

LC 2

Stéréochimie

Géraldine DAVIS

Adrien CAVAILLÉ

Niveau: Lycée

Prérequis: - Formule $\frac{1}{2}$ développée

- polarisation de la lumière (notions)

- pH

- notions sur la température

Introduction: - On a l'habitude de désigner des molécules par leur formule

semi-développée: CO_2 , H_2O , etc... Est-ce suffisant pour

décrire une molécule?

\Rightarrow En fait non. Deux molécules de même formule $\frac{1}{2}$ développée

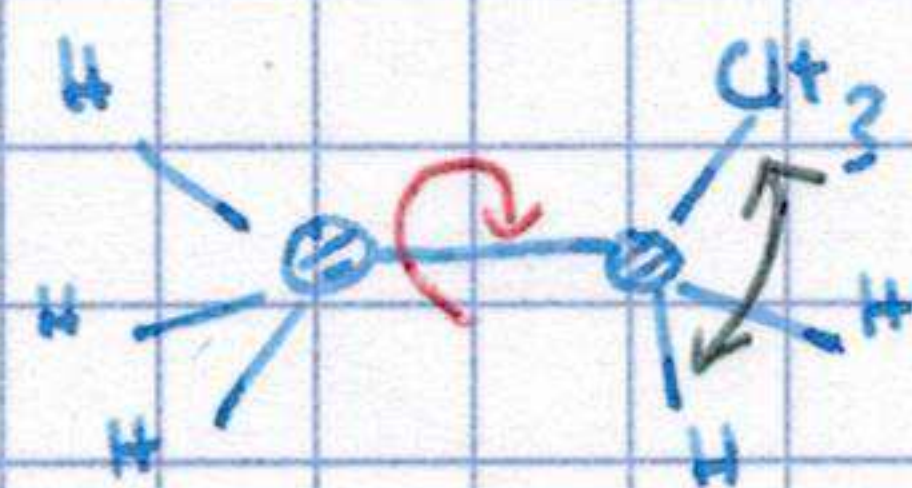
peuvent avoir des propriétés différentes. Il nous manque des informations sur la position dans l'espace des atomes de la

molécule. L'étude des structures spatiales de molécules est

la stéréochimie.

On va chercher à classer et déterminer les différences de structures qui entraînent des différences de propriétés pour les molécules.

Présentation avec molécule de propane:



\curvearrowright On peut tourner une liaison: isomères de conformation

\curvearrowright On peut échanger la position de groupements: isomères de configuration.

A et B deux structures moléculaires (à comparer...) de même formule brute

ont elles la même formule semi développée ?

OUI

NON

A et B sont des stéréoisomères

A et B sont des isomères de constitution

peut on passer de A à B par rotation autour de liaisons simples ?

OUI

NON

A et B sont des stéréoisomères de conformation

A et B sont des stéréoisomères de configuration

A et B sont elles images l'une de l'autre par un miroir ?

OUI

NON

A et B sont des énantiomères

A et B sont des diastéréomères

0. Représentation spatiale des molécules.

Représentation de Cram:



A dans le tableau, B aussi

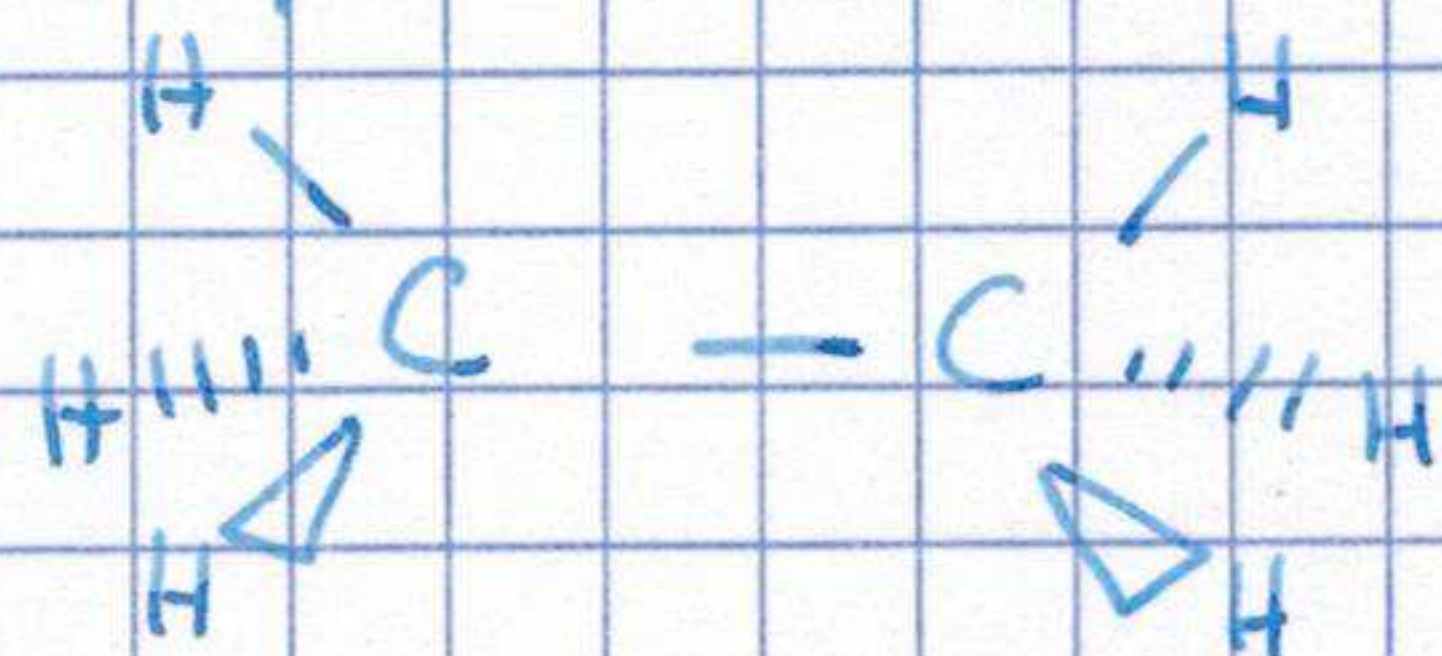


A dans le tableau, B plus proche



A dans le tableau, B éloigné.

On peut alors représenter une conformation de l'éthane:



I. Stéréoisomérisme de conformation.

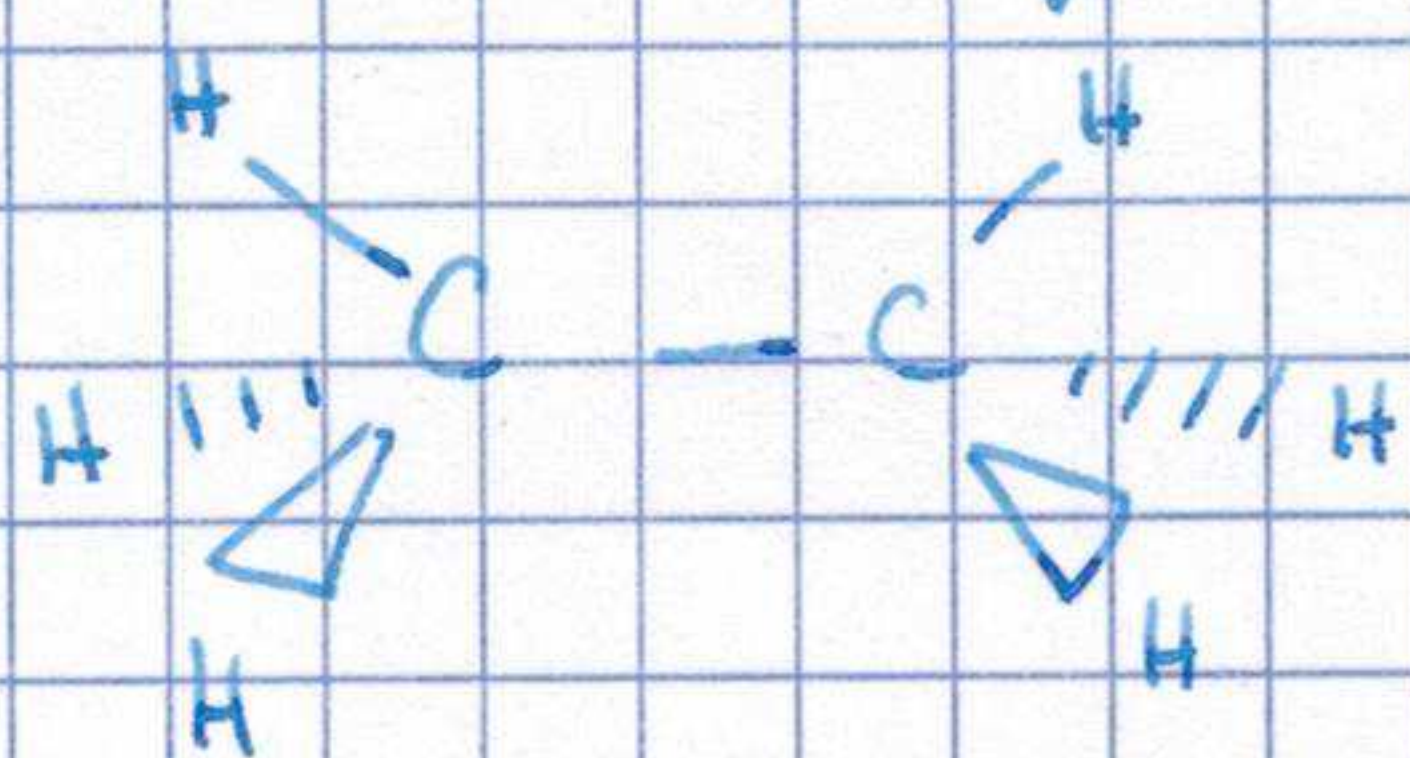
1. Définition

2 structures moléculaires sont des stéréoisomères de conformation si l'un peut passer de l'une à l'autre uniquement par rotations de liaisons simples.

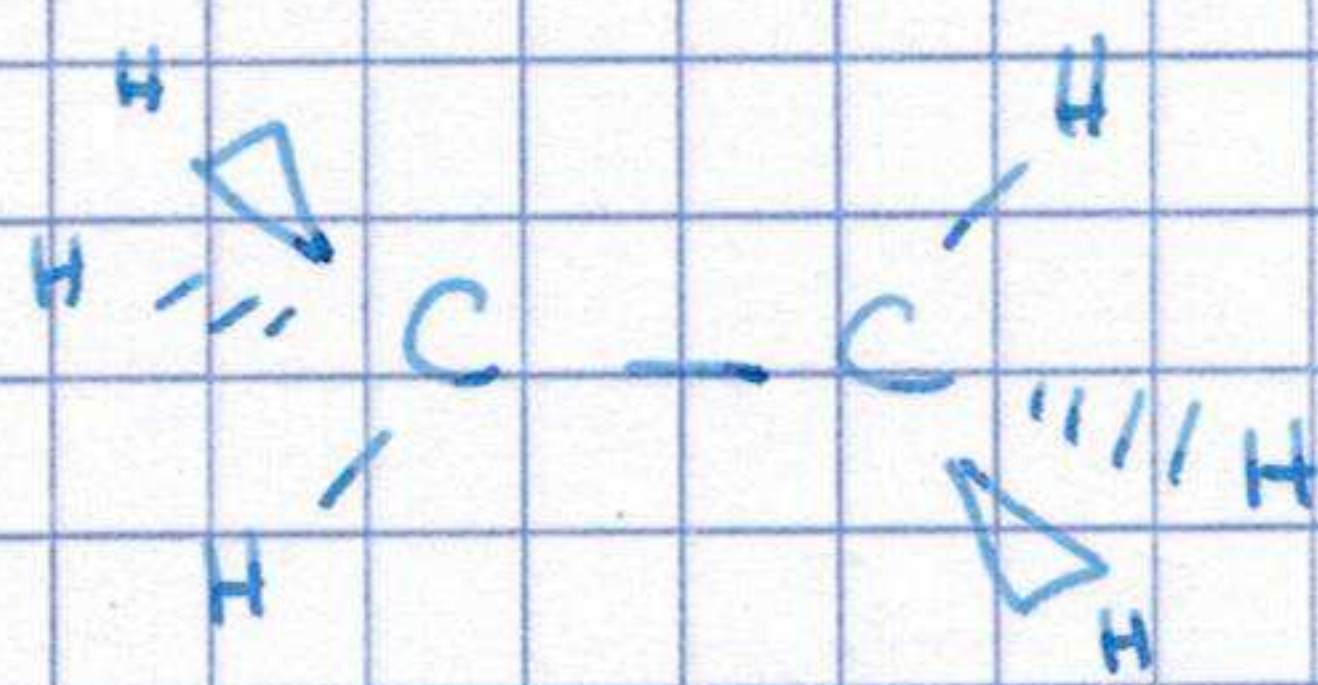
Pl: Si on considère un gaz d'éthane, dans quelle conformation se trouvent les molécules? Peut-on en isoler une particulière?

2): Exemple de l'éthane.

Pour l'éthane on peut distinguer deux conformations particulières:



éclipsée



décalée

Pour avoir une idée des types de conformation rencontrés dans un gaz, il faut considérer les énergies associées à chacune des conformations possibles.

3): Energie

Dans l'exemple de l'éthane, les électrons des liaisons C-H ont tendance à se repousser. Il faut fournir de l'énergie pour passer d'une conformation décalée à une conformation éclipsée.

La conformation décalée est plus stable.

→ On observe cependant pas uniquement des conformations décalées car à T ambiante, les molécules ont une énergie $k_B T \approx 2.5 \text{ kJ/mol}$.

et le décalage en énergie des 2 conformations est de $\Delta E \approx 12 \text{ kJ/mol}$

→ les molécules sautent entre leurs conformations constamment.

Mais, à un instant donné, 99% des molécules sont en conformation décalée.

→ On ne peut isoler de stéréoisomère de conformation. (à T ambiante)

⇒ Pour l'éthane, la différence entre conformations n'est pas très importante mais pour des molécules de taille + importante, il peut y avoir de grandes différences.

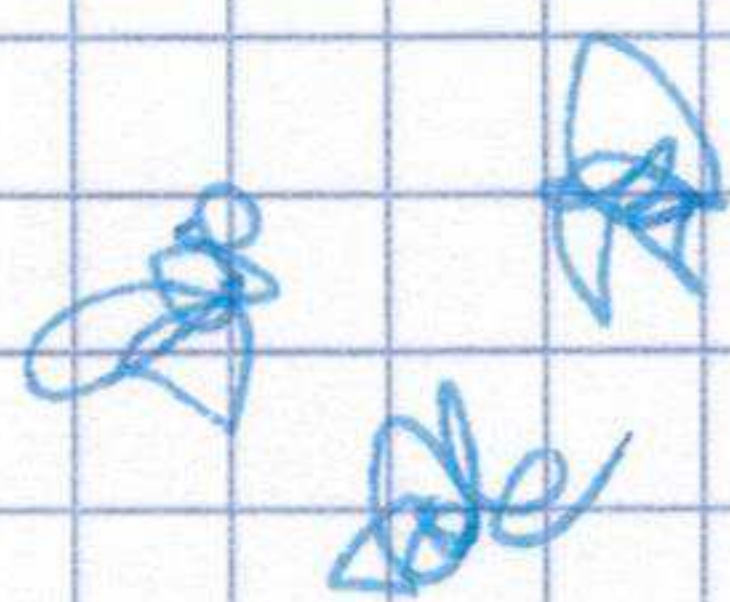
4): Conséquences en biologie.

- Protéines: trois longues chaînes carbonées. Elles se replient spontanément dans le corps. S'il y a un dysfonctionnement qui fait qu'elles se replient mal elles n'auront pas les mêmes fonctions.

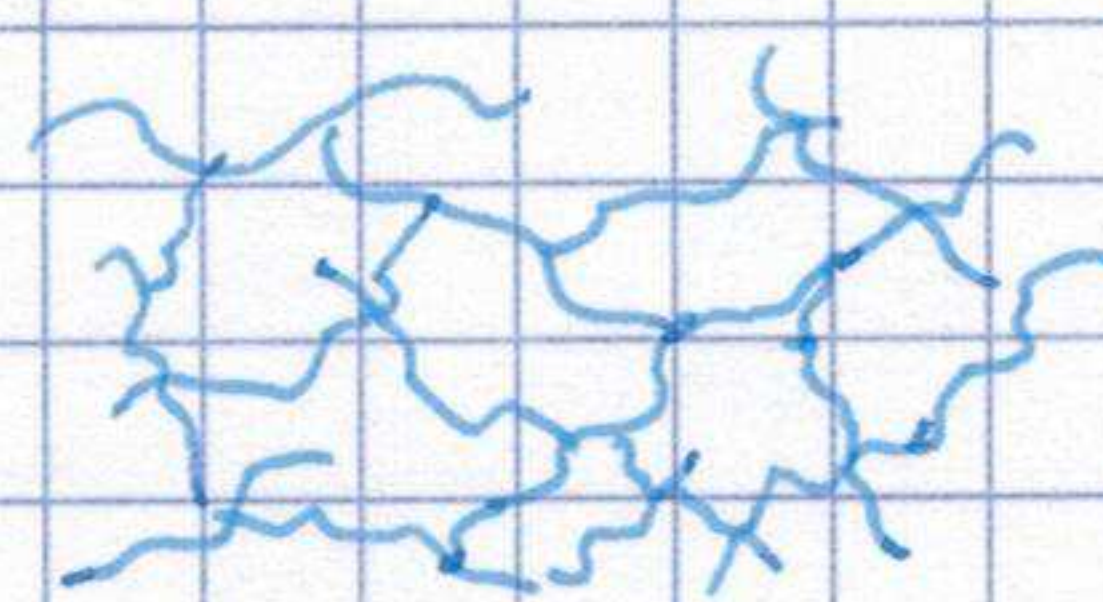
ex: * Maladie de Creutzfeldt Jacob: prions dysfonctionnels dans une mauvaise conformation.

* oeuf: 3 L'ovalbumine, protéine. Elle se dénature avec la température

ovalbumine
repliée en
pelot



T = 30°C



T = 60°C

ovalbumine
dénaturée.
Formation d'un
réseau

BLANC D'OEUF DEVIENT
BLANC

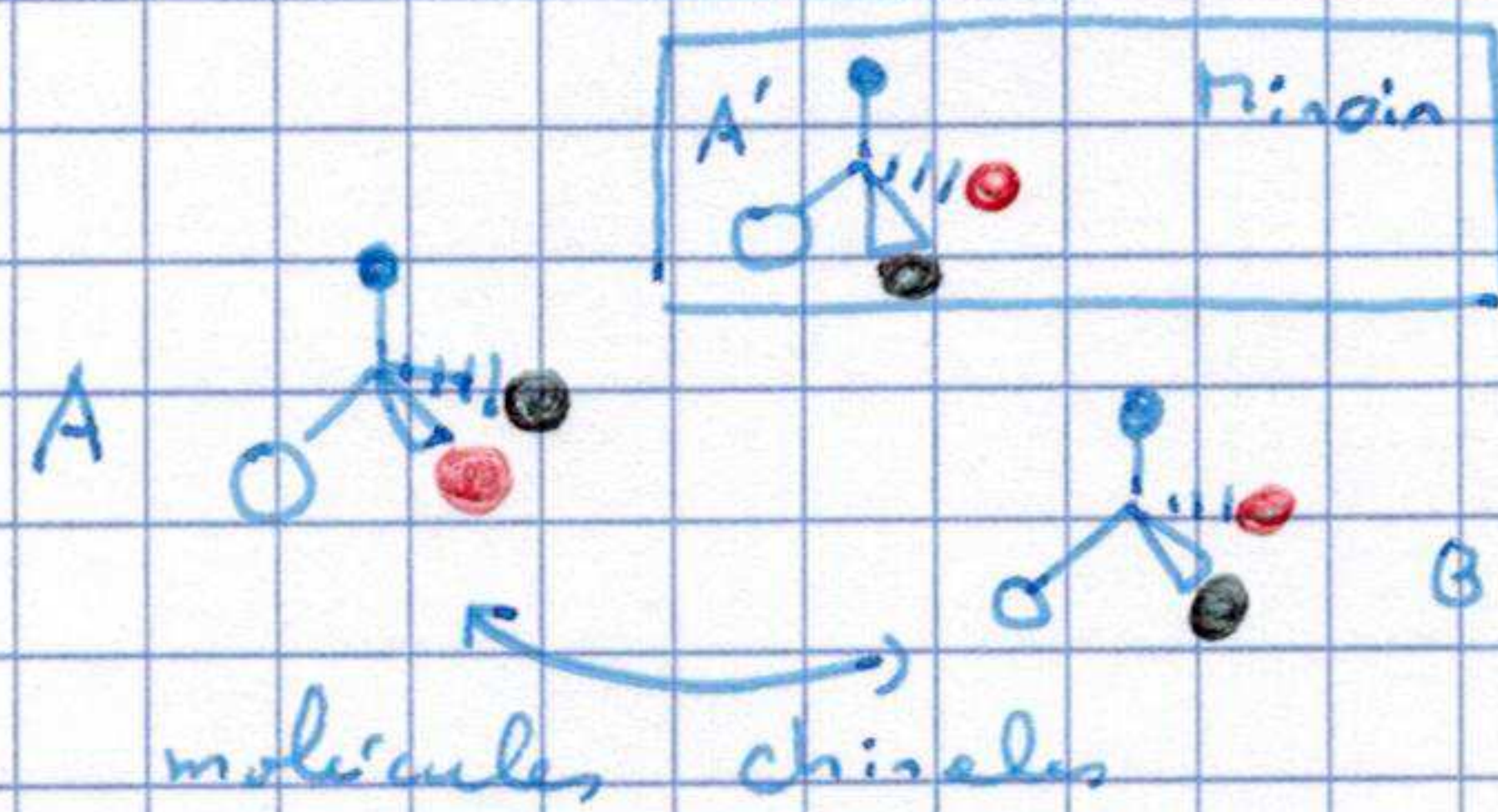
II Stéréoisomères de configuration.

1) Chiralité

→ Atome qui peut paraître anodin mais qui a des conséquences importantes φ et χ .

Définition: A est chiral si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir \bar{A} . A et \bar{A} sont énantiomères.

Mise en évidence "XP":



La chiralité d'une molécule est souvent due à la présence d'un carbone asymétrique: carbone lié à 4 groupes différents.

A et B sont des énantiomères si ils sont images l'un de l'autre par un miroir.

Ce sont aussi des diastéréoisomères. \Rightarrow schéma bilan complété.

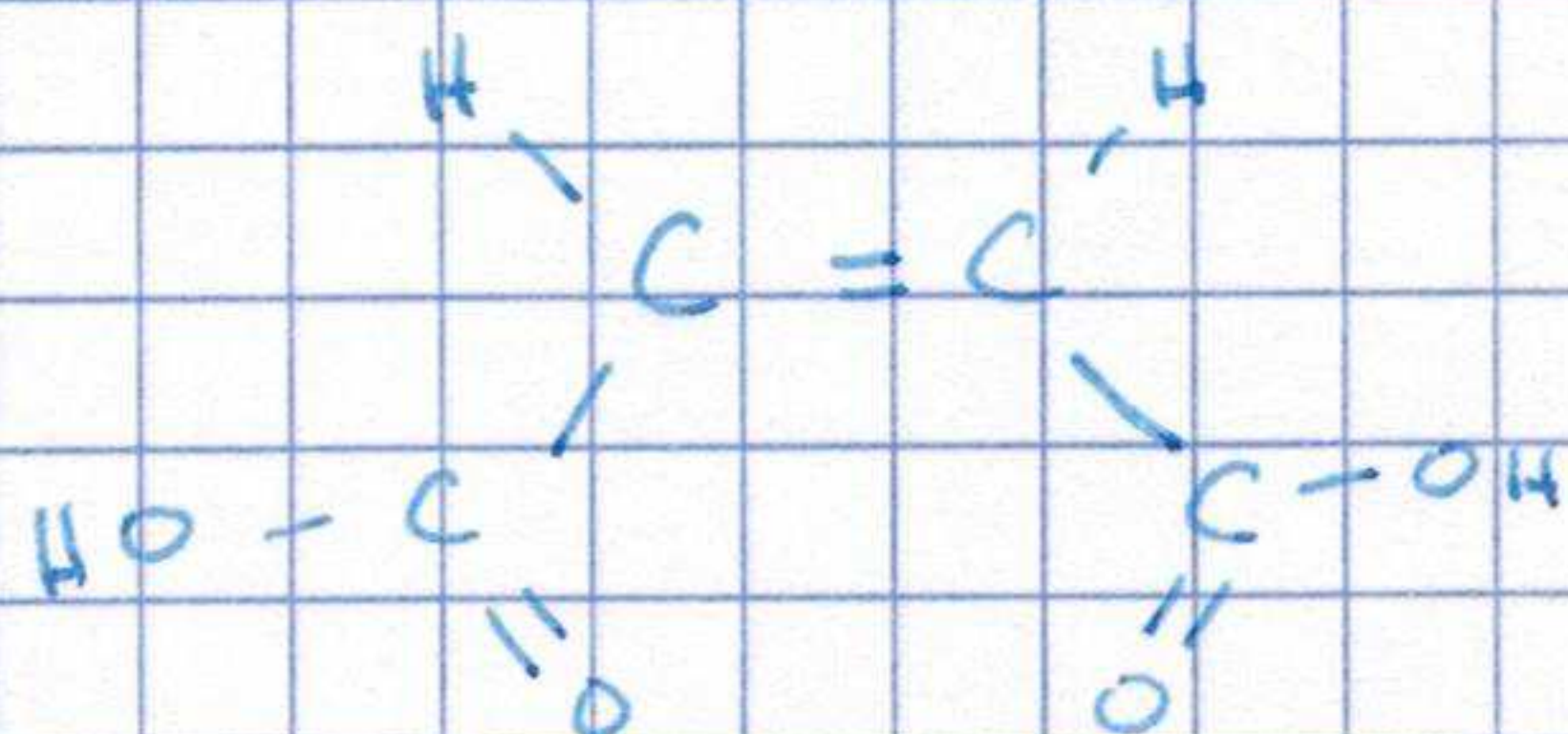
2) Exemple de diastéréoisomères.

acide maléique et fumarique ont même formule $\frac{1}{2}$ développée: $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$

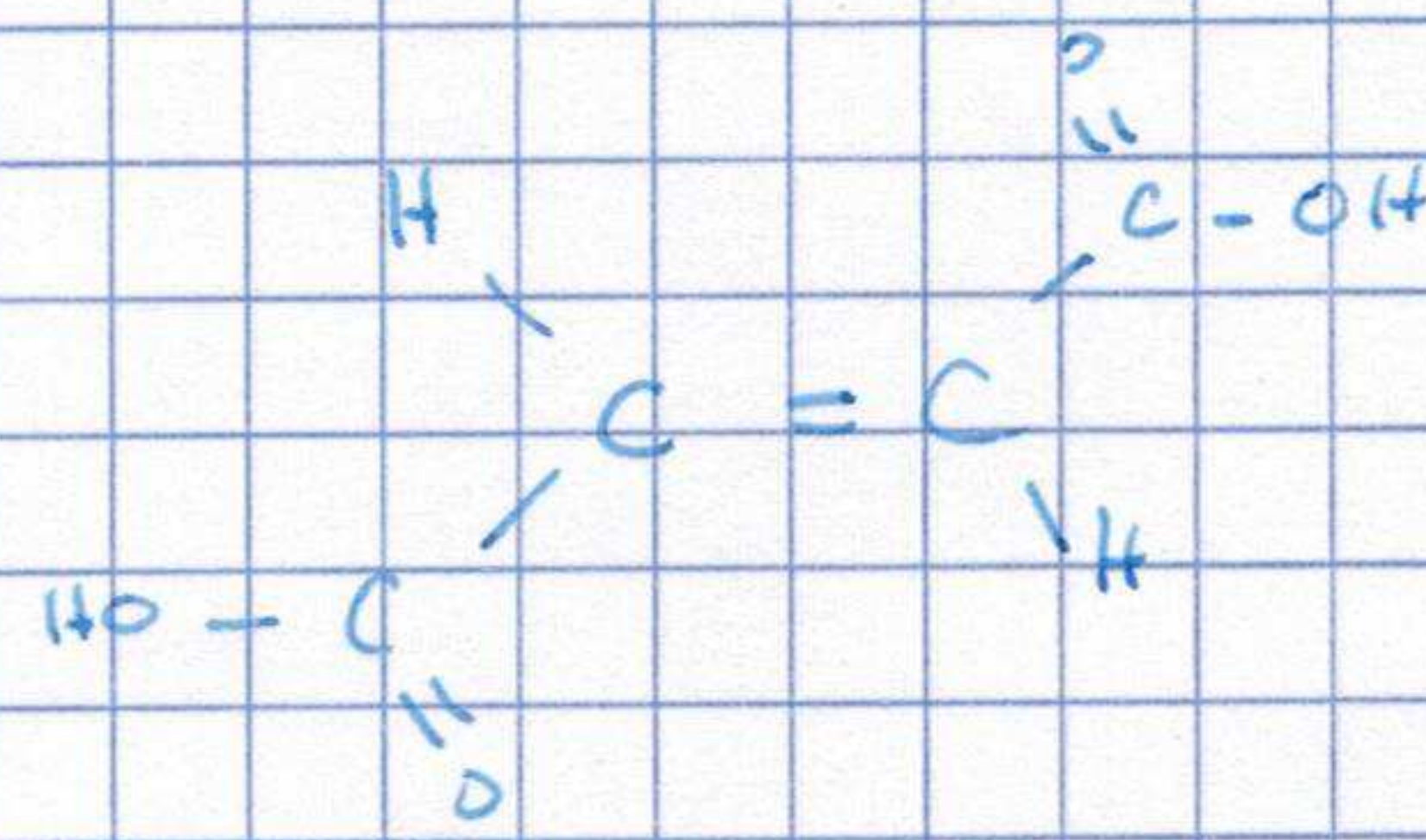
XP: Test de solubilité dans l'eau: - maléique soluble dans l'eau

- fumarique non soluble dans l'eau

Différences liées à stéréochimie:



acide maléique Z



acide fumarique E

La double liaison $C=C$ ne peut tourner sur elle-même.

Ce ne sont pas des molécules images l'une de l'autre dans un miroir.

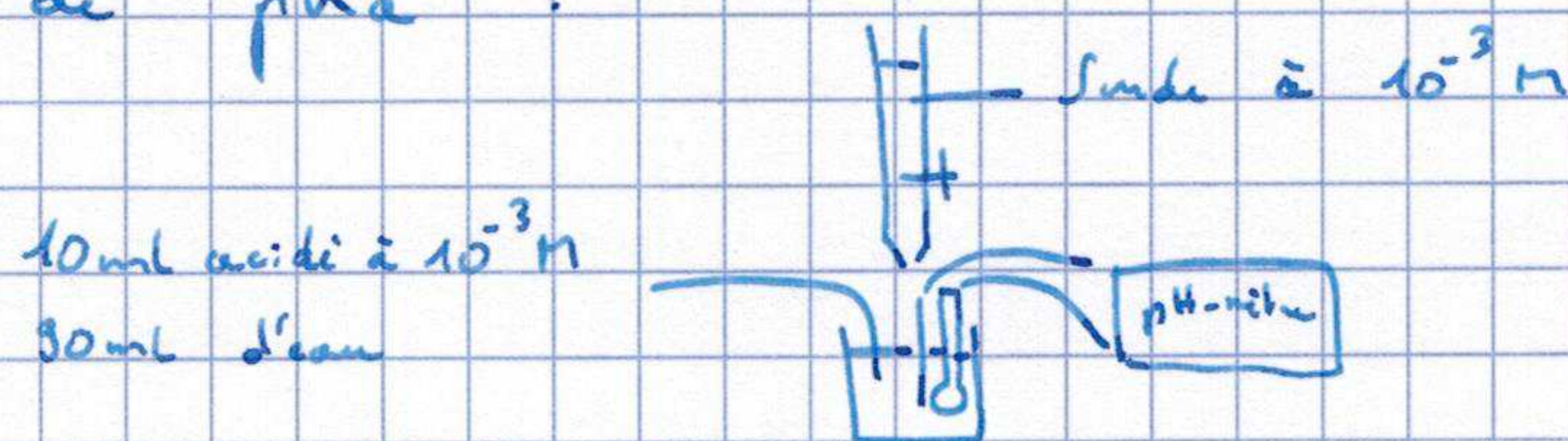
⇒ Ce sont des diastéréoisomères.

On note l'acide maléique Z comme *zusammen* et l'acide fumarique E comme *entgegen*, parce que les "groupes importants" sont ensemble ou de part et d'autre de la molécule.

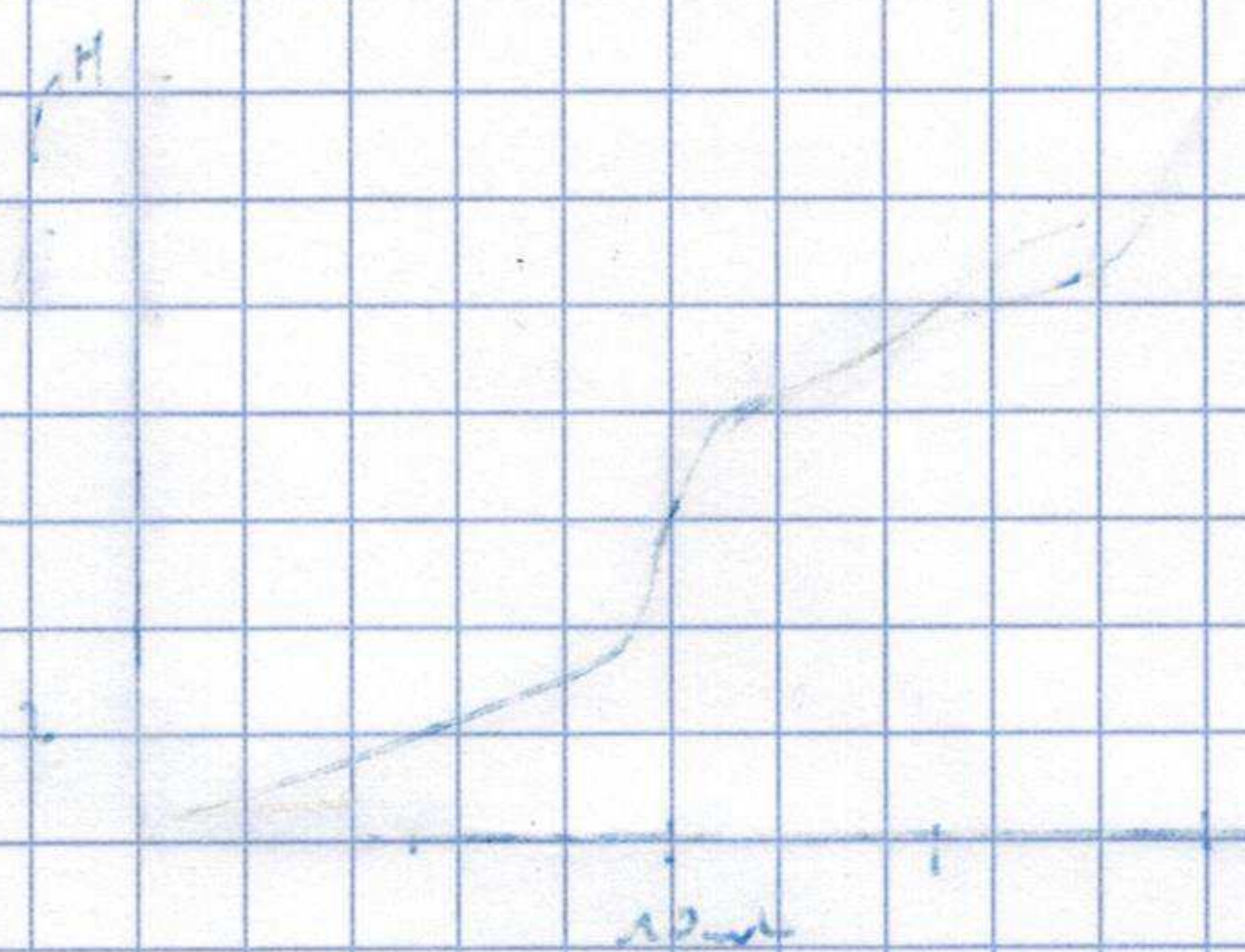
Quelles autres propriétés différentes ont-ils ?

XP: mesure T fusion sur banc Kofler: maléique: $T_{fus} = 130^\circ C$
fumarique: $T_{fus} = 286^\circ C$ (sort du banc)

XP: Mesure de pK_a :



On trace la courbe de pH en fonction de V soude



On observe par:

* acide maléique: 2 équivalences et 2 acidités

$pK_{a1} \approx 2$ et $pK_{a2} \approx 6$

* acide fumarique: 1 équivalence visible à

$pK_a \approx 4$

En fait l'acide fumarique a deux acidités de pK_a proches: $pK_{a1} = 3,0$

$pK_{a2} = 4,5$

ce qui explique qu'on ne distingue pas les acidités.

3) : Enantiomères

On considère le limonène (+) et (-). Ce sont deux molécules de même formule semi-développée énantiomères.

Testons les caractéristiques des deux molécules :

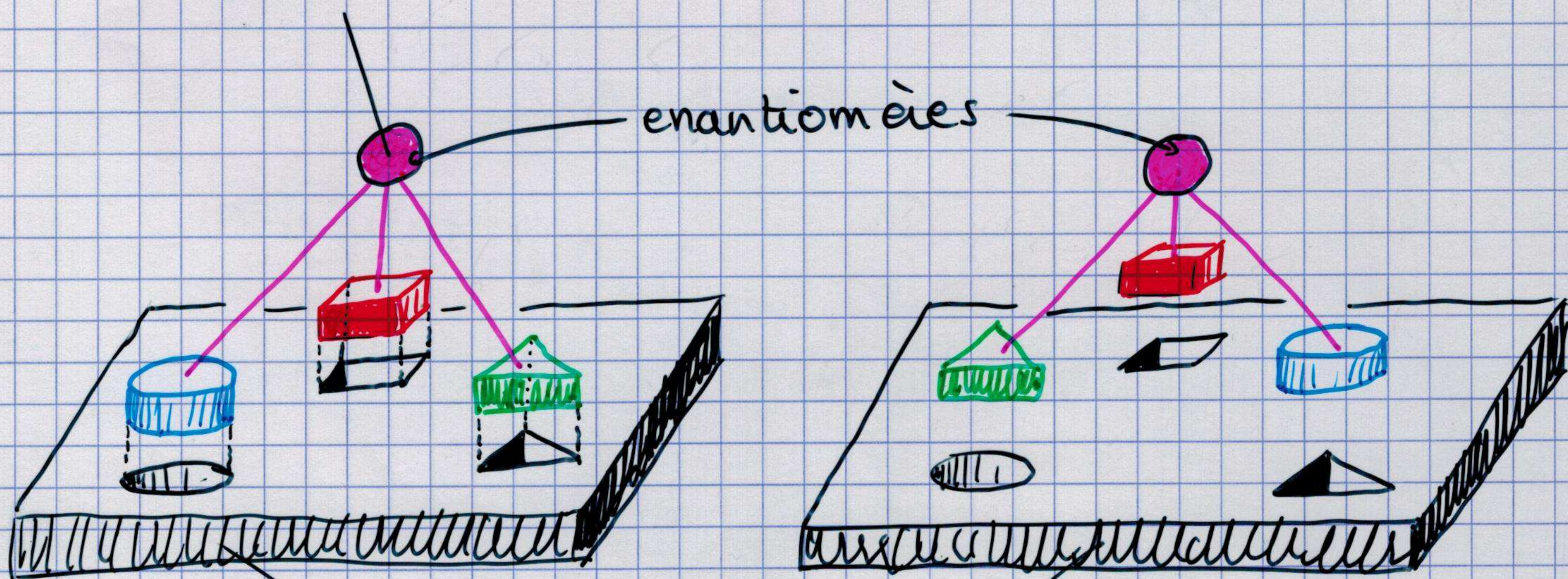
- même solubilité dans l'eau et l'éthanol
 - même température de fusion
 - mêmes pKa
- } testés expérimentalement
- } admis

Cependant, ils n'ont pas la même odeur.

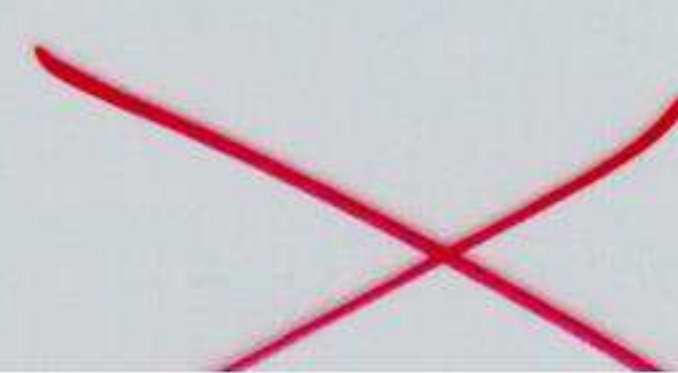
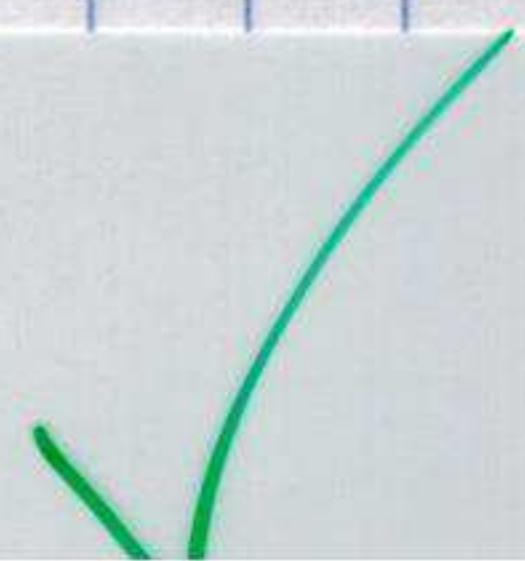
* Historiquement, l'énantiomérie a été découverte par Pasteur en 1840 en observant des cristaux de tartrate : leur structure cristalline est différente.

* Le fait que les deux énantiomères n'aient pas la même odeur est lié au fait que les récepteurs sensoriels dans le nez sont chiraux :

modélise la molécule
"correspondant" au
récepteur sensoriel

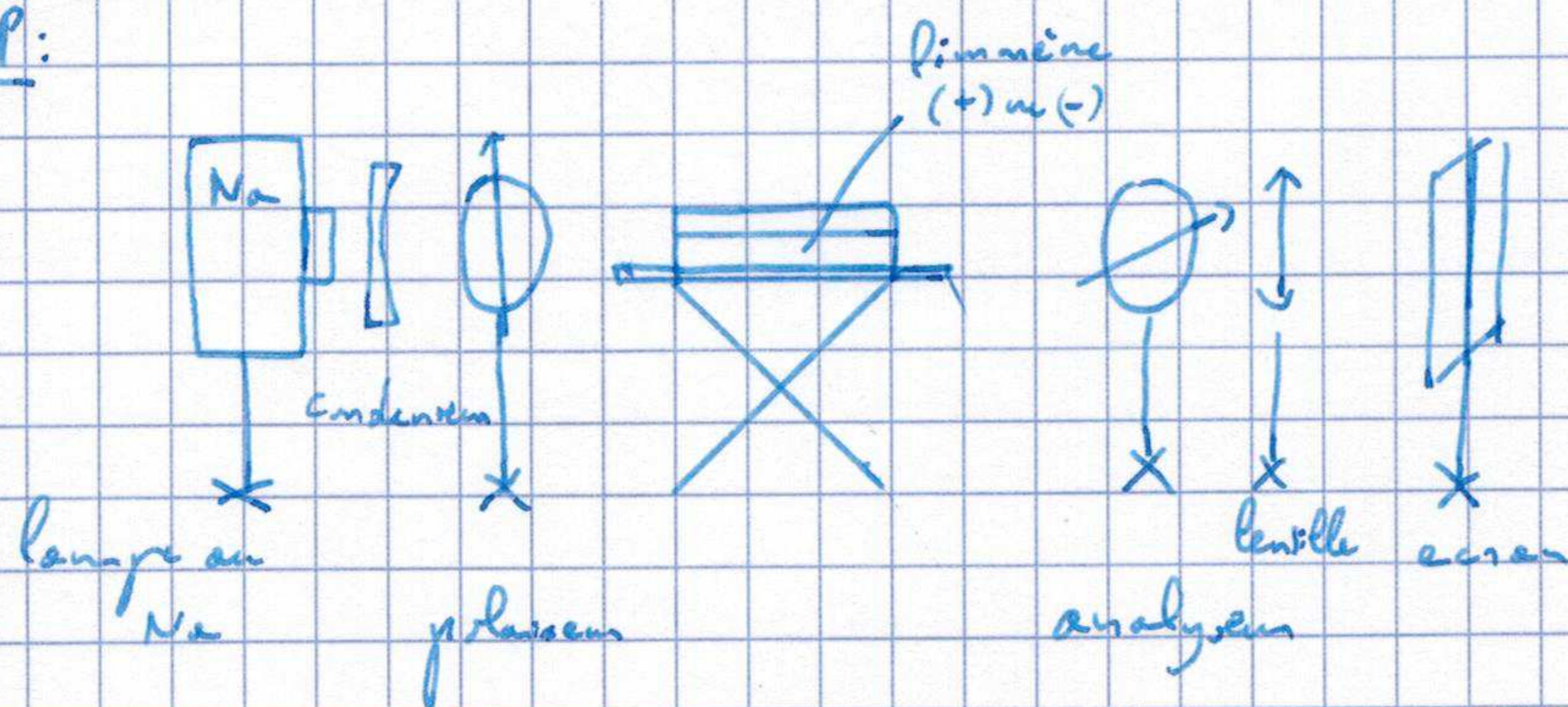


modélise le
récepteur sensoriel



* Une autre différence, aussi observée par Pasteur est l'activité optique. Les deux énantiomères ont une activité opposée.

XP:

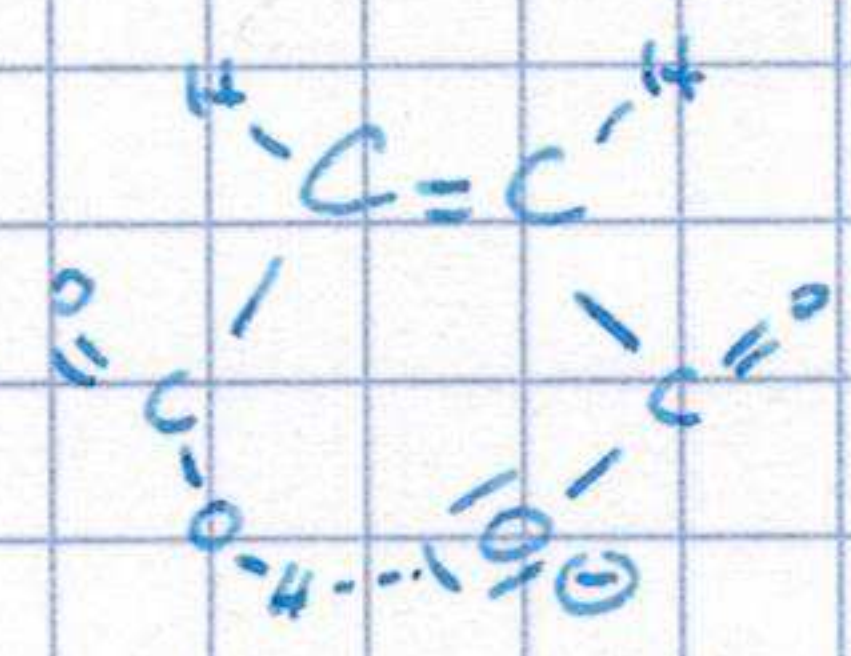


- x Avant de mettre le limonène on croise les polariseurs.
- x On ajoute le limonène, de la lumière est visible sur l'écran.
- x On tourne l'analyseur d'un angle α jusqu'à extinction de l'image du lipide.

→ Pour le limonène (+) et (-) $\alpha_{(+)} = -\alpha_{(-)}$

Conclusion: On a mis en évidence les différentes propriétés dues à la répartition dans l'espace des molécules.

- Questions:
- Est-ce que le goût des aliments est dû au même principe de chiralité vu par les récepteurs du nez?
 - En fait le goût est principalement relié à l'odeur des aliments.
 - Pourquoi la conformation décalée est plus stable?
 - Orbitales moléculaires dues à l'interaction de 2 liaisons C-H est à 4 électrons donc stabilisante.
 - Pourquoi l'acide fumarique et maléique ont des pKa \neq ?
 - Liaison H intra-moléculaire stabilise



- Questions (suite):
- Est-ce que E est plus stable que Z?
 - oui si c'est la gêne stérique qui prédomine
 - Descripteurs chimiques pour les énantiomères?
 - R et S
 - Peut-on modifier la conformation d'une molécule?
 - \bar{E} , ajoutés des ions en solution (sel), chauffer...

- Commentaires:
- Le plan est imposé
 - Il manque des exemples pour distinguer diastéréoisomères, énantiomères...
 - Faire les diagrammes d'énergie pour les conformations.
 - Traiter le butane
 - Introduire la notion de mélange racémique.
 - Le tirage rentre bien dans le cadre de la leçon.

Si on manque de temps on peut le faire avec une burette automatique.

- Discuter brièvement des autres sources de chiralité: ADN possède des conformations \neq selon le pas de l'hélice
- On peut améliorer la manip d'optique avec un polarimètre
- Autres expériences possibles:

* mesure de concentration massique avec un réfractomètre (angle α lié à [J])

* Blanchard p 99: XP avec acides formique et maléique

* Blanchard p 35+: Changement de configuration $Z \xrightarrow{h\nu} E$

* hydrodistillation du citron et de l'orange \rightarrow limonène (+) et (-)

* redémontrer loi de Biot (ex dans le Bordas de Terminale avec le glucose)

* faire un gel: avec Agar Agar.

Commentaires:

- Bien insister sur notion de chiralité asymétrique
- La mesure de l'activité optique peut être quantitative sans rentrer dans les détails du montage.
- Présenter de vrais molécules quand on utilise les modèles
- Bien insister sur la définition de stéréochimie.

Bibliographie:

Chimie Terminale S - Maréchal édition micromega

Physique - Chimie Terminale S, Edition Nathan.