

LC32 : CONFORMATION ET CONFIGURATION (CP)

Prérequis

- représentation spatiale des molécules
- loi de Biot
- notion de polarisation de la lumière
- notion d'isomérisation (connaissance de lycée)

Idées directrices à faire passer

- les propriétés spatiales sont nécessaires à l'interprétation de la configuration d'une molécule
- une molécule = une formule brute + une configuration + une conformation
- les propriétés observables sont gouvernées par la structure microscopique

Commentaires du jury

—

Bibliographie

- [1] Chimie PCSI, Grecias, Tec & Doc
- [2] Chimie organique et minérale, Le Maréchal, Dunod
- [3] Biochimie générale, Weil, Dunod

Introduction : si l'enchaînement des atomes est important pour la compréhension des molécules, la configuration spatiale est cruciale dans de nombreux cas. Il est donc important de comprendre ces configurations. La maîtrise des configurations produites lors des synthèses est primordiale en chimie organique et constitue un large pan de recherche.

I Stéréoisomères de conformation [1]

1 Définition et illustration sur le cas simple de l'éthane

1.1 aspect géométrique

- définir un conformère sur un aspect géométrique (libre rotation)
- on verra d'ailleurs ce que veut dire libre ici
- présenter le modèle moléculaire au jury et associer ce modèle à la représentation Newmann

1.2 aspect énergétique

- toutes les conformations ne sont pas équivalentes
- associer énergie d'une configuration et position relative des substituants (gène stérique)
- il y a distribution statistique avec une répartition type Boltzmann
- on parle de libre rotation car les configurations de "haute énergie" sont facilement accessibles avec les énergies thermiques et donc le système est à l'équilibre de configuration
- on ne peut donc pas obtenir de solution de conformation pure (sauf cas très rare)

2 Cas plus complexe

2.1 le butane

- même démarche avec un modèle un peu plus complexe
- on peut évaluer rapidement le rapport statistique entre les deux formes connaissant l'énergie de chaque configuration
- donner l'énergie de la barrière conformationnelle

2.2 conformation du cyclohexane

- représentation de Newmann du cyclohexane (à présenter avec modèle moléculaire)
- on comprend que la conformation chaise minimise l'énergie
- ajouter alors le problème des substituants
- constater que la gêne stérique est moindre pour un constituant en position équatoriale

2.3 conformation des polypeptides [3]

- la conformation dépasse le cadre des molécules simples
- les polypeptides adoptent également des conformations particulières
- outre l'enchaînement des acides aminés, les protéines ont une configuration spatiale
- des modifications du milieu entraînent la modification des conformations
- coagulation de l'ovalbumine de l'oeuf en présence de vinaigre

II Stéréoisomères de configuration [1]

1 Isomérie Z/E

1.1 définition sur un exemple

- définir la stéréoisomérisation et insister sur la différence avec la conformation (il faut rompre des liaisons dans le cas de la stéréoisomérisation)
- cas d'une molécule simple contenant $C=C$
- présenter sur modèle moléculaire les deux configurations
- introduire la nomenclature Z/E
- cette fois la barrière énergétique est importante et l'agitation thermique ne suffit pas à l'activation pour changer de configuration

1.2 effets sur les propriétés chimiques

- la configuration étant différente et fixée aux énergies classiques
- différence de polarité du 1,2-dichloroéthène
- manipulation : prendre une mesure de point de fusion au banc Koffler sur l'acide maléique et fumarique. expliquer la différence par liaisons H inter ou intra selon les configurations Z ou E.

2 notion de chiralité

- définir la notion de chiralité
- chiralité et existence de symétrie
- les molécules possédant une double liaison sont planes, elles possèdent donc un plan évident de symétrie et sont achirales !

3 carbone asymétrique et règle CIP

- introduire la notion de C^* et montrer qu'un C^* forme un composé chiral
- nomenclature RS, donner rapidement les règles et les appliquer à un exemple

4 Enantiomères, diastéréomères : définition

- définir énantiomère/diastéréomère
- pour un C^* , ce sont des diastéréomères
- pour deux C^* , il existe a priori 4 stéréoisomères possibles : donner les relations entre chaque
- il est possible que l'un des composés soit achiral, il est alors identique à son propre énantiomère : on parle de composé méso
- deux énantiomères ont les mêmes propriétés physico-chimiques (à cause de cette symétrie), sauf si les phénomènes mis en jeu sont eux aussi chiraux

5 lien avec les propriétés physico-chimiques

5.1 pouvoir rotatoire des molécules chirales [2]

- définir le pouvoir rotatoire d'un composé en solution et introduire la loi de Biot
- le composé doit être chiral pour cela
- pouvoir rotatoire associé à deux énantiomères : c'est un des moyens de les distinguer
- manipulation : mesurer le pouvoir rotatoire d'une solution de saccharose au laser (solution entre polariseur analyseur)
- répéter l'opération pour plusieurs concentrations, droite de régression et obtention du pouvoir rotatoire

5.2 effet de l'énantiomère sur les propriétés chimiques [2]

- constater le parfum différent du (+) et du (-) limonène
- on en déduit que les capteurs olfactifs font intervenir des phénomènes chiraux
- **attention, les solvants de dissolution sont toxiques, il faut imbiber un petit buvard absorbant et laisser évaporer le solvant avant de faire sentir au jury !**

Conclusion [1] et [2] : séparation d'un mélange racémique

- la synthèse fournit souvent les deux énantiomères
- pour certaines applications (en pharmacologie par exemple où les récepteurs sont chiraux), on souhaite obtenir un énantiomère pur
- il faut donc résoudre le mélange
- donner la technique (création de deux diastéréomères physiquement séparables) puis retour aux molécules de départ
- parler du cas de la thalidomide (commercialisée dans les années 50) dont l'énantiomère avait un effet tératogène (Le Maréchal)

Q/R

1. L'orange contient uniquement du (+)-limonène ? Non, mais les concentrations sont très différentes de celles du citron

2. Existe il un lien entre (+)/(-) et R/S ? Absolument aucun ! L'un est physique (pouvoir rotatoire), l'autre est une convention de notation des molécules.

3. Une molécule possédant un C* est elle chiale ? Et si elle en contient deux ? Toujours pour un C*. Si deux C*, elle peut être achirale -> c'est le composé méso.

4. Molécules chirales ne comportant pas de C*. Le carbone peut être remplacé par du silicium ou par un azote chargé 1+ par exemple (sites tétraédriques)

5. Pour deux phényles reliés par une liaison C-C, peut on parler de conformation ? Non, la gêne stérique est si forte que la libre rotation est bloquée. Dans ce cas, on met en évidence deux stéréoisomères de configuration

6. Précision du banc Koffler $\pm 1^\circ\text{C}$

7. familles comportant des C* sucres, acides aminés.

8. ODG des interactions de VdW qqes kJ/mol