

LP03 – Structure spatiale des molécules (Lycée)

5 juin 2021

Clément Gidel & Pascal Wang

Niveau : TermS

Bibliographie

- ↗ Hachette termS →
- ↗ Belin TermS →
- ↗ Nathan TermS →

Prérequis

- Liaisons chimiques, fonctions chimiques
- Formules brutes, semi-développée, développée et topologique
- Isomérisation Z/E (1ère S)
- Règles CIP

Expériences

- ☞ Loi de Biot avec Carbone

Table des matières

1	Enantiomérisation	3
1.1	Chiralité	3
1.2	Carbone asymétrique	3
2	Configuration absolue	3
2.1	Rappel des règles CIP	3
2.2	Détermination de la configuration absolue	4
2.3	Molécule avec plusieurs carbones asymétriques	4
3	Propriétés des énantiomères	4
3.1	Points communs	4
3.2	Pouvoir rotatoire	4

Placement

1ère STL, ⚫ Règles CIP au programme de terminale mais Lewis, énantiomère au programme de 1ère, c'est un peu inversé mais on fait ce choix là

Préparation :

Plan : Prévoir pleins d'exemples pour illustrer chaque notion. Bien mettre en avant les defs claires et donner un message à la fin de chaque partie (comment on reconnaît des énantiomères, pourquoi c'est important, ..)

Diapo : On peut piocher dans Pascal un peu (chiralité, exemple du limonène)..

Plan : Clément

Le plan d'Antoine Ollivier est selon moi TB. On fait le choix d'axer la leçon sur la notion d'énantiométrie car c'est l'aspect stérochimique le plus subtil. De plus on mentionne les diastéréoisomères mais vite fait. Du coup le plan s'enchaîne bien et on a une expérience quantitative c'est cool! Le fil rouge avec les deux configurations de carvone c'est bien car on a qqch de démonstratif qui tient la route! On peut s'inspirer aussi de Lucas Gey.

Axer le contenu sur le diapo : reste à donner des bons exemples pour illustrer chaque concept. Penser à donner des def claires et éventuellement faire un récap de def importantes pour donner des messages. Typiquement, avec la def d'énantiomère, comment on les trouve, leur importance et comment en pratique on fait pour les séparer, tout ça c'est à résumer dans des messages forts

Reste à faire : Trouver quoi faire exactement comme manip (l'idéal c'est de faire la loi de Biot avec la carvone, mais une droite de type loi de Biot, montrer que le pouvoir rotatoire est l'opposé l'un de l'autre est une bonne idée à mon avis! Pour la carvone, on peut la diluer dans l'éthanol (sinon éther ça marche aussi) 10 fois pour avoir des angles corrects. Une valeur tabulée du pouvoir rotatoire spécifique : $[\alpha] = -62.46 \text{ deg.dm}^{-1}.\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7439#section=Other-Experimental-Properties>). De plus, la concentration de carvone pure est de 6.4 mol/L . A mon avis le plus pertinent serait de montrer que l'un est opposé de l'autre, on fait 2 droites de régressions et on remonte au pouvoir rotatoire de chaque espèce).

Je suis cependant chaud d'ajouter une sous partie sur la configuration de Cram (programme : 1ere STL) pour bien motiver l'énantiométrie et pas rentrer trop rapidement dans le vif du sujet avec un I) Enantiométrie et direct chiralité. Un rappel est important à mon avis.

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.

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

1 Enantiométrie

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 différents images l'une de l'autre dans un miroir sont énantiomères.

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

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'isomérie 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 absolue 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.

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 :

$$\alpha = [\alpha]lc \quad (1)$$

- 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

$$EE = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \quad (2)$$

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.