

LC2 – STRUCTURE SPATIALE DES MOLÉCULES (LYCÉE)

11 juin 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

Niveau : Terminale STP

Prérequis

- Isomérisation
- Représentation de Cram
- Polarisation de la lumière

Expériences

- ☛ Pouvoir rotatoire et odeur de la R-Carvone et de la S-Carvone

Table des matières

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Enantiomérisation | 3 |
| 1.1 | Chiralité | 3 |
| 1.2 | Application à la chimie | 4 |
| 1.3 | Les carbones asymétriques | 4 |
| 2 | Nomenclature des énantiomères | 4 |
| 2.1 | Règle Cahn-Ingold-Prelog | 5 |
| 2.2 | Cas des molécules contenant plusieurs carbones asymétriques | 5 |
| 3 | Propriétés des énantiomères | 6 |
| 3.1 | Propriétés chimiques | 6 |
| 3.2 | Pouvoir rotatoire | 6 |

Programme

Constitution de la matière

- **Structure spatiale des espèces chimiques**

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.

© Ministère de l'Éducation nationale et de la Jeunesse > www.education.gouv.fr



| Notions et contenus | Capacités exigibles |
|---|--|
| Représentations spatiales. Chiralité. Diastéréoisomérisation, énantiomérisation. 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"> - 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'énantiomérisation et de diastéréoisomérisation entre différents stéréoisomères sur des modèles moléculaires ou en utilisant un logiciel de représentation moléculaire. |

FIGURE 1 – Programme terminale STL

Introduction

La carvone est une molécule du vivant que l'on retrouve dans beaucoup de plantes aromatiques : menthe, cumin, carvi, aneth, etc...

On peut l'extraire de différentes plantes. On obtient alors des huiles de propriété similaire : même point d'ébullition, même densité.

Pourtant, selon la plante d'où l'huile provient, les odeurs diffèrent (ainsi que la couleur). Dans un cas on a une odeur de menthe poivrée, dans d'autre une odeur entre le cumin et l'aneth. Les deux huiles sont constituées des mêmes atomes : elles sont isomères. Comme elles ont des odeurs différentes, on peut supposer que les atomes n'ont pas la même organisation : les fonctions ne sont peut-être pas les mêmes (isomérisation de nature de fonction) ou bien elles ne sont peut-être pas aux mêmes endroits (isomérisation de position). Pourtant, après vérification, les deux molécules ont la même formule semi-développée. D'ailleurs, on peut remarquer que les propriétés chimiques d'oxydations et de réductions des deux carvones sont identiques (cf page wikipedia)

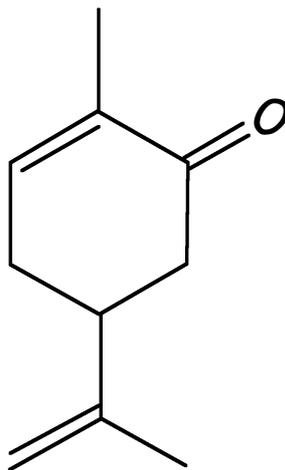


FIGURE 2 – formule semi-développée de la carvone

Mais alors, qu'est-ce qui distingue cette carvone à l'odeur de menthe, et l'autre à l'odeur de cumin ? C'est à cette question que nous allons répondre aujourd'hui.

1 Enantiomérisation

1.1 Chiralité

Est-il possible que deux molécules aient la même formule développée mais soient pourtant différentes ? Pour répondre à cette question, on peut tenter de s'inspirer de ce qui nous entoure. Existe-t-il des paires d'objets qui sont à la fois semblables et pourtant différents ? La réponse tient dans la main !

Si on représente, une main projetée en 2D, il est impossible de savoir s'il s'agit d'une main gauche ou d'une main droite.

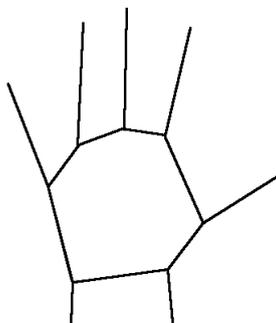


FIGURE 3 – Main droite de face ou main gauche de dos ?

Les mains sont chirales (littéralement, ça vient de $\chi\epsilon\rho$ la main) : cela signifie qu'elles sont les images miroirs l'une de l'autre, mais que pourtant elles ne sont pas superposables.

Pour discerner mes deux mains, une représentation 2D ne suffit pas, il faut faire intervenir la 3D. La main gauche et la main droite deviennent alors discernables.

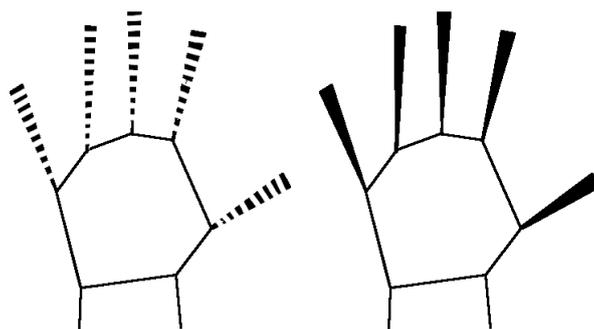


FIGURE 4 – Mains représentation de Cram

1.2 Application à la chimie

Reprenons notre Carvone. Devient-il possible de la différencier en représentation de Cram ? En bien oui.

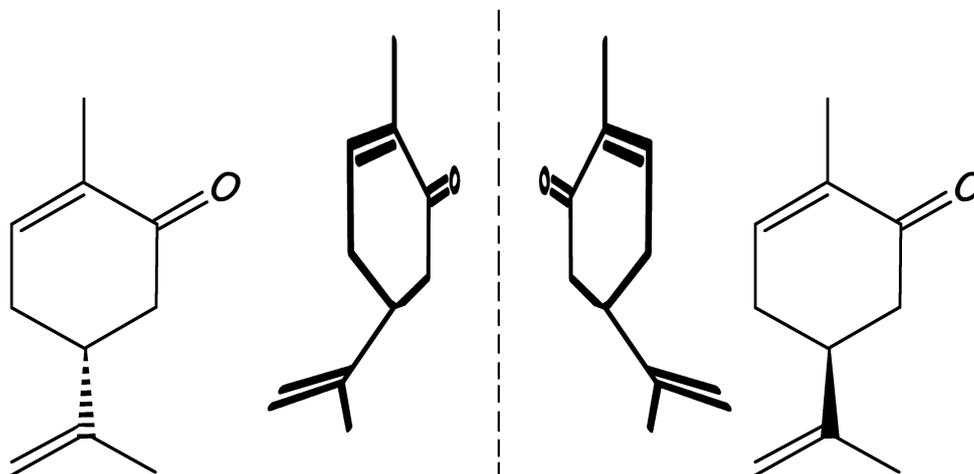


FIGURE 5 – R-Carvone (gauche) et S-carvone (droite)

Les deux carvones sont chirales : elles sont l'image miroir l'une de l'autre, mais ne sont pas superposables.

Définition Enantiomérisation : On dit que deux molécules sont énantiomères quand elles sont l'images l'une de l'autre dans un miroir et qu'elles ne sont pas superposables.

1.3 Les carbones asymétriques

Nous venons de voir que oui, il existe bel est bien une différence entre les deux carvones. La question qu'on est en droit de se poser désormais est comment repérer facilement les molécules énantiomères ? Pour cela cherchons l'arrangement d'atome la plus simple pouvant produire une énantiomérisation.

Pour produire une énantiomérisation, il faut un atome (typiquement de carbone) dont les 4 substituants sont différents. De tels carbones sont dit asymétrique (ou chiral), et la structure moléculaire autour d'eux forme une énantiomérisation.

Si un carbone possède au moins deux substituants identiques, ou s'il en possède moins de 4, alors il sera toujours possible par des rotations de superposer le carbone sur son image miroir : le carbone n'est pas asymétrique, il n'y a pas d'énantiomérisation.

Sur le Carvone, on repère bien un carbone chiral : c'est à cause de lui qu'il existe deux énantiomères de la carvone.

2 Nomenclature des énantiomères

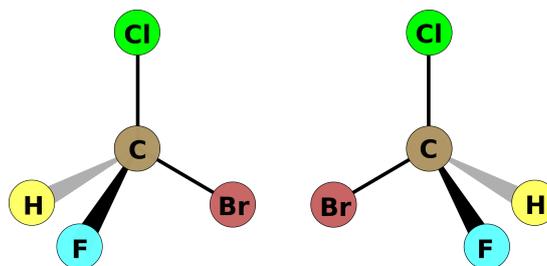


FIGURE 6 – Carbone asymétrique

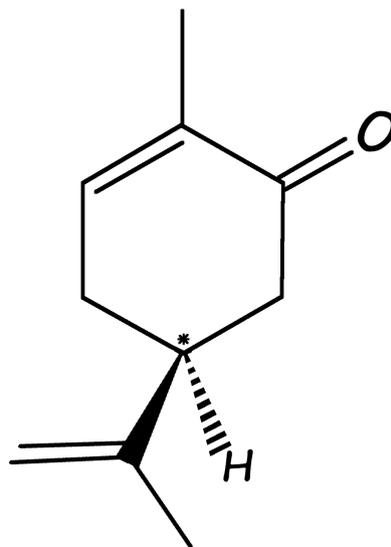


FIGURE 7 – Carbone asymétrique de la carvone

2.1 Règle Cahn-Ingold-Prelog

La règle CIP nous fournit une méthode permettant de donner un nom aux deux orientations possibles des carbones asymétriques. Il s'agit de la gauche et de la droite des molécules.

- Dans un premier temps, on hiérarchise les 4 substituants autour du carbone. Pour cela on commence par le substituant avec le plus grand nombre atomique, puis on descend. Ainsi dans l'image que nous avons présentée, le brome est le substituant numéro 1, le chlore le numéro 2, le fluor le numéro 3 et enfin l'hydrogène le numéro 4. En cas d'égalité, on se réfère aux numéros atomiques des atomes suivants. Enfin une liaison multiple équivaut à plusieurs liaisons simples entre les 2 atomes. Prenons l'exemple de la carvone. Si on regarde les substituants autour du carbone chiral, on a :

$$C^* \rightarrow C \rightarrow (C, C), C \quad (1)$$

$$C^* \rightarrow C \rightarrow C, H, H \rightarrow (O, O), C \quad (2)$$

$$C^* \rightarrow C \rightarrow C, H, H \rightarrow (C, C), H \quad (3)$$

$$C^* \rightarrow H \quad (4)$$

- Maintenant qu'on a hiérarchiser les substituants autour du carbone, on peut le représenter comme un dé à quatre faces. On regarde alors deux choses : est-ce que le 4^{ème} substituant pointe plutôt vers l'avant ou vers l'arrière ? Et dans quelle sens tourne les substituants 1,2,3 ?

Si le 4^{ème} substituant pointe vers l'arrière et que les substituants tournent dans le sens horaire (comme le dé de l'image), on dit qu'on est en configuration R (Rectus). S'ils tournent dans le sens inverse, on est en configuration S (Sinister). Si le 4^{ème} substituant est vers l'avant, cela revient simplement à retourner le dé : la configuration R est alors celle qui tourne en sens antihoraire, et la configuration S en sens horaire.

On applique ces règles à la Carvone, on retrouve bien la R-carvone et la S-carvone.

2.2 Cas des molécules contenant plusieurs carbones asymétriques

Prenons une molécule contenant plusieurs carbones asymétriques.

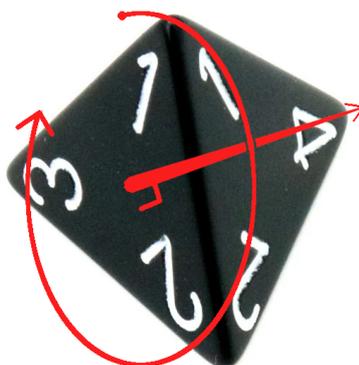


FIGURE 8 – Carbone asymétrique

Par exemple $Cl - CH_2 - C^*HOH - C^*HOH - CH_2 - NH_2$.

Les deux carbones asymétriques peuvent chacun être dans une configuration R ou S. Il y a donc 4 isomérie pour cette molécule : RR,SS,RS et SR.

Quand on fait l'image miroir de la molécule, tout les carbones changent de configuration. Ainsi, les config RR et SS sont énantiomères, ainsi que les configuration RS et SR.

Par contre, les configurations RR/SR ou RR/RS ou SS/SR ou SS/RS ne sont pas des énantiomères : elles ne sont pas image miroir l'une de l'autre. Dans ce cas on dit qu'elles sont diastéréoisomères.

3 Propriétés des énantiomères

3.1 Propriétés chimiques

Les propriétés de deux énantiomères sont très similaires. Même point de fusion, même spectre IR, et quasiment la même réactivité.

En fait, les réactions chimiques ne différeront pas, sauf en cas de réaction avec une molécule stéréosélectives, c'est à dire qui réagit avec un énantiomère, mais pas l'autre. C'est particulièrement souvent le cas en chimie du vivant, où les enzymes ont souvent une forme spécifique à la géométrie de la molécule. C'est notamment le cas des capteur sensoriel dans le nez : c'est pour cela que les deux carzone n'ont pas la même odeur.

Cela peut devenir très important en médecine. Ainsi, la thalidomide, sous la bonne configuration, est un médicament anti-nauséeux. Sinon il entraîne des malformations aux fœtus.

3.2 Pouvoir rotatoire

Les carbones asymétriques façonne le champ d'électron autours d'eux. La lumière qui passe à travers des molécules de même configuration subit un changement de polarisation : on parle de pouvoir rotatoire. La loi de Biot nous dis $\alpha = \alpha_0 * l * C$ où α est l'angle de déviation de la polarisation (deg), l la longueur de la cuve traversée par le rayon (dm) C la concentration massique (g/cm^3) et α_0 le pouvoir rotatoire spécifique ($deg.cm^3/g/dm$). Si la polarisation tourne dans le sens des aiguilles d'une montre (pour un observateur recevant la lumière), on dit que la molécule est dextrogyre. Sinon elle est lévogyre.

On mesure le pouvoir rotatoire des deux carvones (-61° pour la R, 61° pour la S)

Conclusion

Aujourd'hui, nous avons vu une nouvelle isométrie particulière : l'énantiométrie. L'énantiométrie forme deux molécules quasiment identiques, souvent difficiles à distinguer, mais qui peuvent pourtant avoir des effets très différents dans la chimie du vivant. Dans une prochaine leçon, nous verrons une autre isométrie : la diastéréoisométrie Z/E.