

LC-03-Structure spatiale des molécules (Lycée)

Maud

12 juin 2022

Pré-requis

-

Références

🚩 Cours structure spatiale 1er SPCL Les images viennent globalement du même livre de lycée Physique Chimie TS, enseignement de spécialité, hachette, 2012.

Table des matières

1	Introduction	2
2	Notion de carbone asymétrique	3
2.1	Représentation de Cram (rappel)	3
2.2	Stéréoisomérisation	4
3	Stéréoisomères avec un atome de carbone asymétrique	4
3.1	Chiralité	4
3.2	Règle CIP	5
3.3	Configuration absolue	5
3.4	Comparaison des propriétés physiques des énantiomères	5
4	Stéréoisomères avec deux carbones asymétriques	6
4.1	Diastéréoisomères	6
4.2	Isomérisation Z/E	7
4.3	Comparaison des propriétés physiques de diastéréoisomères	7
5	Conclusion	8
6	Fonctions chimiques et Nomenclature	9
7	Représentation de Cram	9
7.1	Règles	9
7.2	Carbones asymétriques	9
8	Isomères	9
8.1	Isomères de constitution	9
8.2	Conformères	9
8.3	Enantiomères	9

Remarque

Les élèves de Terminale Générale voient très peu de chose à ce sujet : isomérisation de constitution avec la formule topologique, les familles de fonction, etc. On en fera pas une leçon. Cette leçon au lycée peut être vue en première STL physique chimie mathématique, en Terminale STL physique chimie et mathématique. Les élèves verront la loi de Biot mais plus tard dans l'année de Terminale cela sera l'occasion de revenir sur les notions de stéréoisomérisation vues ici. La leçon est du niveau de Terminale. Dans le cas où on est obligé de la faire niveau première, il faut diviser le programme en deux en fonction de l'élément imposé : schéma de Lewis/polarité (cf. leçon de Louis) soit isomérisation/formule chimique/Cram/conformation/énantiomères.

1 Introduction

Introduction pédagogique

Les élèves ont vu en première (cf. LC-35-De la structure des entités aux propriétés physiques de la matière (Lycée))

- la structure spatiale des molécules avec la théorie de la VSEPR
- Formules chimiques de molécules organiques : chaîne carbonée, groupe caractéristique.
- Isomérisation : Identifier des isomères de chaîne, de position ou de fonction.
- Représentation de Cram.
- Conformations.
- fonctions chimiques
- Atome de carbone asymétrique.
- Énantiomérisation.

"Cette partie du programme est l'occasion de revenir sur la notion d'atome de carbone asymétrique abordée en classe de première et sur la géométrie des molécules. Les notions de chiralité et de diastéréoisomérisation sont introduites en complément de la notion d'énantiomérisation. Elles sont primordiales pour l'étude des synthèses chimiques dans lesquelles la géométrie des molécules joue un rôle important. Le monde du vivant est asymétrique, la plupart des biomolécules étant chirales. Les processus biologiques (catalyse enzymatique, reconnaissance récepteur-hormone ou neurotransmetteur ...) discriminent les différents stéréoisomères, ce qui induit des réponses physiologiques différentes. Ces notions ont des implications dans les domaines pharmaceutique, agro-alimentaire ou de la bioproduction." → donner des exemples que l'on rencontre dans la nature (enzyme, médicaments, etc) ; On peut aller rapidement sur la représentation de Cram et la notion d'énantiomère.

Objectifs pour les profs

- revenir sur les notions vues en première
- mettre en lien avec les autres domaines scientifiques (alimentaire, pharmaceutiques, bio)
- S'approprier à nouveau le tableau périodique pour pouvoir classer les substituants du carbone pour la règle CIP
- familiariser les élèves à la géométrie dans l'espace

Objectifs pour les élèves

- Reconnaître si une molécule est chirale
- distinguer les énantiomères et les diastéréoisomères
- Associer les énantiomères d'un couple à leur configuration absolue R/S
- voir le lien entre les énantiomères et les propriétés biologiques

Activités pour les élèves

- manipuler les modèles moléculaires pour se familiariser avec la géométrie dans l'espace

On parlera pas du pouvoir rotatoire parce qu'ils le voient plus tard en cours de SPCL en terminale (on est dans le programme physique chimie mathématique). Les mains, les chaussures, les coquilles d'escargot, certaines plantes... sont des objets chiraux : leur structure n'est pas superposable à leur image dans un miroir. Une molécule est chirale si elle possède deux formes énantiomères dont toutes les propriétés physico-chimiques sont identiques (masse, point de fusion, solubilité...), la seule différence étant qu'elles font tourner la lumière polarisée de manière opposée.



FIGURE 1 – coquille d'escargot

Introduction générale

Remarque

C'est Louis Pasteur qui évoque l'énantiométrie en premier avec des cristaux de sel de l'acide tartrique dont la structure était étonnamment l'image de l'autre.

2 Notion de carbone asymétrique

2.1 Représentation de Cram (rappel)

Dans une molécule, un atome de carbone forme généralement 4 liaisons avec des atomes voisins, afin de respecter la règle de l'octet. Lorsqu'il forme 4 liaisons simples avec 4 autres atomes, on dit qu'il est tétraédrique. D'après la théorie VSEPR, un tel atome de carbone est de type AX₄E₀ et présente une géométrie tétraédrique autour de lui. On donne l'exemple du méthane. On peut montrer que avogadro ou avec des modèles moléculaires. **Comment représenter la géométrie tétraédrique autour d'un atome de carbone dans un espace à 2 dimensions ?** Pour cela, on utilise la représentation de Cram que vous avez déjà vu en première. On rappelle les conventions pour représenter les molécules en convention de Cram. La représentation de Cram permet de représenter la position des atomes dans l'espace en utilisant les conventions suivantes :

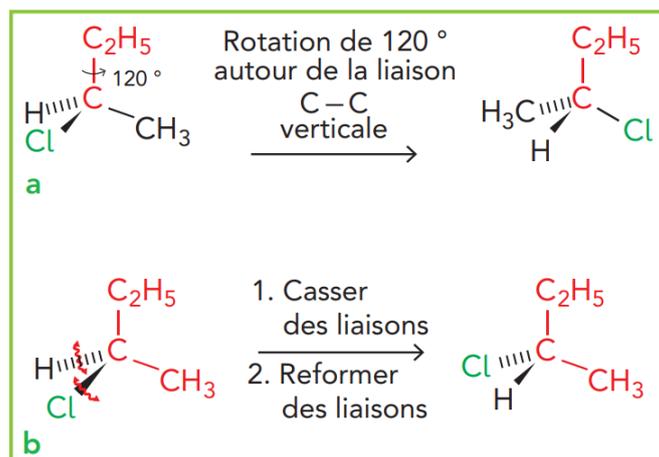
- Les liaisons qui s'effectuent dans le plan de la feuille sont représentées par :
- Les liaisons entre un atome situé dans le plan de la feuille et un atome situé en avant de ce plan sont représentées par :
- Les liaisons entre un atome situé dans le plan de la feuille et un atome situé en arrière de ce plan sont représentées par :

On donne l'exemple du méthane au tableau puis on peut montrer des molécules plus compliquées qui rentrent dans l'esprit du programme : la vitamine C, le glucose, le limonène.

On remarque la représentation de Cram donne tout son sens lorsque l'on a un carbone asymétrique : un carbone qui possède 4 substituant différents. ON peut reprendre les exemples précédent.

Transition

Maintenant que l'on a les outils pour représenter les molécules dans l'espace. On peut s'intéresser aux relations de structures entre les molécules dans l'espace. Autrement dit, on va s'intéresser aux stéréoisomères.



Doc. 7 Illustration de la différence entre :
 – stéréoisomérisie de conformation (a);
 – stéréoisomérisie de configuration (b).

FIGURE 2 – Différence entre stéréoisomère de configuration et de conformation

2.2 Stéréoisomérisie

Définition

Deux molécules sont stéréoisomères lorsqu'elles correspondent à la même formule plane, mais ne sont pas superposables. On attend pas formule plane : la formule brute, la formule développée, la formule semi-développée ou la formule topologique.

Ainsi, deux stéréoisomères diffèrent par la disposition de leurs atomes dans l'espace. Il existe deux types de stéréoisomères :

- les stéréoisomères de conformation ;
- les stéréoisomères de configuration

On passe d'un stéréoisomère de conformation à un autre par **rotation** autour d'une liaison simple. En revanche, pour passer d'un stéréoisomère de configuration à un autre, il est nécessaire de **briser** des liaisons chimiques. Il ne faut pas confondre les deux termes configuration et conformation : Deux stéréoisomères de configuration sont deux molécules différentes, alors que deux stéréoisomères de conformation sont deux agencements spatiaux différents d'une même molécule.

Transition

Vous avez déjà pu voir comment on peut passer d'un conformère à l'autre par rotation autour d'une liaison simple l'année dernière. On va détailler par la suite les liens qui existent entre les isomères de configuration.

3 Stéréoisomères avec un atome de carbone asymétrique

3.1 Chiralité

On commence la partie par une manip' introductif avec les jeux de molécules. On prend un molécules que l'on place devant un miroir on montre que l'on ne peut pas les superposer. On reprend la même molécule et on dessine au tableau les deux énantiomères. On prend l'exemple suivant.

Définition

Un objet est dit chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. On appelle énantiomérisie la relation existant entre cet objet et son image. Les molécules peuvent également être chirales si elles possèdent au moins un atome de carbone asymétrique et ne présentent pas d'axe, de plan ou de centre de symétrie.

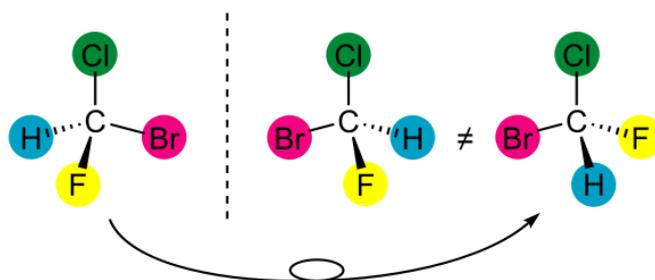


FIGURE 3 – Relation de chiralité

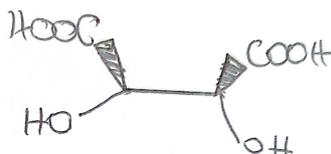


FIGURE 4 – molécule achirale

On peut alors aussi définir des molécules achirale qui elle est superposable à son image dans un miroir. On donne l'exemple suivant. On distingue la différence entre une molécule chirale (solo) et deux molécules énantiomères (paire).

Transition

Pour caractériser des énantiomères différents, il est nécessaire d'étudier la configuration absolue du (des) atome(s) de carbone asymétrique(s) présent(s) dans les molécules.

3.2 Règle CIP

Trois chimistes ont travaillé sur la chiralité et ont proposé des règles à suivre pour déterminer la configuration absolue d'un atome de carbone asymétrique : ceux sont les règles CIP (Cahn, Ingold et Prelog). On suit les règles suivantes :

- Un atome de numéro atomique plus élevé a la priorité sur un atome de numéro atomique le plus faible
- En cas d'égalité pour les atomes au 1er rang, on applique la même règle aux atomes qui leurs sont liés (2nd rang), et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on atteigne une différence.
- Une liaison multiple équivaut à plusieurs liaisons simples entre les 2 atomes

3.3 Configuration absolue

Une fois que l'on a identifié l'ordre de priorité, on peut classer les groupes liés à un atome de carbone asymétrique C^* par ordre de priorité : $1 > 2 > 3 > 4$. On regarde ensuite dans l'axe $C^* \rightarrow 4$ et on observe dans l'ordre de priorité décroissant 1-2-3 les 3 autres substituants. On aura alors deux configurations absolues possibles : la configuration R ou la configuration S. On reprend les exemples donnés avant pour les molécules achirales.

3.4 Comparaison des propriétés physiques des énantiomères

Les énantiomères présentent les mêmes caractéristiques physiques (température de changement d'état, masse volumique, etc) et chimiques. Elles n'ont généralement pas les mêmes propriétés biochimiques.

On a les exemples suivants :

- Le (R)-(+)-limonène est le constituant principal de l'huile essentielle d'orange et de citron. Son énantiomère (le (S)-(-)-limonène) possède, quant à lui, une odeur proche du pin. Deux énantiomères ont des propriétés biologiques différentes.

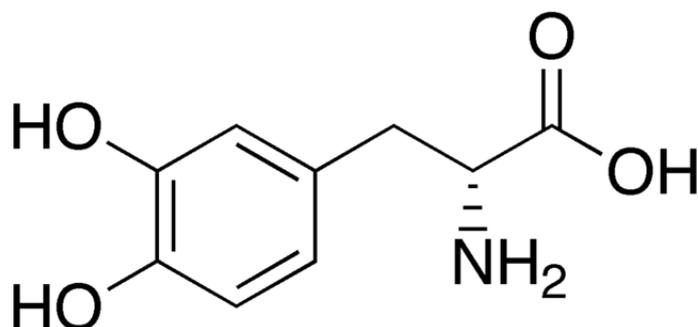
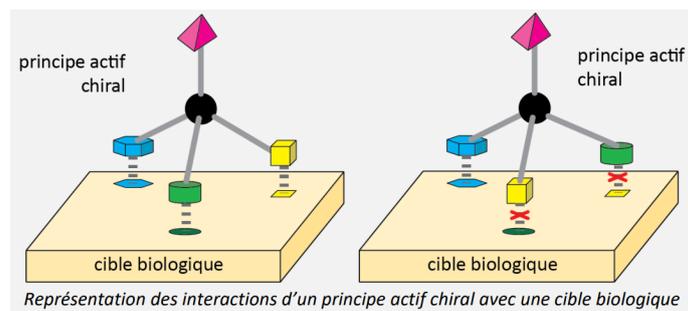


FIGURE 5 – D-dopa (toxique)

- La L-dopa, par exemple, est le médicament de base dans le traitement de la maladie de Parkinson, alors que la D-dopa est toxique. Tout le génie de la chirotechnologie consiste à essayer de mettre au point des procédés permettant de produire, à l'échelle industrielle et à un coût raisonnable, l'énantiomère utile seul. En effet, lorsqu'elle est réalisée sans précautions particulières, la synthèse d'une molécule chirale donne un mélange racémique.

Un mélange contenant les deux énantiomère en proportions égales (mélange équimolaire) est appelé **mélange racémique**.

Transition

Maintenant que l'on a vu comment caractériser des molécules simples avec un unique carbone asymétrique, on peut regarder le cas des molécules avec deux ou plusieurs carbones asymétriques.

4 Stéréoisomères avec deux carbones asymétriques

4.1 Diastéréoisomères

Remarque

Si on veut faire des manip' qualitatives, on peut aller voir [ICI](#).

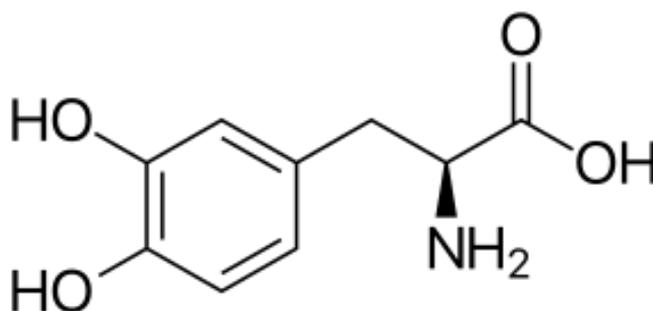
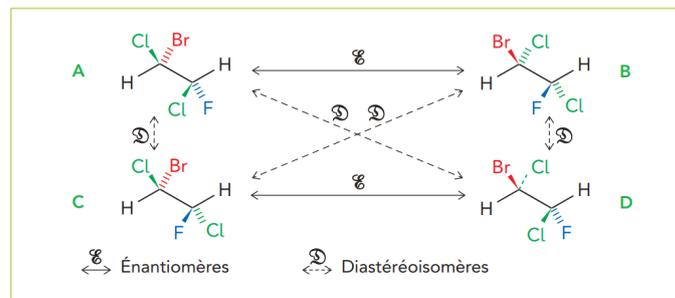


FIGURE 6 – L-dopa (traitement)



Doc. 12 Relations de stéréoisomérisation dans le cas d'une molécule possédant deux atomes de carbone asymétriques.

FIGURE 7 – Relation entre diastéréoisomères et énantiomères



FIGURE 8 – Exemple de diastéréoisomères

Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas énantiomères.

Transition

On vient de voir que les carbones asymétriques étaient à l'origine de relation d'énantiomérisation et de diastéréoisomérisation. Il existe un autre type de structures que l'on retrouve dans les molécules organiques qui est à l'origine de diastéréoisomérisation. Vous avez vu, en classe de première que la double liaison CC ne permettait pas de rotation autour de la liaison : elle cause ce qu'on appelle l'isomérisation Z/E.

4.2 Isomérisation Z/E

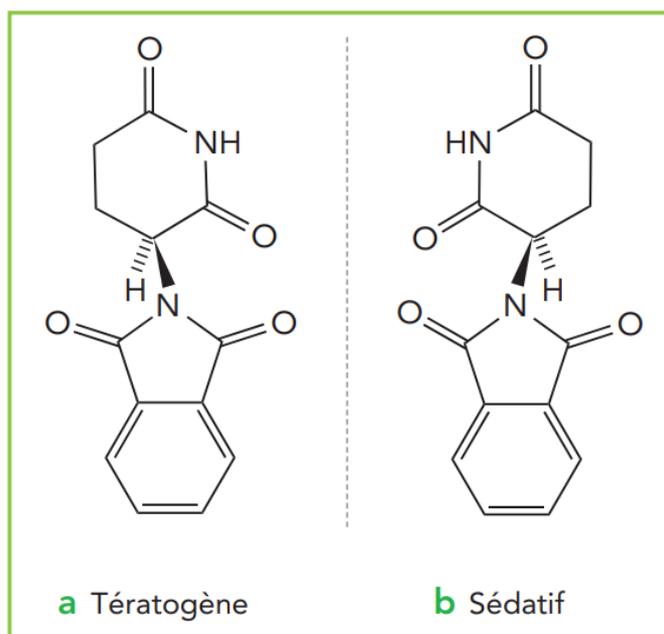
Lorsque, de part et d'autre de la double liaison d'un composé de formule $AHC=CHB$, les groupements d'atomes A et B ne sont pas des atomes d'hydrogène H, il existe deux stéréoisomères de configuration appelés Z et E :

- dans le stéréoisomère Z, les deux atomes d'hydrogène se trouvent du même côté de la double liaison ;
- dans le stéréoisomère E, ils se trouvent de part et d'autre de la double liaison.

On fait un schéma avec le propène et l'acide fumarique et l'acide maléique. On entoure les groupes prioritaires. On dit que Z est Z qui est E.

4.3 Comparaison des propriétés physiques de diastéréoisomères

Les diastéréoisomères présentent des propriétés physiques et chimiques différentes.



■ **Doc. 10** Les deux énantiomères de la thalidomide ont des propriétés biochimiques différentes : l'énantiomère (a) est tératogène (provoque des graves malformations sur les fœtus) alors que l'énantiomère (b) est un sédatif (calmant).

FIGURE 9 – structure du thalidomide

Nom	Acide Maléique	Acide Fumarique
Formule topologique		
Isomérisation	Z	E
pK_A	1.83 ; 6.07	3.03 ; 4.44
Température de fusion T_f	131°C	287°C
Solubilité s à 25°C en $g \cdot L^{-1}$	780	6.3
Densité en $g \cdot cm^{-3}$	1.63	1.59

5 Conclusion

Enjeu médicaux : thalidomide (attention le centre stéréogène n'est pas un carbone mais un azote).

BO

Transition

Si la leçon est niveau première.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Représentations spatiales. Chiralité. Diastéréoisométrie, énantiométrie. Règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP). Configuration absolue <i>R</i> et <i>S</i> . Isométrie <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'énantiométrie et de diastéréoisométrie entre différents stéréoisomères sur des modèles moléculaires ou en utilisant un logiciel de représentation moléculaire.

FIGURE 10 – BO Tle SPCL

6 Fonctions chimiques et Nomenclature

7 Représentation de Cram

7.1 Règles

7.2 Carbones asymétriques

8 Isomères

8.1 Isomères de constitution

8.2 Conformères

8.3 Enantiomères

Transition

L'autre leçon possible en première

Aller voir la leçon de louis sur De la structure spatiale des espèces chimiques à leurs propriétés physiques