

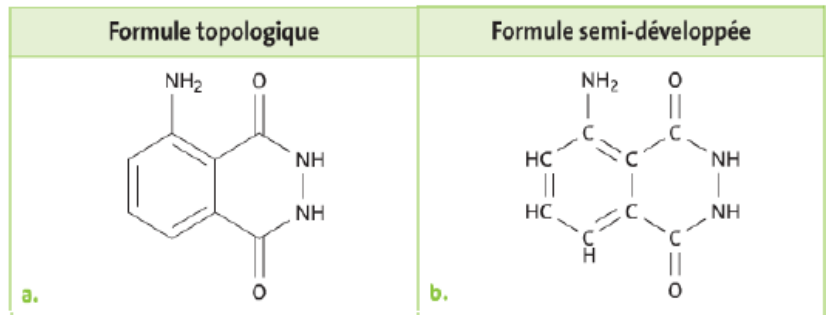
CHAPITRE 13 : GEOMETRIE DES MOLECULES

I. Représentation des molécules

1. Formule topologique

La **chaîne carbonée** est représentée par des **lignes brisées** dont les extrémités et les sommets symbolisent chacun un atome de **carbone**. Selon que la liaison est simple ou multiple, la ligne est simple, double ou triple.

Les symboles des atomes sont représentés, sauf ceux des atomes de carbone et d'hydrogène qui leur sont liés.

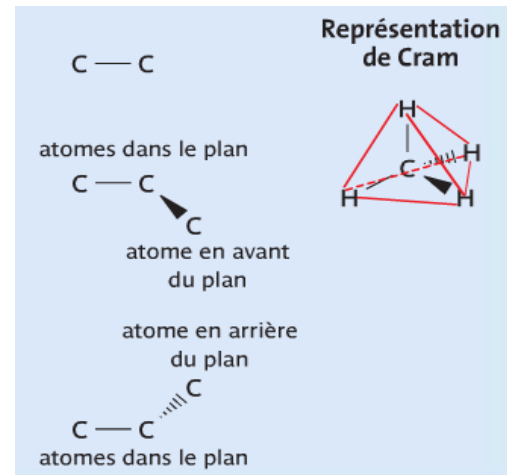


2. Représentation de Cram

En 1874, J. van't Hoff et J. A. Le Bel ont été les premiers à émettre l'hypothèse que le carbone est, dans de nombreuses molécules, au centre d'un tétraèdre. La représentation de Cram, née en 1953, permet de visualiser cette propriété en faisant appel aux règles de perspective.

Les **liaisons dans le plan** de la feuille sont symbolisées par un **trait simple**. Les **liaisons pointant vers l'avant du plan** sont symbolisées par un trait gras en forme de triangle.

Les liaisons **pointant vers l'arrière** du plan sont symbolisées par un **trait pointillé**, parfois en forme de **triangle**.



II. Conformations

1. Définition

Au sein d'une molécule, des **mouvements de rotation** ont lieu en permanence autour de chaque **liaison simple** et conduisent à des dispositions différentes des atomes les uns par rapport aux autres. Ces dispositions sont appelées conformations de la molécule.

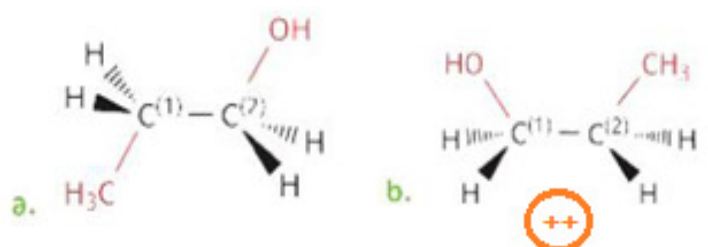
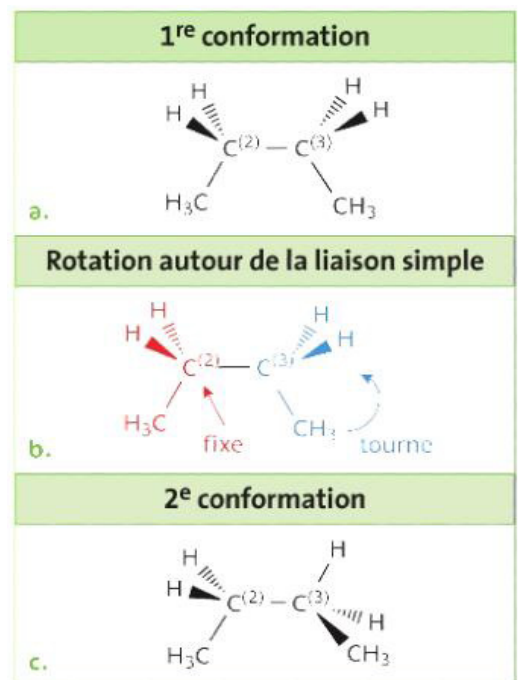
Plus une molécule comporte de liaisons simples, plus le nombre de conformations de cette molécule est élevé.

Nous nous intéresserons ici uniquement aux rotations autour des liaisons simples carbone-carbone.

2. Stabilité d'une conformation

Toutes les conformations d'une molécule n'ont **pas la même stabilité**. La molécule adopte plus fréquemment une conformation dans laquelle les groupes d'**atomes les plus volumineux** sont le **plus éloignés** les uns des autres.

Chaque conformation possède une énergie potentielle ; cette énergie est au plus bas quand la molécule est dans sa conformation la plus stable, et au plus haut quand la molécule adopte la conformation la moins stable, c'est-à-dire quand les groupes d'atomes les plus volumineux sont en vis-à-vis.



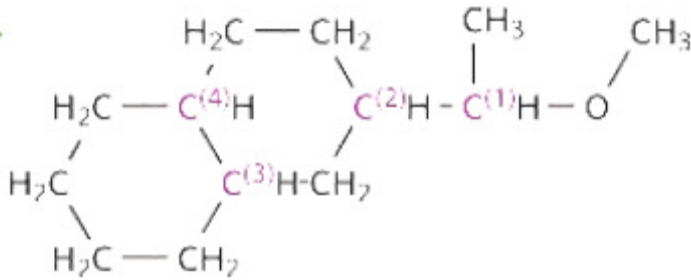
III. Carbone asymétrique et chiralité

1. Atome de carbone symétrique

Un atome de carbone lié à quatre atomes ou groupes d'atomes différents est dit asymétrique. Il est généralement repéré par une étoile ou un astérisque.

Une molécule peut avoir plusieurs carbones asymétriques.

b.



Cette molécule comporte donc 4 carbones asymétriques.



Ces coquillages sont chiraux.

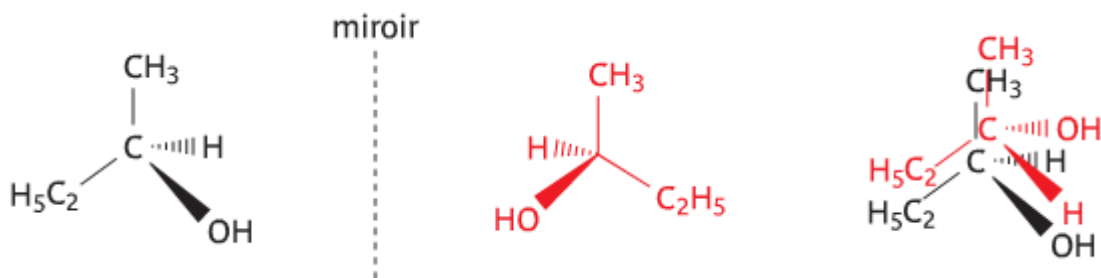


Ces chaises sont achirales.

2. Chiralité

Un objet qui n'est **pas superposable à son image dans un miroir est chiral** (opposé : achiral). Origine : « main » : la main gauche est en effet l'image dans un miroir de la main droite, mais les deux mains ne sont pas superposables.

Une molécule possédant un unique atome de carbone asymétrique est chirale. Et une molécule présentant un plan de symétrie est nécessairement achirale.



Le butan-2-ol est chiral.

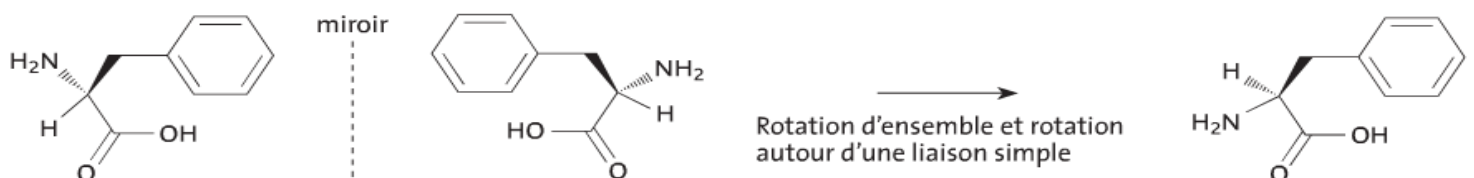
IV. Stéréoisomères

Des **isomères** qui ont la même formule semi-développée et ne diffèrent que par **l'arrangement spatial de leurs atomes** sont des stéréoisomères ; il en existe deux sortes : les **énantiomères** et les **diastéréoisomères**.

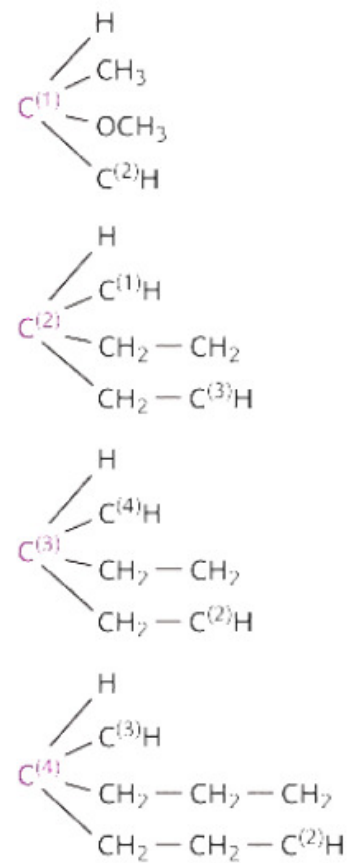
1. Enantiomères

Vocabulaire : Une **molécule chirale et son image** par un miroir plan sont liées par une relation d'isomérisie appelée **énantiomérisie**. Une molécule chirale ne possède qu'un **seul énantiomère**.

Un **mélange équimolaire** de deux énantiomères est appelé **mélange racémique**.



c.



Rang : 0 1 2 3

2. Diastéréoisomères

Opposé à énantiomère = molécules qui ne sont pas image l'une de l'autre par un miroir plan.

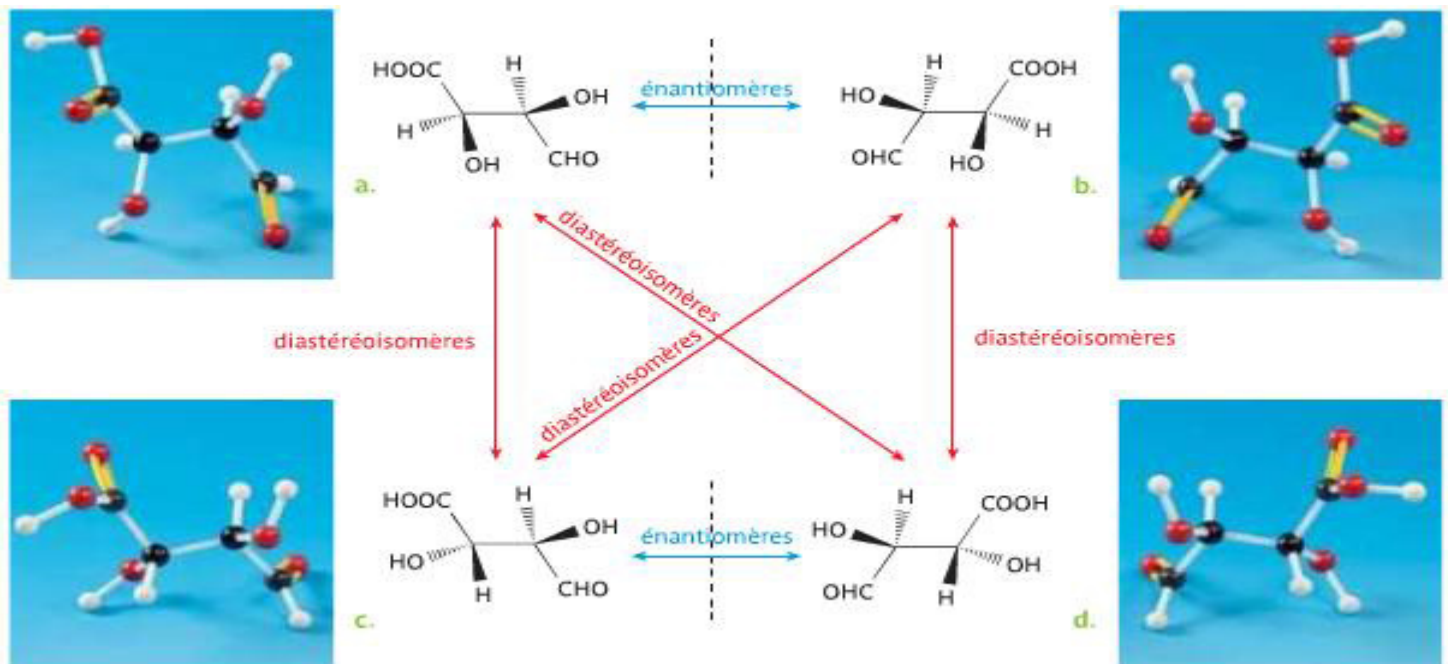
a. Diastéréoisomérisation Z/E

Contrairement à la simple liaison, la double liaison carbone-carbone ne permet pas de libre rotation autour de son axe.

Les positions relatives des groupes autour d'une double liaison carbone-carbone sont décrites par la lettre **E** lorsque les groupes sont **de part et d'autre** (« entgegen ») de l'axe de la liaison, et par la lettre **Z** lorsqu'ils sont **du même côté** (« zusammen » = **ensemble**) de l'axe de la liaison. Les isomères Z et E d'une molécule qui possède une double liaison carbone-carbone sont des diastéréoisomères.

b. Diastéréoisomérisation à plusieurs carbones asymétriques

Un composé comportant deux atomes de carbone asymétrique peut avoir trois ou quatre diastéréoisomères. C'est le cas, par exemple, pour l'acide 2,3-dihydroxy-3-oxopropanoïque :



Comment procéder ?

1. Représenter la molécule a. selon Cram.
2. Après s'être assuré que a. est bien chirale, déterminer la structure de son énantiomère b.
3. A partir de a., échanger 2 groupes sur le premier C* : on obtient le diastéréoisomère c. de a. et b.
4. Après s'être assuré que c. est chirale, représenter son énantiomère d., diastéréoisomère de a. et b.

Il arrive que a. ou c. soient achirales : dans ce cas, seuls trois diastéréoisomères existent.

V. Propriétés comparées des stéréoisomères

1. Propriétés physiques et chimiques

	Températures de changement d'état	Propriétés chimiques (réactivité, interactions)
Diastéréoisomères	Différentes	Différentes
Enantiomères	Identiques	Identiques, sauf avec une autre molécule chirale

2. Propriétés biologiques

L'activité biologique des molécules est liée à leur conformation.

A retenir :

- Les **systèmes biologiques** sont constitués de **molécules chirales** : protéines, glucides, acides nucléiques, etc.
- Lors des processus de reconnaissance entre une molécule et des sites récepteurs (d'une enzyme par exemple), la **réponse physiologique** peut être **différente** selon l'énantiomère impliqué. Le pouvoir tératogène, toxique ou thérapeutique, ou encore l'odeur sont ainsi différents selon l'énantiomère qui interagit avec le site récepteur.

Exemples :

- L-dopa : l'un des énantiomères traite la maladie de Parkinson, l'autre est toxique.
- Citronellol : un énantiomère sent la citronnelle, l'autre le géranium.
- Le thalidomide est un médicament utilisé durant les années 1950 et 1960 comme sédatif et anti-nauséeux, notamment chez les femmes enceintes. Or, on découvrit qu'il provoquait de graves malformations congénitales. D'abord occultés ou niés par le fabricant, ces effets tératogènes furent au cœur d'un scandale sanitaire qui aboutit au retrait du médicament du marché mondial à partir de 1961. Cela fut dû à la présence des deux conformères.

