

LC 27 Stéréochimie

Nicolas Fabre/ Thomas Jalabert

Niveau Lycée

Prérequis: - Représentation de Lewis et de Cram

- Stéréodescripteur Z et E
- Dosage acido-basique

Les représentations des molécules organiques que nous avons fait jusqu'à présent était plane, comme l'eau, avec les formule de Cram, on a vu comment représenter des objets en 3 dimensions dans le plan de la feuille ou du tableau. Pourquoi prendre en compte la structure spatiale tridimensionnelle de la molécule? il faut prendre en compte en effet cette structure pour pouvoir comprendre certaines propriété physique/chimique/biologique

1) Notion de stéréoisomérisation et chiralité

1) Isomérisation et stéréoisomérisation

Les isomères sont des composés de même formule brute, mais qui diffèrent :

- Soit par l'ordre des liaisons ou leur nature: ce sont des isomères de constitution. (il existe trois différents types chaîne, position fonction) ex: butan-1-ol butan-2-ol
- Soit par la disposition des atomes dans l'espace, ce sont des stéréoisomères (une représentation plane ne suffit pas pour pouvoir les représenter on utilise les représentations de Cram)

Configuration: d'une constitution donnée est la disposition de ses atomes dans l'espace sans tenir compte d'éventuelles rotations autour de liaisons simples. 2 configurations doivent être séparable à température donnée, ce sont des molécules différentes. Le passage d'une configuration à une autre nécessite le franchissement d'une barrière énergétique (trop élevée à température donnée)

Conformation: Correspondent aux différentes dispositions de ses atomes dans l'espace qui ne se différencient que par des rotations autour des liaisons simples. Deux conformations ne sont pas séparables et correspondent à une seule molécule.

Conclusion: Pour pouvoir étudier la conformation d'une molécule que si sa configuration est connue.

2) Chiralité et plan de symétrie

Chiralité: Un objet est dit chiral si il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan (ou image spéculaire). Caractéristique des symétries intrinsèques de la molécule.

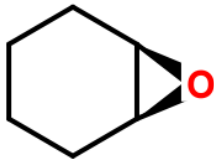
ex: Main (chiral = main en grec), ADN

Molécule chirale= classe de stéréoisomère de configuration: Énantiomères



Si on retourne l'image spéculaire de 180 degré, on ne reobtient pas la molécule initiale, sauf si on casse les liaisons!

Théorème (admis): Les molécules possédant un plan de symétrie ou un centre de symétrie sont achirales.



La molécule précédente possède un plan de symétrie, et elle est nécessairement achirale. (faites le test, faites l'image spéculaire et constatez)

3) Atomes asymétriques et règles de nomenclature

Un atome de carbone dont la géométrie s'inscrit dans un tétraèdre lié à 4 atomes ou groupes d'atomes différents n'est pas superposable à son image spéculaire.

ex: celui d'avant

Bien sur c'est une condition nécessaire mais non suffisante (prendre l'exemple des allènes)

-> Trouver une nomenclature pour pouvoir nommer différemment les molécules possédant des carbones asymétriques.

Règle de Cahn Ingold Prelog:

- (1) Identification du ou des carbones asymétriques
- (2) On classe les substituants par numéro atomique croissant
- (3) Le substituant le moins prioritaire est placé en arrière de la feuille
- (4) On définit le sens de rotation du composé le plus prioritaire vers le substituant le moins prioritaire

R: rectus (sens vers la droite)

S :sinister (sens vers la gauche)

Règle supplémentaire: atomes avec double liaisons, voir ci-après

II) Stéréoisomères de configuration: Enantiomères et diastéromères

1) Enantiomères

Def: Cf ci avant

Propriétés physiques:

- (1) Meme constante physique, indice de réfraction, température fusion/ebullition, densité
- (2) Mais pas la même action sur une lumière polarisée (cf Pasteur en 1848 avec l'acide tartrique)

2) Diastéromères

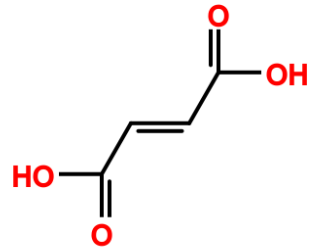
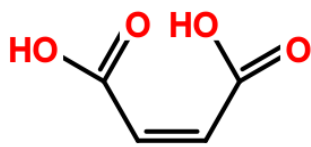
Def: ce sont des stéréoisomères de configuration qui ne sont pas des énantiomères.

Propriété physique:

-N'ont pas les mêmes propriétés physiques (et la lumière polarisée dépend si le diastéromère est chiral ou pas)

Par quoi cette classe de configuration peut elle être engendré?

- Double liaison carbone-carbone



Maléique: T_{fus} 131°C

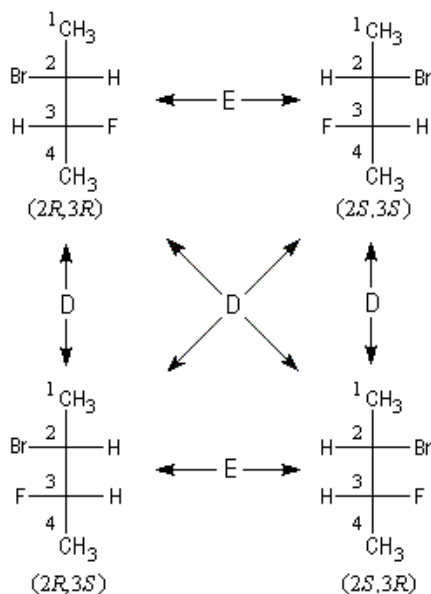
pK_a: 1.6 et 6.7

Fumarique: T_{fus} 287°C

pK_a: 3.03 et 4.44

Ils ont des pK_a différents: Dosage!

Autre manière d'engendrer des DS: Molécule avec deux atomes



Et si existence d'un plan de symétrie: existence d'un composé méso

3) Propriétés chimiques comparées enantiomère/diastéromère

Gants gauche dans main droite

ou gant sans aucun sens-> rentre dans les deux mains

Résolution d'un racémique

On part du mélange d'enantiomère RR et SS, non séparable a priori, on les fait réagir avec un agent de résolution chirale afin de les transformer en deux diastéromères, qui eux sont séparables avec les méthodes vue ci-avant.

RR-> RR'

SS-> SS'

Ou alors on utilise une synthèse stéréocontrôlée.

III) Conformations

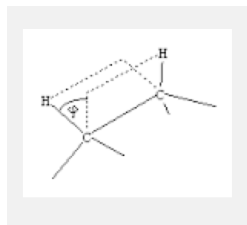
La rotation autour des liaisons simples ne change rien les stéréodescripteurs de la molécule, sinon ce que l'on a fait avant n'aurait servi à rien.

Étude conformationnelle: On va considérer des molécules simples, ici l'éthane

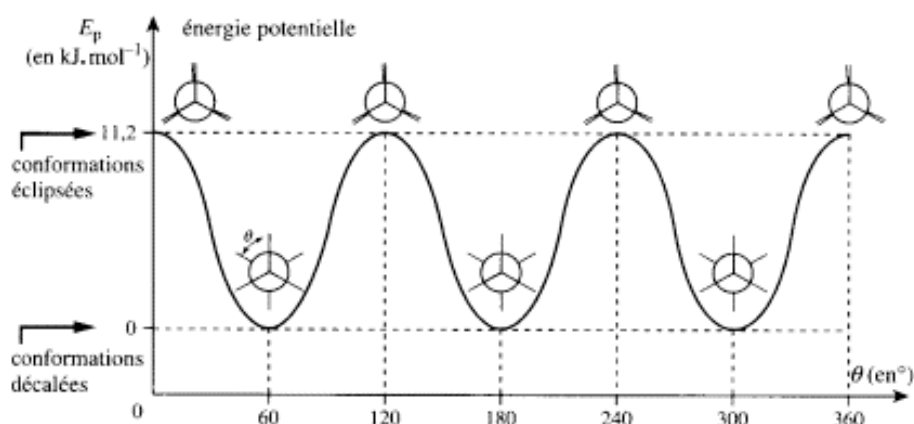
$E_p = f(\theta)$

E_p est l'énergie d'interaction entre les molécules

θ = angle dièdre, angle entre deux plans non parallèles (angle entre les pages d'un livre)



Si E_p est grand: la molécule est moins stable (gène stérique entre électrons)



(attention les représentation de Newman ne sont pas au programme de lycée)

Def: conformères: Minimum d'énergie potentielle: conformation décalée

2) Distinction entre conformation et configuration

Distinguer 2 types de stéréoisomérisie: c'est à T donnée

L'énergie entre les deux conformations est possible à température ambiante, mais pas forcément à toute température.

Conclusion:

Propriétés biologiques différentes (prendre les exemples que vous voulez)

Ouverture vers les cyclohexanes en approche documentaire

Questions:

- Pourquoi deux énantiomères n'ont pas les mêmes propriétés biologiques?
- À quoi est due l'énergie entre les 2 configurations du Z buta2ène et du E buta2ène?
- Peut on expliquer la gêne stérique par des arguments orbitales?

- L'existence d'un atome asymétrique implique t'il qu'une molécule est chirale?
- Attention à la précision sur les concentrations sur le transparent des dosages
- Erreur sur un transparent (rajouter un O)

Commentaires: Mettre la partie sur la conformation n'est pas obligatoire, mais il vaut mieux (si vous voulez la mettre) le mettre avant la configuration: en effet on étudie les configurations pour une conformation donnée (et bien sur la libre rotation autour des liaisons simples n'affecte pas la configuration)

La loi de Biot: trop compliqué pour des lycéens, le remplacer par l'étude des diastérisomères avec deux carbones asymétriques.

Faire des manips: soit une chromatographie en live(mais trop facile) ou alors faire quelques points du dosage

Parler des conformations du butane n'est pas nécessaire: vous pouvez même mettre les conformations comme prérequis.

luximètre de Laurent "déplié"

$\alpha = \sum_{i=1}^n [\alpha]_D^T \cdot l \times C_{mass}$

Loi de Biot: 1835

$[\alpha]_D^T$: puissance rotatoire spécifique ($^{\circ}/g \cdot dm \cdot L$)

l : dm

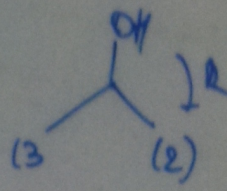
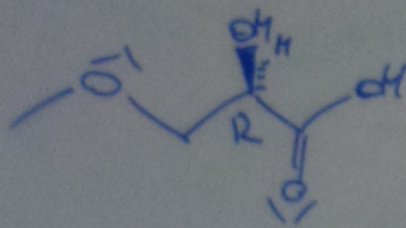
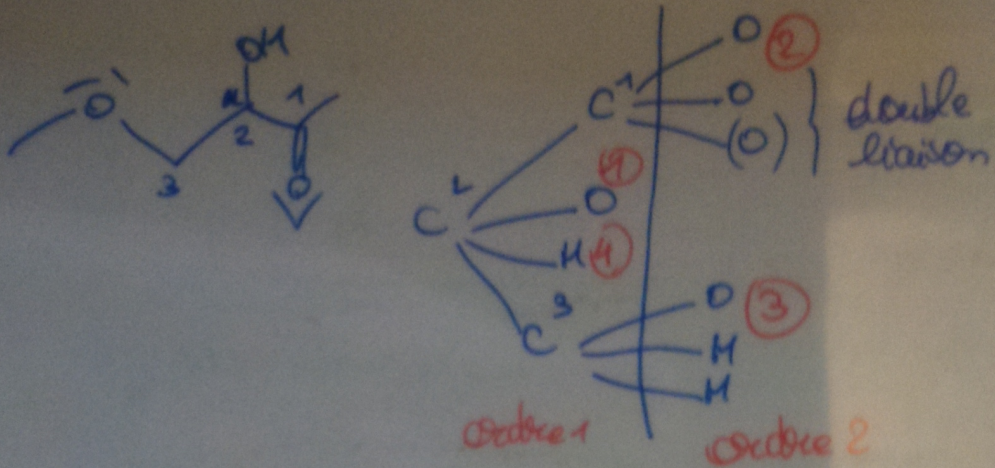
C_{mass} : g/L

Manuscrit pour le limonène

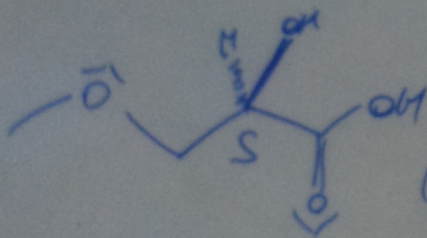
R

S

acide 2-hydroxy-3-méthoxypropanoïque



(R) acide 2-hydroxy-3-méthoxypropanoïque

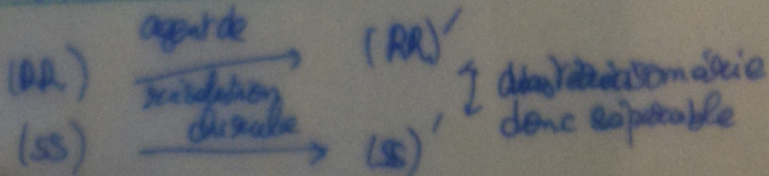


(S) Acide 2-hydroxy-3-méthoxypropanoïque

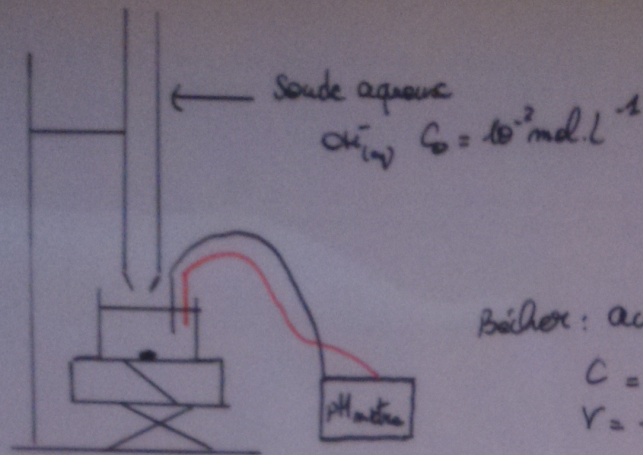
méthode de dédoublement

* crystallisation spontanée: acide (+) et (-) racémique (Pasteur 1848)

* Antisélectivité des diastéréoisomères

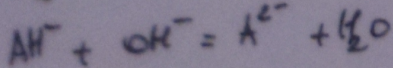
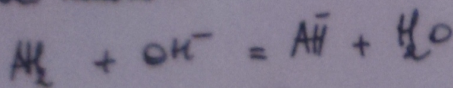


Titrage de l'acide maléique : Détermination du pKa de ce diacide



Becher: acide maléique AH_2
 $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
 $V = 10 \text{ mL}$

Equation des réactions



$$K = \frac{K_{A1}}{K_e} = 10^{8,47} \quad \left. \begin{array}{l} K, K' \\ \Delta pK_a \approx 4 \\ 3 \text{ sauts} \\ \text{successifs} \end{array} \right\}$$

$$K' = \frac{K_{A2}}{K_e} = 10^{7,41}$$

→ Méthode des longueurs : Repérage de l'équivalence

3) Propriétés / réactivité comparé des énantiomères / diastéréoisomères

	Propriété chimique vis à vis d'un réactif chiral	Propriété chimique vis à vis d'un réactif achiral	Cristallisation	Chromatographie sur phase stationnaire chirale
E	Non	Oui	non	Oui
DT	Oui	(non)	Oui	Oui
	Chromatographie achirale	Spectroscopie (UV, IR, RMN)		
E	non	Non		
DT	Oui	Oui		

