

LC02 Stéréochimie (L)

Gauthier Rousseau, Diane Micard

23 septembre 2013

Bibliographie :

- Dulaurens, Durupthy Physique- Chimie TS
- Tec et Doc Chimie PCSI
- Microméga 1S

Prérequis :

- Liaison hydrogène
- formule semi-développée
- Principe de la CCM

Table des matières

1 DE LA STRUCTURE PLANE À LA STRUCTURE 3D	1
1.1 De la formule semi développée à la formule topologique	2
1.2 Représentation de Cram	2
2 CONFORMATION	2
3 CHIRALITÉ ET CARBONE ASYMÉTRIQUE	2
3.1 Notion de chiralité	2
3.2 Atome de carbone asymétrique	3
4 STÉRÉOISOMÈRES DE CONFORMATION	3
4.1 Enantiomères	3
4.2 Diastéréoisomères	3
4.3 Diastéréoisomérisation Z-E	3
4.4 Application : diastéréoisomérisation Z-E et lumière	4
4.4.1 Expérience de l'azobenzène	4
4.4.2 La sensibilité de l'œil à la lumière	4
5 CONCLUSION	4

Introduction

En classe de seconde, nous avons vu la représentation plane des molécules, à partir de leur formule brute. On avait alors admis que deux molécules qui n'ont pas la même formule brute n'avaient pas les mêmes propriétés physico-chimiques. Jusqu'alors cette distinction en formule plane, semi développée, nous avait permis d'établir un premier classement des molécules. Cependant, la chimie est loin de se limiter au plan de la feuille de papier !

Ainsi deux molécules qui ont la même formule brute et la même formule semi développée peuvent avoir des propriétés totalement différentes !.

C'est le cas de la carvone qui avec une même formule semi-développée peut avoir deux odeurs différentes donc deux structures différentes.

Manip : On donne la formule semi-développée de la carvone et on fait sentir les deux carvones. L'une a l'odeur de menthe, l'autre de cumin.

Ceci montre l'importance de la stéréochimie : branche de la chimie qui étudie la structure spatiale des molécules, et qui va nous apporter de nouveaux outils pour distinguer ces deux molécules de Carvone.

Définitions : Au cours de cette leçon nous nous intéresserons aux stéréoisomères qui ont la même formule semi-développée mais qui ne diffèrent que par arrangement spatial de leurs atomes.

1 DE LA STRUCTURE PLANE À LA STRUCTURE 3D

Définition : Deux molécules qui possèdent la même formule brute mais qui diffèrent par leur organisation spatiale sont appelées **isomères**. Il existe différents types d'isomérisation en fonction du degré de similitude des molécules étudiées. Nous commencerons par l'isomérisation la plus évidente : l'isomérisation de constitution.

1.1 De la formule semi développée à la formule topologique

Passer de la formule semi-développée à la formule topologique consiste à remplacer les liaisons C-C par des segments et à donner un angle d'environ 120° entre les segments. La faire sur l'exemple du butan-2-ol

1.2 Représentation de Cram

La représentation de Cram permet de représenter une molécule en faisant apparaître sa géométrie tridimensionnelle.

- Les liaisons en traits pleins représentent les liaisons qui se trouvent dans le plan de la feuille
- les liaisons triangulaires en traits pleins représentent les liaisons qui vont vers l'avant du plan de la feuille
- les liaisons triangulaires en pontillés sont celles qui vont vers l'arrière.

Cette représentation va nous être très utile pour rendre visible les différences entre les isomères.

Manip : Illustrations à l'aide des modèles moléculaires du fait que deux formules semi-développées identiques ne donnent pas

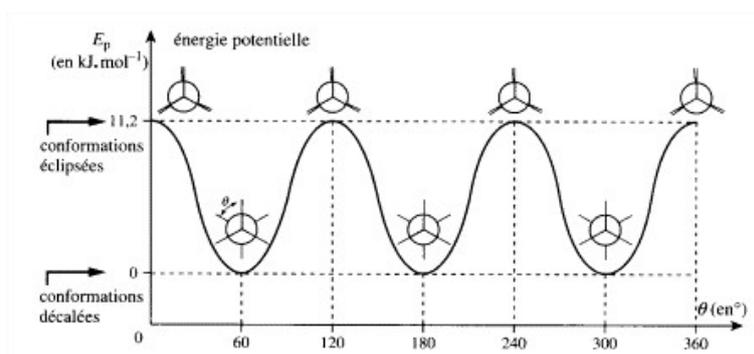
- Nous venons de voir que deux molécules de même formule semi-développée peuvent être différentes. Nous allons désormais essayer de les classer selon leur degré de ressemblance. Nous commencerons par les molécules qui se ressemblent le plus : celles qui ont les mêmes propriétés physico-chimiques, puis nous chercherons à différencier celles qui au contraire n'ont que très peu de propriétés communes.

2 CONFORMATION

Prenons une molécule qui comporte deux atomes de carbone et des substituants et regardons comment les différents groupements peuvent s'organiser dans l'espace.

Manip : Montrer les différentes possibilités de libre rotation pour le butane sur les modèles moléculaires.

- Ces différentes **conformations** du butane sont obtenues par libre rotation d'un groupement autour de la liaison C-C, on appelle les molécules obtenues des **conformères**. On parle souvent des conformères d'une même molécule car en général, les conformères ne sont pas isolables. Cependant ils n'ont pas tous la même énergie à cause du gêne occasionné par la proximité des groupements portés par les deux carbones.



3 CHIRALITÉ ET CARBONE ASYMÉTRIQUE

3.1 Notion de chiralité

Un objet qui n'est pas superposable à son image dans un miroir plan est chiral. Ou encore, tout objet qui ne possède pas de plan de symétrie est chiral. Prenons des exemples simples de la vie courante, une main ou un pied est chiral (pas de plan de symétrie et image dans le miroir non superposable). Par contre une cuillère, une craie ou des lunettes ne sont pas chirales car on peut trouver un plan de symétrie.

3.2 Atome de carbone asymétrique

Un atome de Carbone lié à 4 groupe d'atomes différents est dit asymétrique. On dit qu'il est asymétrique car il n'a pas de plan de symétrie. Ainsi, de par cette définition une molécule qui possède un seul carbone asymétrique sera chiral. (Attention une molécule qui possède deux carbones asymétriques peut parfois être non-chiral)

Détermination de carbone asymétrique sur une molécule. Donner l'exemple de la carvone(+).

Cet aspect est très important car si deux molécules sont chirales, même si pour de nombreuses propriétés physico chimiques, elles seront très proches voire identiques, elles n'auront pas les mêmes propriétés.

4 STÉRÉOISOMÈRES DE CONFORMATION

4.1 Enantiomères

Prenons deux molécules chirales (reprendre le modèle moléculaire), si ces molécules sont images l'une de l'autre dans un miroir, alors elles sont dites "Enantiomères". Les deux molécules forment un couple d'enantiomères.

Un mélange équimolaire de deux énantiomères est appelé mélange racémique.

Les énantiomères ont des propriétés physiques souvent très proches (point de fusion, indice optique, etc.) mais on peut les distinguer à l'aide de certaines propriétés comme le pouvoir rotatoire.

Expérience du pouvoir rotatoire : Nous avons vu en physique que la lumière est polarisée et que l'on peut faire passer à travers un polariseur une seule polarisation. Si on place un analyseur, on peut déterminer l'angle polarisation. Un échantillon placé entre le polariseur et l'analyseur peut avoir la propriété de changer l'angle polarisation. C'est le cas de la carvone.

La carvone (+) dévie dans le sens trigonométrique et dans le sens de propagation de la lumière. La carvone (-) est dans le sens négatif.

On peut illustrer cela par un système clé-serrure. Une clé (chiral) peut ouvrir une porte. L'image dans un miroir de cette clé ne pourra ouvrir la même porte. Par contre, elle pourra éventuellement ouvrir une autre porte. C'est exactement ce qui se passe lorsque la molécule arrive sur notre système olfactif, cela ne provoque pas la même réaction. L'information d'odeur donné par le cerveau n'est pas la même.

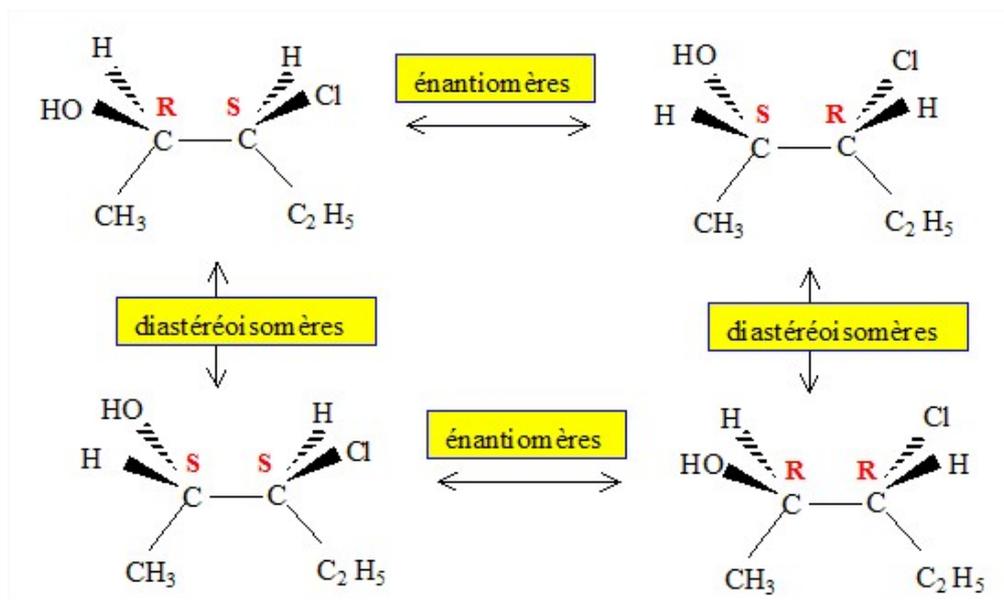
4.2 Diastéréoisomères

Les stéréoisomères qui ne sont pas des énantiomères sont appelés des diastéréoisomères.

Exemple : molécule avec deux carbones asymétriques.

Lorsqu'on a une molécule qui possède deux carbones asymétriques, on peut avoir 4 configurations sur la molécule (2^2).

Dessignons ces représentations et établissons les liens de stéréochimie qui existent entre eux.

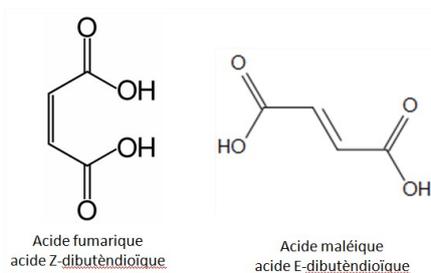


4.3 Diastéréoisomérisation Z-E

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

La position relative des groupes autour d'une liaison carbone-carbone est décrite par la lettre E lorsque les groupes sont de part et d'autre de la liaison, ou Z si les groupes sont du même côté.

Prenons un exemple Acide fumarique et acide maléique. Ils ont pour formule semi développée :



Manip : Mesure de la température de fusion de ces deux diastéréoisomères.

Valeurs théoriques : maléïque (137°C-140°C), fumarique (298-300°C)

Les températures de fusion sont différentes, ceci est dû à un agencement du cristal différent selon structure Z ou la structure E.

4.4 Application : diastéréoisomérisation Z-E et lumière

4.4.1 Expérience de l'azobenzène

L'azobenzène peut avoir deux diastéréoisomères. Une des manières de passer de l'un à l'autre est de l'exposer aux UV.

Nous avons à disposition du (E)azobenzène que nous allons exposer à la lumière. On dispose ensuite cet échantillon sur une plaque CCM que l'on place à côté de l'échantillon non exposé. L'éluant choisi est du toluène. Du fait de leur différence de structure, l'azobenzène (E) va plus migrer que l'azobenzène (Z).

Que s'est-il passé ?

L'arrivée d'UV sur l'Azobenzène a mis les molécules dans un état excité qui permet la libre rotation autour de la double liaison. Lorsque la molécule se désexcite, une partie va avoir une configuration (Z) et l'autre une (E).

4.4.2 La sensibilité de l'œil à la lumière

Dans la rétine, on a une molécule qui s'appelle le (E)-retinal. Cette molécule a une forme diastéréoisomère qui est le (Z) rétinal. (voir le transparent)

Pour passer d'une configuration à une autre, il se passe la même chose que pour l'Azobenzène, sauf que cette molécule absorbe dans le domaine du visible. La quantité de molécules transformées de cette façon va être "comptabilisée" par le cerveau via l'activité des enzymes qui se chargent de réaliser la transformation inverse. C'est à dire du (E) au (Z). C'est donc par ce procédé que l'on détecte une différence de luminosité.

5 CONCLUSION

Nous avons pu voir l'importance de la stéréochimie pour caractériser deux molécules qui paraissent semblables. Cette distinction est importante car elle permet de comprendre pourquoi la carvone peut avoir deux odeurs mais elle peut aussi être capitale. En effet, pour certains couples d'enantiomères, l'un peut être un remède et l'autre un poison. C'est le cas de la Lévédopa qui traite la maladie de parkinson. Lors de la synthèse de composés organiques, tels que ce médicament, les notions de stéréochimie sont donc très importantes car elles permettent la prédiction de la formation de différents stéréoisomères.

En définitive, il existe deux moyens pour avoir un seul des isomères, soit en réalisant des réactions spécifiques qui aboutissent à un seul isomère. Soit en réalisant une séparation à posteriori ce que vous allez étudier dans la prochaine leçon.