

LC 03 – Structure spatiale des molécules

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : Lycée, Terminale STL

Bibliographie



Prérequis

- Polarisation de la lumière
- Nomenclature
- Représentation de Cram
- Théorie VSEPR
- Règles CIP
- Isomérie Z/E

Expériences



Table des matières

1	Énantiomérie	2
1.1	Chiralité	2
1.2	Carbone asymétrique	3
2	Configuration absolue	3
2.1	Rappel des règles CIP	3
2.2	Détermination de la configuration absolue	3
2.3	Molécule avec plusieurs carbones asymétriques	3
3	Propriétés des énantiomères	4
3.1	Points communs	4
3.2	Pouvoir rotatoire	4
4	Questions et commentaires	5
4.1	Questions	5
4.2	Commentaires	5

Introduction

On a vu dans un cours précédent la théorie VSEPR qui permet de déterminer la structure spatiale autour d'un atome.

Aujourd'hui on va s'intéresser à la structure spatiale des molécules et on va voir l'importance de cette structure. Expérience introductive avec de la R-Carvone et L-carvone dissoutes dans l'éthanol (la R est toxique par ingestion et contact avec la peau mais sentir chill). On montre leurs formules topologiques, c'est la même.

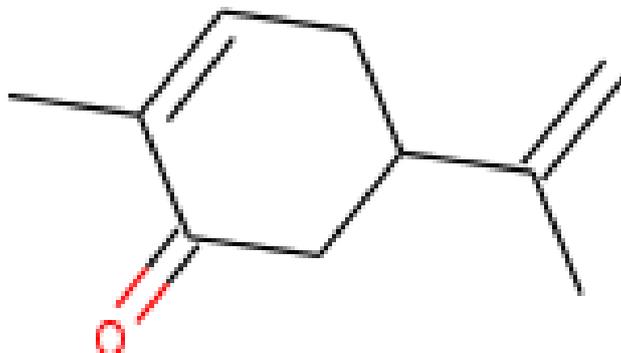


Fig. 1 : Représentation topologique de la carvone

Mais qu'est ce qui distingue ces deux molécules alors ?

1 Énantiométrie

Pour étudier la structure spatiale des molécules, on va avoir besoin d'outils que l'on va développer dans cette première partie.

1.1 Chiralité

Définition : un objet chiral n'est pas superposable à son image dans un miroir.

On peut donner plusieurs exemples : la main, une vis. C'est un terme qui peut aussi s'employer pour des molécules. On fait l'exemple avec des modèles 3D qu'on a fabriqué (exemples de molécules chirales ou pas). Pour représenter ces molécules et les différencier on devra utiliser la représentation de Cram que l'on a déjà vu.

Ceci nous amène à la définition d'énantiométrie.

Définition : deux molécules différentes images l'une de l'autre dans un miroir sont énantiomères.

C'est le cas des molécules que l'on a présenté initialement !

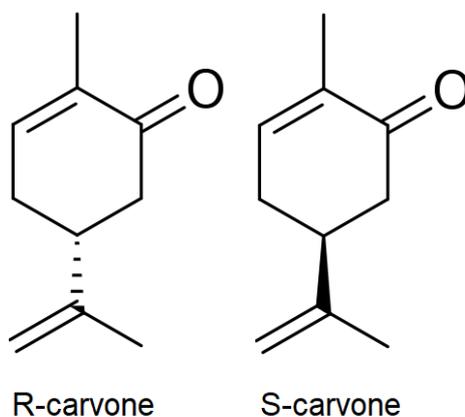


Fig. 2 : Représentation de Cram de la R-carvone et de la S-carvone

On les représente au tableau et on montre qu'elles sont bien images l'une de l'autre dans un miroir.

1.2 Carbone asymétrique

Comme on l'a vu dans l'exemple de la carvone, la différence de structure se faisait au niveau d'un carbone. Ce carbone est particulier on le nomme *carbone asymétrique* car comme on l'a vu sa structure spatiale a une influence il n'est donc pas symétrique.

Définition : un carbone asymétrique est un carbone dont les quatre substituants sont *différents*. C'est une condition nécessaire pour avoir des énantiomères.

On revient sur l'exemple de la carvone.

On a vu que la présence d'un carbone asymétrique faisait qu'à une représentation topologique correspondait deux molécules différentes. Le chimiste a besoin d'un marqueur de nomenclature pour différencier ces deux molécules, pour savoir si on parle de celle à l'odeur de menthe ou celle à l'odeur de cumin.

2 Configuration absolue

On va dans cette partie s'intéresser à décrire la nomenclature correspondant aux carbones asymétriques. Cette nomenclature s'appelle la *configuration absolue* du carbone asymétrique.

2.1 Rappel des règles CIP

On a déjà vu les règles CIP dans le cas de l'isomérisation Z/E des alcènes. Elles vont nous être utiles également dans la détermination de la configuration absolue du carbone asymétrique. On se souvient que la priorité d'un substituant est donnée par son numéro atomique Z, le substituant le plus prioritaire sera celui de Z maximal. Si parmi les atomes liés au carbone, deux sont les mêmes, on répète l'opération de manière récursive. Enfin, une double liaison compte comme deux simple liaisons.

2.2 Détermination de la configuration absolue

On va donner la méthode pour trouver la configuration absolue d'un carbone asymétrique.

- Classer les substituants du carbone selon les règles CIP.
- Représenter la molécule avec le groupe de plus faible priorité orienté vers l'arrière.
- On "tourne" dans le sens donné par les priorités. Si ce sens est horaire, la configuration absolue est **R**, si il est anti-horaire, elle est **S**.

On va revenir sur l'exemple de la carvone et déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques des deux énantiomères.

2.3 Molécule avec plusieurs carbones asymétriques

Ici la molécule n'avait qu'un seul carbone asymétrique. Mais il existe des molécules en ayant plusieurs.

On dit que deux molécules sont *isomères de configuration* si elles sont différentes et qu'elles ont la même formule semi-développée.

On a vu que les énantiomères étaient des isomères de configuration. Mais tous les isomères de configuration ne sont pas énantiomères. Justement, on définit des *diastéréoisomères* comme des isomères de configuration non énantiomères.

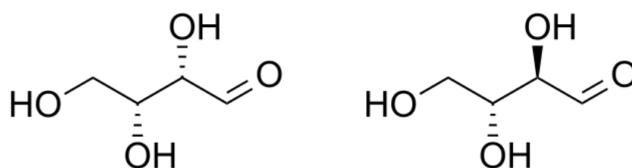


Fig. 3 : Exemple sur le 2,3,4-trihydroxybutanal

Si il y a le temps, discuter de pourquoi ils sont pas énantiomères, représenter des énantiomères.

Chaque carbone asymétrique apporte deux isomères de configuration ainsi si il y a n carbones asymétriques sur une molécule elle aura 2^n isomères de configuration.

3 Propriétés des énantiomères

3.1 Points communs

Deux énantiomères ont globalement les mêmes propriétés physiques. Ils ont ainsi la même température de fusion, le même spectre infrarouge et le même spectre de RMN du proton, contrairement au diastéréoisomères.

Ils ont également souvent des propriétés chimiques très similaires, et réagissent de la même façon, ainsi il est dur de faire des synthèses énantiosélective.

Le vivant est fortement sensible à la chiralité des molécules. Ainsi les deux énantiomères de la carvone ne réagissent pas de la même façon avec les récepteurs nasaux qui lui donnent son odeur. De façon similaire, seul un énantiomère de la deltaméthrine est un insecticide, l'autre est inactif.

↓ Il est donc important de pouvoir différencier deux énantiomères même si c'est difficile. Comment faire ?

3.2 Pouvoir rotatoire

On définit le *pouvoir rotatoire* comme l'angle de déviation d'une lumière polarisée rectilignement, pour un observateur situé en face du rayon incident. Le pouvoir rotatoire est lié à l'*activité optique* d'une substance, qui est sa capacité à faire tourner le vecteur d'un faisceau lumineux la traversant.

Pour un composé optiquement actif dissout dans un solvant on peut énoncer la loi de Biot :

$$\alpha = [\alpha]lc \quad (3.1)$$

- α est le pouvoir rotatoire, que l'on mesure
- $[\alpha]$ est le *pouvoir rotatoire spécifique* qui dépend de la température, de l'espèce dissoute, de la longueur d'onde de travail et du solvant. Une unité pour $[\alpha]$ est le $^\circ \text{cm}^{-1} \text{l mol}^{-1}$
- l est la longueur de la solution parcourue par le faisceau incident
- c est la concentration de l'espèce optiquement active

On mesure le pouvoir rotatoire d'un échantillon à l'aide d'un *polarimètre de Laurent* qui consiste en une cuve entre un polariseur et un analyseur éclairée par un faisceau parallèle.

☛ **Activité optique du saccharose**

On peut illustrer ça avec l'expérience de l'eau sucrée (le mieux serait de le faire avec la carvone), on fait une démonstration avec laser, polariseurs et analyseurs croisés et cuve.

On fait une droite de régression linéaire avec un véritable polarimètre de Laurent en faisant varier la concentration. Deux énantiomères ont un pouvoir rotatoire spécifique opposé, ainsi c'est un critère pour les distinguer.

On définit un *mélange racémique* comme un mélange constitué de 50 % d'un énantiomère et de 50 % de l'autre. On définit alors l'*excès énantiomérique* comme l'écart au mélange racémique

$$EE = \frac{|[R] - [S]|}{[R] + [S]} \quad (3.2)$$

On peut appliquer ça sur un exemple, mélange de S et de R carvone. On peut déterminer les proportions de chacune des configurations grâce au pouvoir rotatoire.

Conclusion

On a vu dans cette leçon qu'on pouvait distinguer deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir. On a développé la représentation de Cram, la nomenclature par les règles CIP. Les énantiomères sont difficiles à séparer du fait de leur propriétés similaires mais on peut les identifier par leur pouvoir rotatoire. Un enjeu des synthèses organiques est d'être capable de former préférentiellement un énantiomère plutôt qu'un autre : c'est la synthèse énantiosélective.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-