

Structure spatiale des molécules

2 juin 2021

Document en construction.

Leçon de niveau lycée. On prendra la classe de Terminale STL spé PC. Mais on a aussi un peu de notions de première pour l'introduction (isomérisation, Cram) ?

Prérequis. Formules développée d'une molécule. Structure électronique. Liaisons chimiques. Schémas de Lewis. Isomères de chaîne, position, fonction.

Notions à aborder. Conformation / configuration, représentation de Lewis (ou dans les prérequis ?) représentation de Cram, règles de Gillespie, énantiomères, diastéréoisomères, molécules chirales, carbone asymétrique, excès énantiomérique, isomérisation Z,E ; marqueurs stéréochimiques R,S, règles de Cahn, Ingold et Prelog.

Manip-support. Détermination de l'excès énantiomérique d'un mélange d'énantiomères (glucose ou limonène par exemple). Manipulations avec des simulations ou des modèles moléculaires.

1 Introduction

Les molécules, assemblage d'atomes regroupés par des liaisons chimiques, sont des édifices dont la structure à l'échelle microscopique conditionne les propriétés chimiques. Par exemple, les protéines, bien que constituées des mêmes 22 acides aminés, sont des arrangements très complexes qui assurent une grande variété de fonctions différentes dans l'organisme. Au-

aujourd'hui on va s'intéresser à la structure spatiale des molécules et donner quelques clefs pour comprendre comment celle-ci influe sur leurs propriétés.

2 La représentation de Cram (1ère)

Les élèves de terminale connaissent normalement les formules semi-développées et développées, voire les formules topologiques des molécules, ainsi que les représentations de Lewis. Ces représentations ne permettent cependant pas de donner des informations sur la manière dont s'arrangent spatialement les atomes. Pour cela, il convient d'utiliser la représentation de Cram.

Montrer Cram : formule semi-dév, dév, et Cram, pour le méthane CH_4 . Traits fins : plan du tableau. Triangle épais : liaison déviant hors du tableau. Triangle en pointillés : liaison s'enfonce dans le tableau. On fait en général en sorte d'avoir le plus de liaisons dans le plan du tableau.

Voilà pour cet outil de représentation. Mais comment savoir dans quelles directions vont les liaisons ?

3 La théorie VSEPR (1ère)

L'acronyme de *Valence Shell Electron Pair Repulsion*. Ce que dit cette théorie, c'est que les doublets d'électrons de valence autour d'un atome (doublets non liants, ou doublets engagés dans une liaison covalente) se repoussent les uns les autres. Ils prennent le plus de place possible. Ceci va conditionner la géométrie de la molécule suivant les règles de Gillespie.

Introduction à la molécule de méthane, le dioxygène, l'éthène ?

Par exemple, pour le méthane. On s'intéresse à l'atome central de carbone. Celui-ci forme quatre liaisons covalentes : ces liaisons sont dirigées dans l'espace de telle sorte que les doublets d'électrons soient le plus loin possible les uns des autres. Dans ce cas, la meilleure manière de procéder est de les répartir selon un tétraèdre. Les angles entre les liaisons sont de 109 degrés 28 minutes.

Pour l'éthène, on a une double-liaison : on va la considérer comme s'il s'agissait d'une liaison simple. On a trois liaisons, pas de doublet non-liant, autour de chaque atome de carbone, d'où une géométrie plane et triangulaire autour des deux atomes de carbone, d'où la géométrie finale observée.

Pour l'ammoniac, c'est un peu plus compliqué. L'atome d'azote a dans

sa structure électronique, la couche de valence $2s^2 2p^3$: il forme 3 liaisons covalentes, avec les atomes d'hydrogène, mais il a aussi un doublet non-liant. Les quatre doublets se repoussent et donnent à la molécule d'ammoniac cette géométrie pyramidale à base triangulaire, une pyramide trigonale. La molécule d'eau : l'atome d'oxygène forme deux liaisons covalentes mais possède deux doublets non-liants autour de lui. C'est pour cette raison que la molécule d'eau a une géométrie coudée.

Faire le lien avec la représentation de Cram.

Plus précisément, on peut introduire ces notations pour la théorie VSEPR : le modèle AXE avec A représentant l'atome central, celui auquel on s'intéresse, ici le carbone, X le nombre de liaisons covalentes auxquelles participe cet atome, et E le nombre de doublets non-liants que possède cet atome.

Type AXE	Géométrie
$AX_1E_0, AX_1E_1, AX_1E_2\dots (AX_1)$	linéaire
AX_2E_0	Linéaire
AX_2E_1, AX_2E_2	Coudée
AX_3E_0	Trigonal plan
AX_3E_1	Pyramide trigonale
AX_4E_0	Tétraèdre

4 Stéréoisométrie de conformation (Terminale)

Des stéréoisomères sont des molécules qui diffèrent non pas par l'enchaînement des atomes, mais par leur agencement dans l'espace : elles ont en général la même formule semi-développée, ou topologique, mais pas la même représentation de Cram. Les stéréoisomères de conformation ne diffèrent que par rotation autour d'une liaison simple. Par exemple, éthane : si on reprend la notion de répulsion des doublets électroniques, alors on peut retenir deux conformations : conformation éclipsée ou conformation décalée (plus stable).

Représenter avec Cram (Newman est peut-être pas nécessaire car pas au programme).

5 Les molécules chirales (Terminale)

On a présenté, pour les exemples, des molécules présentant des symétries ; par exemple le méthane possède plusieurs plans de symétrie, on peut la tour-

ner, échanger des substituants etc. et ça reste la même molécule. Si j'essaye de construire une molécule plus complexe : Deux exemples de molécules chirales.

Exemple super simple avec modèle moléculaire.

Une molécule chirale est une molécule qui n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

On notera que dans l'exemple qu'on vient de créer, les deux molécules ne sont pas identiques, mais images l'une de l'autre dans un miroir plan. On note qu'il n'est pas possible de passer de l'une à l'autre par rotation autour d'une liaison simple : ce sont des stéréoisomères de *configuration*. Ces molécules forment un couple, un couple d'énantiomères.

Deux molécules qui sont stéréoisomères l'une de l'autre (même formule dév), mais pas énantiomères, sont des diastéréoisomères. Montrer un exemple.

La cause de la chiralité d'une molécule est souvent la présence d'un atome de carbone, lié à 4 substituants différents. Ces atomes de carbone sont appelés « carbones asymétriques ».

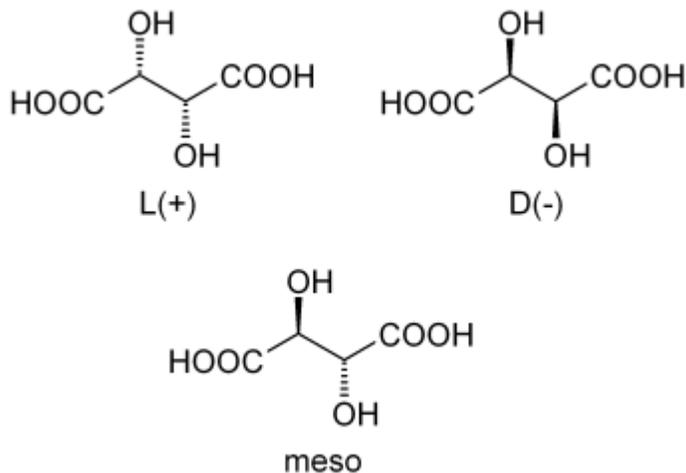
Une molécule possédant un carbone asymétrique est nécessairement chirale. Par contre, si elle en possède plusieurs, elle peut être achirale (si elle présente des plans de symétrie).

6 Descripteur stéréochimique (Terminale)

Pour différencier correctement les différents stéréoisomères, on a besoin d'outils de nomenclature. On introduit les règles de Cahn, Ingold et Prelog :

- Les substituants sont classés par numéro atomique croissant, en partant de l'atome le plus proche du carbone asymétrique et en s'éloignant progressivement en cas d'atomes identiques pour deux substituants différents. Les liaisons doubles comptent comme deux liaisons simples.
- On regarde la molécule de sorte à avoir le substituant le plus bas (noté 4) à l'arrière de la molécule.
- On regarde l'ordre des substituants classés 1, 2, 3. Si on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre (vers la droite en partant du haut), on dira que le carbone est R (comme Rectus). Si c'est dans le sens inverse (vers la gauche), on dira que le carbone est S (comme Sinister).

Exemple de détermination du descripteur stéréochimique sur les molécules chirales hyper simples, ou l'acide tartrique (on a une forme méso qui apparaît).



7 Isomérisie Z-E (Terminale)

Acide malique et acide fumarique. Deux molécules ayant la même formule semi-développée, ce sont deux diastéréoisomères car ils ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir plan. Ces descripteurs sont utiles pour caractériser des stéréoisomères contenant des doubles liaisons.

On utilise toujours les règles CLP. Si substituants forts du même côté, isomère Z ; si substituants forts des côtés opposés, isomères E.

8 Propriétés physico-chimiques des énantiomères et diastéréoisomères

Diastéréoisomères : propriétés très différentes. Enantiomères : propriétés très semblables. Pose des problèmes pour les séparer (important pour la synthèse de médicaments).

Manip support : point de fusion des acides maléique (131°C) et fumarique (287°C) (diastéréoisomères).

Principale différence entre énantiomères : le plan de polarisation de la lumière.

8.1 Loi de Biot

Les molécules chirales ont la capacité de faire tourner le plan de polarisation de la lumière : on dit qu'elles sont *optiquement actives*. Le polarimètre permet d'envoyer une lumière dont la direction de polarisation est fixe, il est possible ensuite de chercher l'angle de polarisation de la lumière à la sortie de la cuve contenant le produit pour en déduire la concentration par exemple.

L'angle de déviation du plan de polarisation de la lumière est donné par la *loi de Biot* :

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \times l \times c$$

Avec $[\alpha]_D^{20}$ le pouvoir rotatoire spécifique de la molécule (pour la raie D du sodium, utilisée pour la mesure, et à 20°C), l la longueur de la cuve utilisée, et c la concentration (il faudra être attentif aux unités utilisées).

Si plusieurs espèces optiquement actives se trouvent en solution dans la cuve :

$$\alpha = l \times \sum_i [\alpha]_{D,i}^{20} \times c_i$$

Lors d'une synthèse chimique, il arrive qu'on synthétise à la fois une molécule et son énantiomère. On présente ici une manipulation permettant de déterminer *l'excès énantiomérique* d'un mélange au moyen de la loi de Biot.

La particularité des pouvoirs rotatoires d'un couple d'énantiomères, c'est que c'est le même en valeur absolue.

Manip support : détermination d'un excès énantiomérique pour le limonène (solubilisé dans l'éthanol).

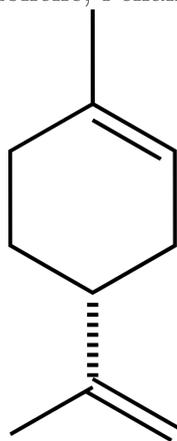
$$\begin{aligned}\alpha_{max} &= \frac{(\%R + \%S)}{100} c_{totale} [\alpha]_{D,R}^{20} \\ \alpha &= \frac{(\%R - \%S)}{100} c_{totale} [\alpha]_{D,R}^{20} \\ \Leftrightarrow \frac{\alpha_{max} + \alpha}{\alpha_{max}} &= \frac{2\%R}{\%R + \%S}\end{aligned}$$

Sachant que $\%R + \%S = 100$, on peut trouver $\%R$ et calculer l'excès énantiomérique :

$$ee = |(\%+) - (\%-)|$$

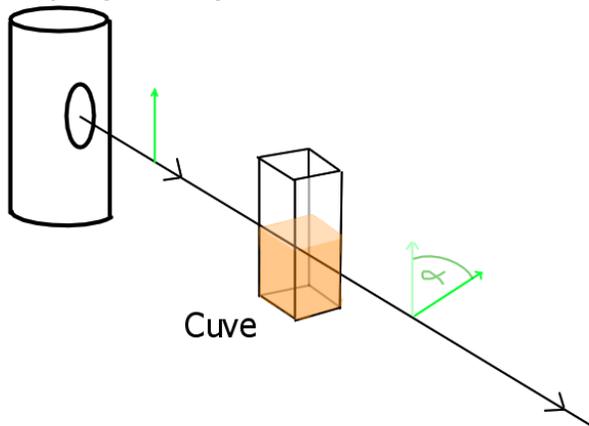
Ou plus simplement juste revenir aux concentrations des différents énantiomères.

Attention : il n'y a aucune corrélation entre le descripteur R ou S et le caractère lévogyre ou dextrogyre d'une substance! En l'occurrence pour le limonène, l'énantiomère R est dextrogyre et l'énantiomère S est lévogyre.



Ici le R-limonène.

Lampe (sodium)



Conclusion

Nous avons ainsi pu donner les outils permettant de représenter une molécule dans l'espace. Il faut noter que la structure spatiale d'une molécule

joue également un rôle dans la détermination de ses propriétés chimiques : cette dépendance est exacerbée en milieu biologique. La structure spatiale des molécules permettra également de comprendre certains mécanismes réactionnels en raisonnant par exemple sur la stabilité de certaines structures (effets inductifs, mésomérie, etc.)