

CHAP 6 : REPRESENTATION SPATIALE DES MOLECULES

Une molécule est dite organique si elle est essentiellement composée des éléments C et H.
Une même formule brute représente souvent plusieurs molécules différentes : ce sont des isomères.
L'isomérisation joue un rôle crucial en chimie organique.

I. Les différentes représentations des molécules organiques

1. Qu'est-ce qu'une molécule ?

Parmi les formules chimiques ci-après, celles écrites en caractère gras sont des molécules :



En formant une molécule les atomes tendent à compléter leur couche électronique externe à 2 ou 8 électrons de manière à être plus stables : c'est la règle du **duet ou de l'octet**.

Une **molécule** est constituée de plusieurs atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes. Cette entité chimique est toujours **électriquement neutre**.

Une **liaison covalente** résulte de la mise en commun de deux électrons externes appartenant à deux atomes A et B pour former un doublet liant appartenant à chacun des 2 atomes ; elle se représente par un trait reliant ces deux éléments A – B.

En faisant apparaître les doublets liants et non-liants autour de chaque atome de la molécule, la **représentation de Lewis(d)** permet de montrer que tous les atomes vérifient la règle du duet ou de l'octet.

2. Formules planes

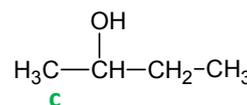
La **formule brute (a)** précise uniquement les atomes et leur nombre ; elle représente en général **plusieurs molécules différentes** : elle est peu utilisée en chimie organique.

La **formule développée (b)** montre toutes les liaisons covalentes entre les atomes d'une molécule, dessinées horizontalement ou verticalement ; elle est encombrante.

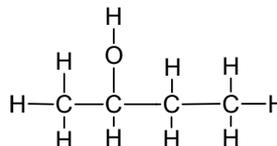
La formule **semi-développée(c)** s'écrit comme la formule développée mais on supprime les liaisons entre H et l'atome qui le porte.



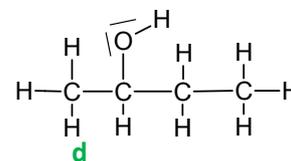
a



c

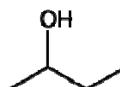


b



d

Dans une **formule topologique**



- Les liaisons C-C de la chaîne carbonée sont représentées par des tirets disposés en zigzag. Ni les atomes de carbone, ni les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ne sont représentés par leurs symboles.
- Les liaisons double ou triple sont représentées par deux ou trois tirets (= ; ≡).
- Les atomes autres que C et H, sont figurés par leur symbole, ainsi que les atomes d'hydrogène qu'ils portent.

3. Représentations spatiales des molécules

La feuille de papier est un espace à deux dimensions alors qu'une molécule est, le plus souvent, un « objet » tridimensionnel. Plusieurs conventions permettent de représenter une molécule dans l'espace.

a. Représentation de Cram

Elle est utilisée pour montrer l'agencement spatial autour d'un atome de carbone tétragonal ou de deux C tétragonaux voisins.

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 \blacktriangleleft 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.

Un trait pointillé (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.

Autour d'un carbone	Autour de 2 carbones voisins
<p>Plan vertical</p> <p>Plan horizontal</p> <p>3 liaisons au dessous du plan horizontal 2 liaisons d'un côté du plan vertical et une de l'autre 1 liaison verticale</p>	<p>Plans verticaux</p> <p>Plan horizontal</p> <p>3 liaisons de part et d'autre des plans verticaux 2 liaisons au dessous du plan horizontal de chaque côté 1 seule liaison horizontale, les 2 autres obliques</p>

b. Les modèles moléculaires

Voir boîte de modèles : retrouver le code des couleurs

c. Logiciel de représentation Avogadro

II- Les isomères de constitution (vu en 1°S)

Deux isomères **de constitution** ont même formule brute mais des formules semi-développées planes différentes.

Couple de molécules	Formule brute	Relation d'isomérisation
	$C_3O_2H_6$	Isomérisation de fonction : la chaîne carbonée est la même, seule la fonction change : acide ou ester
	C_4H_{10}	Isomérisation de chaîne : la chaîne carbonée est différente, le reste étant inchangé
	C_3H_8O	Isomérisation de position : le groupe caractéristique change de position sur la chaîne carbonée qui reste la même

III Qu'est-ce que la chiralité ?

Un objet est **chiral** s'il n'est pas superposable, c'est à dire non identique, à son image dans un miroir plan. Un objet qui n'est pas chiral est dit **achiral**.

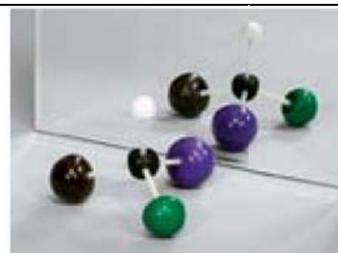
La **chiralité** est liée à l'absence de plan ou de centre de symétrie dans l'objet.

1. La chiralité au niveau moléculaire

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

La molécule de bromochloriodométhane $CHBrCl$ photographiée ci-contre est chirale car non superposable à son image dans un miroir.

□



2. Les carbones asymétriques

Un atome de **carbone asymétrique** est un atome de carbone tétraédrique lié à 4 atomes ou groupes d'atomes (4 substituants) tous différents. On le note en général par un astérisque *.

Une molécule possédant un seul atome de carbone asymétrique est toujours **chirale**.

Une molécule qui en possède plusieurs n'est pas toujours chirale.

IV- Quelles sont les différentes relations de stéréoisoméries ?

1. Définition de la stéréoisomérie

Deux **stéréoisomères** ont la même formule brute et la même formule semi-développée plane mais les dispositions des atomes **dans l'espace** diffèrent.

Il existe deux types de stéréoisomères :

- les **stéréoisomères de conformation**
- les **stéréoisomères de configuration**



Il ne faut pas confondre les deux termes **configuration** et **conformation** : deux stéréoisomères de configuration sont deux molécules différentes alors que deux stéréoisomères de conformation sont deux agencements spatiaux différents d'une même molécule.

2. Stéréoisomérie de conformation (cycles exclus)

Il y a libre rotation autour d'une liaison simple C—C alors que la rotation est impossible autour d'une double liaison C=C.

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

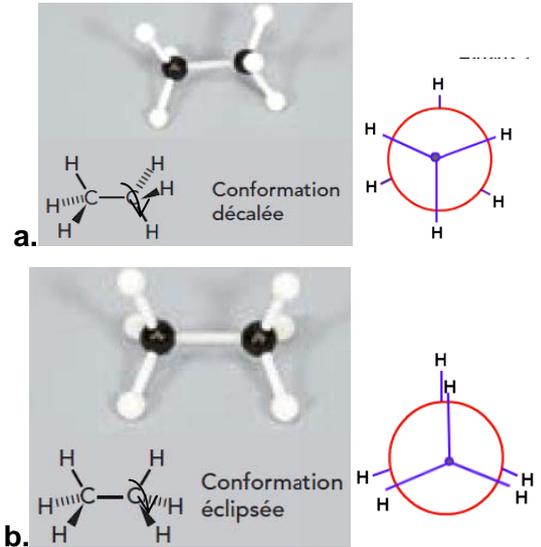
Lorsque l'agitation thermique est suffisante, il est impossible d'isoler une molécule dans une conformation particulière. En effet, elle passe continûment d'une conformation à une autre. Par contre, certaines conformations sont plus stables que d'autres.

La **conformation la plus stable** d'une molécule est 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**.

Exemple de l'éthane

Soit le modèle éclaté de la molécule d'éthane. En bloquant l'un des groupes méthyle (-CH₃) et en faisant tourner l'autre groupement méthyle autour de la liaison C-C, la molécule passe par une infinité de structures appelées conformations. On dit qu'il y a libre rotation autour de la simple liaison C-C.

Toutes les conformations de l'éthane 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 conformations décalées (a), où les liaisons C-H sont les plus éloignées possibles, sont plus stables que les conformations éclipsées (b) où les liaisons C-H sont les unes en face des autres.



3. Stéréoisomérisation de configuration

Des stéréoisomères sont dits de configuration si, pour passer de l'un à l'autre, il est nécessaire de rompre et de créer des liaisons. Deux stéréoisomères de configuration sont non superposables.

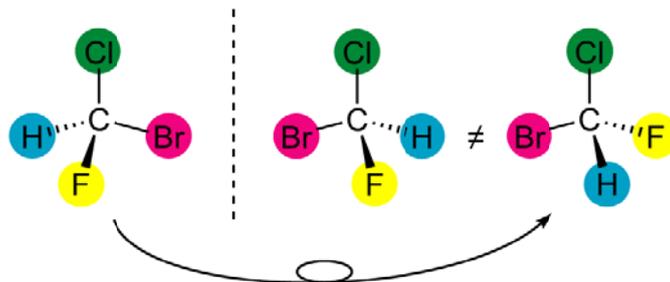
A. Les énantiomères

Les énantiomères sont des stéréoisomères de configuration images l'un de l'autre dans un miroir plan.

Exemple : Les composés ayant un atome de carbone asymétrique

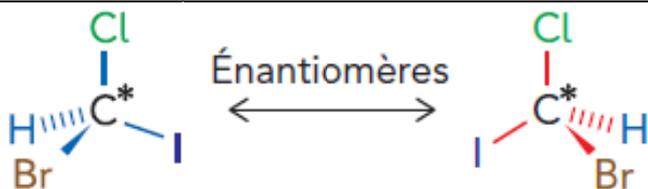
Toute molécule possédant un atome de carbone asymétrique peut exister sous deux configurations différentes, images l'une de l'autre dans un miroir. Les stéréoisomères correspondant sont appelés **énantiomères**.

La molécule de bromochlorofluorométhane, possède un atome de carbone asymétrique

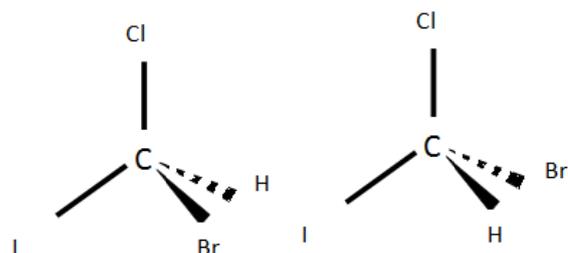


Comment représenter les deux énantiomères ? On utilise la représentation de Cram.

On dessine la représentation de Cram d'une molécule puis celle de son image dans un miroir plan par symétrie



On dessine la représentation de Cram d'une molécule deux fois et sur la seconde on inverse deux substituants

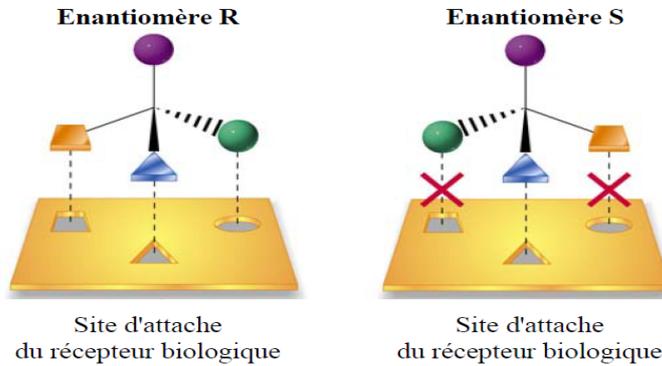


Un mélange contenant les deux énantiomères en proportions égales (mélange équimolaire) est appelé **mélange racémique**.

Les énantiomères présentent les **mêmes caractéristiques physiques** (température de changement d'état, masse volumique etc) et généralement les **mêmes propriétés chimiques**.

Leurs propriétés biologiques sont assez souvent différentes.

Les protéines, enzymes ... contenues dans notre corps étant chirales, deux énantiomères n'ont pas les mêmes propriétés biologiques :

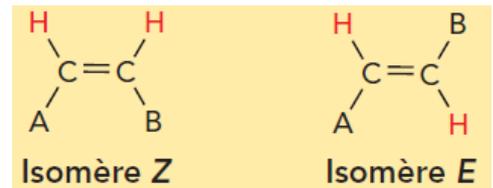


B. Les diastéréoisomères

Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir. Ils présentent des **propriétés physiques et chimiques différentes**.

En classe de 1°S, il a été vu que l'absence de rotation possible autour de la double liaison C=C est cause de l'isomérie 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 deux stéréoisomères de configuration appelés Z et E :



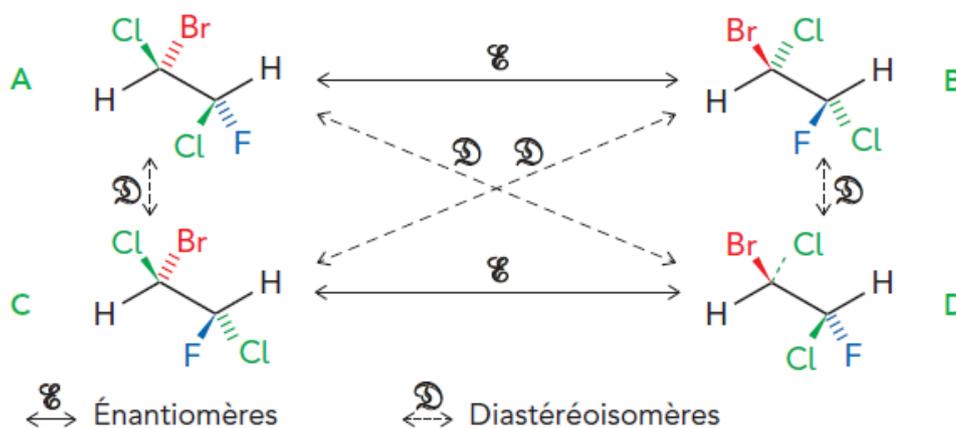
– dans le **stéréoisomère Z**, les deux atomes d'hydrogène se trouvent du même côté de la double liaison ;

– dans le **stéréoisomère E**, ils se trouvent de part et d'autre de la double liaison.

Les stéréoisomères Z et E d'une même molécule ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir plan : il s'agit donc d'un couple de diastéréoisomères.

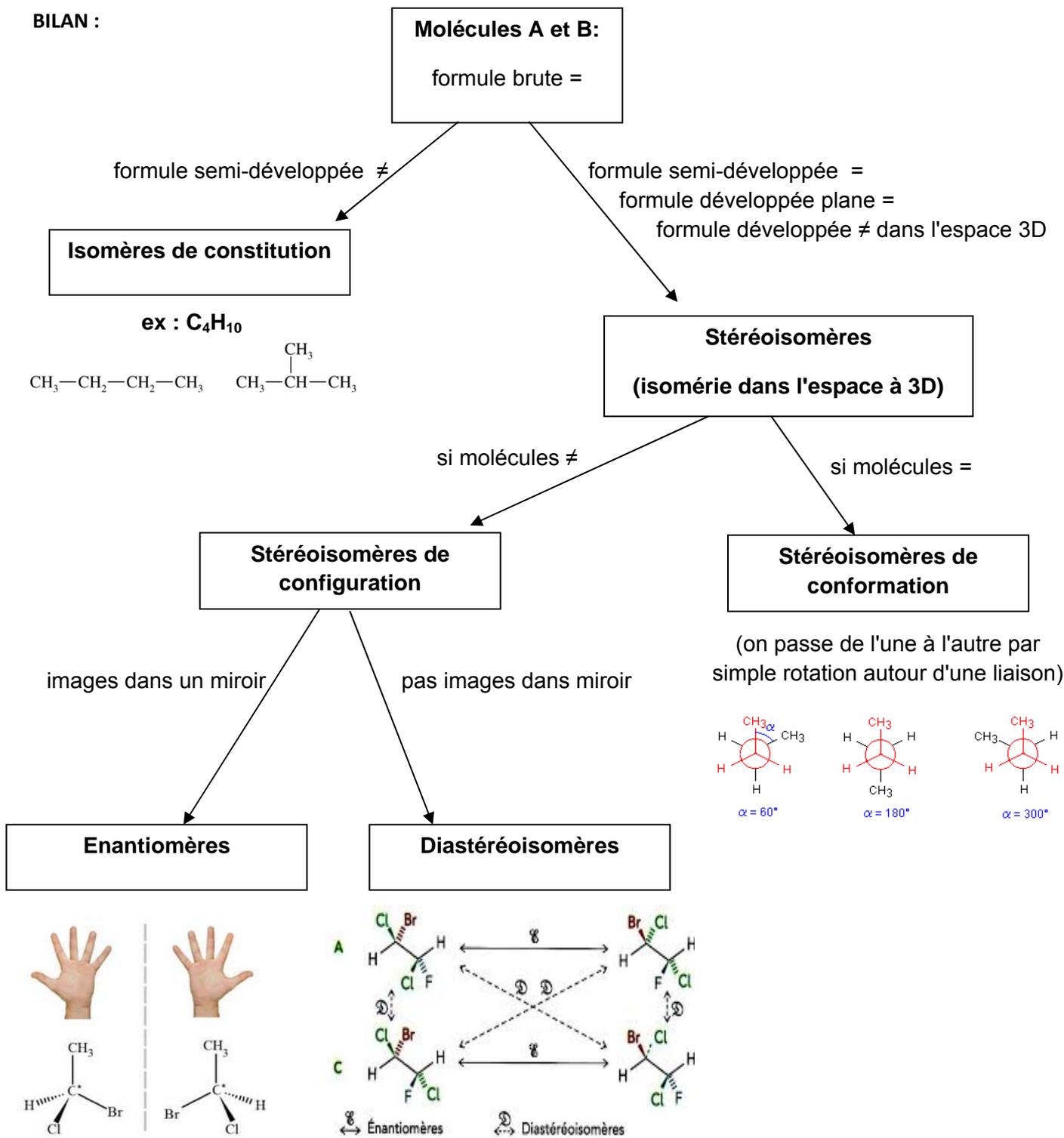
V. Cas des composés à deux atomes de carbone asymétriques

La molécule de 1-bromo-1,2-dichloro-2-fluoroéthane comporte deux atomes de carbone asymétriques. Chacun de ces atomes de carbone asymétriques peut se trouver, indépendamment de l'autre, dans l'une des deux configurations possibles. Il existe ainsi quatre stéréoisomères de cette molécule.



Les molécules A et B d'une part puis C et D d'autre part sont images l'une de l'autre dans un miroir plan : ce sont des couples d'énantiomères. Tout autre couple envisagé est un couple de diastéréoisomères.

BILAN :



Si 1 C* alors la molécule est **chirale** et a donc 2 énantiomères

Si +sieurs C* alors vérifier si images dans un miroir, sinon ce sont des diastéréoisomères

Si 2 C* alors la molécule aura 2² énantiomères

Mélange racémique : mélange contenant 50% de chaque énantiomères