

---

## STRUCTURE SPATIALE DES MOLÉCULES

---

### Niveau

1er STL

### Programme (STL 1er)

#### Constitution de la matière

- **De la structure spatiale des espèces chimiques à leurs propriétés physiques**

Les schémas de Lewis, déjà abordés en classe de seconde, sont exploités afin de prévoir la géométrie de molécules ou d'ions constitués d'éléments des trois premières lignes de la classification périodique, dans le cadre de la théorie VSEPR. Ce premier modèle permet d'interpréter certaines propriétés physiques des espèces chimiques, avec des allers-retours entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique. Une attention particulière est accordée aux molécules organiques afin de familiariser les élèves avec des molécules rencontrées notamment en biochimie-biologie et leurs différentes représentations.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion. Théorie VSEPR.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Interpréter ou établir le schéma de Lewis de molécules ou d'ions contenant des doublets liants, doublets non-liants, doubles liaisons, triples liaisons.</li> <li>- Utiliser la théorie VSEPR pour déterminer la géométrie d'espèces de formules chimiques <math>AX_nE_m</math>, avec <math>n+m \leq 4</math>, l'atome central étant donné.</li> <li>- Écrire des formes mésomères des ions nitrate et carbonate pour interpréter leur géométrie.</li> </ul> <b>Capacité numérique</b> : utiliser un logiciel de représentation moléculaire pour visualiser une molécule.
Électronégativité, liaison covalente polarisée. Polarité d'une molécule. Liaisons intermoléculaires. Lien entre structure et propriétés physiques.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Représenter les charges partielles localisées sur les atomes d'une liaison covalente en utilisant des valeurs d'électronégativité tabulées.</li> <li>- Relier la polarité éventuelle d'une molécule et sa géométrie.</li> <li>- Définir et identifier les liaisons hydrogène et de Van der Waals ; représenter les liaisons hydrogène.</li> <li>- Connaître et comparer les ordres de grandeur des énergies des liaisons intermoléculaires et covalentes.</li> <li>- Interpréter ou classer qualitativement les valeurs des températures ou des énergies de changement d'état d'espèces chimiques en comparant leurs structures.</li> </ul>
Formules chimiques de molécules organiques : chaîne carbonée, groupe caractéristique. Isomérisation. Représentation de Cram. Conformations.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Écrire les formules développées, semi-développées et topologiques de molécules organiques.</li> <li>- Repérer les groupes caractéristiques dans une formule chimique donnée.</li> <li>- Identifier des isomères de chaîne, de position ou de fonction.</li> <li>- Dessiner la représentation de Cram de différents conformères non cycliques.</li> </ul> <b>Capacités expérimentales/numériques</b> : construire, à partir de modèles moléculaires ou à l'aide d'un logiciel de représentation, différentes conformations d'une même molécule.
Fonction chimique. Nomenclature de molécules organiques. Acide $\alpha$ -aminé, acide gras.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Associer les fonctions alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique et amine à un groupe caractéristique.</li> <li>- Associer le nom d'une molécule organique non cyclique à sa formule semi-développée.</li> <li>- Identifier et représenter un acide <math>\alpha</math>-aminé et un acide gras.</li> </ul>

FIGURE 1 – STL première

Atome de carbone asymétrique. Énantionémie.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Identifier un atome de carbone asymétrique.</li> <li>- Définir une relation d'énantionémie.</li> <li>- Dessiner la représentation de Cram de deux énantiomères.</li> </ul> <p><b>Capacités expérimentales/numériques :</b> reconnaître deux énantiomères dans le cas d'un seul atome de carbone asymétrique, à partir de modèles moléculaires ou à l'aide d'un logiciel de représentation.</p>
--	---

FIGURE 2 – *STL première (fn)*

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

FIGURE 3 – *STL terminal*

En plus en science de laboratoire terminal il y a :

- Stéréochimie, mélange racémique.
- Loi de Biot, excès énantiomérique.
- Déterminer les différents stéréoisomères formés à partir d'un même carbocation et repérer les couples d'énantiomères et les diastéréoisomères.
- Polarisation naturelle et rectiligne des ondes électromagnétiques.
- Prévoir l'effet d'un polariseur sur une lumière naturelle et sur une onde polarisée rectilignement.
- Associer l'activité optique d'une solution à la chiralité des espèces chimiques. Activité optique. Loi de Biot. Pouvoir rotatoire
- Exploiter la loi de Biot
- Relier le pouvoir rotatoire d'un mélange de stéréoisomères à sa composition.
- Capacités expérimentales :
- Produire et analyser une lumière polarisée rectilignement.
- Distinguer une lumière polarisée rectilignement, non polarisée ou partiellement polarisée.
- Déterminer une concentration d'une espèce optiquement active à partir de la mesure de son pouvoir rotatoire

## Prérequis

- Représentation de Lewis
- Représentation de Cram
- Formule développée des molécules
- Numéro atomique
- Polarisation de la lumière

# Bibliographie

—

## Expériences

- Logiciel de représentation 3D ?
- Modèle moléculaire
- Polarimètre de Laurent
- Isomères de constitution

## Table des matières

<b>1 De la représentation de Lewis à une représentation 3D : VSEPR</b>	<b>3</b>
1.1 La théorie VSEPR . . . . .	3
1.2 Application : moment dipolaire d'une molécule . . . . .	4
<b>2 Isoméries et propriétés des molécules organiques</b>	<b>5</b>
2.1 Isomérie de conformation . . . . .	5
2.2 Isomère de configuration . . . . .	5
2.2.1 Enantiomères : . . . . .	5
2.2.2 Diastéréoisomères : . . . . .	5
<b>3 Chiralité et descripteur stéréochimique</b>	<b>6</b>
3.1 Règles de CIP . . . . .	6
3.2 Descripteur stéréochimique . . . . .	6
3.3 Application : loi de Biot . . . . .	6
<b>4 Annexe</b>	<b>7</b>
4.1 Isomères de constitution . . . . .	7
4.2 Carbone assymétrique (à ne pas faire, trop long) . . . . .	7

## Introduction

Exemple introductif :

Exemple de la carvone à l'odeur de menthe verte et de son énantiomère à l'odeur de fenouil ou aneth.

Je prend l'exemple de la Carvonne On observe les propriétés suivante, mais si on essaye de caractériser la molécule, on obtient dans les deux cas :  $C_{10}H_{14}O$ . 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.

## 1 De la représentation de Lewis à une représentation 3D : VSEPR

On va chercher à comprendre comment une molécule peut s'organiser en 3D (car on sais que notre monde est pas plat). Malgré la représentation des molécules selon la formule développée, qui est plane, vous savez d'après la représentation de Cram que les molécules ont une structure 3D (exemple avec les modèles moléculaires).

### 1.1 La théorie VSEPR

VSEPR ca veut dire "Valence Shell Electron Pair Repulsion" soit a peut 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 liées et les doublets non liants se repoussent. Ainsi les molécules vont avoir une géométrie qui permet d'éloigner le plus possible ses constituant. 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.

Il faut trouver un tableau sympa... ya celui la mais faut rajouter des dessins :P Est-ce qu'on le met sur diapo et on le présente étape par étape ?

$AX_nE_p$	Figure de répulsion	Géométrie	Exemple
$n + p = 2$	Linéaire	Plane	$\text{CO}_2$
$n + p = 3$	Triangulaire	$AX_3$ : Triangulaire plane $AX_2E_1$ : coudée	$\text{CO}_3^{2-}$ $\text{NO}_3^-$
$n + p = 4$	Tétraédrique	$AX_4$ : Tétraédrique $AX_3E_1$ : Pyramidale $AX_2E_2$ : Coudée	$\text{CH}_4$ $\text{NH}_3$ $\text{H}_2\text{O}$
$n + p = 5$	Bipyramide à base triangle	$AX_5$ : Bipyramide à base triangle $AX_4E_1$ : Disphénoïde (osef) $AX_3E_2$ : Forme de "T" (osef aussi) $AX_2E_3$ : Linéaire $AX_1E_4$ : hors octet... oseb	$\text{PCl}_5$ $\text{SF}_4$ $\text{ClF}_3$ $\text{I}_3^-$
$n + p = 6$	Octaèdre	$AX_6$ : octaèdre (osef des autres cas...)	$\text{SF}_6$

Comment ça marche : on compte le nombre de voisin  $n$  et de doublet non liant  $p$  (paire) d'un atome. On peut l'écrire sous la forme  $AX_nE_p$ . La somme  $n + p$  nous renseigne sur la figure de répulsion que prend l'ensemble de la molécule, puis on place atomes et doublets (sachant qu'ils prennent un peu plus de place). Le non de la géométrie est donné par la position des atomes.

Par exemple on a coudé pour l'eau et triangulaire plan pour le carbonate (par mésomérie toutes les liaisons sont équivalentes dans cet ion).

## 1.2 Application : moment dipolaire d'une molécule

La géométrie des molécule va pouvoir nous indiquer la polarité des molécules. Exemple l'eau est polaire, mais pas  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ... Attention, on n'oublie pas que la liaison C – H est considérée comme non polarisée !

## 2 Isoméries et propriétés des molécules organiques

Vous savez déjà que la formule brute ne suffit pas à différencier toutes les molécules : il faut passer par les formules développées pour vérifier que les espèces considérées ne sont pas des isomères de constitution. Pour rappel :

**Isomères** : même formule brute mais formule développée différentes.

On va s'intéresser ici à la structure spatiale on peut se demander ce qu'il se passe lorsque l'on tourne dans l'axe d'une liaison : montrer sur un modèle moléculaire que ça change la structure spatiale. On va avoir besoin de la notion de **stéréoisomères** : Même formule brute et développée mais des organisations spatiales différentes. On en distingue 2 types :

### 2.1 Isométrie de conformation

**Isomère de conformation** :

On passe de l'un l'autre en tournant une liaison.

Mais cela est insuffisant pour différencier les cas de l'exemple du début : faire tourner autour d'une liaison simple ne change pas la molécule..

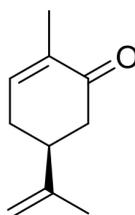


FIGURE 4 – Carvone

### 2.2 Isomère de configuration

On dit que deux espèces sont des isomères de configuration lorsque ce sont des stéréoisomères mais que l'on ne peut passer de l'un à l'autre par rotation autour d'une liaison simple.

Exemples avec les modèles moléculaires.

C'est dans ce cas qu'il est intéressant d'utiliser la représentation de Cram.

On différencie 2 types de d'isomères de configuration :

#### 2.2.1 Enantiomères :

On dit que deux molécules sont énantiomères l'une de l'autre lorsque ce sont des stéréoisomères de configuration images l'une de l'autre dans un miroir. Une molécule avec 2 énantiomères est dite **chirale**. A noter que la définition est valable pour tout objet.

Montrer qu'elles ne sont pas superposables avec des modèles moléculaires ; parler de l'exemple des mains droite et gauche.

**Point méthode** : pour savoir si une molécule est chirale, dessiner son image dans un miroir et voir si les 2 molécules sont superposables. Si elles ne sont pas superposables : elles sont énantiomères et donc chirales.

**Propriétés** :

Des énantiomères ont des propriétés physiques identiques (même température de fusion/d'ébullition, solubilité,...) ! Il est difficile de les séparer. Un mélange d'énantiomères de mêmes proportions est appelé racémique.

(On parle d'activité optique plus tard)

**Isomérisation par carbone asymétrique** : Un carbone asymétrique est un centre stéréogène : le montrer avec les modèles moléculaires.

#### 2.2.2 Diastéréoisomères :

On dit que 2 molécules sont diastéréoisomères lorsque ce sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont ni images l'une de l'autre dans un miroir, ni superposables.

Exemple : cis-1,2-dichlorocyclohexane, trans-1,2-dichlorocyclohexane.

**Point méthode :** Pour savoir si deux molécules sont diastéréoisomères : vérifier qu'elles sont non superposables et non images l'une de l'autre dans un miroir (évidemment, elles doivent être stéréoisomères de configuration!).

Des diastéréoisomères n'ont pas les mêmes propriétés physiques. On peut donc les séparer grâce à leurs température d'ébullition par exemple à l'aide d'un Banc Koffler.

Un exemple de cas de diastéréoisomérisation est le cas de double liaisons.

### Isomérisation par double liaison

Un cas un peu particulier et à part est celui des doubles liaisons : si l'enchaînement des atomes est le même, la structure spatiale est différente. Montrer sur une animation/un modèle/ un exemple qu'il peut être impossible de différencier 2 molécules avec le même nom (sans parler de Z-E, juste montrer qu'il y a ambiguïté)

On parle là aussi de diastéréoisomères : ils vérifient donc les mêmes propriétés.

Exemple : acides maléique et fumarique.

Certaines molécules comme la rhodopsine (formé de l'opsine et de la rétinal (les deux sont "emboîtés")), sont capable de s'isomériser grâce à la lumière : la partie du rétinal de la rhodopsine passe de 11-cis à tout trans. Ce mécanisme est à l'origine du signal nerveux de la vision.

**Il faut donc préciser certaines choses si on veut pas se tromper : comment différencier ces molécules ? Comment différencier la carvone et "son double maléique (qui pue le fenouil)" ?**

## 3 Chiralité et descripteur stéréochimique

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

### 3.1 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 :**

- Définition : 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. Exemple : acide 2-hydroxypropanoïque.
- 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. Mais à quoi ça peut bien servir??

### 3.2 Descripteur stéréochimique

On a déterminé un ordre de priorité entre atomes. On va maintenant lier cette notion aux stéréoisomères de configuration qu'on a étudié juste avant.

On a vu que les doubles liaisons étaient une autre source de stéréoisomérisation. On différencie les doubles liaisons selon que les 2 groupements les plus prioritaires de la double liaison sont situés du même côté ou non de la double liaison. Exemples : pent-2-ène.

Si les 2 groupements prioritaires sont du même côté, on dit que l'espèce est de type Z (de Zusammen en allemand). Sinon, on dit qu'elle est E (de Entgegen). Dessiner les deux cas.

Application : la (Z)-rhodopsine (mécanisme à la base de la vision).

### 3.3 Application : loi de Biot

Une dernière propriété intéressante des molécules chirales est leur activité optique. Une solution contenant des espèces chirales fait tourner l'angle de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement (faire un dessin). Pour une espèce présente en concentration  $C$ , on écrit :

$$\alpha = [\alpha_0]_D \times l \times c$$

$[\alpha_0]_D$  est appelé pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce concernée. Il est mesuré à  $\lambda = 589\text{nm}$  (qui correspond à la longueur d'onde de la raie jaune du sodium),  $20^\circ\text{C}$ , dans l'éthanol. Il s'exprime le plus souvent en  $^\circ \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$  et dépend aussi du solvant et de la température.

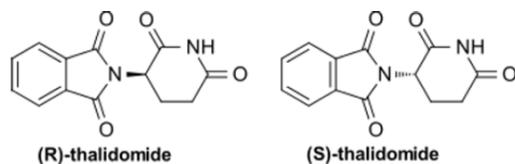


FIGURE 5 – (R)-Thalidomide et (S)-Thalidomide

Cette loi est additive.

Si  $[\alpha_0]_D$  est positif, la substance est dite dextrogyre : lorsqu'on regarde la polarisation "en face", le sens de rotation est horaire ; à l'inverse, on parle de substance dextrogyre.

Dans le cas particulier d'un mélange racémique (= mélange d'énantiomères dans les mêmes proportions), l'activité optique est nulle. Le pouvoir rotatoire spécifique de 2 énantiomères est opposé.

## Conclusion

Beaucoup de notions importantes et de définitions dans ce chapitre. On a vu comment représenter les molécules dans l'espace (théorie VSEPR) et comment catégoriser ces molécules.

On a vu que ces propriétés n'étaient pas anodines : des diastéréoisomères ont des propriétés physiques différentes. Pire encore, des énantiomères ont des propriétés physiques identiques, mais leurs structures différentes font qu'ils ne réagissent pas de la même façon : on a vu l'exemple de la carvone, qui ne se fixe pas de la même manière que son énantiomère sur les récepteurs olfactifs, mais il existe des exemples plus tragiques : la thalidomide, dans les années 60, était donnée sous forme racémique. Elle prévient des nausées pendant la grossesse, mais son énantiomère s'insère dans l'ADN des foetus et provoque des malformations... On verra la prochaine fois comment appliquer les règles de CIP aux carbones asymétriques et à différencier la nomenclature des espèces énantiomères.

## 4 Annexe

### 4.1 Isomères de constitution

Cela se voit via la formule développée, semi-développée, ou topologique.

- Isomère de chaîne (la chaîne carbonnée est différente : butane, méthylpropane :  $C_4H_{10}$ )
- isomérisation de position (les fonctions sont à différents endroits :  $C_3H_8O$  propan-1-ol, propan-2-ol)
- Isomérisation de nature de fonction (l'acétone et un aldéhyde correspondant ou l'éthanol et le méthoxyméthane, ce dernier servant pour traiter les verrues dans les fluides cryogéniques vendus en pharmacie )

### 4.2 Carbone asymétrique (à ne pas faire, trop long)

Un cas simple qui provoque de la stéréoisomérisation est celui des carbones asymétriques. C'est un carbone qui comporte 4 groupements différents.

On peut alors trier ses substituants par ordre de priorité. Faisons-le sur l'acide 2-hydroxypropanoïque.

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*).

Exemple : ... carvone.

Alors on choisit d'écrire ça dans leur nom : R ou S en préfixe. Si plusieurs  $C^*$ , plusieurs R ou S.

Application : on va voir juste après

$AX_nE_p$	Figure de répulsion	Géométrie	Exemple
$n + p = 2$	Linéaire	Plane	$\text{CO}_2$
$n + p = 3$	Triangulaire	$AX_3$ : Triangulaire plane $AX_2E_1$ : coudée	$\text{CO}_3^{2-}$ $\text{NO}_3^-$
$n + p = 4$	Tétraédrique	$AX_4$ : Tétraédrique $AX_3E_1$ : Pyramidale $AX_2E_2$ : Coudée	$\text{CH}_4$ $\text{NH}_3$ $\text{H}_2\text{O}$