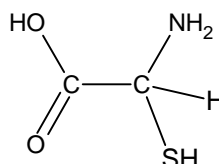


Exemples d'acides aminés :

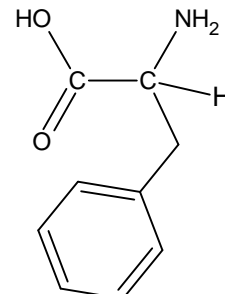
alanine



cystéine



phénylalanine



Les acides α -aminés jouent un rôle fondamental en biochimie comme constituants élémentaires des protéines : ils polymérisent en formant des liaisons peptidiques qui aboutissent à de longues chaînes macromoléculaires appelées peptides.

Questions :

- Dans la formule générale de l'acide α -aminé, déterminer le carbone asymétrique.
- Nommer les deux groupements encadrés.
- Quel type d'isomérisme présente un tel acide α -aminé ?
- Si dans la formule générale on remplace le groupe R par un atome d'hydrogène, cette molécule présente-t-elle encore ce type de stéréoisomérisme ? Justifier.
- Donner la formule topologique de la molécule d'alanine.
- Ecrire la molécule d'alanine à l'aide du modèle de CRAM et retrouver la molécule chirale qui lui est associée.

V.2 Les composés à deux atomes de carbone asymétriques

Question :

Que sont A pour C et B pour D ?

