

LC03 : Structure spatiale des molécules

Date : 06/01/2021

Binôme : B01 : Fabien Baudribos / Armel Jouan

1 Objectifs pédagogiques

- Connaître et utiliser la représentation de Cram
- Apprendre les différentes notions d'isomérisation, stéréoisomérisation, diastéréoisomères, énantiomères
- Apprendre à utiliser les règles CIP pour donner la configuration absolue d'un carbone asymétrique ou la configuration d'une double liaison C=C
- Comprendre la notion de chiralité et son omniprésence dans la nature
- Comprendre que la stéréoisomérisation peut engendrer des différences au niveau des propriétés des molécules
- Apprendre à utiliser un polarimètre de Laurent pour mesurer le pouvoir rotatoire

2 Messages forts de la leçon : ce qu'il faut faire ressortir

C'est au cours de cette leçon que les lycéens vont découvrir comment représenter des molécules dans l'espace et comment différencier des molécules avec une même représentation semi-développée. Il faut donc bien présenter les différentes notions de stéréochimie avec des exemples concrets.

Il faut aussi insister sur le fait que le monde du vivant est majoritairement chiral et donc que la structure spatiale de ces objets sera très importante.

3 Introduction générale

Niveau : lycée

Prérequis : schéma de Lewis, représentation de Lewis, théorie VSEPR, formule développée, semi-développée et topologique, isomérisation, stéréoisomérisation, dosage acido-basique, liaison hydrogène, moment dipolaire

On va s'intéresser au cours de cette leçon à la stéréochimie qui a été découverte en 1848 par Louis Pasteur en observant deux molécules différentes dans l'acide tartrique (elles possédaient des propriétés optiques différentes).




Au cours de cette leçon, on va étudier en quoi la géométrie des molécules est essentielle pour analyser leurs propriétés physico-chimiques et donc éviter des erreurs médicales tel que le thalidomide : antinauséux qui a été prescrit à des femmes enceintes et qui a été à l'origine de malformations congénitales.

4 Proposition de plan

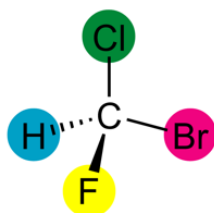
I. Représentation des molécules

1) Représentation de Cram

Elle permet d'indiquer l'orientation spatiale des liaisons qui partent d'un atome.

- Une liaison qui va vers l'avant : 
- Une liaison qui va vers l'arrière : 
- Une liaison dans le plan : 

Exemple : bromochlorofluorométhane



Utiliser le modèle moléculaire pour montrer la molécule dans l'espace

Il vaut mieux considérer que la représentation de Cram est déjà connue et redéfinir les notions de stéréoisomères, stéréoisomères de configuration et de conformation ainsi que d'énantiomères et diastéréoisomères juste après la configuration des C*.

2) Configuration absolue d'un carbone asymétrique

Carbone asymétrique : Atome de carbone tétravalent qui possède 4 groupements différents. On peut lui associer une configuration absolue notée R ou S.

Montrer un exemple avec l'ibuprofène par exemple

Règles CIP (Cahn Ingold et Prelog)

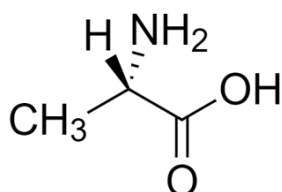
1/ Classer les groupements liés au carbone asymétrique par ordre de priorité (1-2-3-4)

- Classer les atomes directement liés au carbone par numéro atomique décroissant
- Si 2 atomes possèdent le même numéro atomique au rang 1, on regarde les atomes au rang 2, etc... jusqu'à obtenir l'ordre de priorité
- Les liaisons multiples sont considérées comme autant de liaisons simples

2/ On place le groupement 4 à l'arrière et on regarde le sens de rotation pour aller de 1 à 2 puis 3

- Si on tourne dans le sens horaire : configuration R
- Si on tourne dans le sens antihoraire : configuration S

Exemple : alanine



La molécule et l'arbre de priorité est sur diapo pour obtenir la configuration du carbone asymétrique
Utiliser le site suivant : <https://www.chemtube3d.com/stchiralcentersrs/> pour voir la molécule dans l'espace et appliquer la deuxième règle CIP

Prendre le temps de faire l'exemple en même temps que d'écrire les règles CIP pour faciliter la compréhension des élèves.

3) Chiralité

Un objet est dit chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir

Exemple : mains, molécule avec un carbone asymétrique

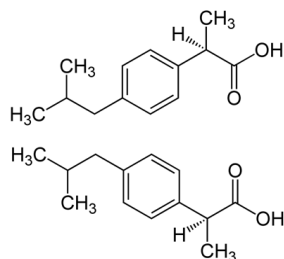
Les énantiomères sont chiraux.

La chiralité est partout dans la nature : récepteurs olfactifs, protéine, ADN, ...

Tous ces objets peuvent être assimilés à des gants qui ne peuvent recevoir qu'une seule de nos deux mains.

Exemple : Ibuprofène : configuration S possède une activité médicamenteuse efficace

Configuration R : 3 fois moins puissant



II. Stereoisomérie de configuration - Propriétés physico-chimiques

1) Enantiomères

Les énantiomères ont les mêmes propriétés physiques et chimiques sauf le pouvoir rotatoire.

Le pouvoir rotatoire est une grandeur physique liée à l'interaction entre la lumière et la matière.

Il s'exprime en degré et on peut le mesurer à l'aide d'un polarimètre de Laurent.

Les molécules chirales (comme les énantiomères) ont toutes une activité optique non nulle (c'est-à-dire un pouvoir rotatoire non nulle).

On peut retrouver à l'aide du polarimètre une loi similaire à la loi de Beer Lambert :

Loi de Biot : $\alpha = [\alpha]lC$

Sur diapo : montrer la droite obtenue en préparation

Manip 1 : Mesure du pouvoir rotatoire d'une solution de saccharose de concentration $C=100\text{g/L}$

On refait le blanc du polarimètre avec une cuve rempli de solvant (ici l'eau).

Remplir une nouvelle cuve avec la solution de saccharose en live et faire la mesure du pouvoir rotatoire en expliquant ce que l'on observe dans le polarimètre (cf diapo).

Mettre le point sur la droite de préparation.

Remonter à la valeur du pouvoir rotatoire spécifique du saccharose.

Expérimentalement : $[\alpha] = 66,9^\circ \cdot \text{mL/g/dm}$

Théoriquement : $[\alpha] = 66,5^\circ \cdot \text{mL/g/dm}$

On peut plus pousser l'analogie avec la loi de Beer-Lambert en affichant les deux lois sur une même diapo et en expliquant les termes identiques, ...

2) Diastéréoisomères

Les diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes.

Configuration Z/E : configuration d'une liaison C=C

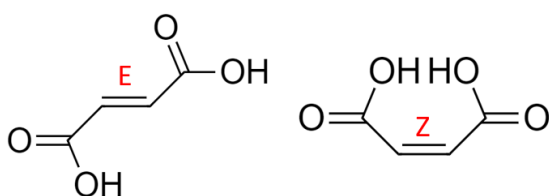
Pour obtenir cette configuration, on utilise les règles CIP :

1/ On classe les groupements par ordre de priorité

2/ On octroie la configuration :

- Z : si les groupements prioritaires sont du même côté de la double liaison
- E : si les groupements prioritaires sont de part et d'autre de la double liaison

Exemple : acide fumarique et acide maléique



Acide fumarique

Acide maléique

Etude de leurs propriétés physique et chimiques différentes

	Acide maléique	Acide fumarique
Formule		
Température de fusion	130°C	286°C
Solubilité dans l'eau	très grande	très faible

- Température de fusion

Manip 2 : mesure de la température de fusion de l'acide maléique avec le banc Kofler

Explication de leur température de fusion différentes avec les liaisons hydrogènes intramoléculaires de l'acide maléique qui réduisent le nombre de liaisons hydrogènes possibles avec les autres molécules => moins d'interaction entre les molécules => température de fusion plus faible que l'acide fumarique (cf diapo)

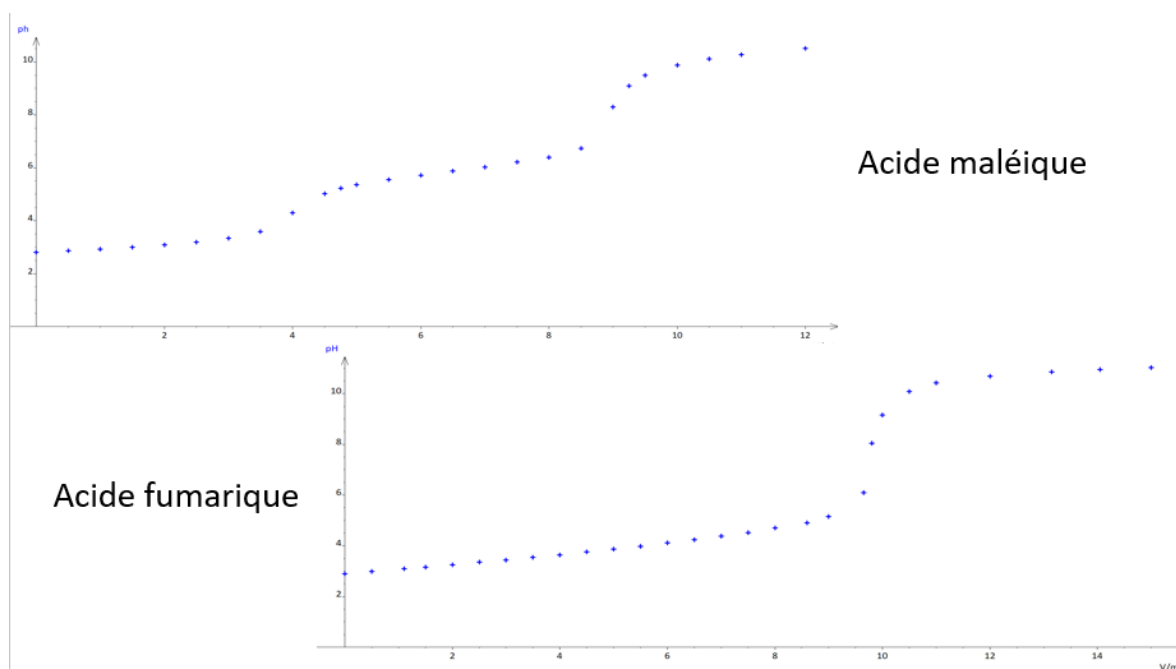
- Solubilité

Manip 3 : on verse 10 mL d'eau dans deux tubes à essai et on ajoute 2g d'acide maléique dans l'un et 2g d'acide fumarique dans l'autre. On agite et on observe que l'acide maléique c'est totalement dissout alors que l'acide fumarique pas du tout.

On peut l'expliquer avec le moment dipolaire de l'acide fumarique qui est nul (car il est symétrique) alors que l'acide maléique est bien polaire tout comme l'eau.

- Acidité

Les deux diastéréoisomères ont aussi des propriétés acido-basiques très différentes comme on peut le voir sur les courbes suivantes :



Ce sont les courbes des dosages réalisés en préparation dans les mêmes conditions pour les deux diastéréoisomères (cf 6 expériences illustratives pour le protocole).

Dosages par de la soude à 1.10^{-1}mol/L

5 Conclusion de la leçon, ouverture possible

On a appris au cours de cette leçon à représenter des molécules dans l'espace et à les nommer en leur donnant des configurations.

On a aussi compris que dans la nature, la géométrie des molécules jouait un rôle prépondérant sur leurs propriétés physico-chimiques intrinsèques mais aussi sur leur interaction avec d'autres molécules.

On peut parler de l'exemple des récepteurs olfactifs qui sont chiraux avec les deux énantiomères du limonène qui ne vont donner la même odeur (cf diapo).

6 Expériences illustratives et exploitation pédagogique

Manip 1 : mesure du pouvoir rotatoire du saccharose.

On utilise le polarimètre de Laurent.

On fabrique une solution mère de saccharose de 200g/L dans une fiole de 200mL

On fabrique 5 solutions filles à 160, 120, 100, 80, et 40 g/L (50mL suffit largement)

Il faut penser à nettoyer correctement les cuves du polarimètre (car le sucre ça colle).

On utilise la cuve de longueur 20cm ce qui correspond à des volumes d'environ 15 mL de solution.

Entre chaque mesure j'ai vidé la cuve, rincé à l'eau distillée puis rincé à l'éthanol.

On trace ensuite $\alpha = f(C)$ et la pente correspond à $[\alpha] \cdot l$

On en déduit $[\alpha]$ qu'on compare à la valeur tabulée pour le saccharose.

Manip 4 : dosage pH-métrique des acides fumarique et maléique

Cf protocole : dosage Fummal Fosset p 58 (en pièce jointe)

7 Questions du correcteur

- Quelle est l'origine de R et S ? Rectus et Sinister
- Est-ce qu'il faut représenter les doubles non liants au lycée ? Oui
- Expliquer le fonctionnement du polarimètre de Laurent ? utilisation de polariseur, lame demi-onde et analyseur
- Pourquoi il y a eu un tel écart avec la valeur tabulée pour la mesure du banc Kofler ? Le produit devait être assez vieux et il avait peut-être réagi
- Quelle est la nécessité des configurations Z/E
- Pourquoi l'acide malique et l'acide fumarique n'ont pas les mêmes propriétés acido-basiques ? Cela vient de la stabilité ou de la non-stabilité des protons acides des deux diastéréoisomères avec les liaisons hydrogènes
- Quelle est l'origine de Z et E ? Zusammen et entgegen (en allemand)
- Qu'est-ce qu'un excès énantiomérique ? valeur absolue de la différence des fractions molaires des deux énantiomères
- Comment remonter à l'excès énantiomérique à partir du pouvoir rotatoire ? l'excès énantiomérique est égal à la valeur absolue du rapport entre le pouvoir rotatoire du mélange racémique et le pouvoir rotatoire d'un énantiomère pur
- Qu'est-ce qu'un excès diastéréoisomérique ? idem énantiomérique
- Qu'est-ce que la représentation de Fischer ? représentation pour les sucres (cf : https://fr.wikipedia.org/wiki/Projection_de_Fischer)
- Dans les médicaments il y a-t-il un mélange racémique ou un énantiopure ? Ce sont plutôt des mélanges racémiques s'il n'y a pas d'effets secondaires avec l'un des stéréoisomères pour des raisons économiques
- Comment séparer 2 énantiomères ? on peut utiliser leur différence au niveau des interactions avec des molécules chirales (ex : colonne de chromatographie chirale)

8 Remarques importantes du correcteur

Les remarques sont en rouge dans le plan de la leçon

Proposition de nouveau plan :

I- Stéréoisomérisation

1) Configuration d'un carbone asymétrique

Rappel sur Cram, règle CIP

2) Stéréoisomères

Définition : stéréoisomères, stéréoisomères de conformation, stéréoisomères de configuration, énantiomères, diastéréoisomères avec des exemples

II- Propriétés physico-chimiques

1) Enantiomères

Même contenu avec chiralité en plus

2) Diastéréoisomères

Même contenu

9 Remarque sur le programme

Leçon pour le programme de STL

Rq : excès énantiomérique est une notion du programme qui peut être évoqué dans cette leçon

10 Bibliographie pour construire la leçon

Cours de chimie de LLC et rapport des années précédentes