

# LC27 - STÉRÉOCHIMIE

22 septembre 2015

Thibaud Trollet & Laura Giausserand

## Niveau : CPGE 1ère année

### Commentaires du jury

La leçon n'est pas au programme des classes de CPGE autorisées à l'oral. On retient l'importance de la démarche scientifique et de l'utilisation de modèles moléculaires et de logiciels de simulation. Cette leçon qui semble théorique doit être contextualisée.

### Bibliographie

*Fosset PCSI*, <sup>1</sup>

*Grecias PCSI orange et blanc,*

*JFLM2*

*Micromega et Durupthy TS,*

→ très utile

→ compléments

→ les manip

→ culture générale

### prérequis

- chiralité
- stéréoisomères définitions
- acides bases
- titrage pH métrique
- banc Kofler
- représentations Cram, topologique

### Expériences

- séparation d'énantiomères
- titrages des acides fumarique et maléique
- pouvoir rotatoire et odeurs limonène

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>I/ Configuration et propriétés d'une molécule</b>	<b>2</b>
2.1	Etude des énantiomères . . . . .	2
2.2	Etude des diastéréoisomères . . . . .	2
<b>3</b>	<b>II/ Configurations et réactivité d'une molécule</b>	<b>3</b>
3.1	Séparation d'énantiomères . . . . .	3
3.2	Influence des liaisons H sur le pKa . . . . .	3

## 1 Introduction

On étudie l'acide maléique (M) et l'acide fumarique (F).

- On mesure le point de fusion au banc Kofler étalonné. On attend 137 degrés pour l'acide maléique. On ne le fait pas pour l'acide fumarique mais on observerait sublimation avant fusion. Température de fusion attendue 298 degrés.

On observe des comportements différents, on se demande à quoi cela est dû ? Elles ont même formule brute et même formule semi développée donc ce n'est pas l'enchaînement des atomes qui est responsable. Hypothèse : arrangement spatial des atomes. Construire les deux molécules, on voit deux positions possibles pour les fonctions acides : Z et E vues en lycée. On va retenir cette hypothèse et on expliquera le lien avec la fusion. Cette étude est l'objet de la stéréochimie qui se divise en deux : configuration et conformation. On montre que le cas des acides M et F appartient à la configuration car il faut rompre des liaisons. On va étudier le lien avec les propriétés et la réactivité. D'abord : on se demande l'origine de la stéréochimie de configuration.

## 2 I/ Configuration et propriétés d'une molécule

On distingue énantiomères et diastéréoisomères, on étudie d'abord le cas des molécules liées par une symétrie plane.

### 2.1 Etude des énantiomères

Définition des énantiomères (Fosset). Origine de cette symétrie plane dans la molécule ? On prend le cas de HCl coude en VSEPR elle est achirale, ne possède pas de stéréoisomères de configuration. Molécule d'ibuprofène, on renote les deux constituants A et B. On construit un modèle simplifié, si le carbone est plan les molécules ne sont pas énantiomères. Pourtant on connaît deux énantiomères de cette molécule aux propriétés différentes : antalgique pour l'un et non actif pour l'autre. Le Bel et Van't Hoff ont supposé l'existence de carbone asymétrique (tétraédrique, 4 substituants différents) à l'origine de cette stéréochimie. Comment les différencier ? règles CIP. On prend l'exemple de l'ibuprofène. Un R et un S sont énantiomères. On peut avoir d'autres atomes asymétriques. Il y a symétrie plane entre les énantiomères donc distances conservées par la symétrie donc interactions entre groupements semblables et on s'attend à des propriétés identiques. Pourtant exemple du limonène : deux énantiomères ont des comportements différents vis à vis de la lumière (pouvoir rotatoire, levogyre, dextrogyre) et odeurs différentes.

#### Odeur limonène

JFLM2

- On fait la manip et on constate des odeurs différentes des limonène (+) et (-)

Expliquer la différence d'odeur par la différence de réactivité des énantiomères avec un centre chiral (récepteurs sensoriels), évoquer le problème de la médecine : les molécules biologiques du corps humain possèdent des centres chiraux donc deux énantiomères auront des interactions différentes : exemple de la thalidomide : le racémique était prescrit alors qu'un énantiomère combat les nausées et l'autre est responsable de malformations fœtales. On étudiera la réactivité après. Attention que la présence d'un carbone asymétrique entraîne chiralité mais la présence de plusieurs carbones asymétriques non. Exemple du 2,3,4-trihydroxybutanal. (Schéma avec les 4 stéréoisomères de configuration). On étudie les diastéréoisomères.

### 2.2 Etude des diastéréoisomères

Définition. Cas de deux carbones asymétriques : apparition de diastéréoisomères. Et quand on a les mêmes substituants pour les deux carbones asymétriques : composé méso (le (R,S)=(S,R)). Problème : l'exemple des acides d'introduction : ils ne contiennent pas de carbone asymétrique et sont diastéréoisomères. Autre chose : liaison double. Les règles CIP permettent de définir les positions Z et E (zusammen, entgegen). On regarde les groupements prioritaires. Retour sur l'acide maléique et acide fumarique : on vérifie avec les règles CIP les positions Z et E. Les molécules ne sont pas reliées par une relation de symétrie plane donc les distances entre groupements ne sont pas conservées, interactions différentes, et on s'attend à des propriétés différentes. En effet : point de fusion : s'explique par les liaisons H intramoléculaires dans l'acide maléique qui fragilisent les intermoléculaires et donc permet une rupture plus facile à

température plus basse (fusion), et pour l'acide fumarique il y a des liaisons intermoléculaires seulement qui renforcent le cristal : il faut apporter beaucoup d'énergie pour rompre les liaisons. Solubilité dans l'eau différente due à la polarité de l'acide maléique : soluble dans l'eau un solvant polaire, acide F peu soluble car apolaire. On peut donc les séparer par les techniques habituelles : CCM, distillation, ...

### 3 II/ Configurations et réactivité d'une molécule

On trouve dans la nature un racémique (attention 'mélange racémique' n'est pas correct par un racémique est un mélange d'énantiomères), or deux énantiomères ont des réactivités différentes donc il faut les séparer, et ayant des propriétés comparables, comment les séparer ?

#### 3.1 Séparation d'énantiomères

On étudie le racémique de l'acide phénylsuccinique. L'idée est de faire réagir le racémique avec une molécule chirale et ainsi de transformer la relation d'énantiomérisation en relation de diastéréoisomérisation. On appelle cela dédoublement d'un racémique.

##### Dédoublement de racémique

JFLM2

– On fait la recrè devant le jury (Buchner) et le pouvoir rotatoire.

On écrit le mécanisme de la réaction en expliquant les étapes comme indiqué dans le JFLM2.

transition : Maintenant on revient sur l'exemple d'intro et on s'intéresse à l'influence des liaisons H sur le pKa. On s'intéresse donc à la réactivité de deux diastéréoisomères vis à vis de réactions acides bases.

#### 3.2 Influence des liaisons H sur le pKa

On titre les acides par une solution d'hydroxyde à  $10^{-2}$  mol/L et on écrit la réaction acido basique. On obtient les résultats :

##### titrage des acides maléique et fumarique

JFLM2

– On fait en direct quelques points du titrage de l'acide fumarique (un saut).

On explique qu'on a étalonné le pH mètre avec des solutions tampons et qu'il mesure une différence de potentiel de type affine en le pH donc on détermine les constantes grâce aux solutions tampons. On explique la différence des sauts et des pKa, les incertitudes sur les volumes équivalents (tenir compte de celles des pesées et de la verrerie). En fait l'inconvénient de la manip c'est que sur 4 pKa on en a qu'un qu'on peut discuter. On peut expliquer ces différences avec les liaisons H et la stabilisation de la base conjuguée. On parle aussi de la réactivité : quand on chauffe l'acide maléique en présence de  $P_4O_{10}$  (déshydratant) on forme l'anhydride maléique alors que si on chauffe l'acide fumarique il ne réagit pas (liaisons diacides trop éloignées).

### Conclusion

- On a approfondi nos connaissances sur la stéréochimie en s'intéressant aux stéréoisomères de configuration et on a eu l'occasion d'apprendre une nouvelle méthode de caractérisation : polarimétrie. On a vu le lien avec les propriétés.
- On a aussi vu le lien entre configurations et réactivité.

**Ouverture** : transformations au niveau microscopique, mécanismes, cinétique, réactions énantiosélectives.