

LC3 : Structure spatiale des espèces chimiques

Alexandre Koessler

Niveau : Terminale STL-PCM

Élément imposé

Identifier les relations d'énantiométrie et de diastéréoisométrie entre différents stéréoisomères sur des modèles moléculaires ou en utilisant un logiciel de représentation moléculaire

Prérequis

- formules développées, semi-développées, topologiques
- nomenclature
- liaisons hydrogène
- formalisme de Lewis
- polarisation des ondes électromagnétiques

Expériences

- ☞ Logiciel de représentation 3D
- ☞ modèle moléculaire
- ☞ polarimètre de Laurent

Références

- [1] Anne-Sophie Bernard and Sylvain Clède. *Techniques expérimentales en chimie : Réussir les TP aux concours*. Dunod, 2012.
- [2] Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, and Frédéric Lahitète. *Chimie : tout-en-un PCSI. J'intègre tout-en-un*. Dunod, Paris, 2013.

Plan

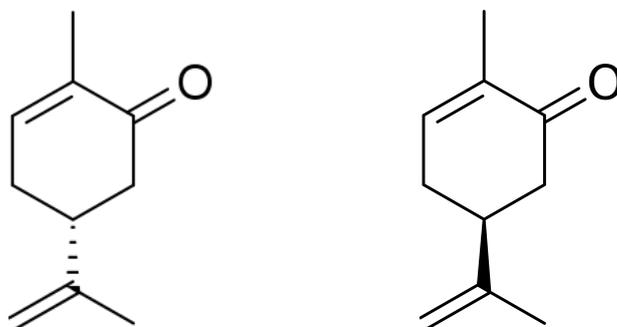
1 Géométrie des molécules	4
1.1 La théorie VSEPR	4
1.2 Représentation de Cram	6
1.3 Application à la carvone	6
2 Chiralité et stéréodescripteurs	7
2.1 Définition	7
2.2 Carbone asymétrique et règle de CIP	8
3 Propriétés des énantiomères	9
3.1 Des propriétés physiques similaires	9
3.2 Mais une propriété optique différente	9

Programme

Notions et contenus	Capacités exigibles
Représentations spatiales. Chiralité. Diastéréoisomérisation, énantiomérisation. Règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP). Configuration absolue <i>R</i> et <i>S</i> . Isomérisation <i>Z</i> et <i>E</i> .	<ul style="list-style-type: none">- Représenter une molécule en perspective de Cram avec plusieurs atomes de carbone asymétriques.- Définir une molécule chirale.- Représenter des énantiomères ou des diastéréoisomères.- Déterminer la configuration absolue d'un atome de carbone asymétrique.- Identifier des couples d'énantiomères et des diastéréoisomères.- Extraire et exploiter des informations sur les propriétés biologiques de stéréoisomères. <p>Capacités expérimentale et numérique :</p> <ul style="list-style-type: none">- Repérer une molécule chirale.- Identifier les relations d'énantiomérisation et de diastéréoisomérisation entre différents stéréoisomères sur des modèles moléculaires ou en utilisant un logiciel de représentation moléculaire.

Introduction

On va prendre durant cette leçon l'exemple de la carvone dont l'une des formes a l'odeur de menthe verte et l'autre a l'odeur de fenouil ou aneth. (ce sont des énantiomères mais on va l'expliquer au cours de la leçon donc pas le mentionner pour l'instant). Pour les différencier on note l'une R-carvone et l'autre S-carvone et on va expliquer ce que signifie les préfixes R et S. On les dessine aussi de la façon suivante et on va expliquer pourquoi.



Dans les deux cas la formule brute s'écrit $C_{10}H_{14}O$, or on observe qu'elle n'ont pas les mêmes propriétés. Nous allons dans cette leçon essayer d'expliquer cela. Pour ce faire nous allons mettre en place des représentation des molécules de plus en plus détailler notamment en prenant en compte leurs structure dans l'espace.

On rappelle la définition suivante :

Définition

Isomérisation :

Deux molécules sont isomères si elles ont la même formule brute mais une formule développée différentes.

1 Géométrie des molécules

Les formules de Lewis des composés permettent de prévoir certaines propriétés physicochimiques des molécules et des ions, comme par exemple le nombre de liaisons que peut former un atome ou la longueur de ces liaisons. Cependant, elles ne permettent pas de prévoir pourquoi BeH_2 (dihydrurobéryllium) est une molécule apolaire, alors que la molécule d'eau est une molécule polaire. L'information manquante se trouve dans la géométrie des molécules, qui s'établit grâce à la théorie VSEPR. Vérifions si les différentes propriétés de la S/R-carvone peuvent s'expliquer par leur géométrie.

1.1 La théorie VSEPR

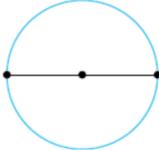
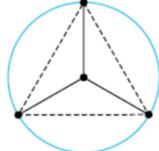
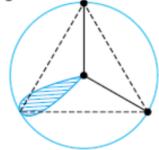
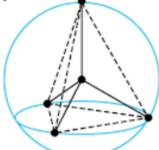
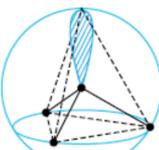
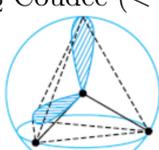
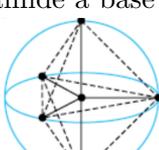
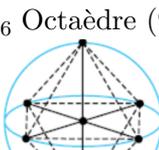
VSEPR signifie "Valence Shell Electron Pair Repulsion" soit à peu près en français : "répulsion des paires électroniques de la couche de valence". Ce que cela signifie c'est que dans cette théorie, on suppose que tous les atomes qui ne sont pas liés et les doublets non liants se repoussent. Ainsi les molécules vont avoir une géométrie qui permet d'éloigner le plus possible ses constituants. Prenons l'exemple de CH_4 . Les H doivent être le plus loins possible les uns des autres, C sera alors au centre d'un tétraèdre régulier formé par les H.

La méthode VSEPR permet de déterminer la géométrie d'une molécule construite autour d'un atome central A, porteur de paires non liantes E, et directement lié à des atomes ou des groupes d'atomes X, qu'on notera AX_nE_p . Le modèle proposé présente un double aspect, géométrique et physique :

- les électrons des couches de valence sont répartis sur une sphère centrée sur l'atome A
- le modèle ne considère que l'interaction répulsive entre les électrons.

Les objets liés à l'atome sont considérés comme ponctuels et s'organisent autour de l'atome de manière à minimiser la répulsion entre eux. Ils se placent sur les sommets d'un polyèdre déterminé par la somme $m = n+p$.

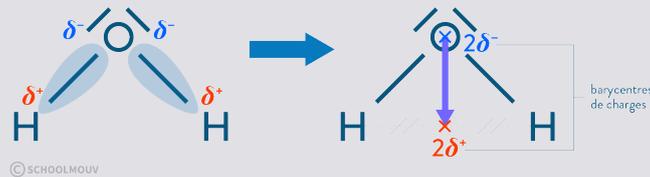
On résume alors les différentes figures de répulsion dans le tableau suivant :

AX_nE_p	Figure de répulsion	Géométrie	Exemple
$n + p = 2$	Linéaire	AX_2 Plane (180°) 	CO_2
$n + p = 2$	Triangulaire	AX_3 Triangulaire plane (120°) 	CO_3^{2-}
		AX_2E_1 Coudée ($< 120^\circ$) 	NO_3^-
$n + p = 4$	Tétraédrique	AX_4 Tétraédrique (109.5°) 	CH_4
		AX_3E_1 Pyramidale à base triangulaire ($< 109.5^\circ$) 	NH_3
		AX_2E_2 Coudée ($< 109.5^\circ$) 	H_2O
$n + p = 5$	Bipyramide à base triangulaire	AX_5 Bipyramide à base triangulaire 	PCl_5
$n + p = 6$	Octaédrique	AX_6 Octaèdre (90°) 	SF_6

☕ Exemple

Retour sur l'exemple de l'eau :

Avec BeH_2 , on a $n = 2$ et $p = 0$ donc la molécule est linéaire. Pour H_2O en revanche, on a $n = 2$ et $p = 2$ donc la molécule est coudée.



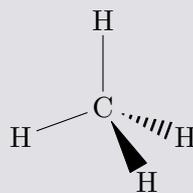
Dessiner les molécules au tableau : l'une est symétrique donc pas de moment dipolaire, l'autre possède un moment dipolaire à cause de sa géométrie coudée.

1.2 Représentation de Cram

Maintenant que l'on se représente mieux dans l'espace les molécules, on peut adopter une représentation des molécules qui tiens compte de cette représentation dans l'espace.

☕ Exemple

Représentation du méthane :



Cette prise en compte de la structure spatiale nous permet de prendre en compte un nouveau type d'isomérisation : la **stéréoisomérisation**.

Définition

Stéréoisomérisation :

Deux molécules sont stéréoisomères si elles ont le même enchaînement d'atome mais des dispositions dans l'espace différentes.

1.3 Application à la carvone

Revenons à la carvone : que cela soit la R ou la S-carvone, on a $n = 4$ et $p = 0$ autour de l'atome de carbone fonctionnel et de même on peut vérifier que la géométrie est la même autour de chaque atome de la molécule.

On ne peut pas passer ici d'une molécule à l'autre par rotation autour d'une liaison simple les carvones ne sont donc pas des **stéréoisomères de conformation**, mais elles sont des **stéréoisomères de configuration**.

↓ Transition

Il faut donc chercher l'explication de leurs différentes propriétés ailleurs. Il y a une subtilité structurale car cette molécule est chirale.

2 Chiralité et stéréodescripteurs

On va essayer de différencier les molécules par de nouveaux critères.

2.1 Définition

Définition

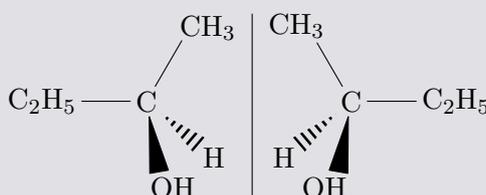
Chiralité :

Une molécule est dite chirale si elle n'est pas superposables à son image par un miroir plan.

En effet, quelle que soit la rotation appliquée, il est impossible de superposer l'image obtenue avec la molécule initiale ici (utiliser des modèles moléculaires).

Exemple

Exemple chiralité sur GeoGebra - Molécule de butan-2-ol :



On dit alors que la molécule d'origine et la molécule image, qui sont des molécules distinctivement **différentes**, sont des **énantiomères** ou liés par une relation d'énantiomérisation.

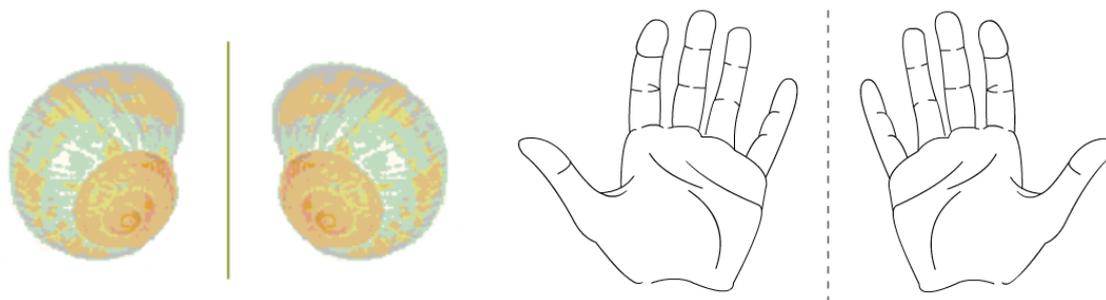
Définition

Énantiomérisation :

Deux molécules sont énantiomères si elles l'image l'une de l'autre dans un miroir et non superposables.

Deux énantiomères possèdent la même formule brute, ce sont donc par définition des isomères. Néanmoins ils possèdent aussi la même formule développée, ce ne sont donc pas des isomères de constitution mais ce qu'on appelle des stéréoisomères. Enfin, on ne peut passer d'une molécule à l'autre par une rotation autour d'une liaison simple, ce sont bien des stéréoisomères de configuration.

Cette notion s'étend au-delà du monde moléculaire, beaucoup d'objets que l'on aperçoit dans la vie de tous les jours sont chiraux, on peut citer notamment les coquilles d'escargot ou encore les mains ! Notamment, la main gauche est énantiomère de la main droite.



Si on prend l'exemple de la molécule d'eau et que l'on fait son image par un miroir plan, on voit que l'on peut superposer son image à la molécule d'origine en effectuant une rotation de 180 degrés (à faire au tableau). La molécule d'eau n'est donc pas chirale.

↓ Transition

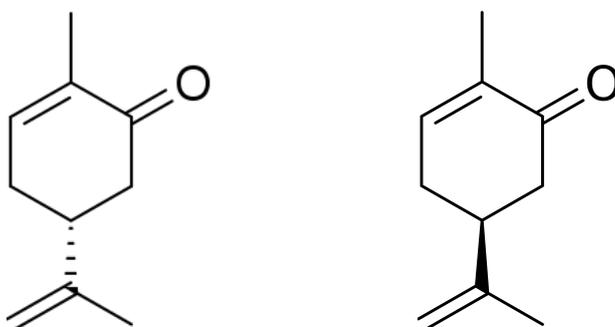
La question est alors la suivante : comment prévoir si une molécule est chirale ou non sans avoir à faire le processus entier à chaque fois ? Bien souvent la chiralité dans la matière organique est induite par les atomes de carbone.

2.2 Carbone asymétrique et règle de CIP

En effet, comme vous le savez déjà, dans les molécules organiques, les atomes de carbones se lient à 4 autres atomes ou groupes d'atomes. Si les 4 groupes d'atomes sont différents alors on dit que le carbone est **asymétrique**. Sauf cas particulier que l'on occultera à votre niveau, une molécule qui présente un carbone asymétrique est chirale.

On peut reprendre l'exemple du butan-2-ol et le montrer avec un modèle moléculaire.

Si on reprend notre molécule de départ, la carvone, on voit qu'elle possède un carbone asymétrique. (on peut montrer qu'un des carbone ne l'est pas aussi)



Cela signifie que la carvone existe sous deux formes possibles énantiomères l'une de l'autre ! Mais comment les différencier facilement en les nommant ? On va alors utiliser les règles de Cahn, Ingold et Prelog pour différencier les carbones asymétriques de chacun des énantiomères de la carvone.

Important

Règles de CIP :

Les règles de CIP sont des règles de classement d'atomes établies par Cahn, Ingold et Prelog, et sont utilisées depuis 1966.

Principe : On part d'un atome et on veut trier ses substituants par ordre de priorité.

Règles :

- On considère les premiers atomes de chaque substituant. Ces atomes sont triés par ordre de numéro atomique Z décroissant : par exemple, O est plus prioritaire que C.
- Si 2 de ces atomes sont identiques, il faut poursuivre la ramification pour ces deux atomes.
- Cas des doubles liaisons : les liaisons multiples sont comptées comme autant de liaisons simples. En revanche, on ne poursuit la ramification qu'une seule fois.

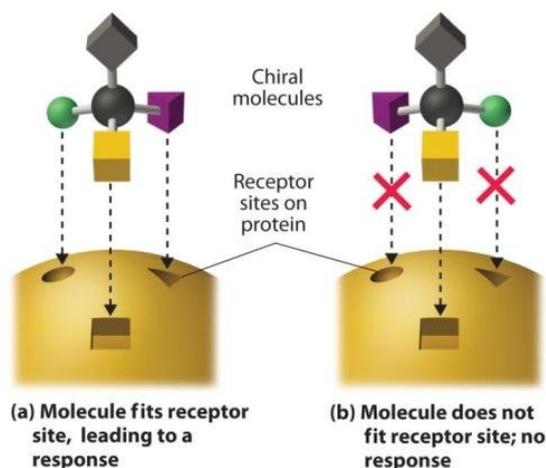
Ces règles permettent d'établir des règles de priorité entre atomes.

On peut alors trier ses substituants par ordre de priorité. Faisons-le sur un des énantiomères de la carvone. On choisit la représentation de la molécule qui place le groupement le moins prioritaire à l'arrière. On suit les groupements par ordre de priorité : cela fait un cercle. Si on parcourt ce cercle dans le sens horaire, on dit que le descripteur stéréochimique du carbone est R (de *rectus*, droite en latin : c'est le sens dans le

quel on va en haut du cercle). Sinon, on dit qu'il est S (de *severus*).

On choisit alors de mettre un R ou un S en préfixe. On comprend maintenant la différence entre la S-carvone (à droite sur l'image) et la R-carvone (à gauche). Et on peut même dessiner une molécule avec sa bonne représentation de Cram juste avec l'indication si le carbone asymétrique de la molécule est R ou S.

On peut enfin expliquer les différences olfactives entre les carvones par ce qu'on a appris. Face à un récepteur olfactif spécifique, les molécules ne sont donc plus équivalentes puisqu'elles n'ont pas la même structure spatiale.



Ainsi, les deux molécules n'étant pas compatibles avec les récepteurs, cela explique qu'elles n'auront pas les mêmes odeurs ! Le mystère est résolu.

↓ Transition

Ok ça change l'interaction avec un récepteur mais à part ça, y'a rien d'autre qui change ?

3 Propriétés des énantiomères

3.1 Des propriétés physiques similaires

Deux énantiomères ayant une structure très proche, la plupart de leurs propriétés physiques sont similaires. Ainsi deux énantiomères ont des températures de fusion égales, ont des propriétés de solubilité similaires et présentent la même densité.

↓ Transition

Mais alors comment les différencier ?

3.2 Mais une propriété optique différente

Pour un [exemple](#) de ce qui est effectivement fait niveau polarisation en STL.

Tous les phénomènes physiques cités précédemment sont des phénomènes symétriques mais face à des phénomènes dissymétriques, des énantiomères peuvent présenter des propriétés physiques différentes : c'est le cas de l'interaction avec une lumière polarisée. En effet, une solution de molécules chirales est capable de faire tourner la direction de polarisation d'une onde électromagnétique polarisée. On dit alors que ce sont des espèces **optiquement actives**. Pour quantifier cette rotation de la direction de la direction de polarisation, on utilise la loi de Biot

Important**Loi de Biot :**

Elle permet de relier l'angle de rotation α (en $^\circ$) de la polarisation de la lumière en sortie d'une longueur l (en dm) de solution de concentration c (g mL^{-1})

$$\alpha = [\alpha]_T^\lambda l c \quad (1)$$

$[\alpha]_T^\lambda$ est le pouvoir rotatoire spécifique de la molécule et dépend *a priori* de la température T de la solution et de la longueur d'onde λ de l'onde électromagnétique polarisée qui traverse cette solution.

Attention aux unités car le pouvoir rotatoire spécifique est toujours donné en $^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ mL}$. Il est aussi souvent donné pour une température $T = 20^\circ \text{C}$ et pour la raie D du sodium, soit $\lambda = 589 \text{ nm}$, on le note $[\alpha]_{20}^D$.

Deux énantiomères possèdent des pouvoirs rotatoires spécifiques de signe opposé. Il est donc possible de les identifier ainsi! On propose de vérifier la loi de Biot expérimentalement et de déterminer ainsi le pouvoir rotatoire spécifique de la carvone.

$$[\alpha]_{20}^D(\text{R-carvone}) = -61^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ mL} \quad [\alpha]_{20}^D(\text{S-carvone}) = +55^\circ \text{ dm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ mL} \quad (2)$$

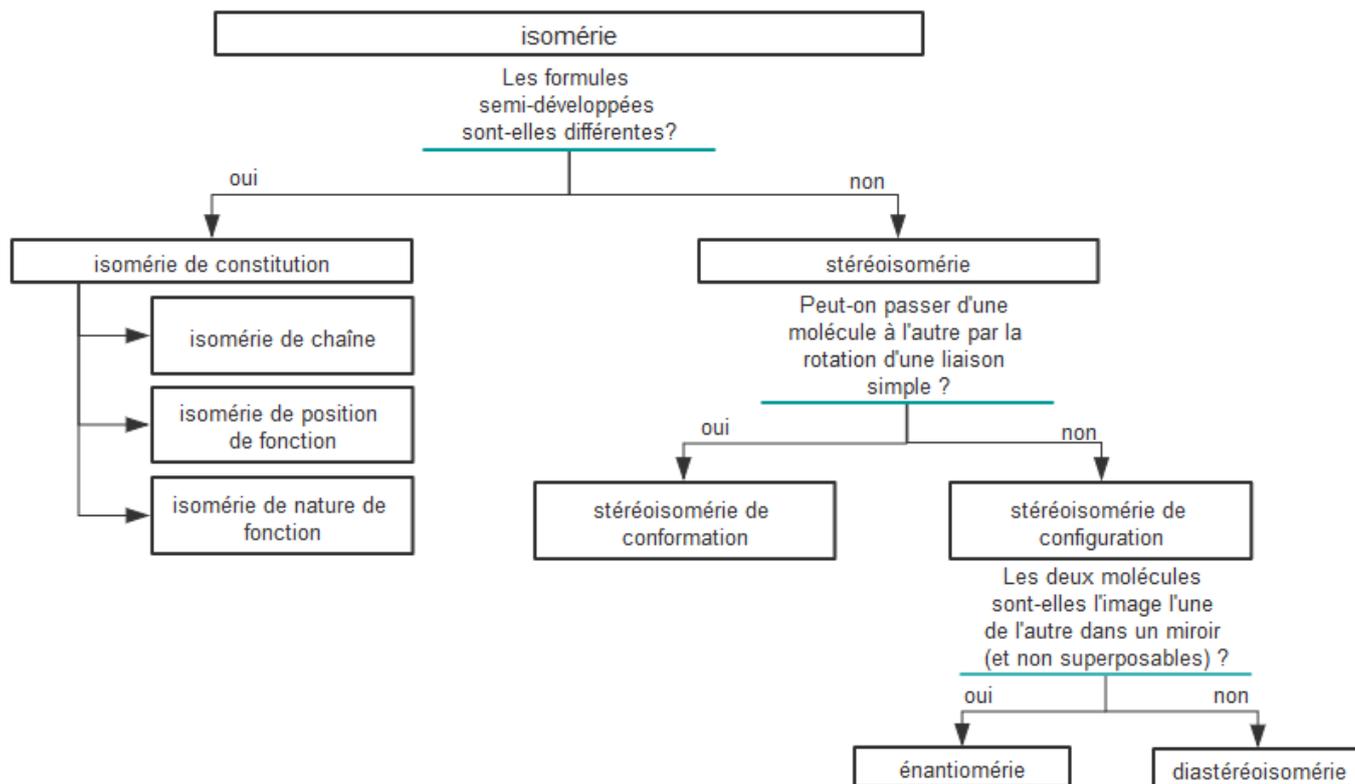
👨‍🔬 Expérience

Polarimétrie - Je pense on peut s'inspirer du *Blanchard - Chimie organique expérimentale* p.259 (excès énantiomérique du glucose)

C'est peut-être meilleur bail avec le polarimètre de Laurent... On a le temps pour expliquer son fonctionnement en vrai. On prélève 5 mL de carvone pure et on la met dans une fiole de 50 mL que l'on complète par de l'éthanol. Ça correspond à une concentration de 95.8 g L^{-1}

Conclusion

On peut résumer le tout dans le schéma suivant (il reste des trucs à voir pour les élèves) :



Ouverture en disant qu'on peut avoir plusieurs C* et donc on a des diastéréoisomères aussi qui eux ont des propriétés physiques différentes. (dédoublément par formation de sels diastéréoisomères ?)

Compléments

Questions

- Question ? Réponse

-

Commentaires

-

-