

- Isoméries en chimie organique -

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Isomérie en chimie organique</p> <ul style="list-style-type: none">- Isomérie de constitution : isomérie de chaîne, isomérie de famille fonctionnelle.- Représentation de Newman.- Stéréoisomérie de conformation en série aliphatique non cyclique ; ordre de grandeur de la barrière conformationnelle.- Chiralité.- Stéréoisomérie de configuration : descripteurs stéréochimiques R, S, Z, E, énantiomérisme, diastéréoisomérisme.	<ul style="list-style-type: none">- Déterminer la relation d'isomérisme entre deux isomères de constitution.- Comparer la stabilité de plusieurs conformations.- Déterminer si une entité est chirale.- Attribuer un descripteur stéréochimique à un centre stéréogène.- Déterminer la relation d'isomérisme entre deux stéréoisomères.- Représenter une entité chimique organique à partir de son nom, en tenant compte de la donnée d'éventuelles informations stéréochimiques.- Interpréter l'importance de la structure spatiale par des exemples pris dans le domaine du vivant.

I- Modes de représentation des molécules

1) Représentations planes

Formule développée

- ☛ Tous les atomes sont représentés avec l'ensemble des liaisons qui les relient à leur(s) voisin(s).

1) Représentations planes

Formule développée

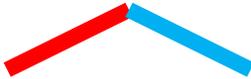
☛ Tous les atomes sont représentés avec l'ensemble des liaisons qui les relient à leur(s) voisin(s).

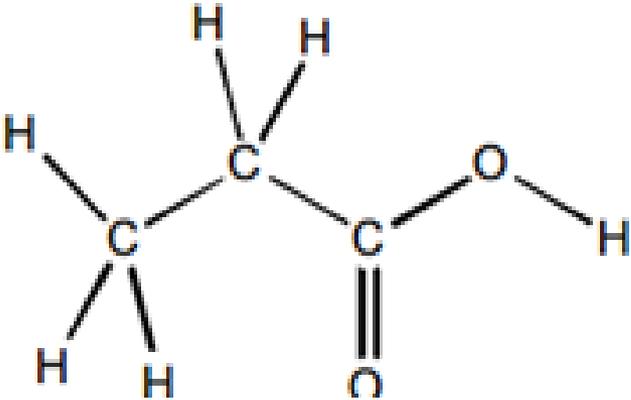
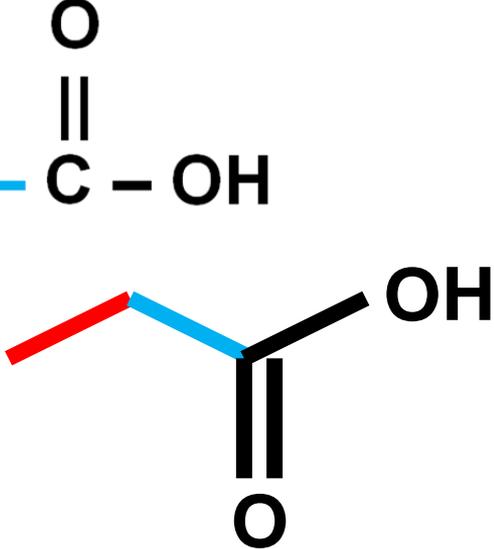
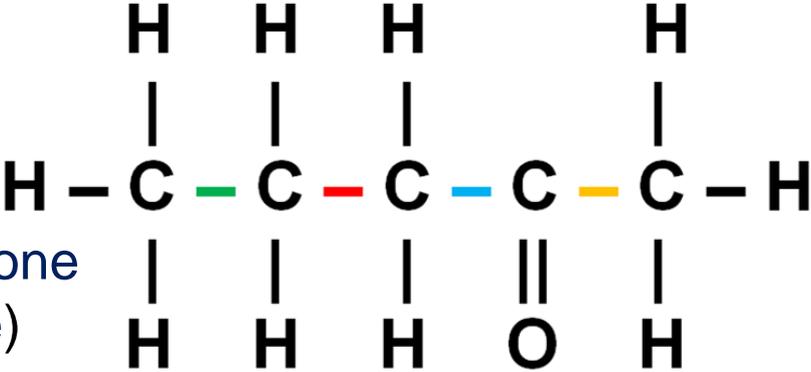
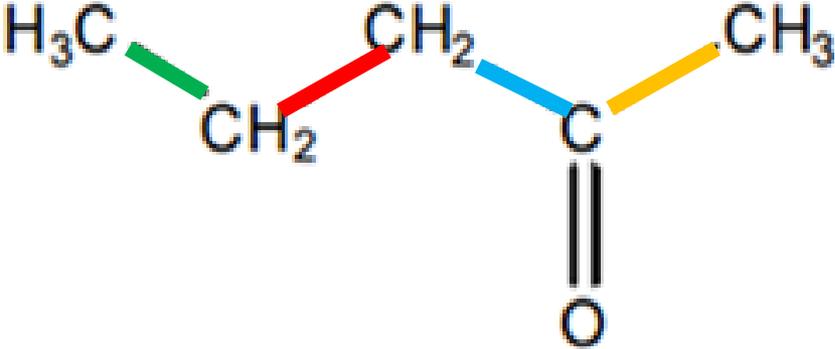
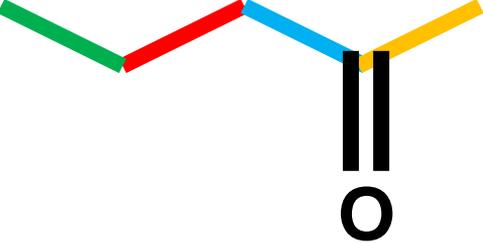
Formule semi-développée

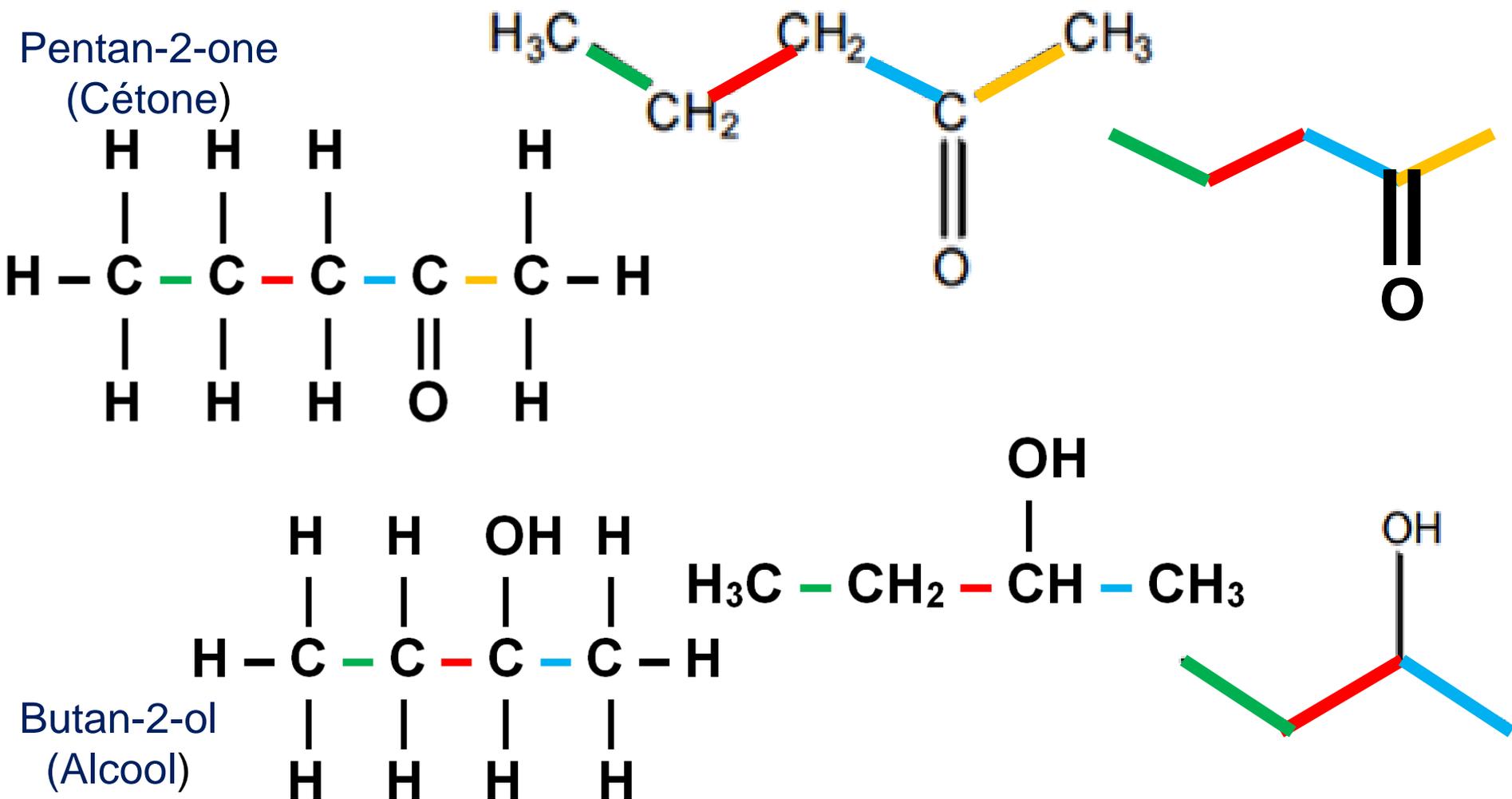
☛ Atomes d'hydrogène regroupés autour de l'atome auquel ils sont liés.

Formule topologique

☛ Les liaisons C – H ne sont pas représentées et les liaisons C – C sont représentées par des segments. Si rien n'est précisé, chaque extrémité de segment représente un atome de carbone portant autant d'atomes d'hydrogène que nécessaire pour avoir quatre doublets liants.

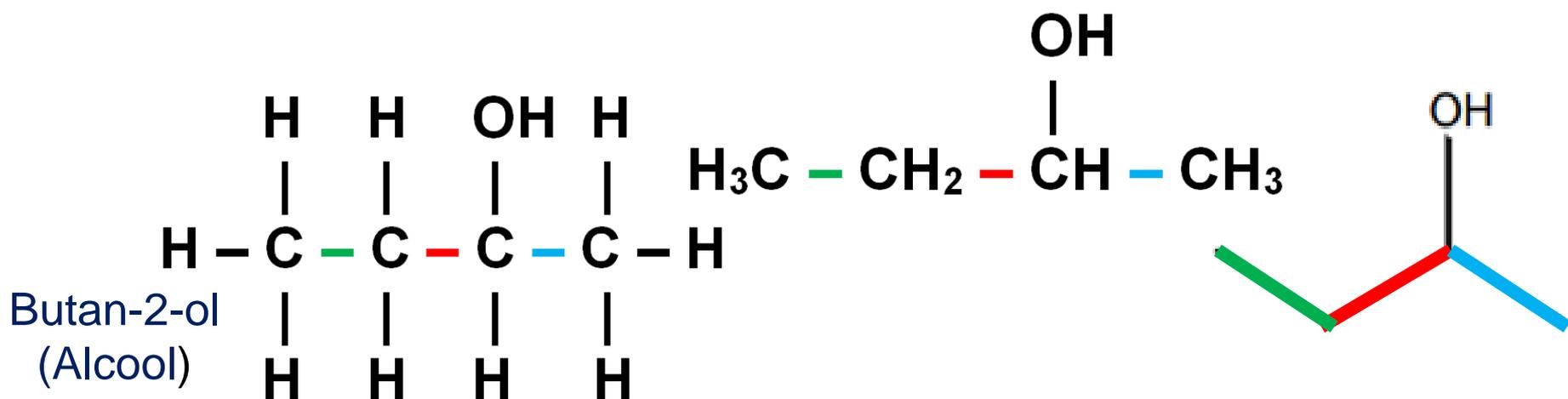
Nom de la molécule et famille chimique	Formule développée	Formule semi-développée	Formule topologique
Propane (alcane)	$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - \text{H} \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \end{array}$	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	

Nom de la molécule et famille chimique	Formule développée	Formule semi-développée	Formule topologique
<p>Acide propanoïque (Acide carboxylique)</p>		$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OH}$	
<p>Pentan-2-one (Cétone)</p>			



INCONVENIENT

Les représentations planes ne rendent pas compte de la
tridimensionnalité des molécules !!!

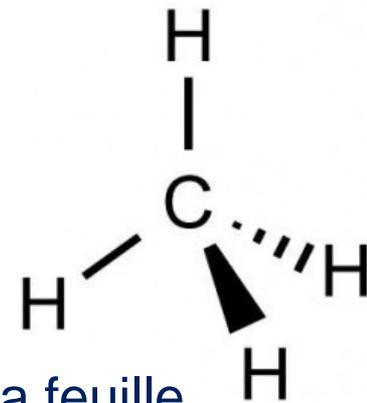


INCONVENIENT

*Les représentations planes ne rendent pas compte de la **tridimensionnalité** des molécules !!!*

2) Représentations spatiales

Représentation de CRAM

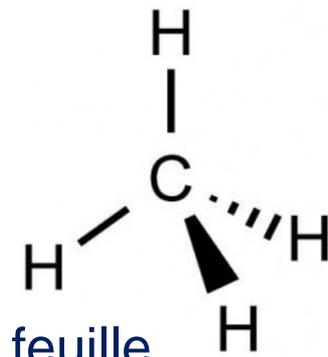


Si A est un atome situé dans le plan de la feuille :

- A  B indique que l'atome B est situé dans le plan de la feuille
- A  B indique que l'atome B est situé au-dessus du plan de la feuille
- A  B indique que l'atome B est situé en-dessous du plan de la feuille

2) Représentations spatiales

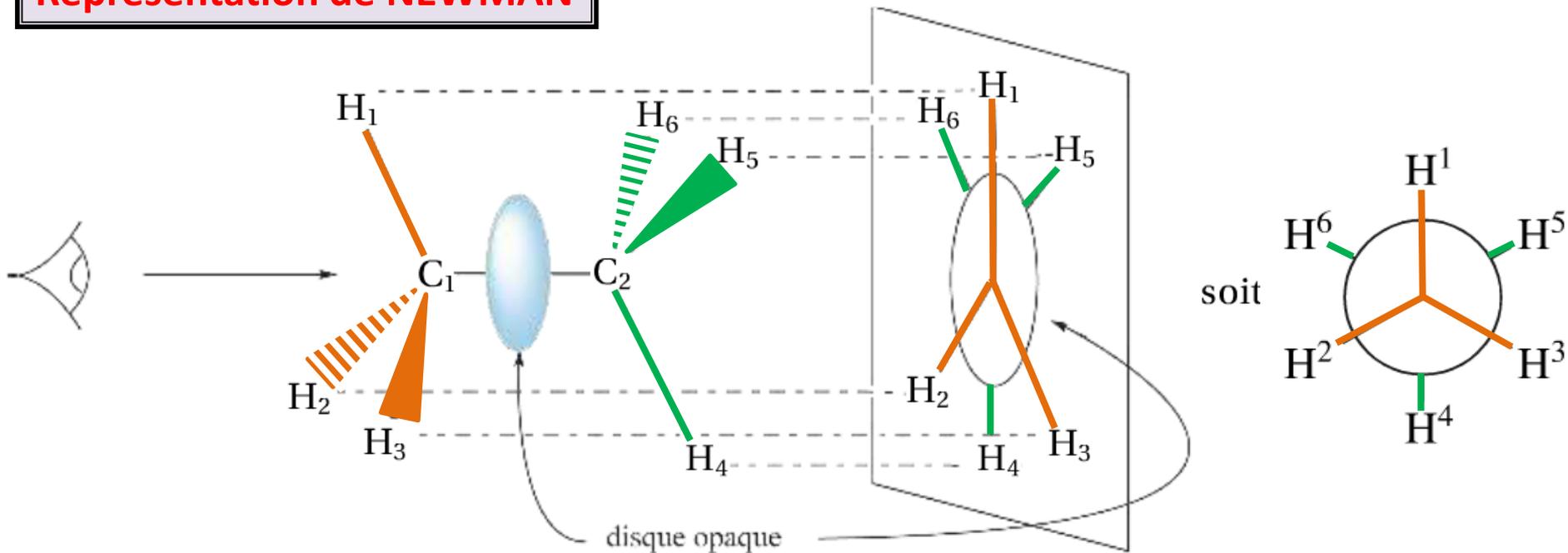
Représentation de CRAM



Si A est un atome situé dans le plan de la feuille :

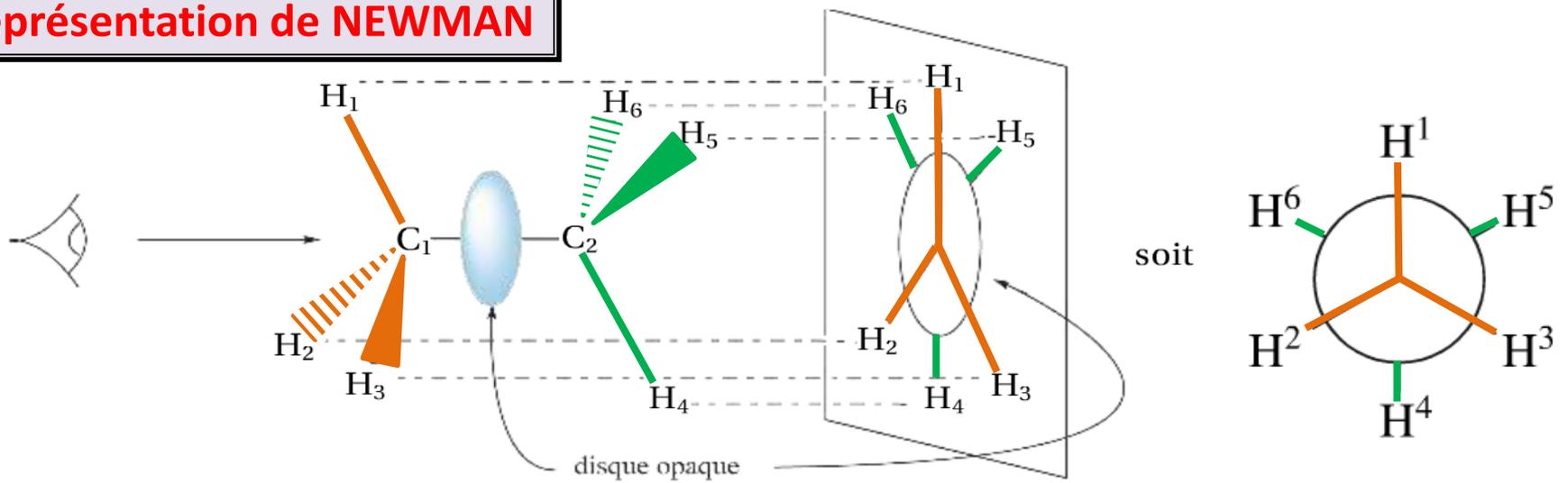
- A — B indique que l'atome B est situé dans le plan de la feuille
- A  B indique que l'atome B est situé au-dessus du plan de la feuille
- A  B indique que l'atome B est situé en-dessous du plan de la feuille

Représentation de NEWMAN



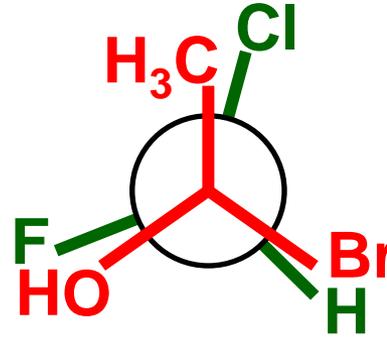
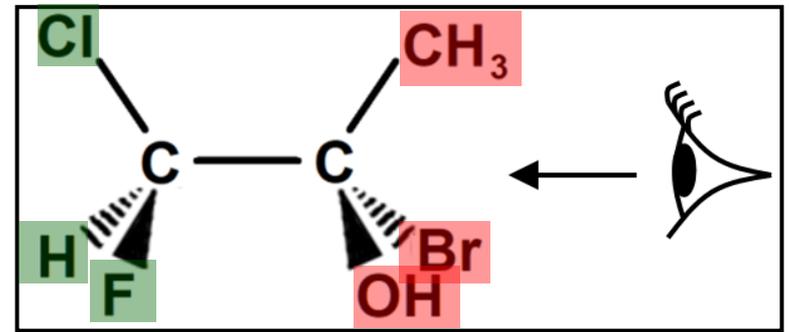
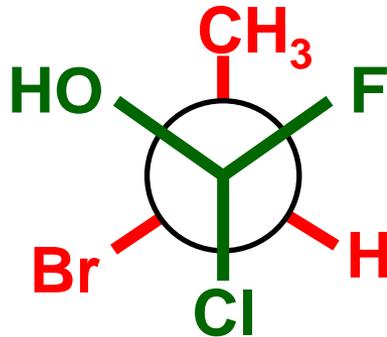
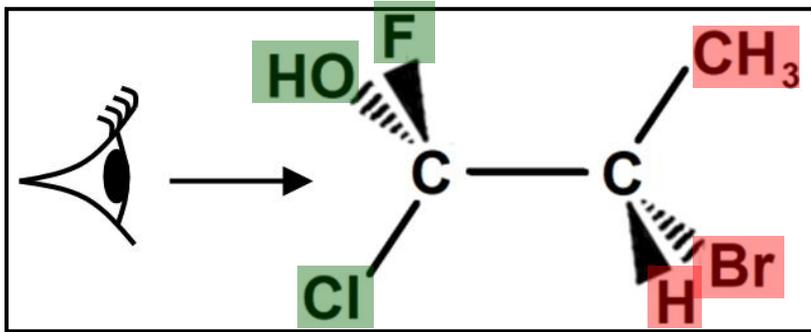
Projection de Newman de la molécule d'éthane.

Représentation de NEWMAN

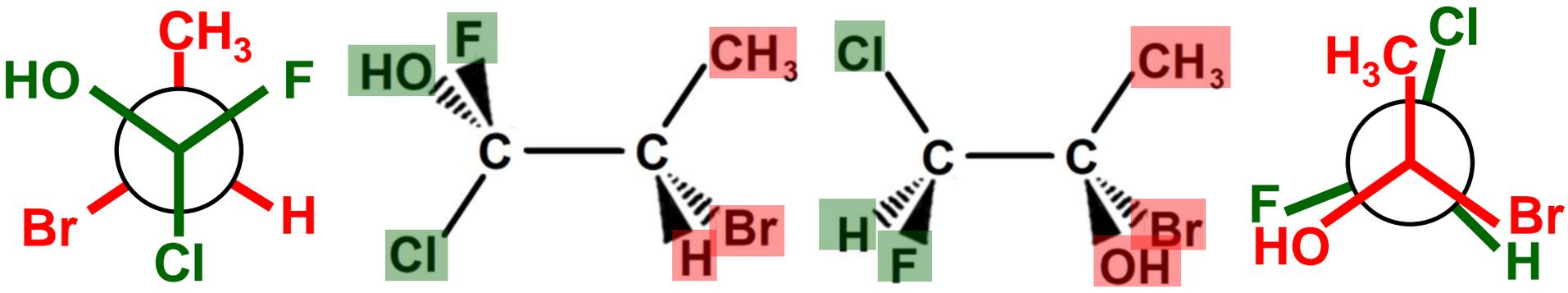


Projection de Newman de la molécule d'éthane.

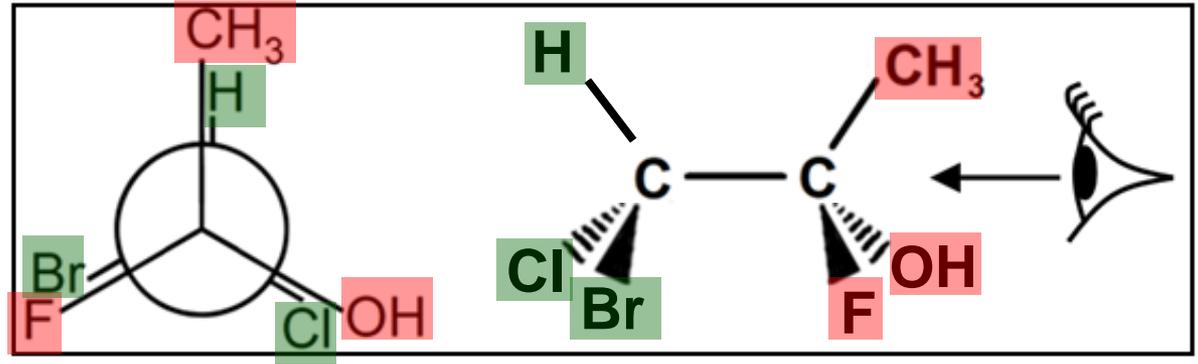
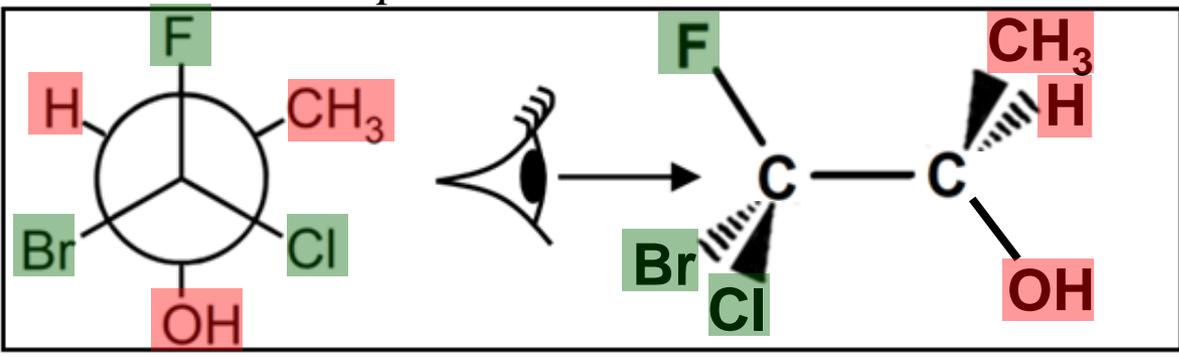
App 1 : Donner la représentation de Newman des molécules selon l'axe indiqué.



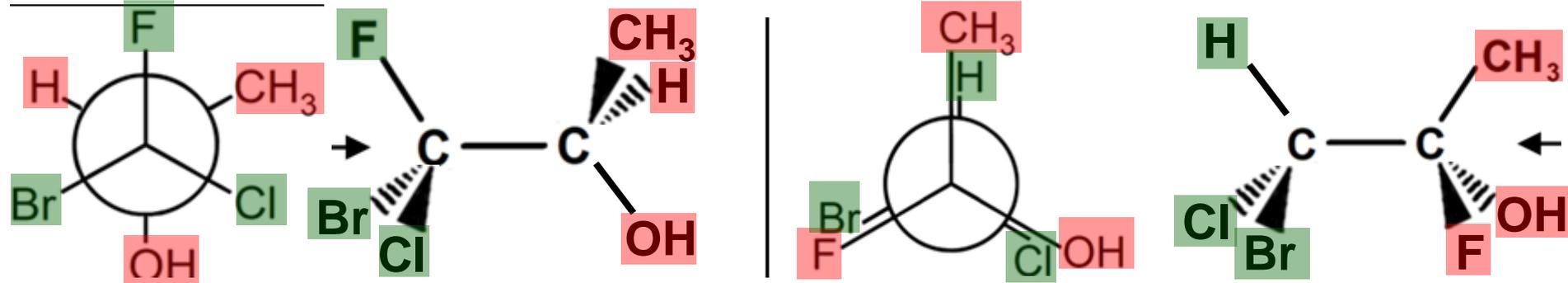
App 1 : Donner la représentation de Newman des molécules selon l'axe indiqué.



App 2 : Compléter les représentations de Cram ci-dessous pour qu'elles soient en accord avec la représentation de Newman.



🗑️- App 2 : Compléter les représentations de Cram.



II- Isomères de constitution

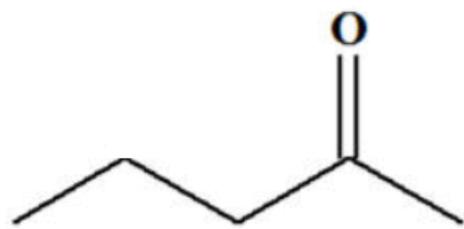
Définition : Des isomères de constitution ont la **même formule brute** mais **pas la même représentation plane** car le type de liaisons ou l'ordre des atomes change.

Isomères de POSITION
Même fonction chimique
et même chaîne carbonée
mais fonction placée à un
endroit différent de la
chaîne.

Isomères de CHAÎNE
Même fonction
chimique mais chaîne
carbonée différente

Isomères de FONCTION
Même formule brute
mais fonction chimique
différente

🗑️- Application 3 : la pentan-2-one



II- Isomères de constitution

Définition : Des isomères de constitution ont la **même formule brute** mais **pas la même représentation plane** car le type de liaisons ou l'ordre des atomes change.

Isomères de POSITION

Même fonction chimique et **même chaîne carbonée** mais **fonction placée à un endroit différent de la chaîne**.

Isomères de CHAÎNE

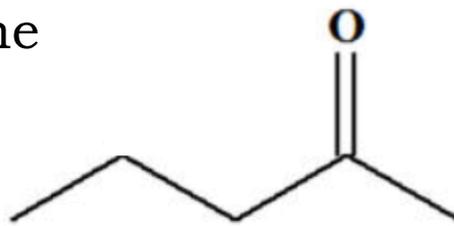
Même fonction chimique mais **chaîne carbonée différente**

Isomères de FONCTION

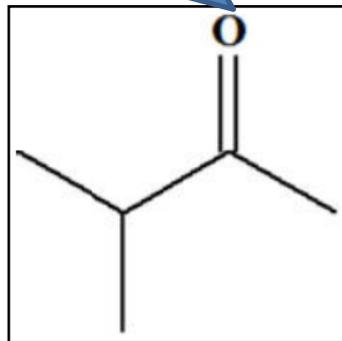
Même formule brute mais **fonction chimique différente**

☞ - Application 3 :

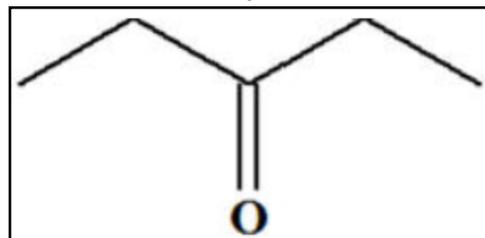
Pentan-2-one



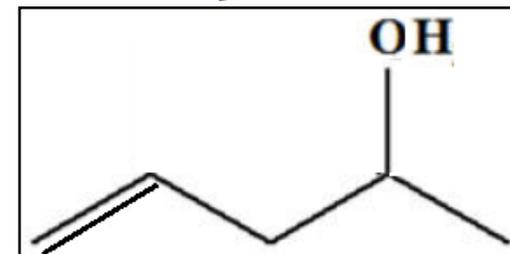
CHAÎNE



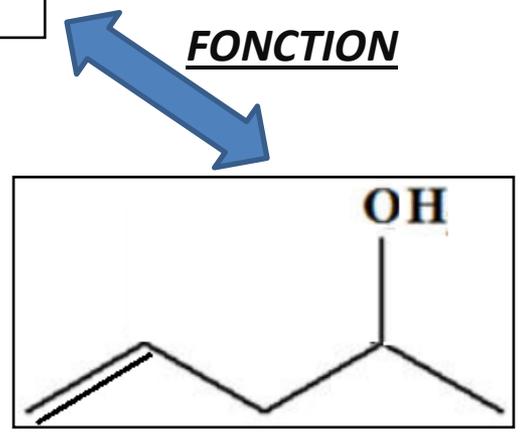
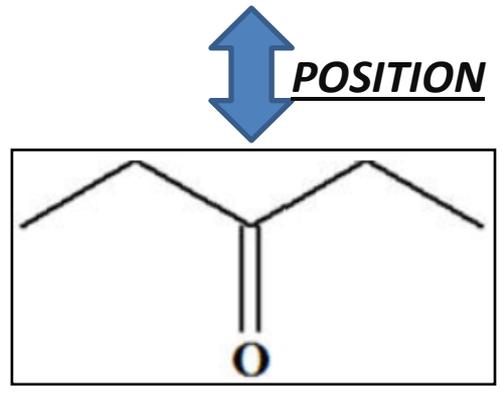
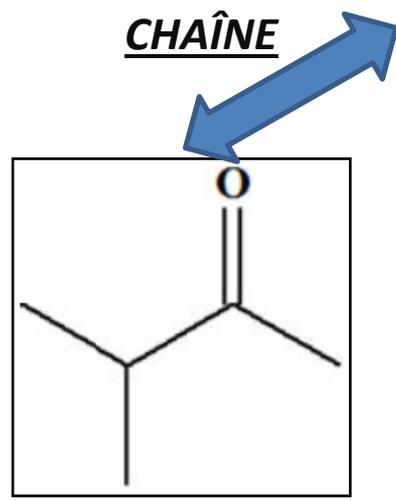
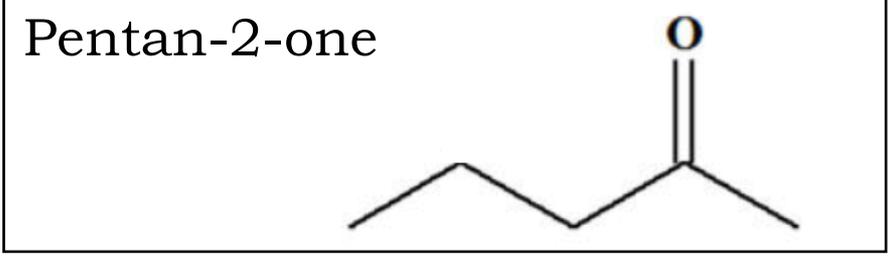
POSITION



FONCTION



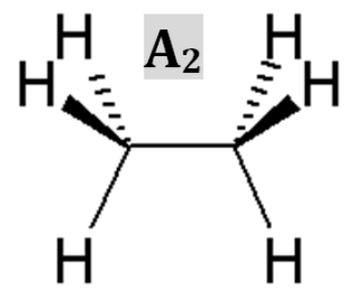
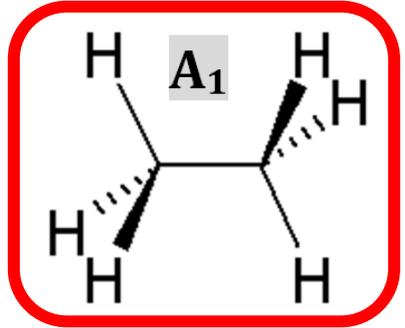
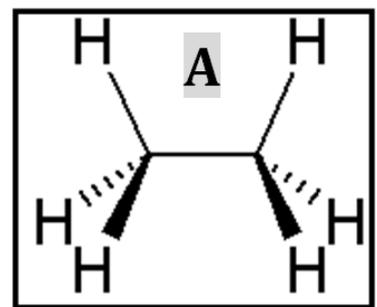
Application 3 :



III- Stéréoisomérisation

Définition : Deux molécules forment un **couple de STEREOISOMERES** si elles ont un *enchaînement identique des atomes et des liaisons* mais une *disposition spatiale différentes des atomes*.

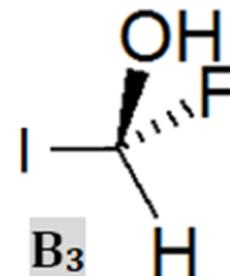
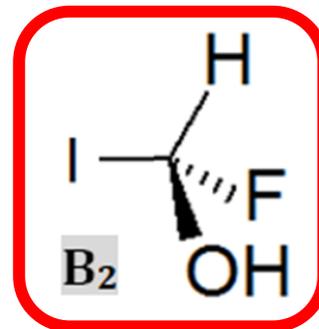
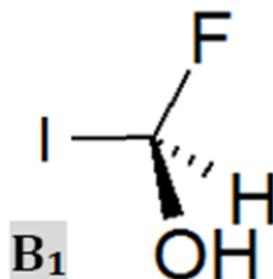
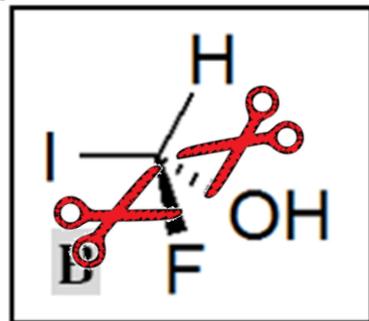
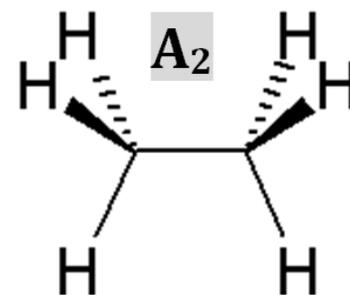
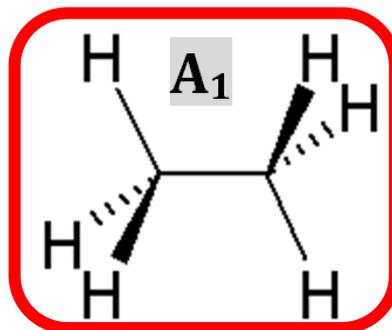
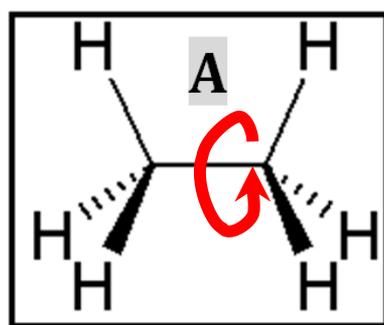
Application 4 : Identifier le stéréoisomère de A parmi A₁ et A₂ puis celui de B parmi B₁, B₂ et B₃



III- Stéréoisomérisation

Définition : Deux molécules forment un couple de STEREOISOMERES si elles ont un *enchaînement identique des atomes et des liaisons* mais une *disposition spatiale différentes des atomes*

Application 4 : Identifier le stéréoisomère de **A** parmi **A₁** et **A₂** puis celui de **B** parmi **B₁**, **B₂** et **B₃**



- Que suffit-il de faire pour passer de la molécule **A** à son stéréoisomère ?
Il suffit de faire tourner le CH₃ de droite de la molécule.

- Que suffit-il de faire pour passer de la molécule **B** à son stéréoisomère ?

Il faut casser les liaisons C-F et C-OH pour inverser la position de **F** et de **OH**

- Que suffit-il de faire pour passer de la molécule **A** à son stéréoisomère ?

Il suffit de faire **tourner le CH₃ de droite** de la molécule.

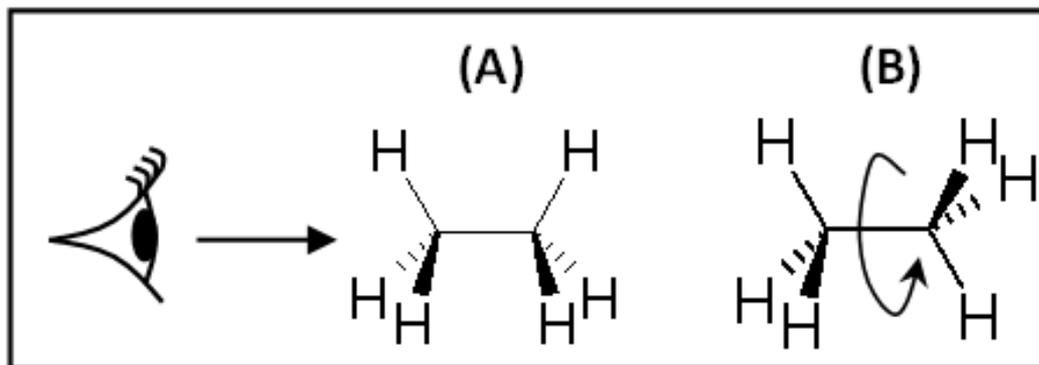
- Que suffit-il de faire pour passer de la molécule **B** à son stéréoisomère ?

Il faut **casser les liaisons C-F et C-OH** pour inverser la position de **F** et de **OH**

1) Stéréoisomères de CONFORMATION

a/ Etude de l'éthane

La figure ci-contre représente deux stéréoisomères de conformation de l'éthane.



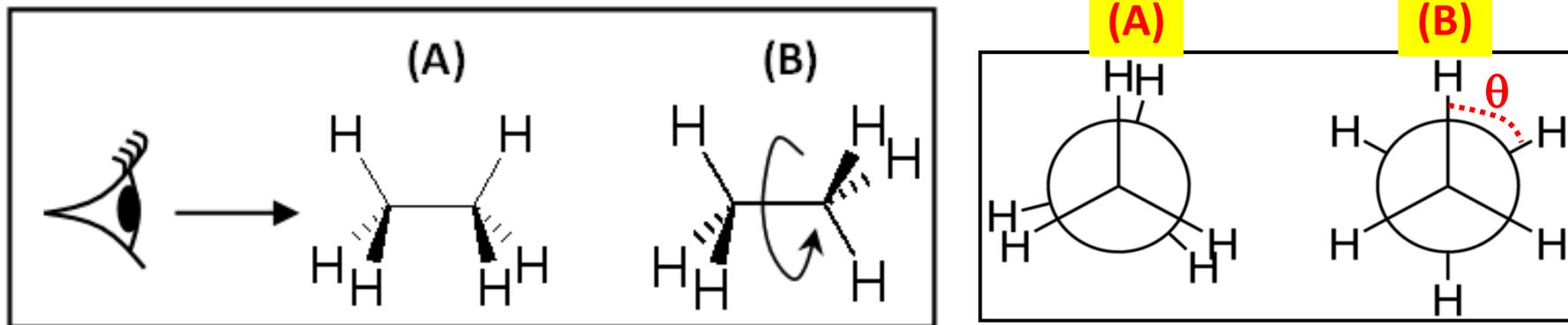
Définition : 2 stéréoisomères sont **stéréoisomères de CONFORMATION** si on passe de l'un à l'autre par des **rotations autour de liaisons simples**.



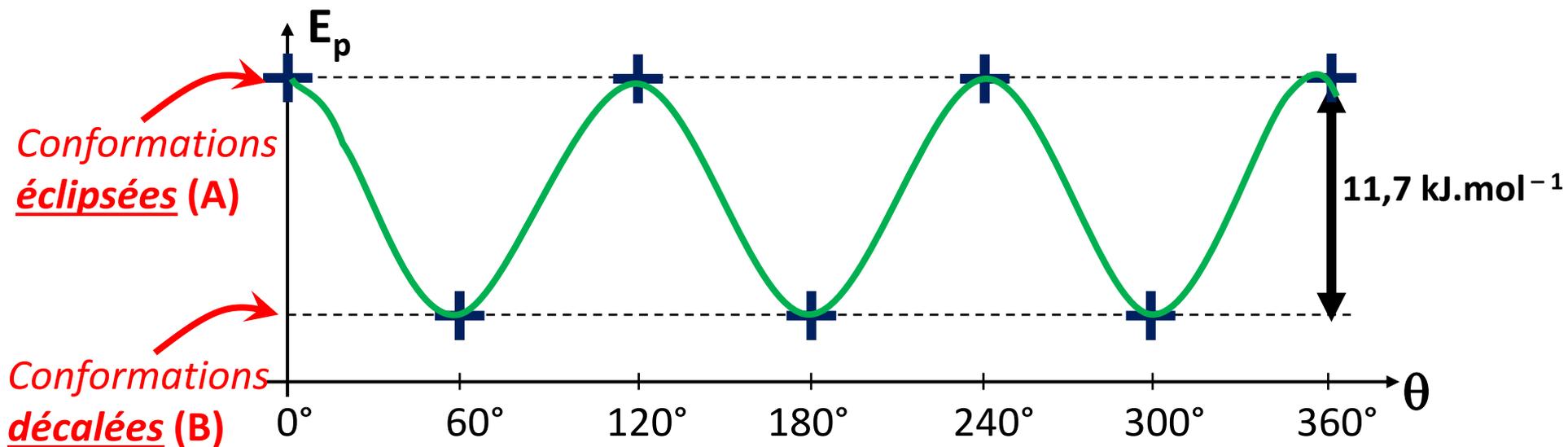
Il existe une **infinité de stéréoisomères de conformation pour une même molécule**, mais tous ne sont pas équivalents en énergie.

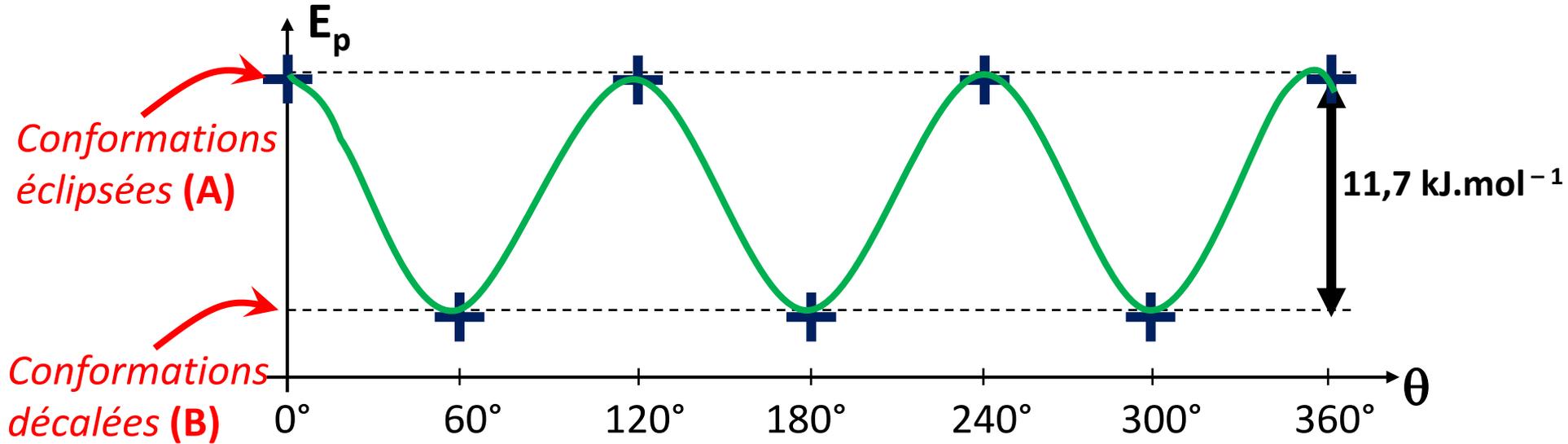
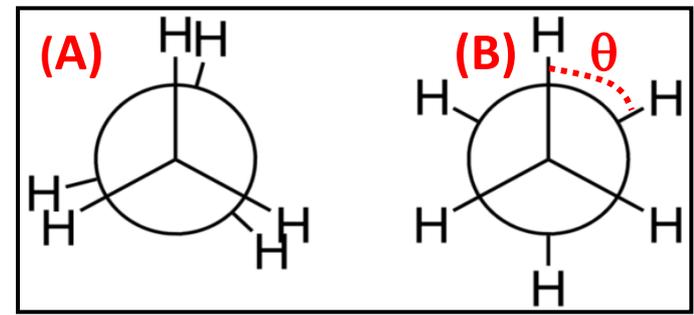
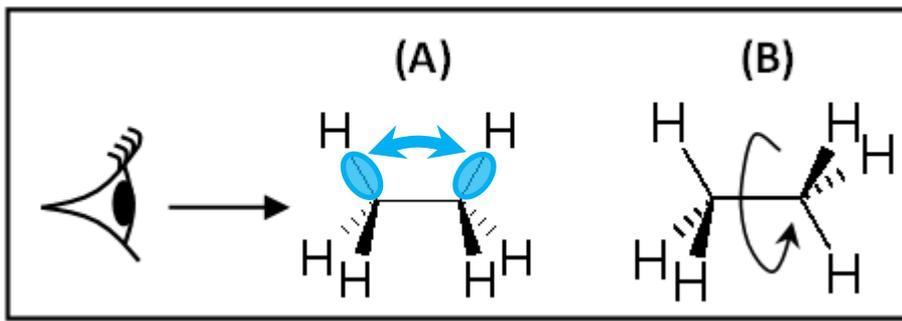
a/ Etude de l'éthane

La figure ci-contre représente deux stéréoisomères de conformation de l'éthane.



Définition : 2 stéréoisomères sont stéréoisomères de CONFORMATION si on passe de l'un à l'autre par des **rotations autour de liaisons simples**.





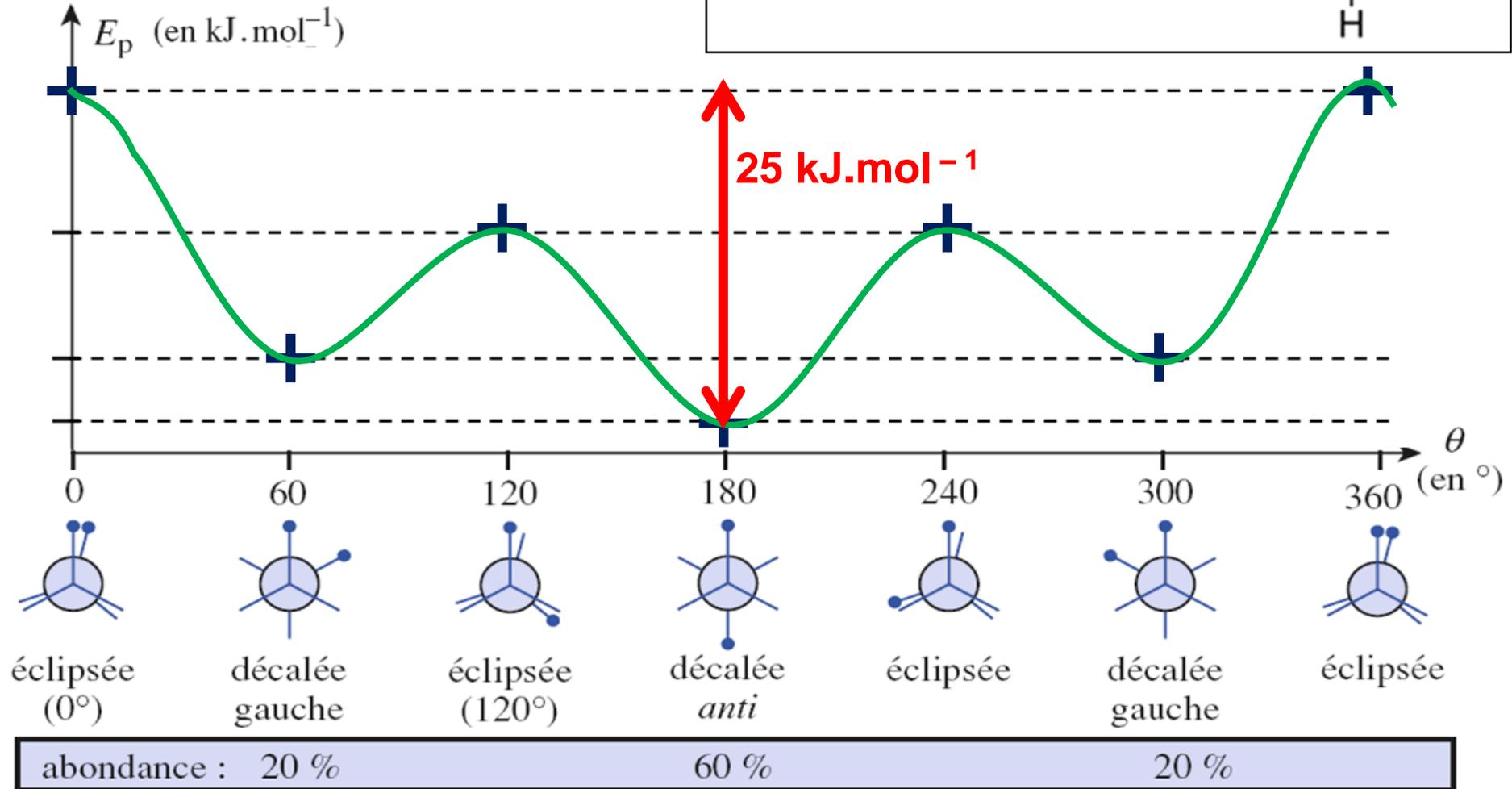
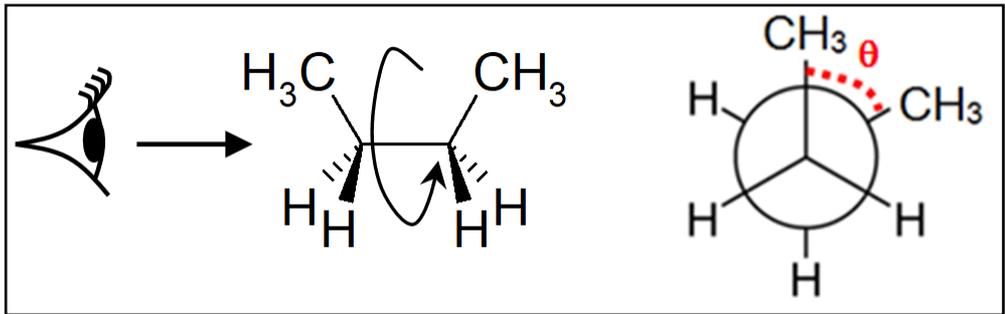
⇒ Commentaires :

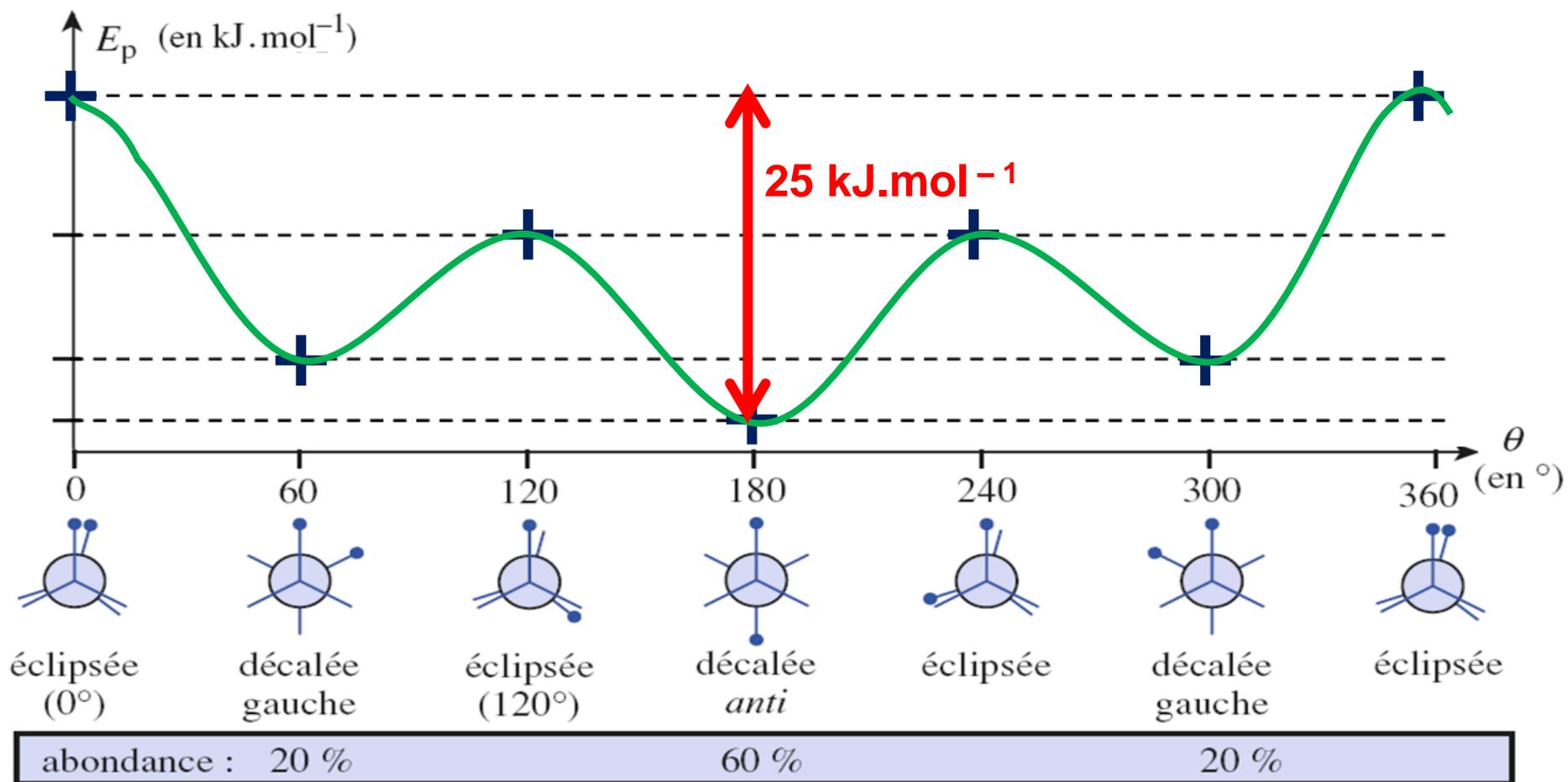
- A cause de la répulsion des nuages électroniques des liaisons C-H, l'énergie est :
 - **minimale** pour les conformations **décalées** (les **plus** stables) ;
 - **maximale** pour les conformations **éclipsées** (les **moins** stables) ;
- **1** conformation **éclipsée** pour **110** conformations **décalées** (à 25 °C).
- L'agitation thermique à 25 °C suffit pour passer d'une conformation à l'autre car la barrière d'énergie est faible.

- 1 conformation **éclipsée** pour **110** conformations **décalées** (à 25 °C).
- L'agitation thermique à 25 °C suffit pour passer d'une conformation à l'autre car la barrière d'énergie est faible.

b/ Etude du butane

Observation selon l'axe C₂ – C₃ afin d'en réaliser la projection de Newman.





⇒ Commentaires :

- E_p (éclipsées) > E_p (décalées) ;
- Les variations $E_p = f(\theta)$ sont liées à la répulsion des nuages électroniques des liaisons et à la gêne stérique (= gêne spatiale) des différents groupes (CH_3/CH_3 se gênent plus que CH_3/H) ;
- L'agitation thermique à 25°C suffit pour passer d'une conformation à l'autre car la barrière d'énergie est faible.

- E_p (éclipsées) > E_p (décalées) ;
- Les variations $E_p = f(\theta)$ sont liées à la répulsion des nuages électroniques des liaisons et à la gêne stérique (= gêne spatiale) des différents groupes (CH_3/CH_3 se gênent plus que CH_3/H) ;
- L'agitation thermique à 25 °C suffit pour passer d'une conformation à l'autre car la barrière d'énergie est faible.

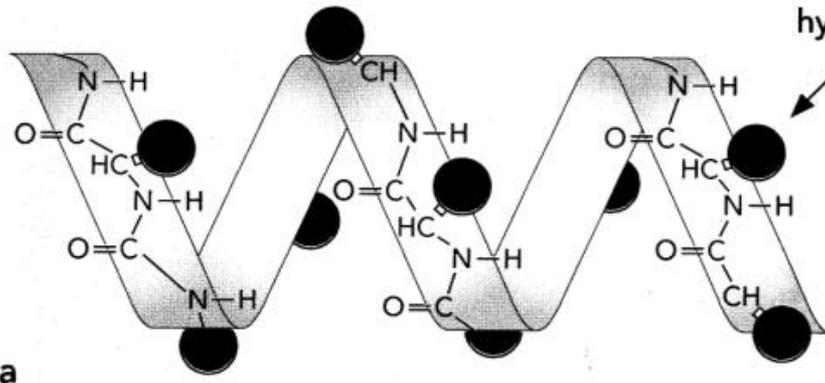
c/ Conformation des molécules biologiques

« L'activité biologique des protéines est étroitement dépendante de leur conformation.

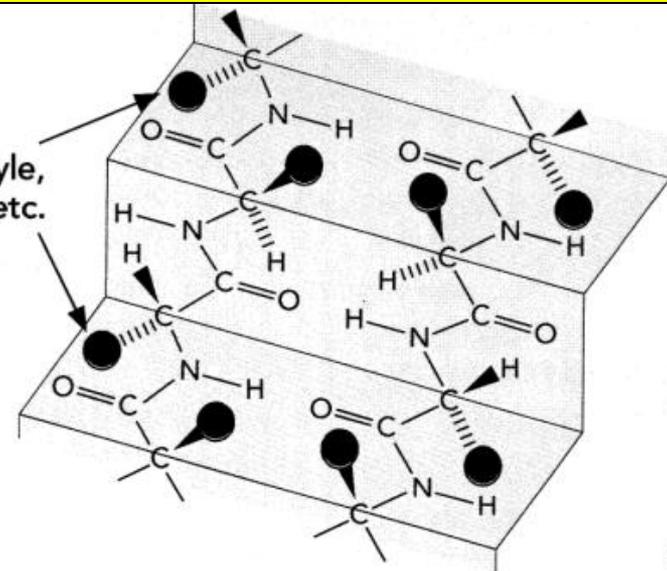
Quand les liaisons hydrogène intramoléculaires prédominent, la protéine marque une tendance à l'organisation spontanée en hélice α , (a) tandis que la prédominance de liaisons intermoléculaires induit une organisation en feuillet plissé, dit feuillets β (b). L'importance de la conformation sur les propriétés des protéines [a été] apportée par la protéine prion impliquée dans la tremblante du mouton (maladie de la vache folle). Cette protéine présente deux conformations différentes :

- l'une, qui est la forme cellulaire normale, présente une conformation de type hélice α et très peu de conformations de type feuillets β ;
- l'autre, pathogène, avec plus de 45 % de feuillets β s'accumule lentement, puis s'agglomère et se dépose dans les tissus cérébraux. »

* Liaison hydrogène : interaction entre un atome très électronégatif et un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif.



Groupe alkyle,
hydroxyle, etc.



a

b

Application 5 : Quel type d'interaction justifie que les protéines adoptent des formes particulières ?

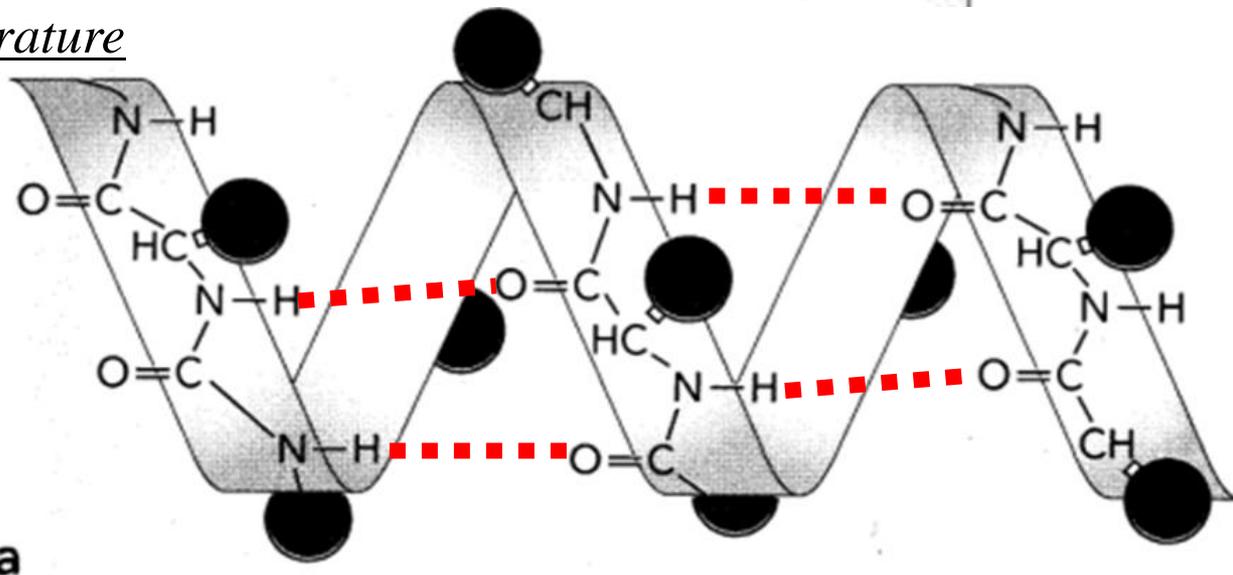
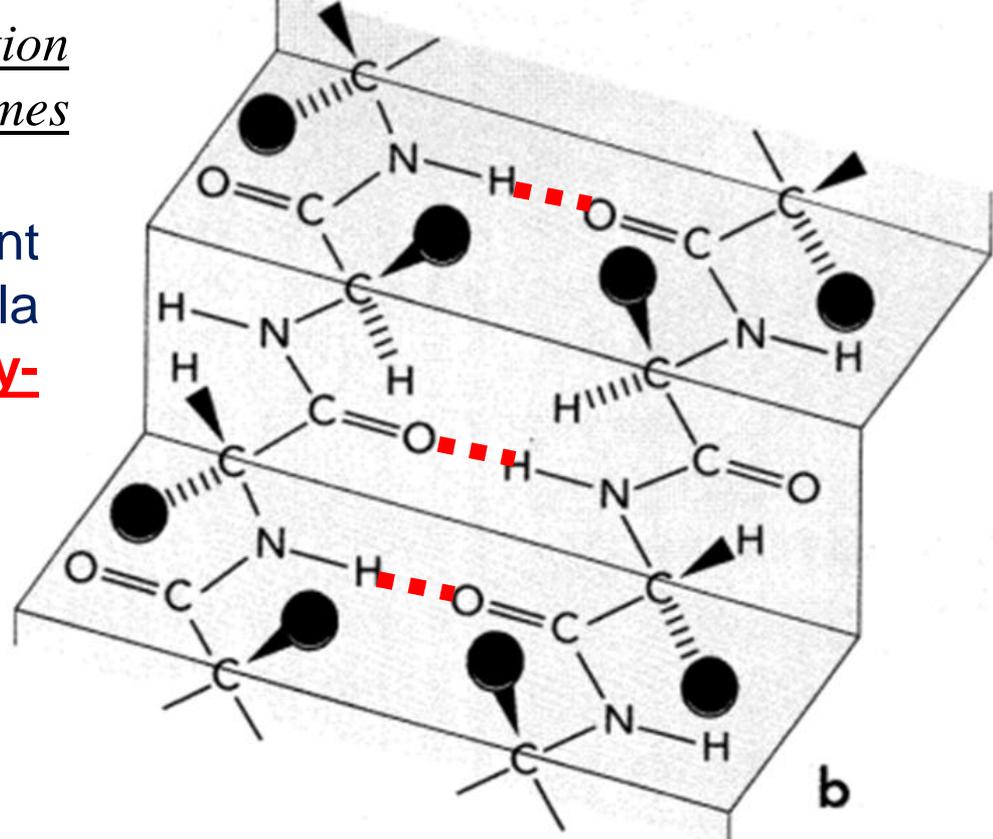
Certaines parties de la protéine sont attirées par d'autres parties de la protéine par **création de liaisons hydrogène** intramoléculaires.

- Compléter les schémas a) et b) en représentant ces interactions par des pointillés de couleur.

- Pourquoi les protéines sont-elles détruites dès lors que la température dépasse 50 à 60 °C ?

Au-delà de cette température, **les liaisons H sont détruites.**

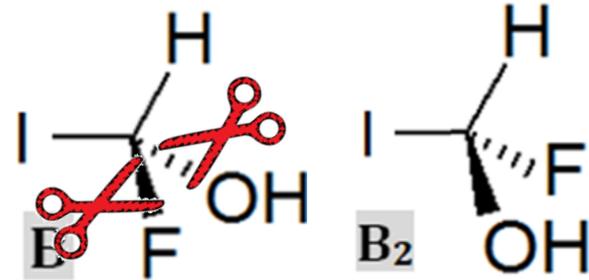
La protéine perd alors sa forme particulière, ce qui l'empêche d'agir.



- Pourquoi les protéines sont-elles détruites dès lors que la température dépasse 50 à 60 °C ? Au-delà de cette température, **les liaisons hydrogène sont détruites**. **La protéine perd alors sa forme particulière**, ce qui l'empêche d'agir.

2) Stéréoisomères de CONFIGURATION

Définition : 2 stéréoisomères sont **stéréoisomères de CONFIGURATION** si **on est obligé de casser des liaisons** pour passer de l'un à l'autre.



a/ Origines possibles de la stéréoisométrie de configuration

Présence d'atomes ou de groupes d'atomes particuliers appelés **CENTRES STEREOGENES**.

Les atomes de carbone ASYMETRIQUES

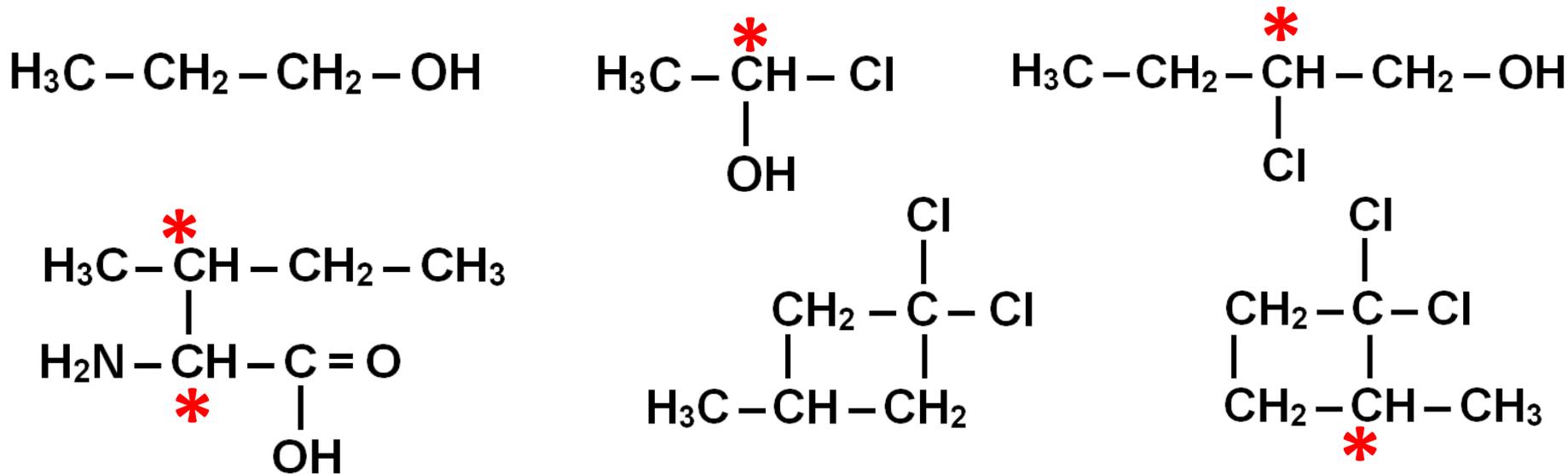
Définition : Un **atome de carbone ASYMETRIQUE** est un **atome de carbone attaché à 4 atomes ou à 4 groupes d'atomes différents** ; sur une molécule, on les repère par un **astérisque (*)**.

🔍 - **Application 6** : Repérer les atomes de carbone asymétriques dans ces molécules

Les atomes de carbone ASYMETRIQUES

Définition : Un **atome de carbone ASYMETRIQUE** est un **atome de carbone attaché à 4 atomes ou à 4 groupes d'atomes différents** ; sur une molécule, on les repère par un **astérisque (*)**.

🔍 - **Application 6** : Repérer les atomes de carbone asymétriques dans ces molécules



2 agencements spatiaux possibles autour d'un atome de carbone asymétrique



DESCRIPTEUR STEREOCHIMIQUE (R) ou (S) en suivant les **règles CIP**

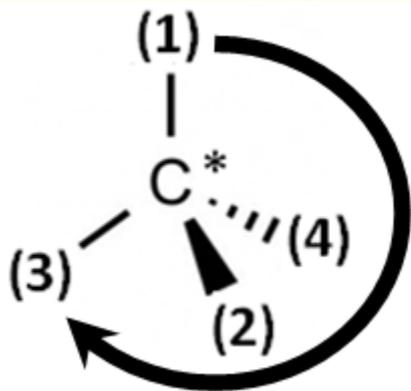
Règles de priorité de Cahn, Ingold et Prelog (règles CIP) :

☛ Classer les atomes du 1^{er} rang (ceux directement liés au C*) par **numéro atomique décroissant**.

☛ En cas d'égalité au premier rang, appliquer la même règle avec les atomes adjacents (atomes du 2^{ème} rang) ...

☛ Des liaisons multiples sont considérées comme autant de liaisons simples en faisant apparaître entre parenthèses des atomes fantômes (C), (N), (O) ...

Une fois l'ordre de priorité établi selon les règles CIP, orienter la molécule en plaçant **le substituant (4) derrière** le plan de la feuille.

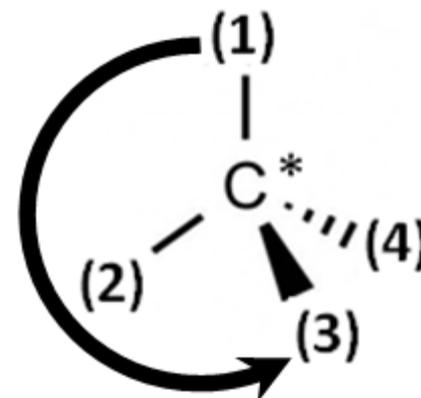


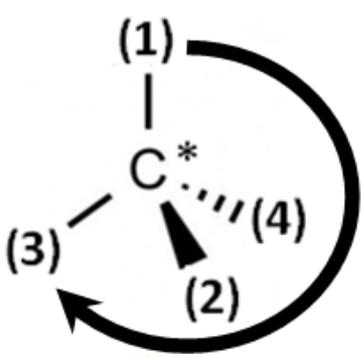
Rotation (1) → (2) → (3) dans le sens
des aiguilles d'une montre :

Configuration R
(Rectus = droite)

Rotation (1) → (2) → (3) dans le sens
inverse des aiguilles d'une montre :

Configuration S
(Sinister = gauche)



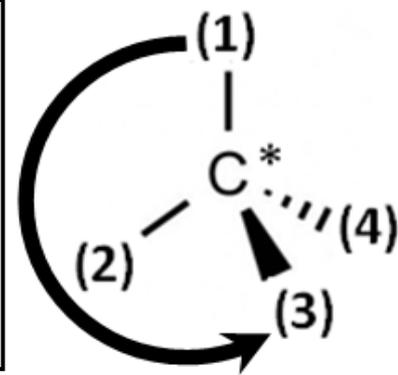


Rotation (1) → (2) → (3)
dans le sens des
aiguilles d'une montre:

Configuration R
(Rectus = droite)

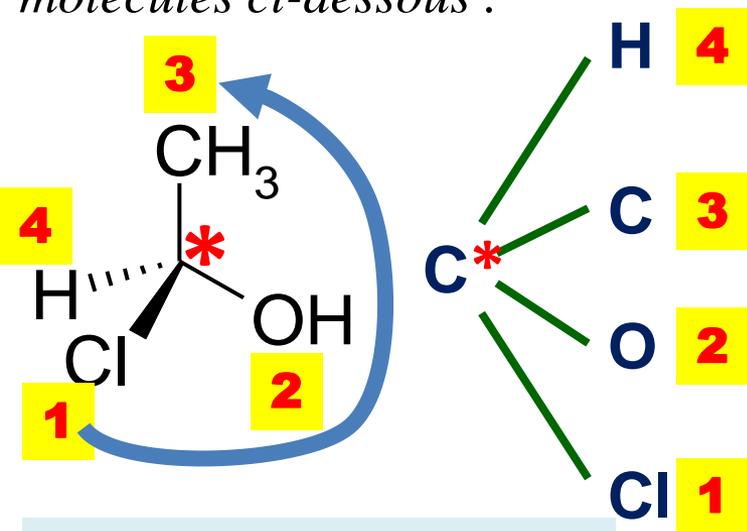
Rotation (1) → (2) → (3)
dans le sens inverse des
aiguilles d'une montre :

Configuration S
(Sinister = gauche)

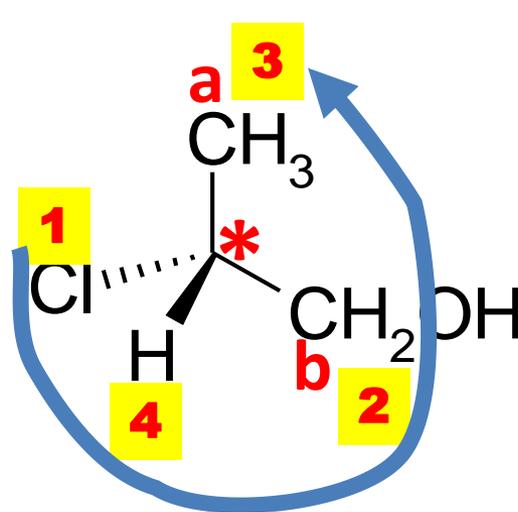


Astuce : le raisonnement est inversé si on place le substituant (4) en avant du plan.

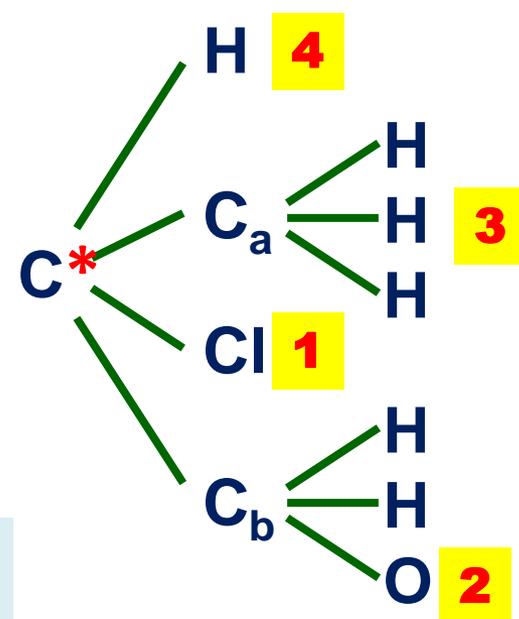
🔗 - **Application 7** : Donner la configuration absolue des carbonnes asymétriques des molécules ci-dessous :

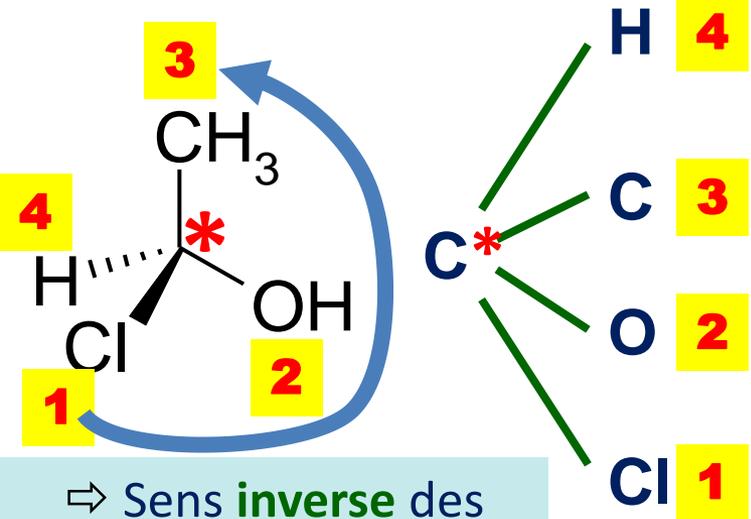


⇒ Sens **inverse** des
aiguilles d'une montre
avec **4 derrière** : **S**

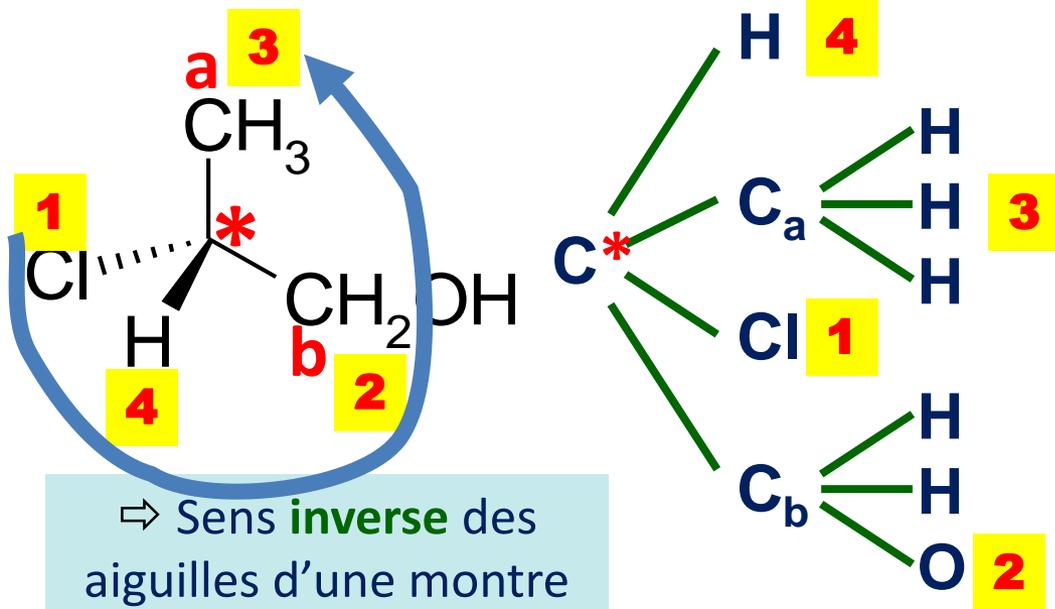


⇒ Sens **inverse** des
aiguilles d'une montre
avec **4 devant** : **R**

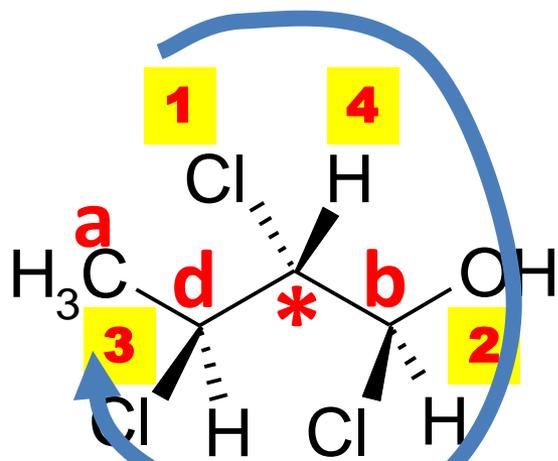




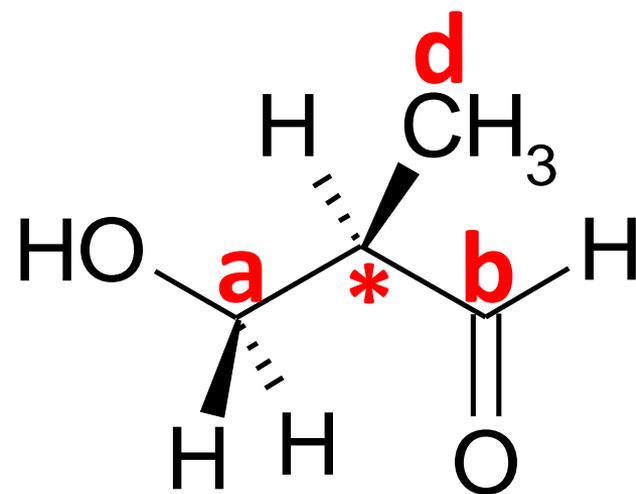
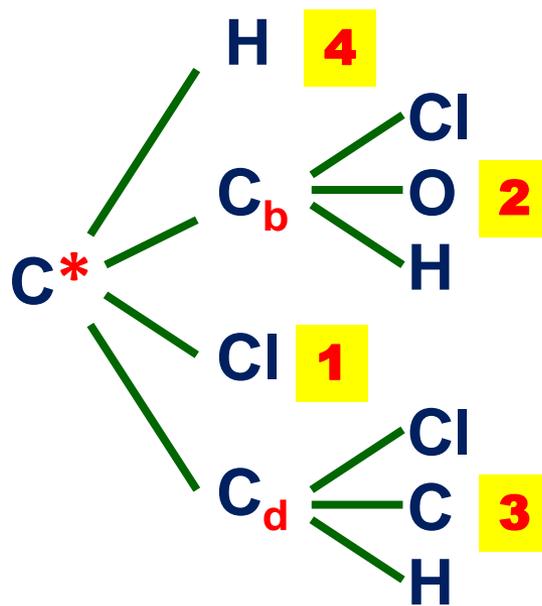
⇒ Sens **inverse** des aiguilles d'une montre avec **4 derrière** : **S**

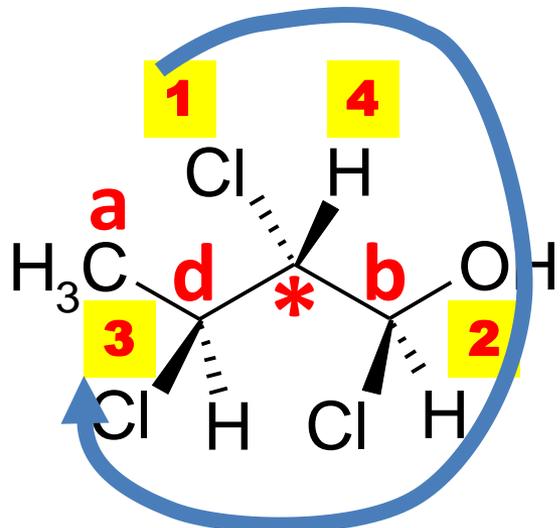


⇒ Sens **inverse** des aiguilles d'une montre avec **4 devant** : **R**

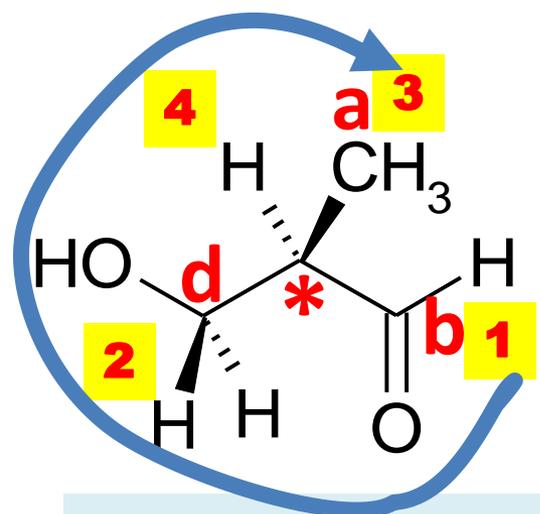
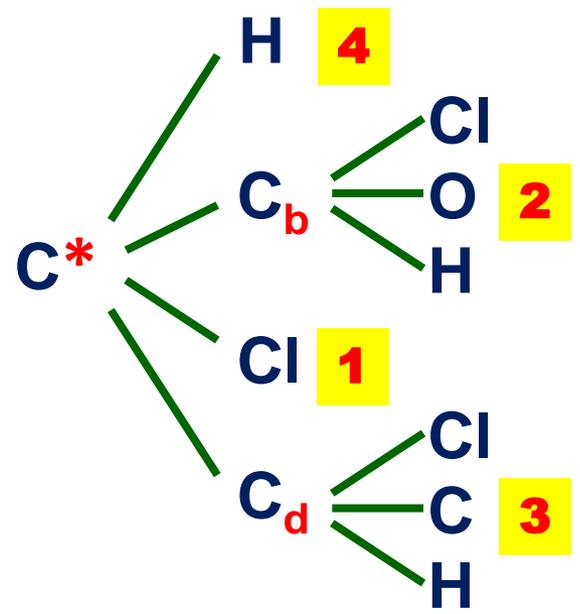


⇒ Sens **horaire** avec **4 devant** : **S**

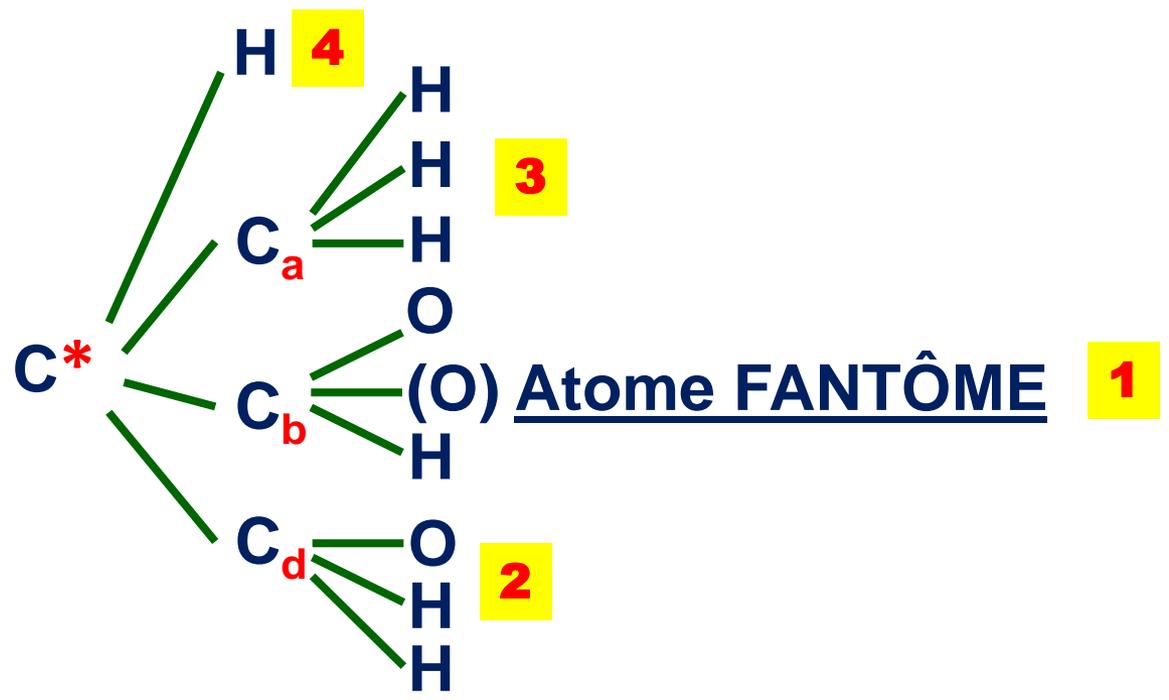


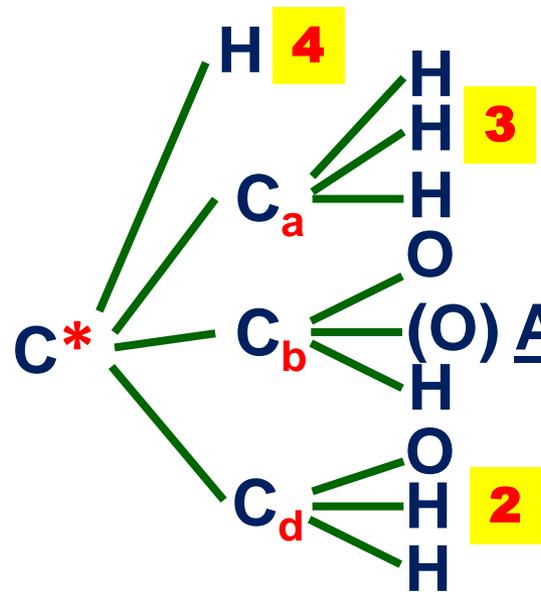
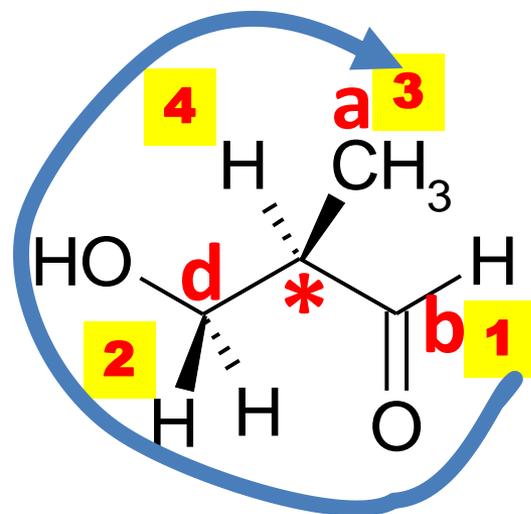


⇒ Sens **horaire**
avec **4 devant** : **S**



⇒ Sens **horaire**
avec **4 derrière** : **R**





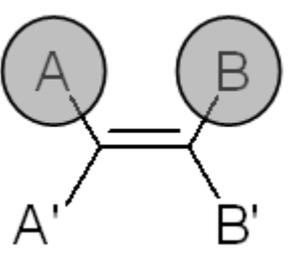
⇒ Sens **horaire** avec **4 derrière** : **R**

Les doubles liaisons C=C dissymétriques

Une double liaison C=C est dite *dissymétrique* si **chaque atome de carbone de la double liaison porte des substituants différents**.

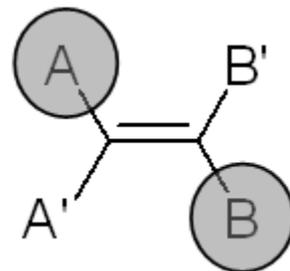
2 agencements spatiaux possibles pour une double liaison C=C dissymétrique

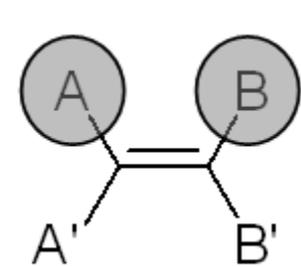
DESCRIPTEUR STEREOCHIMIQUE (Z) ou (E) en suivant les **règles CIP**



A et B du même côté de l'axe C = C
Diastéréoisomère Z
 (Zusammen = ensemble)

A et B de part et d'autre de l'axe C = C
Diastéréoisomère E
 (Entgegen = opposé)



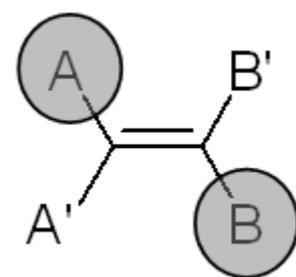


A et B du même côté de l'axe C = C

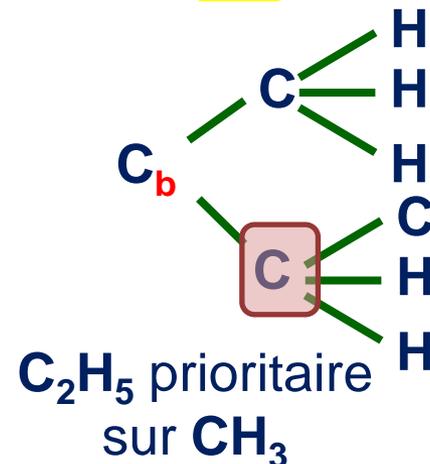
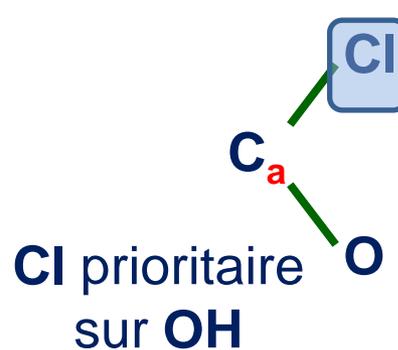
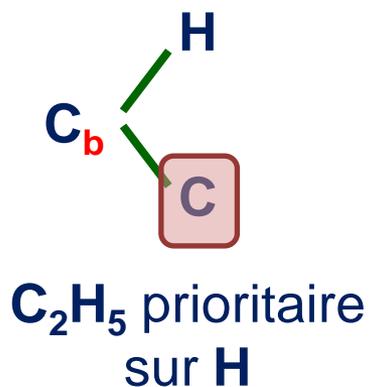
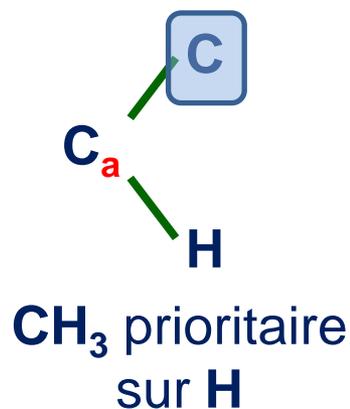
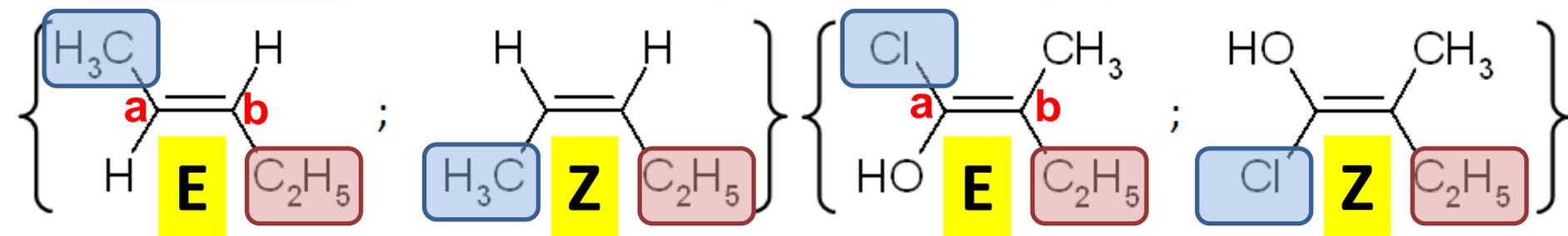
Diastéréoisomère Z
(Zusammen = ensemble)

A et B de part et d'autre de l'axe C = C

Diastéréoisomère E
(Entgegen = opposé)



🦋 - **Application 8** : Attribuer un descripteur stéréochimique pour ces molécules.



🦋 - **Application 9** : Combien de stéréoisomères de configuration une molécule présentant « n » centres stéréogènes (carbones asymétriques, doubles liaisons C=C dissymétriques) peut-elle présenter **au maximum** ?

S'il n'y a pas d'éléments de symétrie dans la molécule, elle en possèdera **2ⁿ**.

🦋- **Application 9** : Combien de stéréoisomères de configuration une molécule présentant « n » centres stéréogènes (carbones asymétriques, doubles liaisons C=C dissymétriques) peut-elle présenter au maximum ?

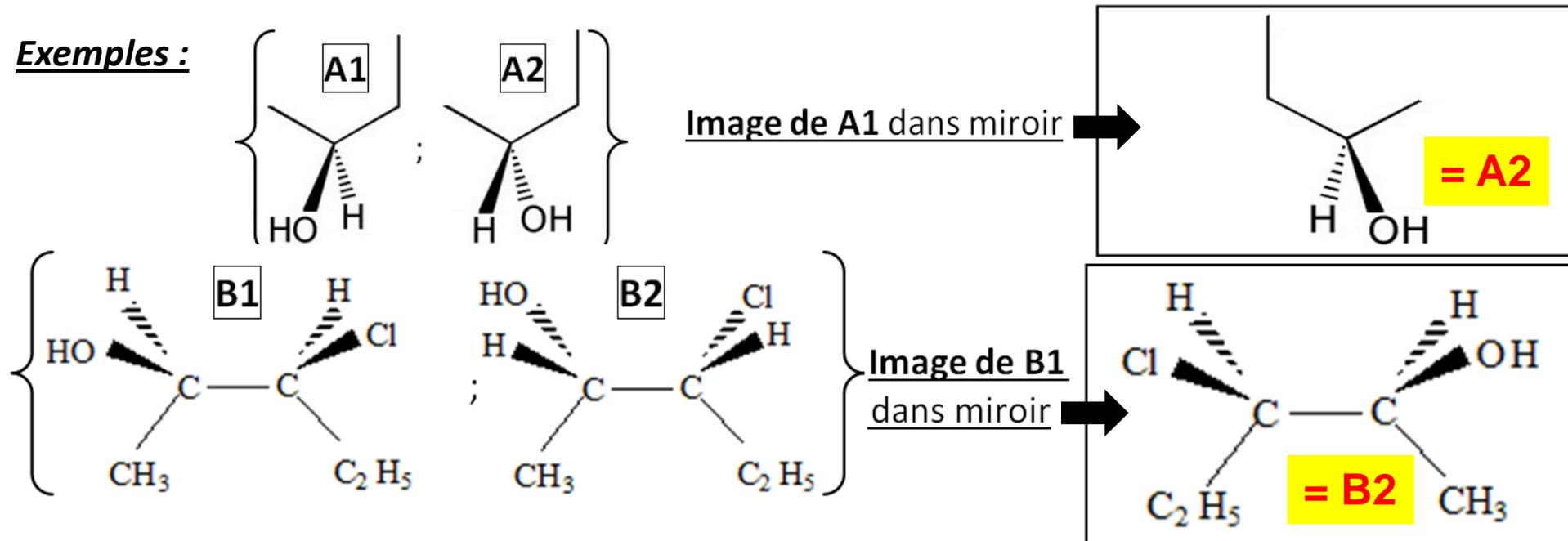
S'il n'y a pas d'éléments de symétrie dans la molécule, elle en possèdera 2^n .

b/ Les deux types de stéréoisomères de configuration

Les ENANTIOMERES

Définition : Deux stéréoisomères de configuration forment un couple d'ENANTIOMERES s'ils sont images l'un de l'autre dans un miroir plan.

Exemples :



Exemples :

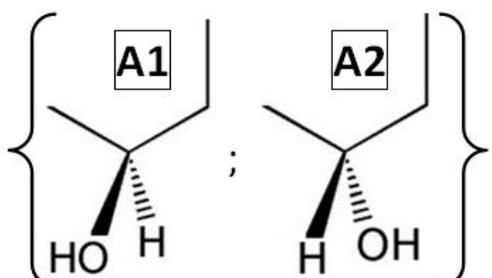


Image de A1 dans miroir

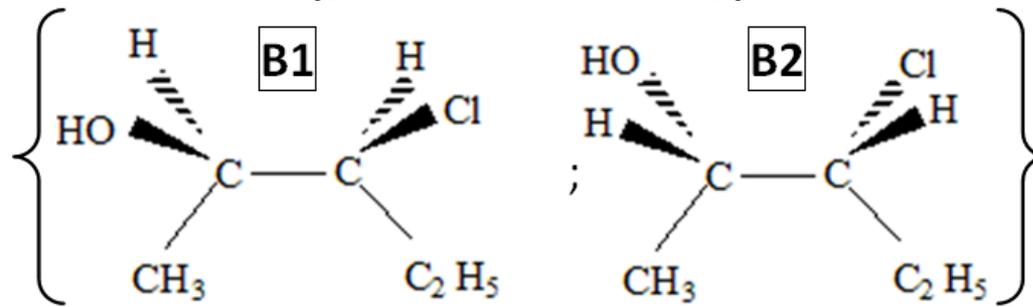
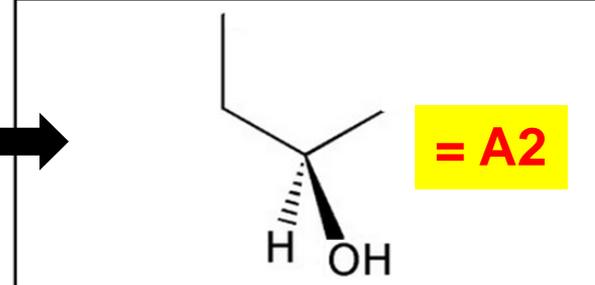


Image de B1 dans miroir

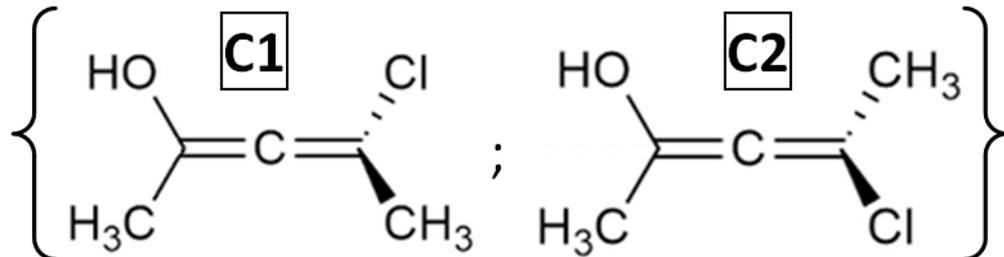
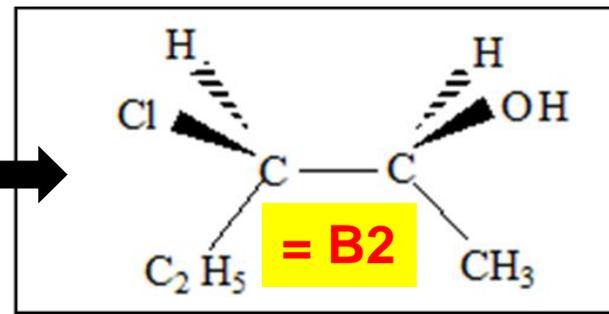


Image de C1 dans miroir

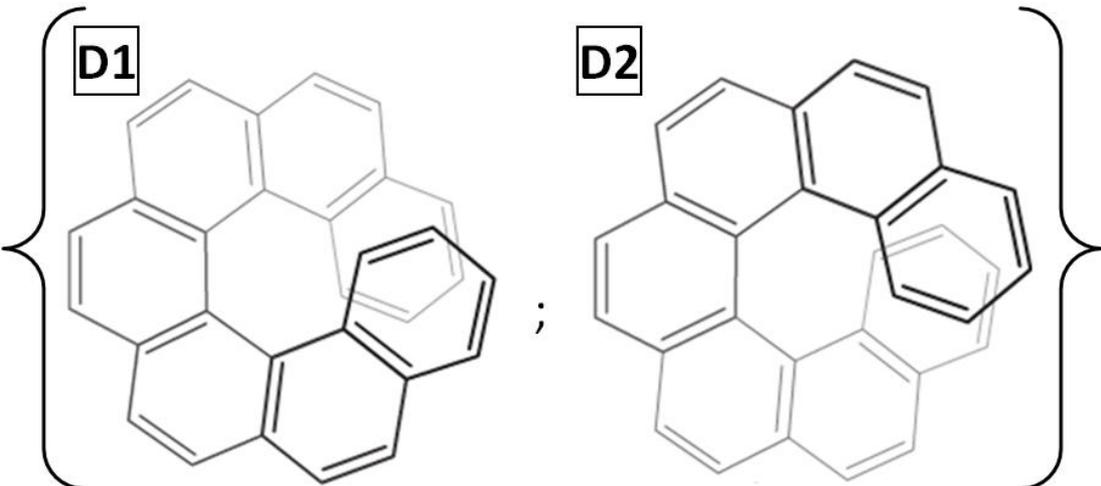
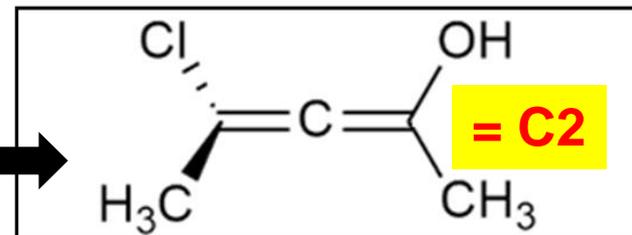
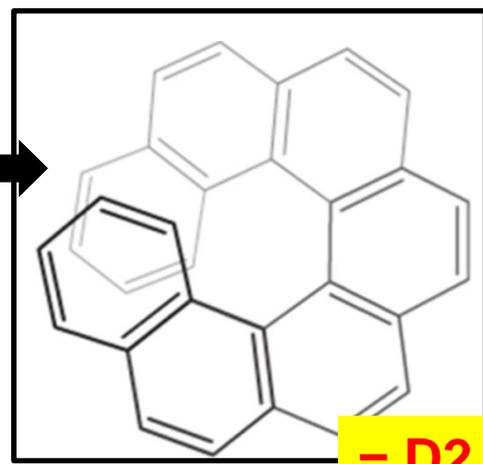


Image de D1 dans un miroir plan



2 méthodes possibles pour dessiner l'énantiomère d'une molécule :

- Dessiner la **symétrie de cette molécule** par rapport à un plan
- Inverser la configuration absolue (R, S) **de TOUS ses carbones asymétriques.**

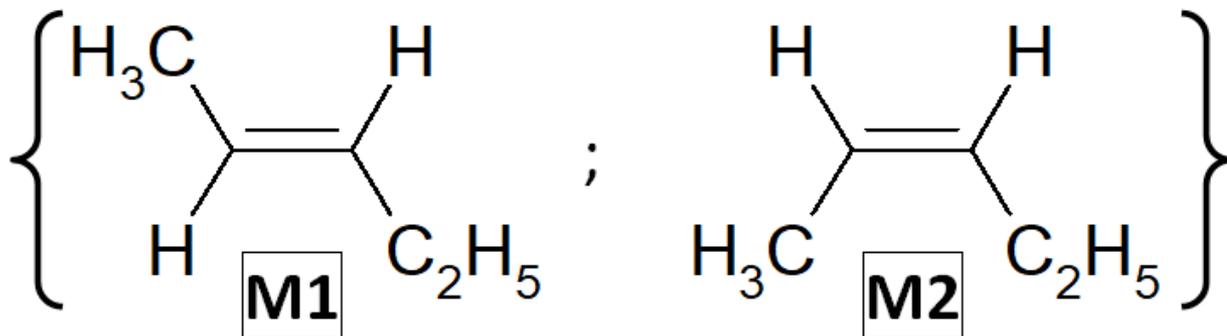
Vocabulaire

RACEMIQUE = mélange équimolaire de 2 énantiomères

Les DIASTÉREOMERES

Définition : 2 stéréoisomères de configuration forment un couple de DIASTÉREOMERES s'ils **ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir plan.**

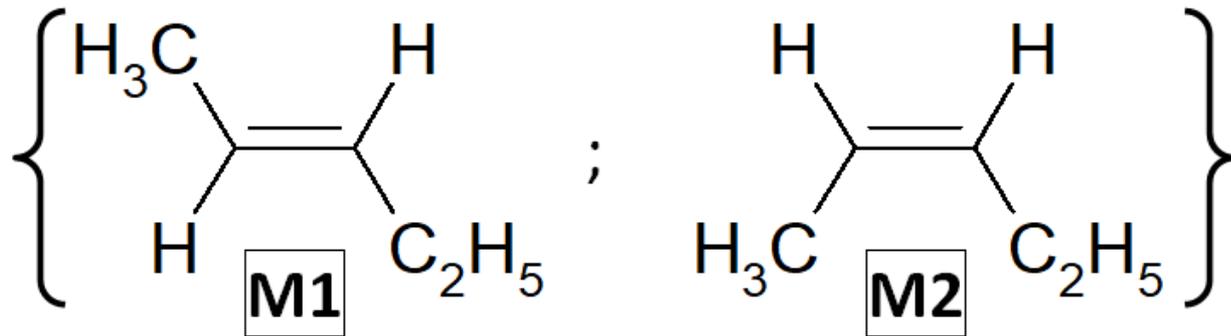
Diastéréoisomérisation liée à la présence d'une double liaison C=C dissymétrique



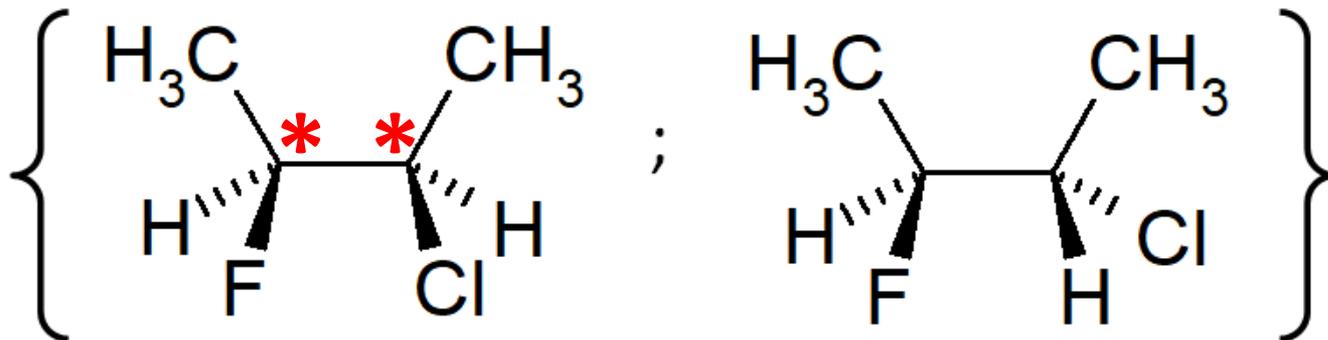
Les DIASTEREOMERES

Définition : 2 stéréoisomères de configuration forment un couple de DIASTEREOMERES s'ils ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir plan.

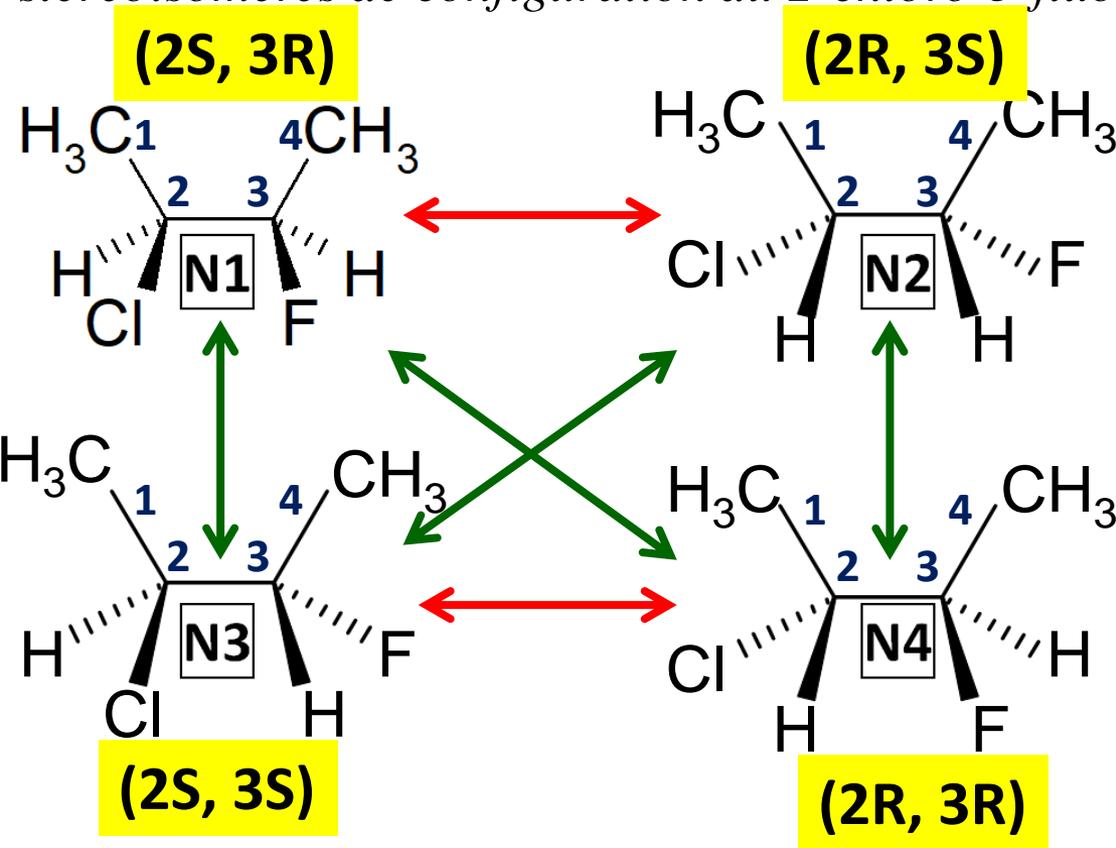
Diastéréoisomérisation liée à la présence d'une double liaison C=C dissymétrique



Diastéréoisomérisation liée à la présence de plusieurs carbones asymétriques



Application 10 : Indiquer la relation de stéréoisomérisie qui existe entre tous les stéréoisomères de configuration du 2-chloro-3-fluorobutane dessinés ci-dessous.

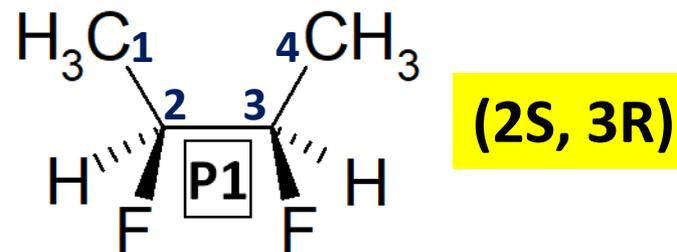


4 stéréoisomères de configuration

2 couples d'énantiomères

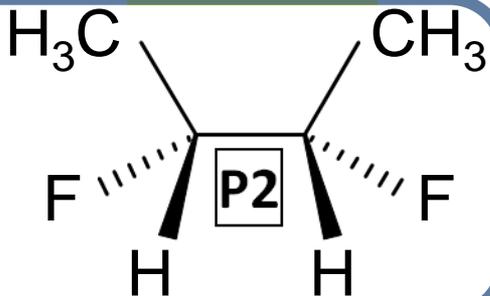
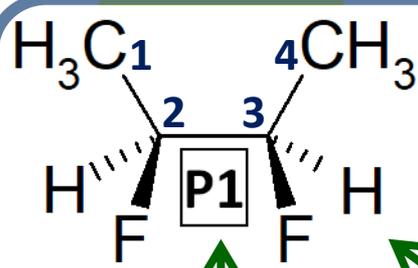
4 couples de diastéréoisomères

Application 11 : Dessiner tous les stéréoisomères de configuration du 2,3-difluorobutane puis indiquer la relation de stéréoisomérisie qui existe entre toutes les molécules dessinées. Que constate-t-on ?



(2S, 3R)

(2R, 3S)

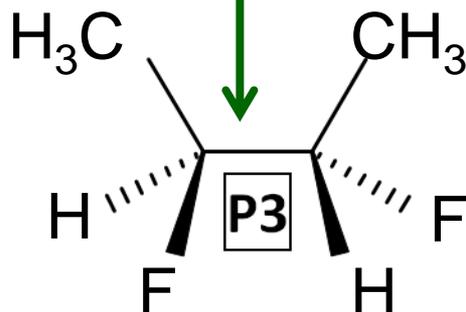


Une seule et même molécule appelée « **Méso-RS** ».

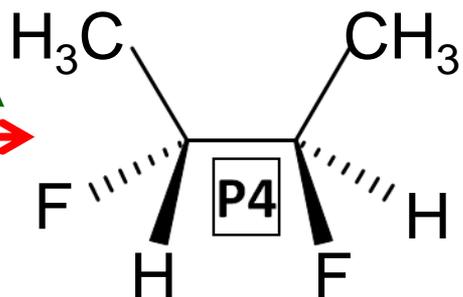
Il n'y a que 3 stéréoisomères configuration

2 couples de diastéréoisomères

1 couple d'énantiomère

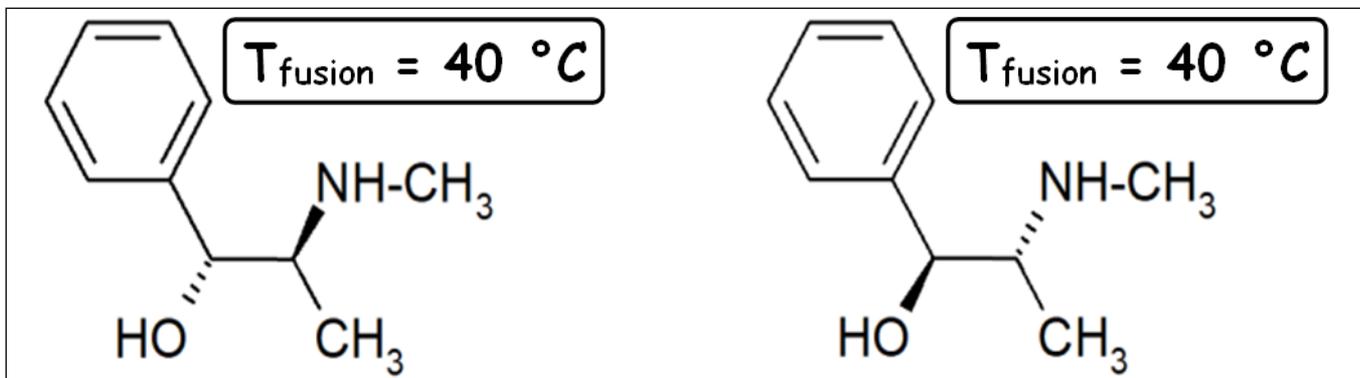


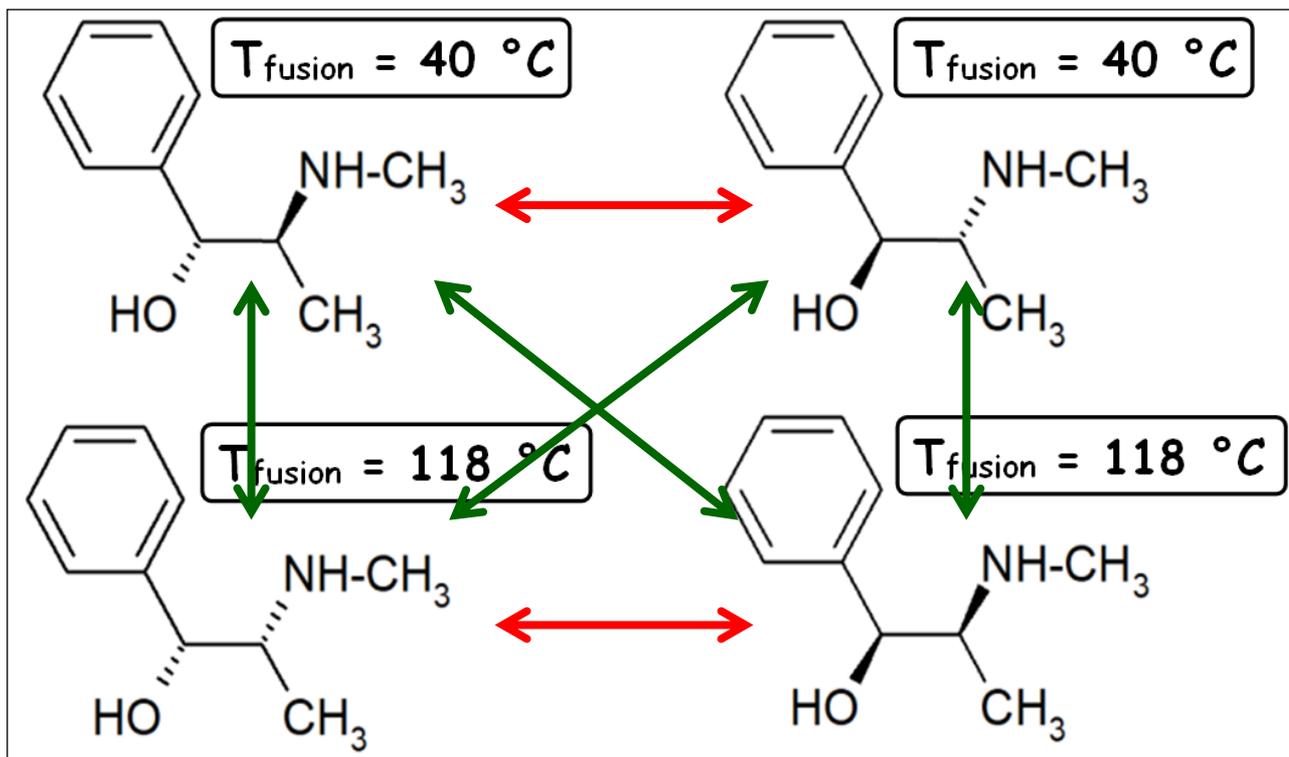
(2S, 3S)



(2R, 3R)

c/ Propriétés comparées énantiomères / diastéréoisomères





couples
d'énantiomères

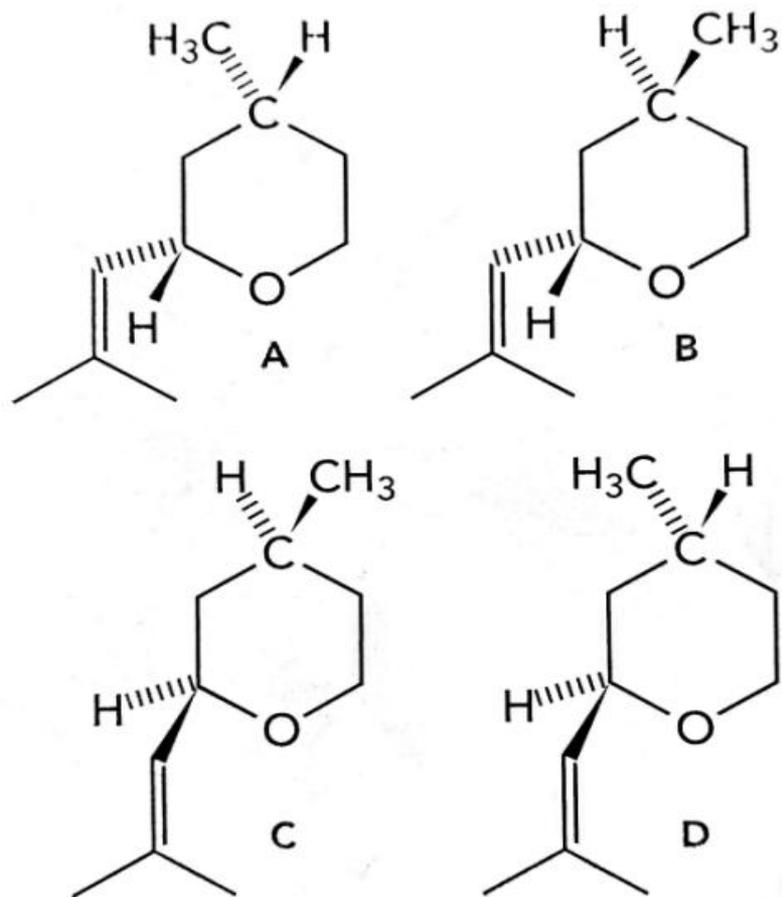
couples de
diastéréoisomères

structure		
nom systématique	acide (<i>Z</i>)-but-2-ènedioïque	acide (<i>E</i>)-but-2-ènedioïque
nom usuel	acide maléïque	acide fumarique
température de fusion	131 °C	287 °C
solubilité dans l'eau	très grande	très faible
pK_1 ; pK_2	1,9 ; 6,3	3,1 ; 4,4

couple de
diastéréoisomères

➔ Conclusions :

- ♦ **2 diastéréoisomères** ont des **propriétés physico-chimiques différentes** mais **2 énantiomères** ont des **propriétés physico-chimiques identiques**, ce qui rend difficile leur séparation.
- ♦ **Diastéréoisomères** et **Enantiomères** ont des **propriétés différentes quand ils interagissent avec le vivant**, du fait de la forme spécifique des surfaces des récepteurs biologiques.



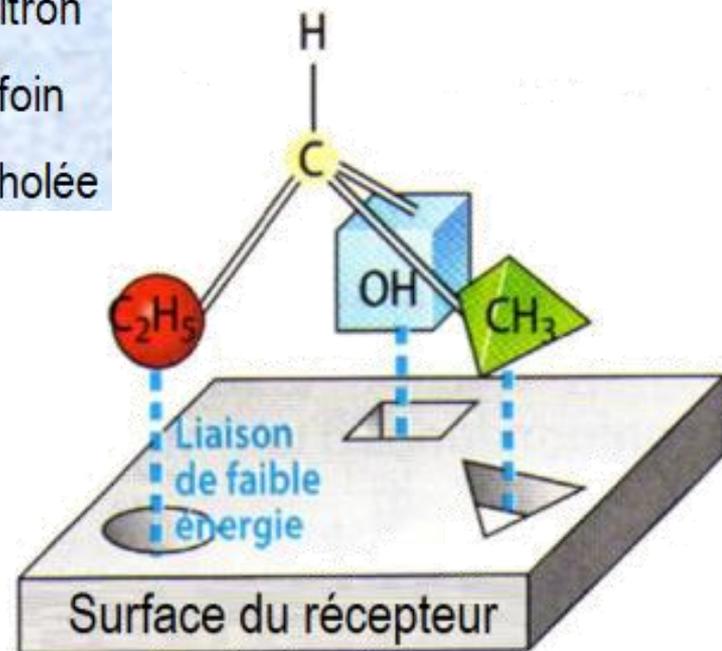
Odeurs perçues

A = odeur de rose

B = odeur de citron

C = odeur de foin

D = odeur mentholée



➔ Conclusions :

- ♦ **2 diastéréoisomères** ont des **propriétés physico-chimiques différentes** mais **2 énantiomères** ont des **propriétés physico-chimiques identiques**, ce qui rend difficile leur séparation.
- ♦ **Diastéréoisomères** et **Enantiomères** ont des **propriétés différentes quand ils interagissent avec le vivant**, du fait de la forme spécifique des surfaces des récepteurs biologiques.

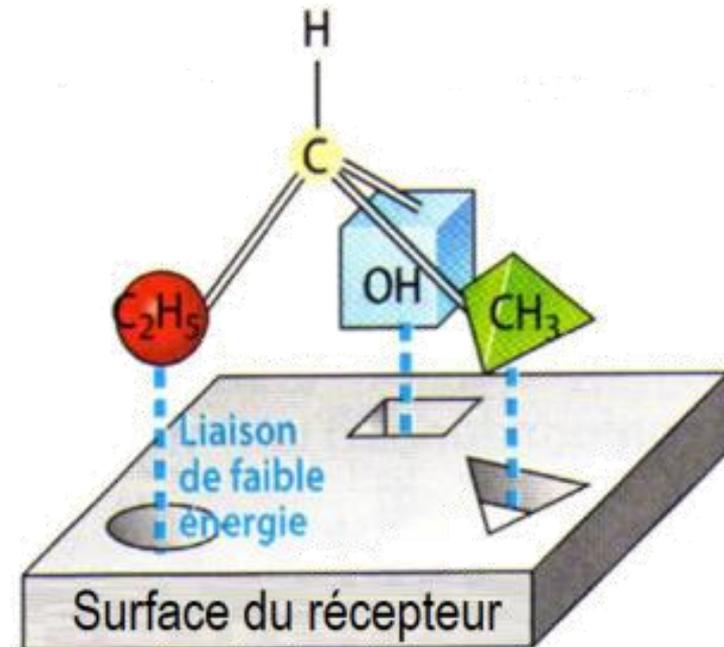
IV- Molécules chirales

1) Définition

Définition : Une molécule est **CHIRALE** si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan
(contraire de CHIRAL = ACHIRAL)



Les sites actifs des récepteurs biologiques ont souvent une surface chirale !



IV- Molécules chirales

1) Définition

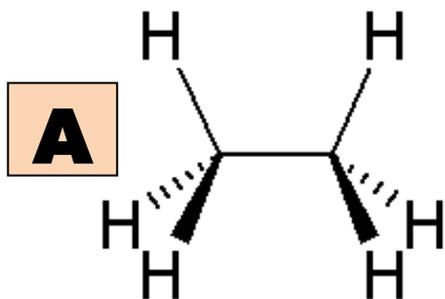
Définition : Une molécule est **CHIRALE** si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan

(contraire de CHIRAL = ACHIRAL)



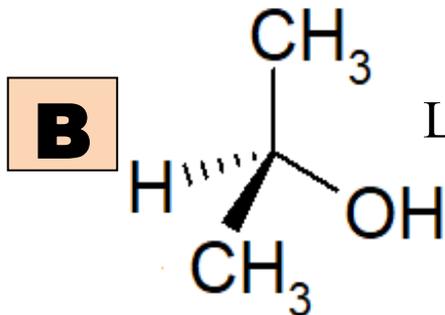
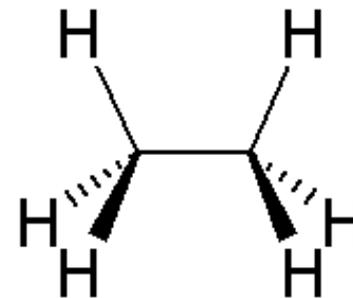
Les sites actifs des récepteurs biologiques ont souvent une surface chirale !

☞ - **Application 12** : Les molécules ci-dessous sont-elles chirales ou achirales ?



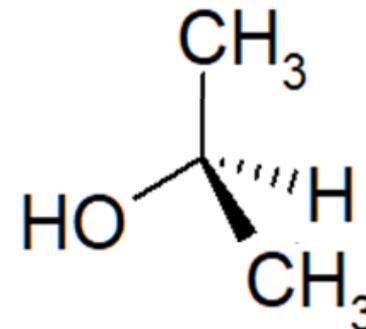
L'image de **A** dans un miroir plan est :

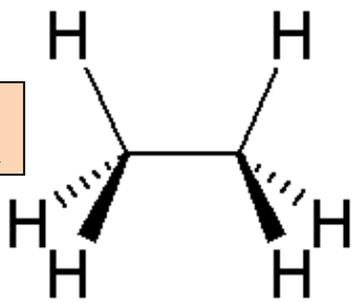
Cette image est superposable à **A** donc **A** est **achirale**



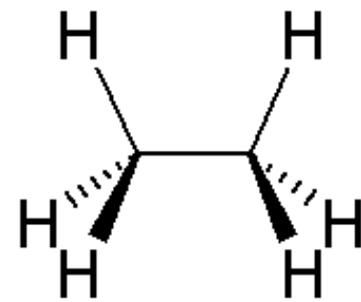
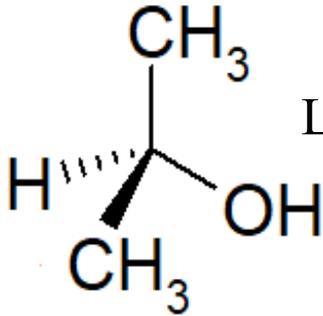
L'image de **B** dans un miroir plan est :

Cette image est superposable à **B** donc **B** est **achirale**

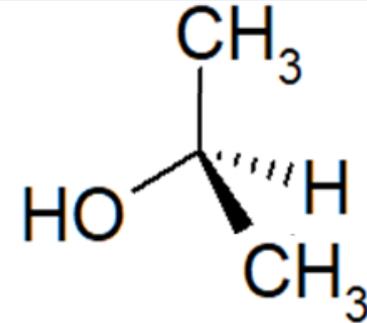
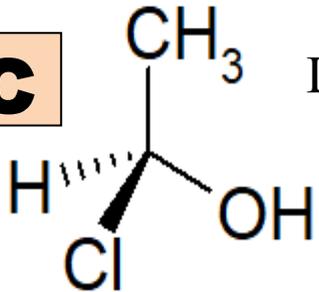


A

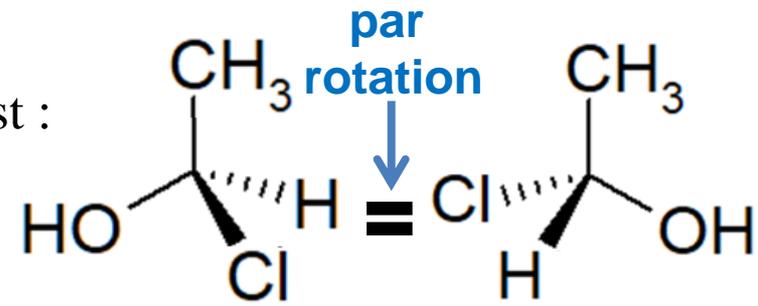
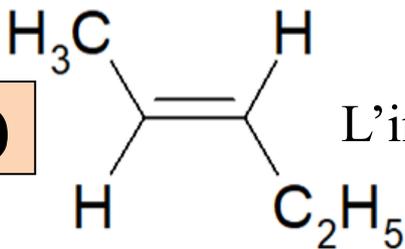
L'image de **A** dans un miroir plan est :
 Cette image est superposable
 à **A** donc **A** est achirale

**B**

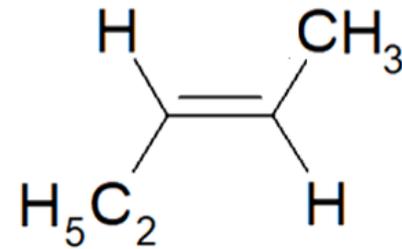
L'image de **B** dans un miroir plan est :
 Cette image est superposable
 à **B** donc **B** est achirale

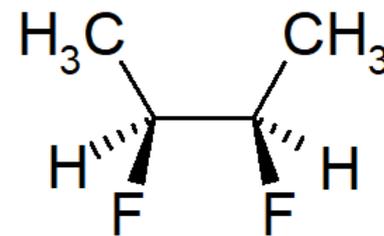
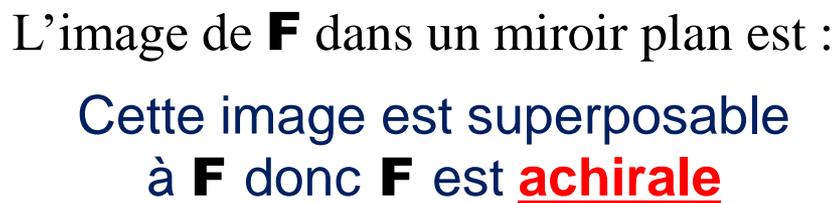
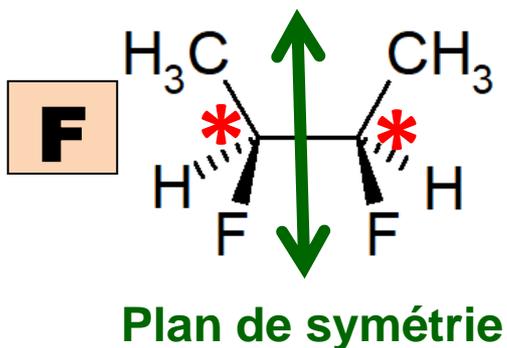
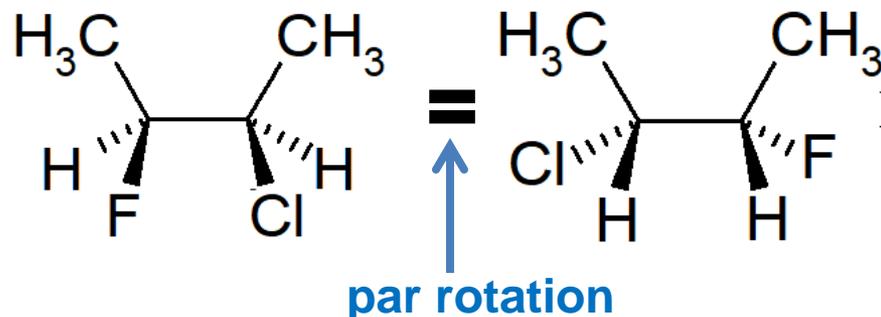
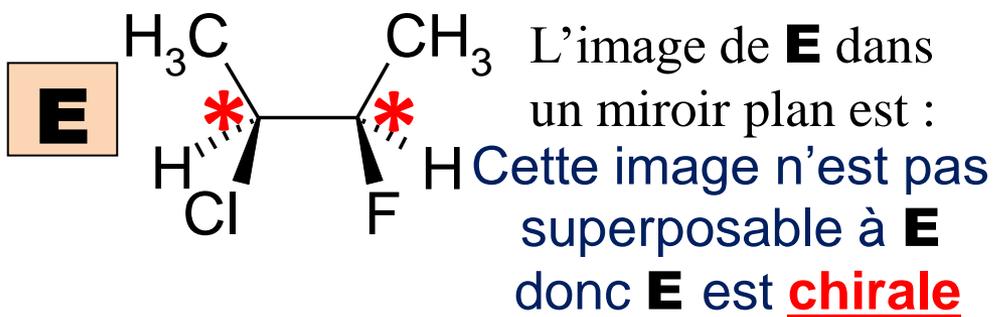
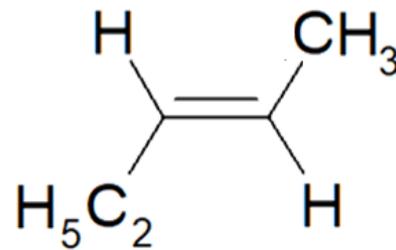
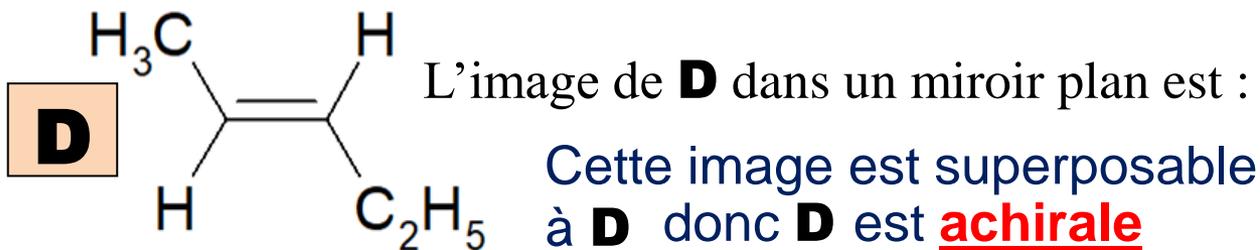
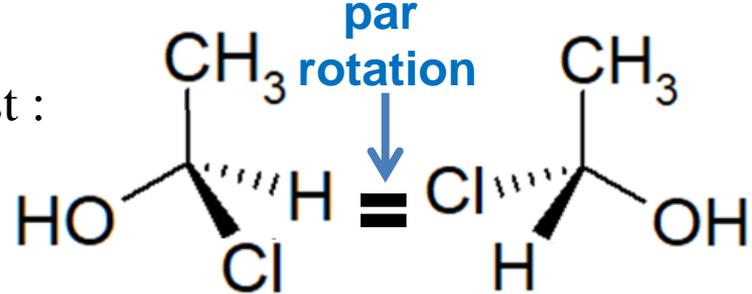
**C**

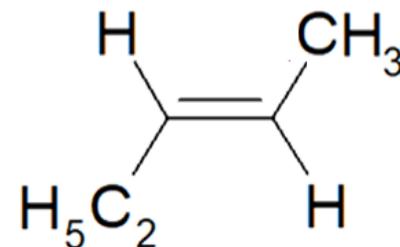
L'image de **C** dans un miroir plan est :
 Cette image n'est pas
 superposable à **C**
 donc **C** est chirale

**D**

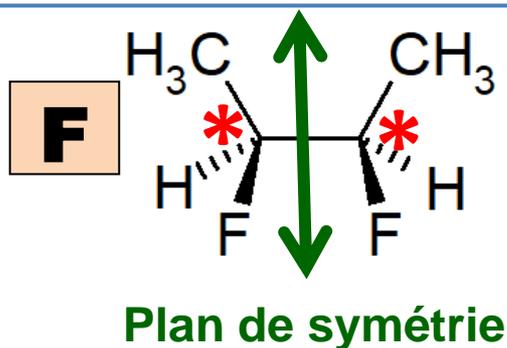
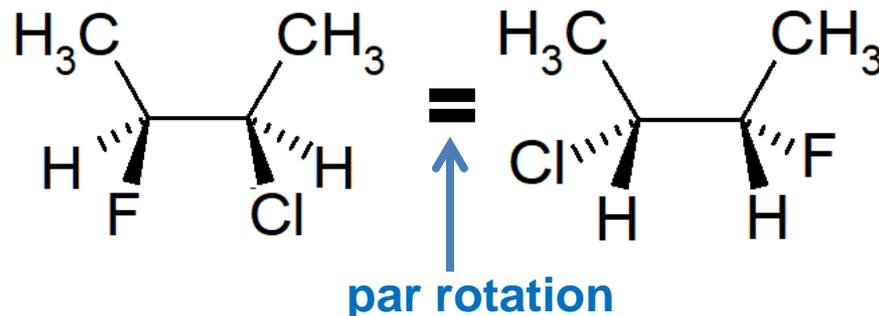
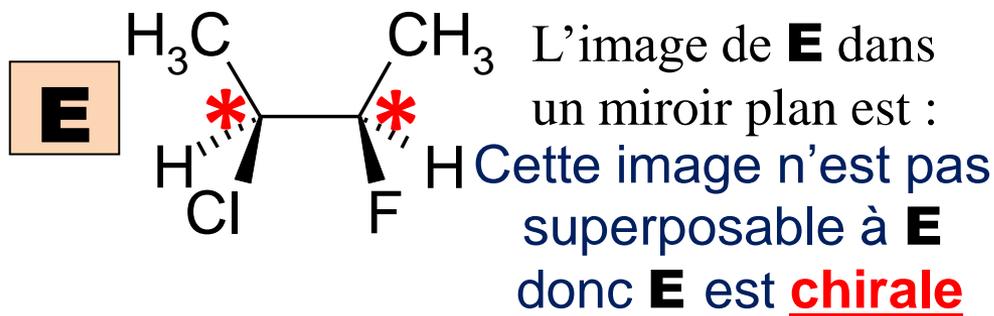
L'image de **D** dans un miroir plan est :
 Cette image est superposable
 à **D** donc **D** est achirale



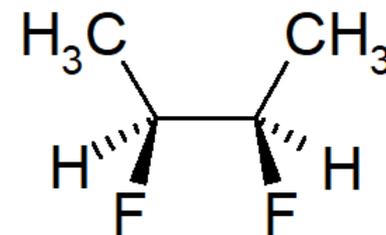




Cette image est superposable à **D** donc **D** est **achirale**



Cette image est superposable à **F** donc **F** est **achirale**



Conclusion : Quand une molécule possède :

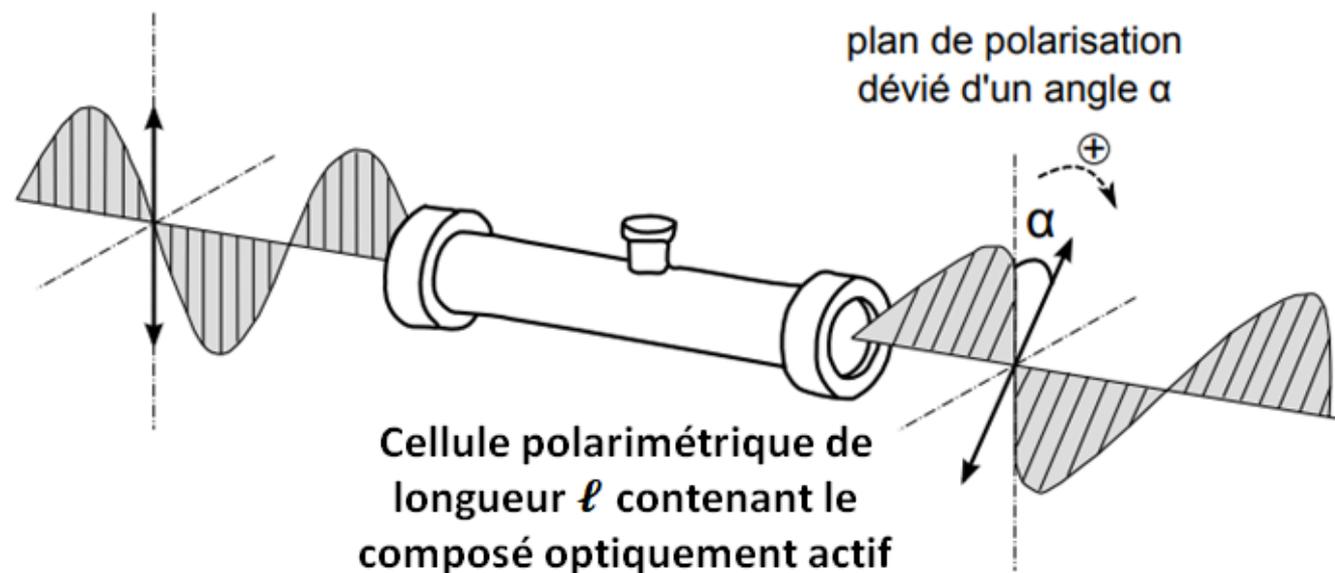
- ☛ 1 seul carbone asymétrique : Elle est forcément **CHIRALE**
- ☛ Plusieurs carbones asymétriques : Elle est **CHIRALE** seulement si la molécule ne présente **pas d'éléments de symétrie**

Conclusion : Quand une molécule possède :

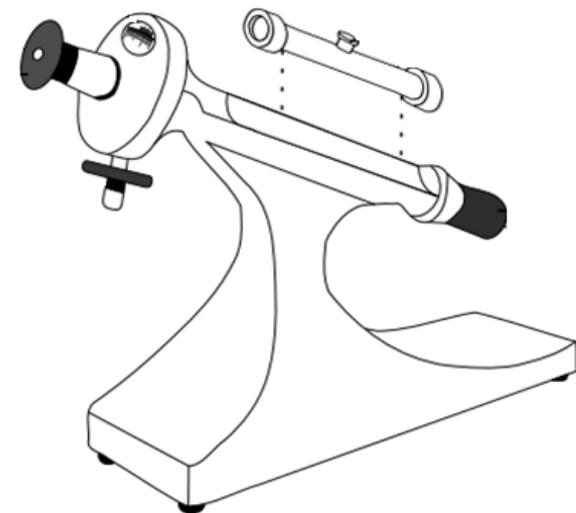
- ☛ 1 seul carbone asymétrique : Elle est forcément **CHIRALE**
- ☛ Plusieurs carbones asymétriques : Elle est **CHIRALE** seulement si la molécule ne présente pas d'éléments de symétrie

2) Activité optique des molécules chirales

lumière polarisée
rectilignement



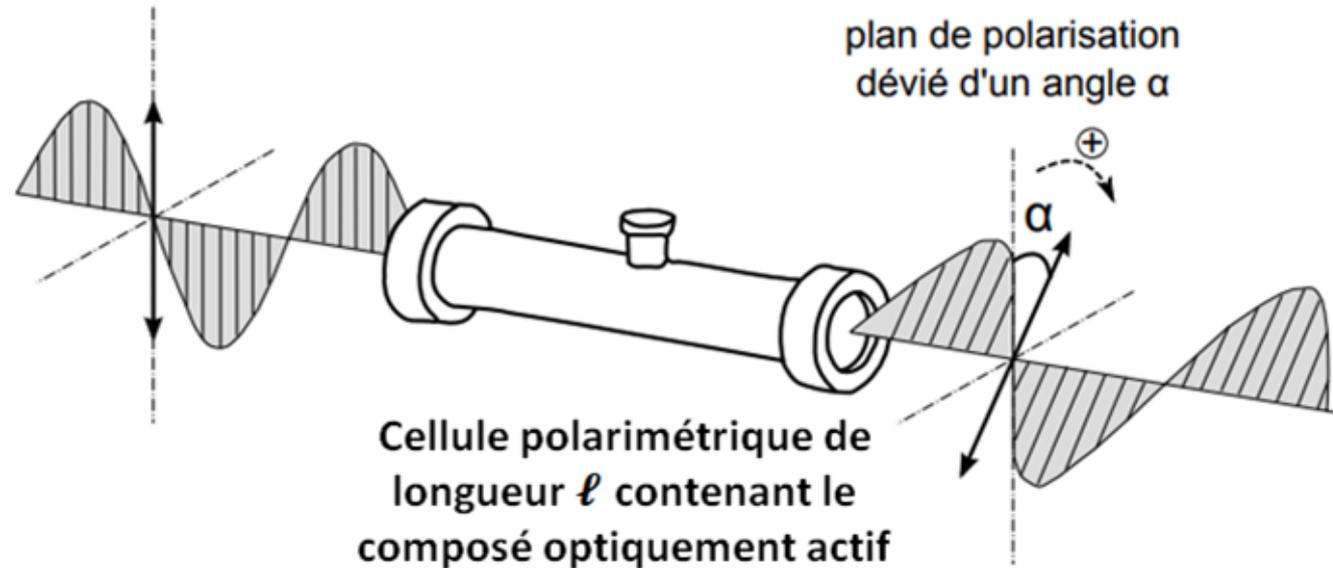
**Polarimètre
de LAURENT**



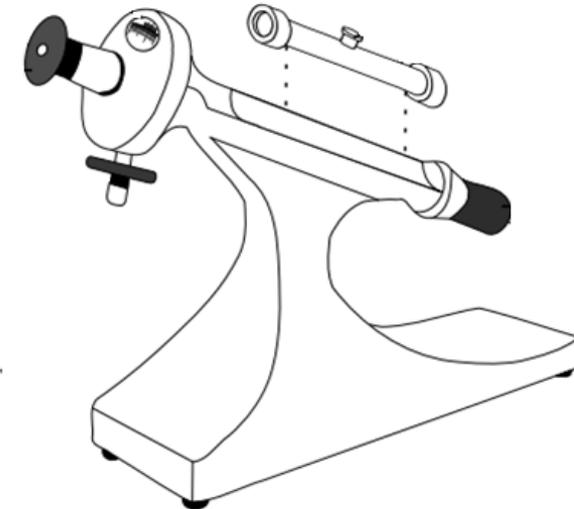
Molécules CHIRALES = molécules qui dévient le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement (molécules **OPTIQUEMENT ACTIVES**)

2) Activité optique des molécules chirales

lumière polarisée
rectilignement



Polarimètre
de LAURENT



Molécules CHIRALES = molécules qui dévient le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement (molécules **OPTIQUEMENT ACTIVES**)

- La valeur de l'angle de déviation α est régie par la **loi de Biot** : $\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{\theta} \times \ell \times C_m$
- C_m = **Concentration massique** de l'espèce optiquement active (en **g.mL^{-1}**)
- ℓ = **épaisseur de la cuve** (en **dm**) ;
- $[\alpha]_{\lambda}^{\theta}$ = **Pouvoir rotatoire spécifique** ; constante qui dépend de l'espèce étudiée, de la température θ et de la longueur d'onde λ , en général, raie D du sodium à 589 nm (en **$^{\circ}.\text{mL.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$**) ;

2) Activité optique des molécules chirales

- La valeur de l'angle de déviation α est régie par la **loi de Biot** : $\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{\theta} \times \ell \times C_m$
- $C_m =$ **Concentration massique** de l'espèce optiquement active (en **g.mL⁻¹**)
- $\ell =$ **épaisseur de la cuve** (en **dm**) ;
- $[\alpha]_{\lambda}^{\theta} =$ **Pouvoir rotatoire spécifique** ; constante qui dépend de l'espèce étudiée, de la température θ et de la longueur d'onde λ , en général, raie D du sodium à 589 nm (en **°.mL.g⁻¹.dm⁻¹**) ;

• S'il y a plusieurs substances optiquement actives, il y a **additivité des pouvoirs rotatoires** et la loi devient :

$$\alpha = \ell \times \sum_i [\alpha]_{\lambda,i}^{\theta} \times C_i$$

- Les grandeurs α et $[\alpha]_{\lambda}^{\theta}$ sont des **grandeurs algébriques** ; elles sont :
 - **positives** si l'observateur voit le plan de polarisation **tourner dans le sens des aiguilles** d'une montre lorsque la lumière vient vers lui : les substances responsables d'une telle déviation sont dites « **dextrogyres** » et portent le signe **(+)** dans leur nom ;
 - **négativement** si l'observateur voit le plan de polarisation **tourner dans le sens inverse des aiguilles d'une montre** lorsque la lumière vient vers lui : les substances responsables d'une telle déviation sont dites « **lévogyres** » et portent le signe **(-)** dans leur nom ;

2) Activité optique des molécules chirales

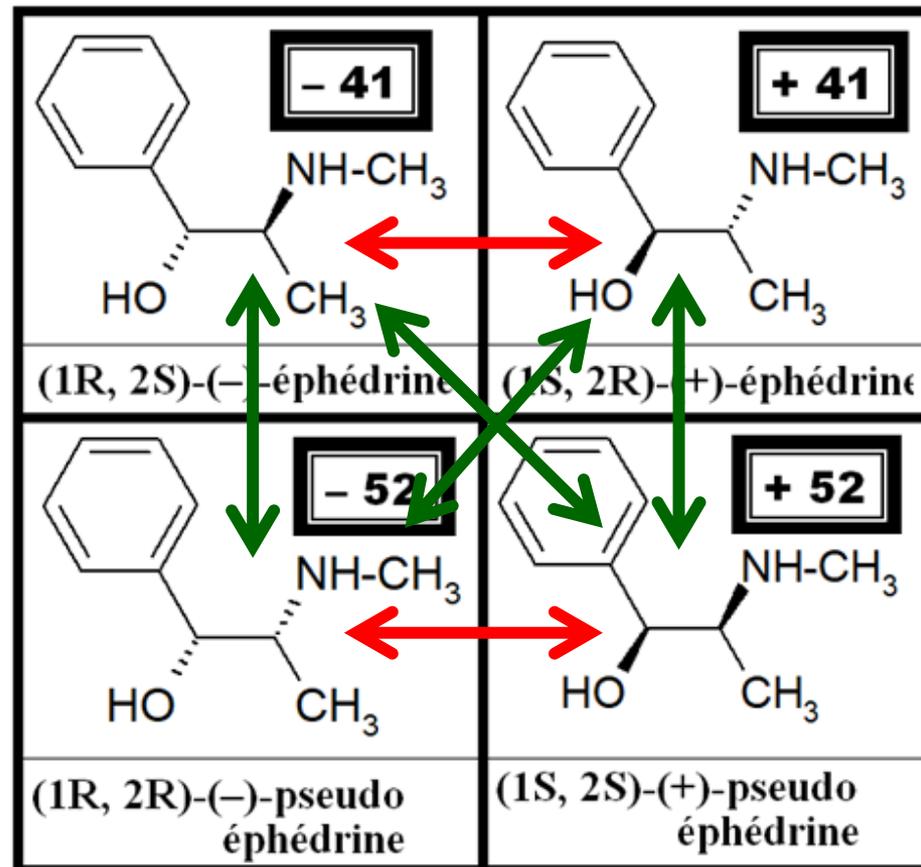
- La valeur de l'angle de déviation α est régie par la **loi de Biot** : $\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{\theta} \times \ell \times C_m$
- C_m = **Concentration massique** de l'espèce optiquement active (en **g.mL⁻¹**)
- ℓ = **épaisseur de la cuve** (en **dm**) ;
- $[\alpha]_{\lambda}^{\theta}$ = **Pouvoir rotatoire spécifique** ; constante qui dépend de l'espèce étudiée, de la température θ et de la longueur d'onde λ , en général, raie D du sodium à 589 nm (en **°.mL.g⁻¹.dm⁻¹**) ;

➔ Exemples : Valeurs du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20}$ (en **°.mL.g⁻¹.dm⁻¹**) pour les différents stéréoisomères de configuration de l'éphédrine.

couples d'**énantiomères**

couples de **diastéréoisomères**

Conclusion : **2 énantiomères** ont un **pouvoir rotatoire spécifique exactement opposé l'un à l'autre** alors que **2 diastéréoisomères** ont a priori un **pouvoir rotatoire spécifique différent**.



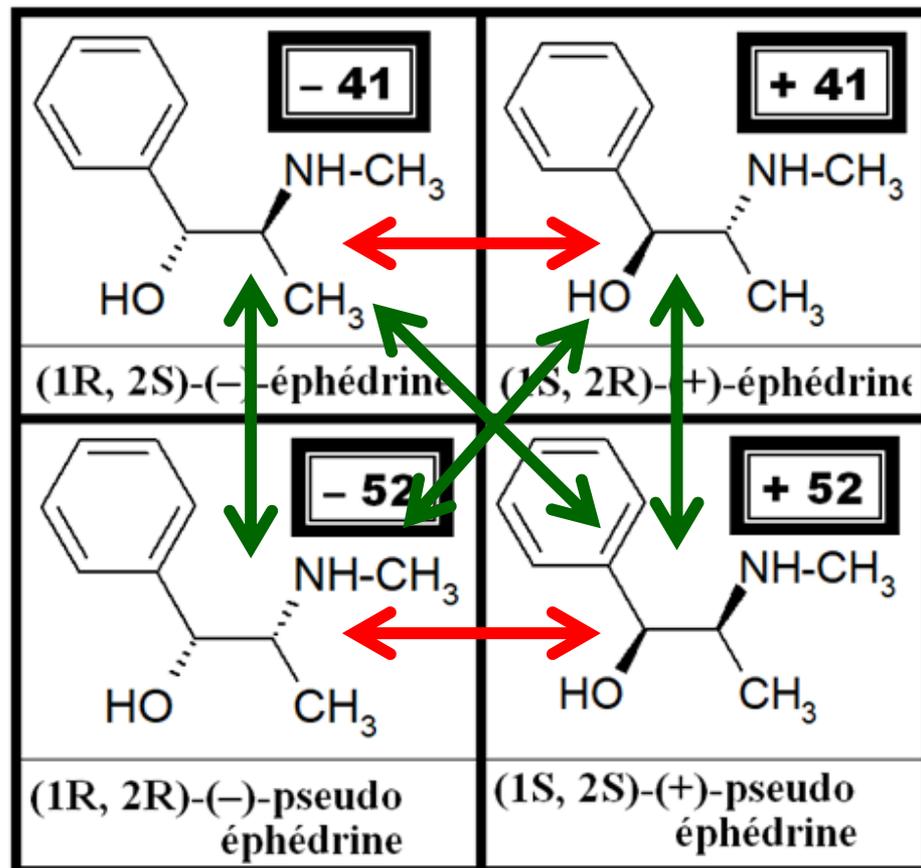
2) Activité optique des molécules chirales

➔ Exemples : Valeurs du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20}$ (en $^{\circ} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$) pour les différents stéréoisomères de configuration de l'éphédrine.

couples d'énantiomères

couples de diastéréoisomères

Conclusion : **2 énantiomères** ont un **pouvoir rotatoire spécifique exactement opposé l'un à l'autre** alors que **2 diastéréoisomères** ont a priori un **pouvoir rotatoire spécifique différent**.



☞- Application 13 : Que vaut le pouvoir rotatoire des solutions ci-dessous, mesuré dans une cellule polarimétrique de 20 cm ?

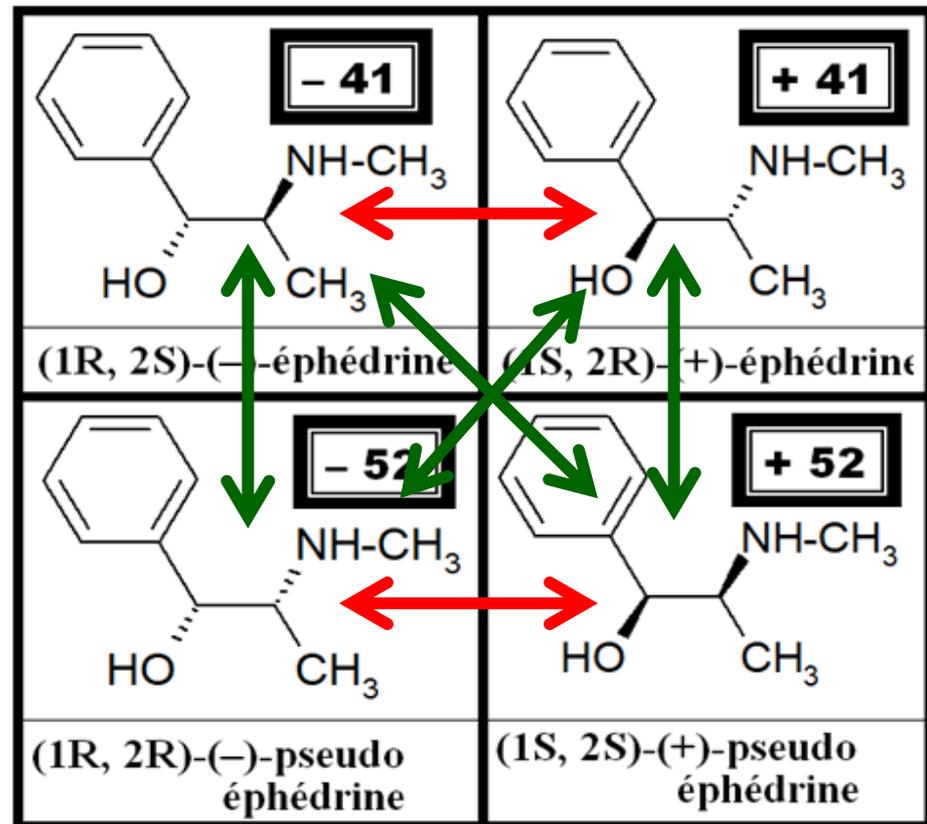
a) Solution de (1R,2S)-éphédrine à une concentration de $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\alpha = [\alpha]_{1R2S} \cdot \ell \cdot c_m \quad \underline{AN} \rightarrow \alpha = -41 \times 2,0 \times 100 \cdot 10^{-3} \quad \text{soit } \underline{\alpha = -8,1^{\circ}}$$

b) Mélange racémique de (1R,2S) et de (1S,2R)-éphédrine à une concentration totale de $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2) Activité optique des molécules chirales

Conclusion : **2 énantiomères** ont un **pouvoir rotatoire spécifique exactement opposé l'un à l'autre** alors que **2 diastéréoisomères** ont a priori un **pouvoir rotatoire spécifique différent**.



☞ **Application 13** : *Que vaut le pouvoir rotatoire des solutions ci-dessous, mesuré dans une cellule polarimétrique de 20 cm ?*

a) Solution de (1R,2S)-éphédrine à une concentration de 100 g.L⁻¹.

$$\alpha = [\alpha]_{1R2S} \cdot \ell \cdot c_m$$

AN → $\alpha = -41 \times 2,0 \times 100 \cdot 10^{-3}$ soit $\alpha = -8,1^\circ$

b) Mélange racémique de (1R,2S) et de (1S,2R) à une concentration totale de 100 g.L⁻¹.

$$\alpha = [\alpha]_{1R2S} \cdot \ell \cdot c_m(1R,2S) + [\alpha]_{1S2R} \cdot \ell \cdot c_m(1S,2R)$$

♦ (1R,2S) et (1S,2R) forment un **couple d'énantiomères**, donc $[\alpha]_{1S2R} = -[\alpha]_{1R2S}$

♦ Un mélange **racémique** contient ***autant des 2 énantiomères***, donc :

$$c_m(1R,2S) = c_m(1S,2R) = c_{\text{totale}} / 2$$

2) Activité optique des molécules chirales

☞- **Application 13** : *Que vaut le pouvoir rotatoire des solutions ci-dessous, mesuré dans une cellule polarimétrique de 20 cm ?*

a) Solution de (1R,2S)-éphédrine à une concentration de 100 g.L⁻¹.

$$\alpha = [\alpha]_{1R2S} \cdot \ell \cdot C_m$$

AN → $\alpha = -41 \times 2,0 \times 100 \cdot 10^{-3}$ soit $\alpha = -8,1^\circ$

b) Mélange racémique de (1R,2S) et de (1S,2R) à une concentration totale de 100 g.L⁻¹.

$$\alpha = [\alpha]_{1R2S} \cdot \ell \cdot C_m(1R,2S) + [\alpha]_{1S2R} \cdot \ell \cdot C_m(1S,2R)$$

♦ (1R,2S) et (1S,2R) forment un **couple d'énantiomères**, donc $[\alpha]_{1S2R} = -[\alpha]_{1R2S}$

♦ Un mélange **racémique** contient **autant des 2 énantiomères**, donc :

$$C_m(1R,2S) = C_m(1S,2R) = C_{\text{totale}} / 2$$

$$\alpha = [\alpha]_{1R2S} \cdot \ell \cdot C_{\text{totale}} / 2 - [\alpha]_{1R2S} \cdot \ell \cdot C_{\text{totale}} / 2 \quad \text{soit } \underline{\alpha = 0^\circ}$$

Un mélange **RACEMIQUE** est toujours **optiquement inactif par compensation.**