

## Matériel :

- boîte de modèles moléculaires x12
- acide (E)-but-2-ène-1,4-dioïque, acide (Z)-but-2-ène-1,4-dioïque en poudre
- banc Köfler
- 2 solutions de concentration identique d'acide (E)-but-2-ène-1,4-dioïque, acide (Z)-but-2-ène-1,4-dioïque en poudre (  $m = 0,07 \text{ g}$  dans  $100 \text{ mL}$  d'eau distillée).
- deux pHmètre sur le bureau du prof (agitateur magnétique)

## Représentation de Cram

La représentation de Cram (1953) fait appel à la perspective pour visualiser les molécules dans l'espace.

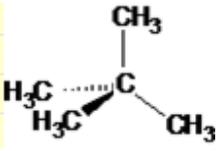
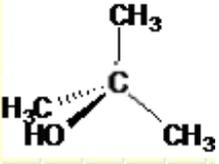
## Règles de la représentation de Cram

Les liaisons dans le plan de la feuille sont symbolisées par un trait.

Les liaisons en avant du plan sont symbolisées par un triangle noir.

Les liaisons en arrière du plan sont symbolisées par un triangle hachuré (ou parfois par un trait en pointillé).

Exemple:

nom	représentation de Cram
2,2-diméthylpropane	
diméthyléthanol	

## I) la stéréochimie

## 1) deux molécules stéréoisomères

Deux molécules sont **stéréoisomères** lorsqu'elles ont la **même formule plane** (semi développée ou développée) mais une **représentation spatiale différente**.

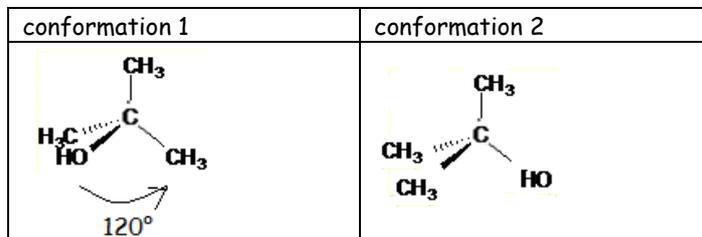
On distingue 2 types de stéréoisomères:

- les stéréoisomères de conformation
- les stéréoisomères de configuration

## 2) les stéréoisomères de conformation

Lorsqu'une molécule A peut avoir, par **libre rotation** autour d'une liaison simple **plusieurs représentations spatiales**, on dit qu'elle possède plusieurs **stéréoisomères de conformation**. On appelle **conformation** d'une molécule les différentes représentations spatiales qu'elle peut prendre par suite de **libre rotation** autour de **ses simples liaisons**.

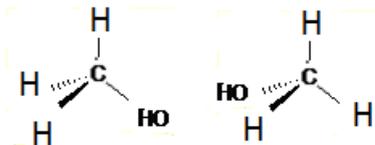
**Exemple 1:** la molécule A possède 2 stéréoisomères de conformation. On passe de la conformation 1 à la conformation 2 par une rotation de  $120^\circ$  (par rapport à la liaison simple C-CH<sub>3</sub>).



**Q1 :** construire à l'aide de la boîte de modèle moléculaire 2 stéréoisomères de conformation du méthanol. Les dessiner en représentation de Cram. Ces 2 molécules sont-elles identiques ? Expliquer pourquoi elles sont stéréoisomères de conformation.

Réponse:

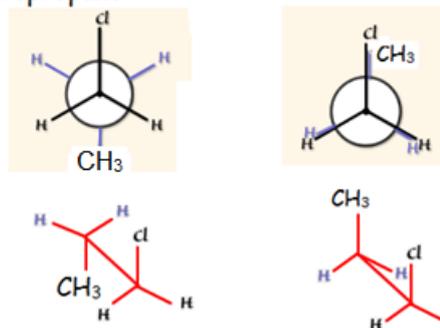
Les deux molécules sont identiques, elles ont une représentation spatiale différente du fait de la rotation autour de ses liaisons simples. Il s'agit de stéréoisomères de conformation.



## 3) Stabilité des conformations

Exemple 1: le 1-chloropropane peut prendre 2 conformations particulières, les conformations décalées et les conformations éclipsées:

1-chloropropane



conformation décalée    conformation éclipsée

**Q2:** construire à l'aide de la boîte de modèle moléculaire le 1-chloropropane, puis dessiner les stéréoisomères de conformation éclipsée puis décalée en représentation de Cram. D'après vous, laquelle est la plus stable? Existe-t-il d'autres stéréoisomères de conformation de cette molécule ?

Réponse :

Toutes les conformations ne sont pas équivalentes du point de vue énergétique. Les liaisons carbone hydrogène C-H sont composées de deux électrons donc 2 charges négatives. Au sein de la molécule elles se repoussent. La conformation dans laquelle les simples liaisons sont les plus éloignées est la plus stable énergétiquement. De plus il faut que les groupements volumineux (Cl et CH<sub>3</sub>) soient les plus loin possibles. Par conséquent la **conformation décalée** est la plus stable. Il existe une infinité de conformation différente !

**Conclusion** à compléter : la conformation la plus stable est celle pour laquelle:

- les liaisons covalentes sont les plus \_\_\_\_\_

- les interactions stériques dues aux gros substituants sont les plus \_\_\_\_\_.

**Réponse** : la conformation la plus stable est celle pour laquelle:

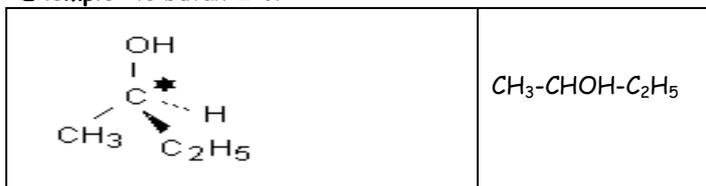
- les liaisons covalentes sont les plus éloignées

- les interactions stériques dues aux gros substituants sont les plus faibles.

#### 4) carbone asymétrique / stéréoisomères de configuration

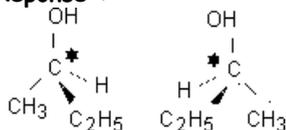
Un atome de carbone asymétrique, noté C\*, est un atome de carbone tétraédrique lié à 4 atomes ou groupes d'atomes différents.

**Exemple:** le butan-2-ol



**Q3** : construire à l'aide de la boîte de modèle moléculaire le butan-2-ol puis son image dans un miroir. On remplacera le groupe OH par une boule rouge, le groupe C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> par une boule verte et le groupe CH<sub>3</sub> par une boule bleue. Dessiner les 2 molécules en représentation de Cram face à face sur votre feuille. Ces deux molécules sont-elles identiques ? Superposables ? Sont-elles stéréoisomères de conformation ? Sont-elles stéréoisomères ?

**Réponse** :



Les deux molécules ne sont pas identiques car on ne peut les superposer ; elles ne sont donc pas des stéréoisomères de conformation. Ce sont des stéréoisomères car elles ont même formule plane CH<sub>3</sub>-CHOH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> mais pas la même représentation spatiale.

Deux stéréoisomères de configuration sont 2 molécules différentes (à la différence des stéréoisomères de conformation qui sont 2 représentations spatiales de la même molécule)! Elles ne sont pas superposables. Elles ont même formule plane mais une représentation spatiale

**différente**. Une molécule possédant un atome de carbone asymétrique peut exister sous 2 configurations différentes, image l'une de l'autre dans un miroir. Les 2 stéréoisomères de configuration correspondant sont appelés des **énantiomères**. L'**énantiométrie** est la relation entre 2 stéréoisomères de configuration images l'un de l'autre par un miroir. 2 **énantiomères** possèdent des propriétés chimiques et physiques communes mais des propriétés biochimiques différentes.

**Q4** Expliquer pourquoi les deux molécules sont énantiomères.

**Réponse** : ces 2 molécules sont énantiomères car :

- elles ont même formule plane mais une représentation spatiale différente

- elles sont images l'une de l'autre dans un miroir mais non superposables.

#### 5) chiralité

(En fin de séance si on a le temps), lire l'activité 5 du chapitre 10 de TS sur **exovideo.com** puis répondre aux questions de l'exploitation partie 1 et 2.

**Q5** compléter le texte suivant :

Un objet est **chiral** s'il répond aux 2 conditions suivantes:

1) il n'est pas \_\_\_\_\_ à son

\_\_\_\_\_ dans un miroir

2) il n'a pas de plan de \_\_\_\_\_.

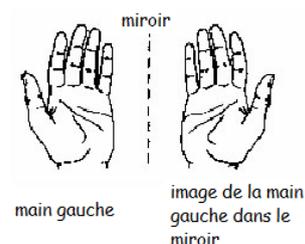
**Réponse** :

Un objet est **chiral** s'il répond aux 2 conditions suivantes:

1) il n'est pas superposable à son image dans un miroir

2) il n'a pas de plan de symétrie

**Q6** expliquez pourquoi la main est chirale.



**Réponse** : la main est un objet

chiral car elle n'est pas superposable à son image dans un miroir et qu'elle n'a pas de plan de symétrie.

**Q7:** Une molécule ne possédant qu'un seul atome de carbone asymétrique est-elle toujours chirale ? Expliquer.

**Réponse** :

Une molécule possédant un seul atome de carbone asymétrique n'est pas superposable à son image dans un miroir et n'a pas de plan de symétrie donc elle est chirale.

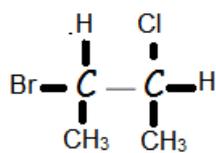
#### 6) la diastéréoisométrie, molécule à deux carbones asymétriques

Les **diastéréoisomères** sont des stéréoisomères de configuration (ils ont même formule développée mais une représentation spatiale différente) qui ne sont pas des

**énantiomères.** 2 diastéréoisomères ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir.

**Q8 Cas d'une molécule possédant 2 carbones asymétriques**

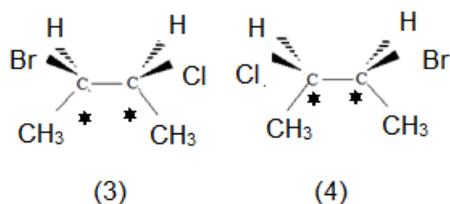
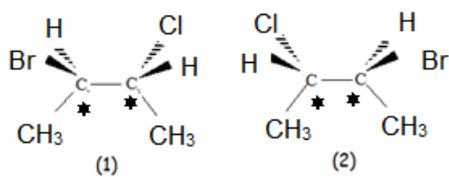
Construire avec la boîte de modèle moléculaire toutes les molécules de formule plane :



possédant une représentation spatiale différente. On rendra la boule rouge pour le brome, la verte pour le chlore et la bleue pour le groupement CH<sub>3</sub>. Dessiner les en représentation de Cram avec les 2

groupes CH<sub>3</sub> dans le plan et vers le bas par exemple, en indiquant par un astérisque les carbones asymétriques. Indiquez celles correspondant à des couples d'énantiomères puis de diastéréoisomères en expliquant votre réponse.

Réponse :



1 et 2 et 3 et 4 sont 2 couples d'énantiomères car elles sont images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables. 1 et 3 et 2 et 4 et 1 et 4 et 2 et 3 sont des couples de diastéréoisomères car ils ont même représentation plane, des représentations spatiales différentes, et les molécules ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir.

**Q9 les molécules sont-elles chirales ? Expliquer.**

Réponse : Les molécules sont chirales car elles ne sont pas superposables à leur image dans un miroir et qu'elles n'ont pas de plan de symétrie.

**7) la diastéréoisomérisation Z/E**

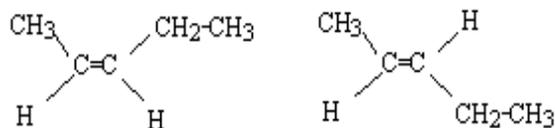
Il n'y a pas de rotation possible autour d'une double liaison.

Soit un composé de formule **AHC=CHB** avec A et B différent de H. Il existe 2 stéréoisomères de configuration appelés **Z et E** qui ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir. Il s'agit donc de **deux diastéréoisomères**.

- Dans le **diastéréoisomère Z** (zusammen qui veut dire ensemble en allemand) les deux atomes d'hydrogène se trouvent **'ensemble'** du même côté de la double liaison.

- Dans le **diastéréoisomère E** (entgegen qui veut dire opposé en allemand) les deux atomes d'hydrogène se trouvent de part et d'autre de la double liaison.

Exemple:



(Z)-pent-2-ène

(E)-pent-2-ène

Dans le (E)-pent-2-ène les atomes d'hydrogène sont de part et d'autre de la double liaison. Pour le (Z)-pent-2-ène, les atomes d'hydrogène sont du même côté de la double liaison. Ces deux composés sont des diastéréoisomères car ils ont même formule semi-développée (CH<sub>3</sub>-CH=CH-CH<sub>3</sub>) mais une représentation spatiale différente et ils ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir

**II) comparaison des propriétés physiques et chimiques de diastéréoisomères Z et E**

**1) propriétés physiques**

On dispose de deux solides : l'acide (E)-but-2-ène-1,4-dioïque et son diastéréoisomère (Z).

Nom	acide (E)-but-2-ène-1,4-dioïque	acide (Z)-but-2-ène-1,4-dioïque
Nom courant	Acide fumarique	Acide maléique
formule semi-développée		
Solubilité dans l'eau à 25°C (en g.L <sup>-1</sup> )	6,3	780
Sécurité	irritant	Toxique et irritant

**Q10** Construire les 2 molécules (on remplacera le groupe carboxyle par une boule verte) puis les dessiner en représentation de Cram. Pourquoi ces deux molécules sont-elles diastéréoisomères ?

Réponse : les molécules sont des diastéréoisomères car elles ont même formule plane, une représentation spatiale différente et qu'elles ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir.

**Q11** A l'aide d'un banc Köfler, mesurer la température de fusion de chacun des acides. Quelle conclusion peut-on tirer sur les propriétés physiques des diastéréoisomères ? Interpréter la différence de température de fusion, en tenant compte des éventuelles interactions intermoléculaires.

Réponse :

Température de fusion

Tf (acide maléique) = 130 °C

Tf (acide fumarique) = 287 °C

Préchauffage du banc köfler pendant 2 heures. Après plusieurs essais, l'acide maléique fond environ 20°C au-dessus de sa température théorique.

La température de fusion de l'acide fumarique est supérieure à ce que peut mesurer le banc Köfler. On observe une décomposition de l'acide fumarique vers 220°C. Cette expérience montre toutefois que les deux diastéréoisomères n'ont pas la même température de fusion. Il ne se passe rien pour l'acide fumarique autour de 150°C.

**Des diastéréoisomères n'ont pas les mêmes propriétés physiques**

## 2) propriétés chimiques

**Q12** Proposer puis réaliser une mesure permettant de savoir si deux diastéréoisomères ont mêmes propriétés chimiques. Quelle conclusion peut-on tirer sur les propriétés physiques des diastéréoisomères ?

**Réponse :** Pour 100 mL de solution

Acide	Masse (g)	pH au papier pH	pH au pH-mètre
Fumarique	0.07	3	2,7
Maléique	0.07	2	2.3

**Des diastéréoisomères n'ont pas les mêmes propriétés chimiques**