

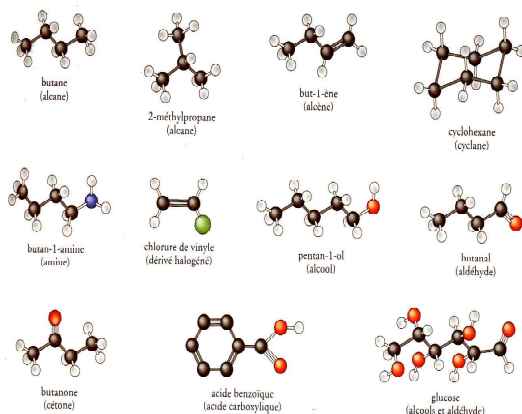
LE SQUELETTE CARBONE

1. LA CHAÎNE CARBONÉE.

Toutes ces molécules présentent un enchaînement d'atomes de **carbone** liés par des liaisons simples, ou doubles, et formant éventuellement des cycles.

On appelle chaîne carbonée ou **squelette carboné**

l'enchaînement des atomes de carbone constituant une molécule organique.



2. NOTION DE GROUPE CARACTÉRISTIQUE.

Dans une molécule organique, on appelle groupe caractéristique tous les atomes autres que les atomes de carbone et d'hydrogène reliés par des liaisons simples.

Exemple.

La formule du butan-1-ol montre que cette molécule est composée d'une chaîne carbonée et d'un groupement OH. C'est le groupe caractéristique de la famille des alcools.

Le groupe caractéristique d'une molécule donne à l'espèce chimique correspondante des propriétés chimiques particulières qui sont les propriétés de la famille à laquelle l'espèce chimique appartient.

Pour reconnaître la famille à laquelle une espèce chimique appartient, il y a deux possibilités:

- on identifie le groupe caractéristique à l'aide de la formule correspondant à l'espèce chimique;
- on cherche à mettre en évidence, par un test chimique, une des propriétés chimiques caractéristiques de l'espèce considérée.

3. REPRESENTATION DES MOLECULES.

3.1. LA FORMULE BRUTE.

De type $C_xH_yO_zN_p$, elle renseigne sur la nature et le nombre des différents atomes constitutifs. Elle permet de déterminer la masse molaire, mais ne donne aucune indication sur la structure de la molécule, en particulier sur l'enchaînement de ses atomes et la nature des groupes caractéristiques.

3.2. LA FORMULE DÉVELOPPÉE PLANE.

Elle détaille l'enchaînement des atomes dans la molécule et la nature des liaisons qui les unissent. Elle diffère de la représentation de Lewis, par l'absence des doublets non liants.

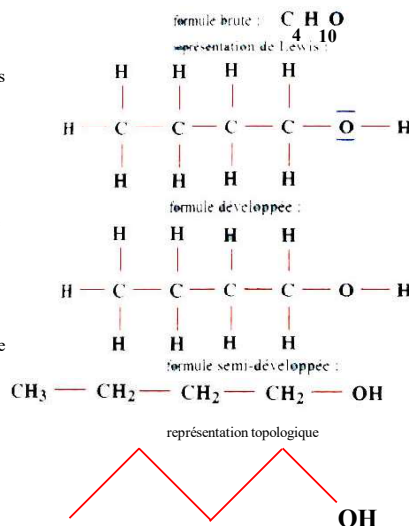
3.3. LA FORMULE SEMI-DÉVELOPPÉE.

Elle donne la constitution de la molécule sous forme concise. Elle dérive de la formule développée par suppression des liaisons C-H (ou O-H, N-H...). Les atomes d'hydrogène sont regroupés avec l'atome qui les porte (un indice indique leur nombre).

3.4. LA REPRÉSENTATION TOPOLOGIQUE.

On représente la chaîne carbonée sous forme d'une ligne brisée symbolisant les liaisons C-C. Chaque extrémité du segment représente alors un atome de C portant autant d'atomes d'hydrogène qu'il est nécessaire pour respecter la règle de l'octet.

Les atomes autres que C sont représentés de manière explicite ainsi que les atomes d'hydrogène qu'ils portent. Les liaisons multiples sont matérialisées par un double ou triple trait.



4. ISOMERIE DE CONSTITUTION

En chimie organique, on parle d'isomérisation lorsque deux molécules possèdent la même formule brute mais ont des formules semi-développées ou des formules développées différentes. Ces molécules, appelées isomères, ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

Le terme isomérisation vient du grec isos = identique et meros = partie.

L'isomérisation a été remarquée la première fois en 1827, quand Friedrich Wöhler a préparé l'acide isocyanique ($H-C=N=O$) et a noté que, bien que sa composition élémentaire soit la même que celle de l'acide fulminique ($H-N=C=O$, préparé par Justus von Liebig l'année précédente), les propriétés chimiques de ces substances sont radicalement différentes. Cette découverte était en contraste avec les théories de l'époque dans le cadre desquelles l'on pensait que les propriétés d'une substance étaient entièrement déterminées par sa formule brute.

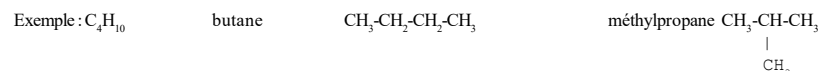
On distingue différentes isomérisations, principalement les isomérisations de constitution et de stéréoisomérisation (Hors programme).

5. ISOMERIE DE CONSTITUTION.

L'isomérisation de constitution correspond aux isomérisations désignant différents enchaînements d'atomes. Des isomères de constitution ont pour seul point commun leur formule brute; ils ne sont pas constitués des mêmes fonctions chimiques et n'ont donc pas la même formule développée. On distingue

5.1. ISOMERIE DE CHAÎNE

L'isomérisation de chaîne désigne les isomères qui diffèrent par leur chaîne carbonée (squelette). Ces isomères sont caractérisés par leurs propriétés chimiques identiques et propriétés physiques différentes.



5.2. ISOMERIE DE POSITION DE FONCTION

L'isomérisation de position de fonction qualifie les isomères dont un groupement fonctionnel est placé sur des carbones différents de la chaîne carbonée, qui veut dire que c'est la fonction qui se déplace à l'intérieur du squelette. Ces isomères sont caractérisés par leurs propriétés physiques différentes et chimiques légèrement différentes. On appelle ces isomères, des isomères de "position".

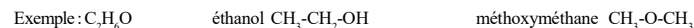
Exemple : C_3H_8O



Certaines réactions chimiques permettent de passer d'un isomère de position à l'autre, elles sont appelées réaction de réarrangement.

5.3. ISOMERIE DE NATURE DE FONCTION

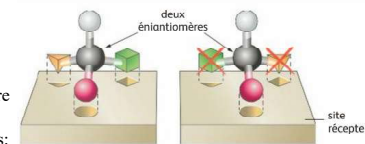
L'isomérisation de nature de fonction caractérise les isomères dont les groupes fonctionnels sont différents, donc de propriétés physiques et chimiques différentes. On appelle ces isomères, des isomères de "fonction".



Pour information. La stéréoisomérisation désigne les molécules de constitution identique mais dont l'organisation spatiale des atomes est différente.

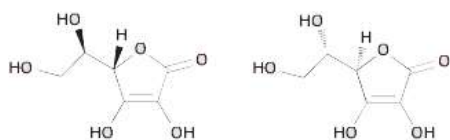
La forme des molécules biologiques dans l'espace a une grande importance. En effet, pour accomplir leurs fonctions, les molécules doivent adopter des conformations leur permettant d'optimiser les interactions avec les autres molécules.

- L'ADN est composé de deux brins se faisant face et formant une double hélice. Cette conformation des chaînes carbonées en vis-à-vis est imposée par des interactions d'origine électrostatique entre atomes.
- De nombreuses petites protéines se replient spontanément en une durée de l'ordre d'une milliseconde. Certaines protéines mal repliées, appelées prions, sont responsables de maladies comme la maladie de Creutzfeldt-Jacob chez l'homme.
 - La conformation "repliée" est présente dans un cerveau sain;
 - la conformation "allongée" est présente dans le cerveau malade.
- L'asparagine est une molécule trouvée sous forme d'énantiomère I dans les jeunes pousses d'asperges: elle est responsable de leur goût amer. L'énantiomère II a, quant à lui, un goût sucré. Cette différence de goût s'explique par des interactions différentes de chacun des énantiomères avec des molécules chirales: les récepteurs du goût. Sur l'exemple ci-dessous, l'énantiomère de droite ne peut pas interagir avec le site récepteur.



Autre exemple, la stéréochimie des molécules thérapeutiques a une importance. La mise sur le marché d'un médicament, requiert d'effectuer un grand nombre de tests sur la molécule qui a un effet thérapeutique. Les propriétés biologiques de deux énantiomères peuvent être différentes, chaque stéréoisomère doit être étudié séparément.

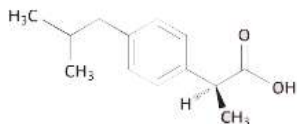
Acide ascorbique (vitamine C)



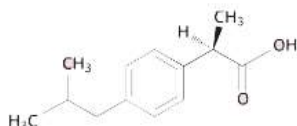
Pas d'action.

Actif.

Ibuprofène



Antalgique : réduit la douleur.

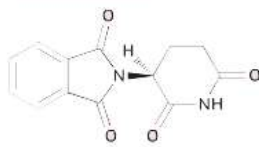


Non actif, non toxique.

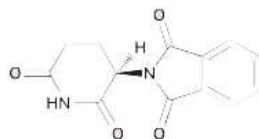
Un mélange équimolaire de deux énantiomères (même quantité de matière des deux composés) est appelé mélange racémique.

Sachant que l'obtention d'un énantiomère pur est souvent coûteuse, le médicament est souvent commercialisé sous forme de mélange racémique, dans le cas où l'autre énantiomère est non actif et surtout non toxique. C'est le cas de l'ibuprofène. Mais en 1962 l'utilisation de la Thalidomide en mélange racémique a mené à un scandale sanitaire.

Thalidomide



Térogène : apparition de malformations chez les nouveau-nés.



Sédatif : entraîne un apaisement, une relaxation.

Chimie de la vision.

Le mécanisme de la vision fait intervenir deux types de photorecepteurs: les cônes et les bâtonnets. Ces cellules tapissent la rétine. Les bâtonnets sont sensibles à la lumière: un signal nerveux y est émis sous l'effet d'un signal lumineux.

Les bâtonnets contiennent de la rhodopsine, assemblage d'une protéine, l'opsine, et d'une molécule, le rétinol, emboîté dans l'opsine.

A l'obscurité, le rétinol est nommé "rétinal Z" à cause de la liaison entre les atomes de carbone 4 et 5.

Il est lié par l'atome de carbone 15 à l'extrémité d'un acide α-aminé de l'opsine, et sa forme s'adapte à celle de l'opsine. Sous l'effet de la lumière, les doubles liaisons C=C de rétinol se déplacent. La liaison entre les atomes de carbone 11 et 12 devient alors momentanément une liaison simple. Le rétinol peut s'isomériser en rétinol "tout E", dont la forme n'est plus adaptée à celle de l'opsine; il s'en détache donc. Cette isomérisation s'accompagne de la création d'un influx nerveux.

Le rétinol tout E est ensuite transformé en rétinol, puis en rétinol Z, qui peut de nouveau se combiner à la molécule d'opsine: la rhodopsine est régénérée en quelques millisecondes.

