

- 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, énantiomérie, diastéréoisomérie.	<ul style="list-style-type: none">- Déterminer la relation d'isomérie 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'isomérie 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).

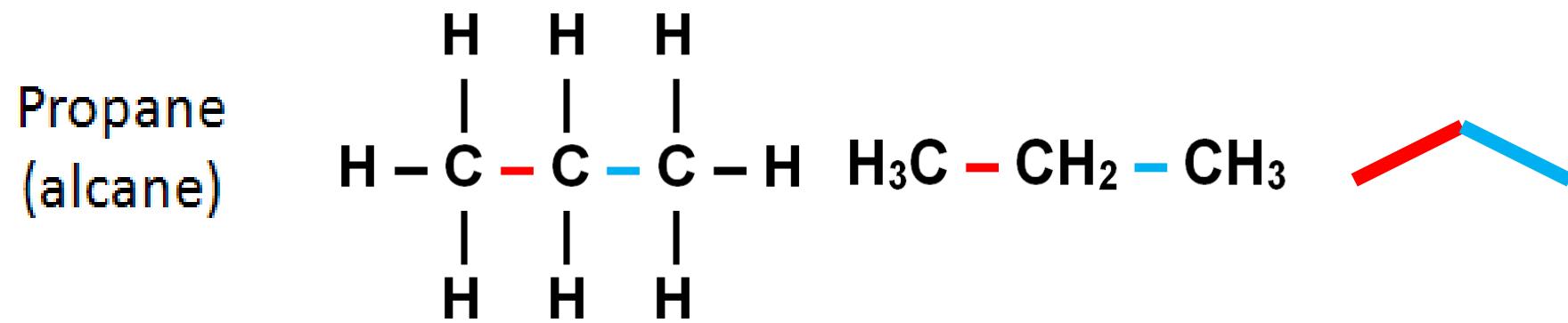
Formule semi-développée

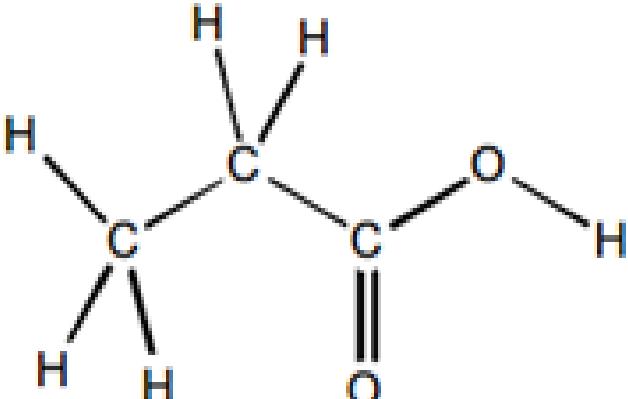
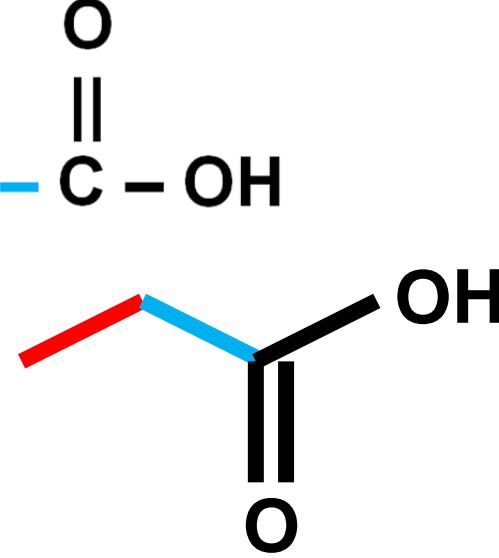
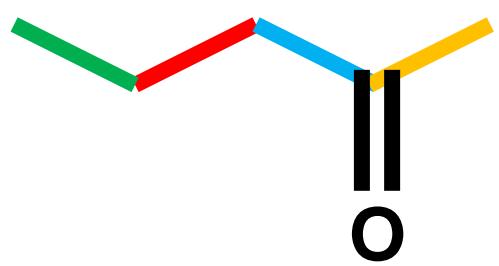
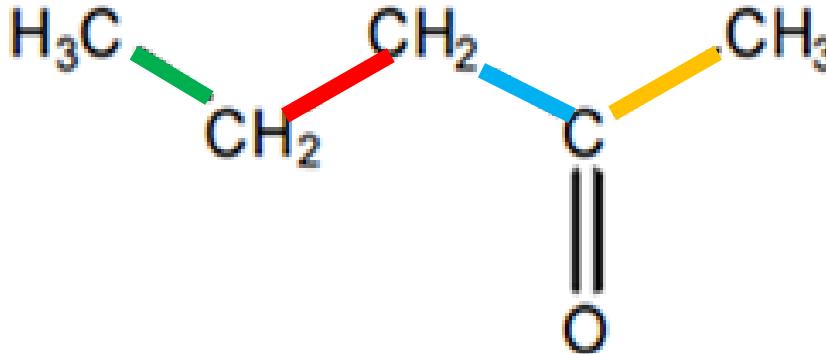
- Atomes d'hydrogène regroupés autour de l'atome auquel ils sont liés.

Formule topologique

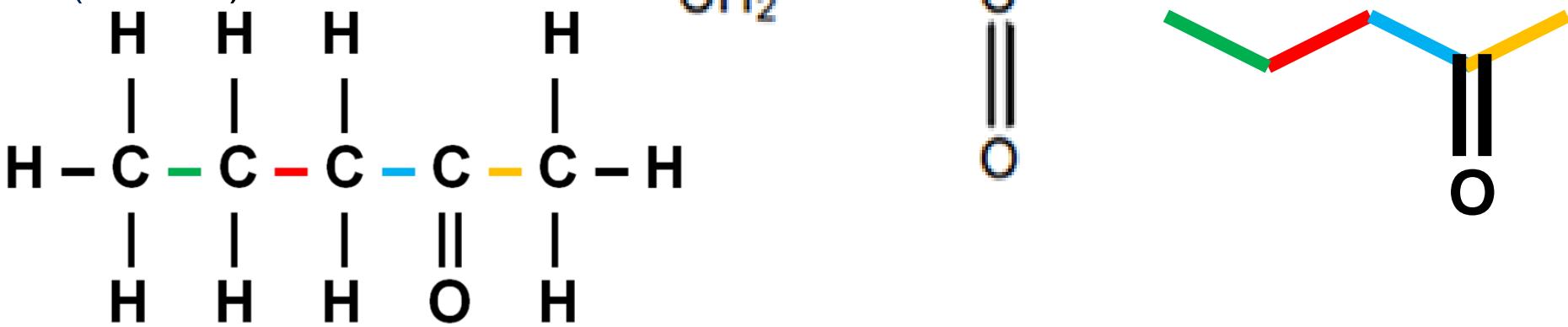
- Les liaisons C – H ne sont pas représentées et les liaisons C – C sont représentées par des segments. Si rien n'est précisé, chaque extrémité de segment représente un atome de carbone portant autant d'atomes d'hydrogène que nécessaire pour avoir quatre doublets liants.

Nom de la molécule et famille chimique	Formule développée	Formule semi-développée	Formule topologique
--	--------------------	-------------------------	---------------------

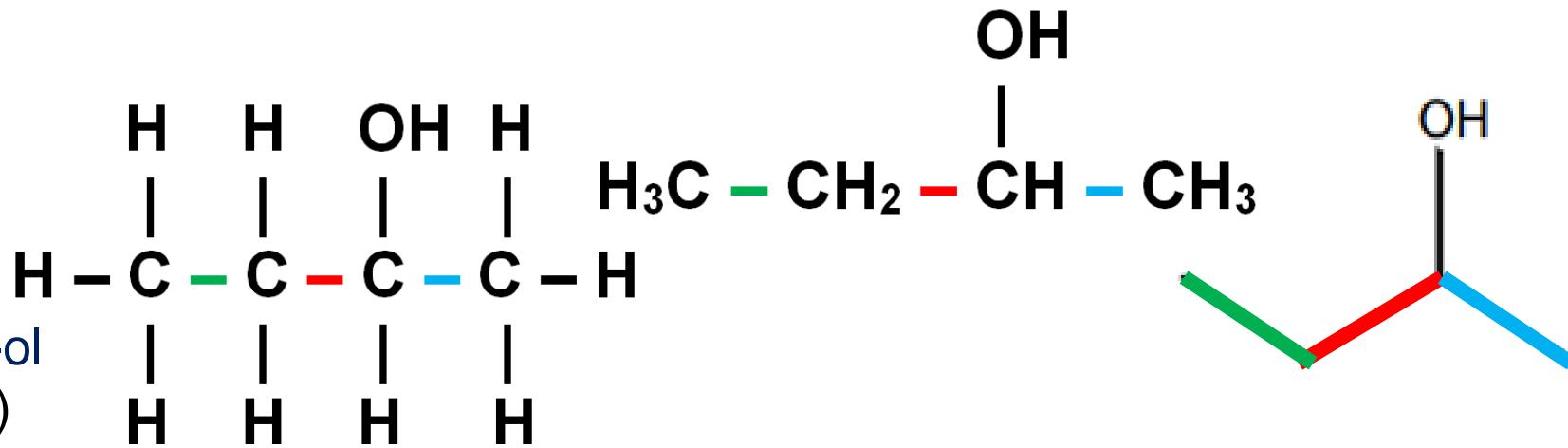


Nom de la molécule et famille chimique	Formule développée	Formule semi-développée	Formule topologique
Acide propanoïque (Acide carboxylique)		$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{OH}$	
Pentan-2-one (Cétone)	$ \begin{array}{ccccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{O} & \text{H} \end{array} $		
		$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	

Pentan-2-one
(Cétone)

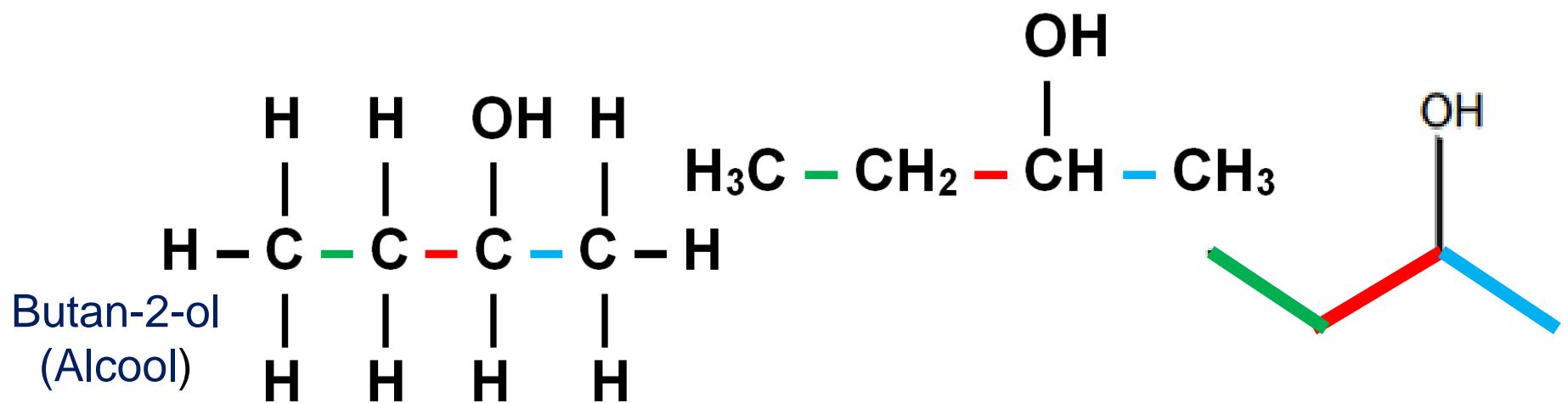


Butan-2-ol
(Alcool)



INCONVENIENT

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



INCONVENIENT

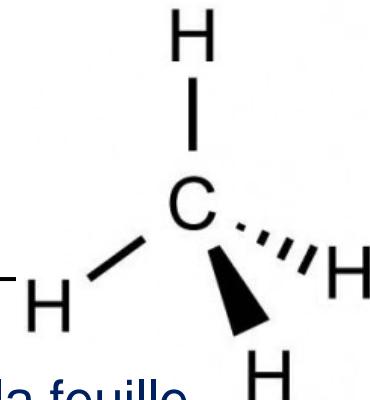
Les représentations planes ne rendent pas compte de la tridimensionnalité des molécules !!!

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

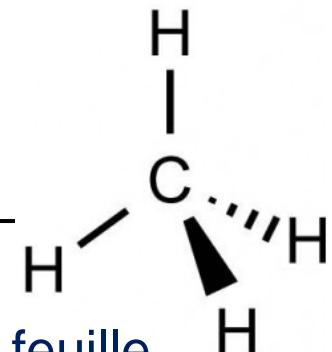


2) Représentations spatiales

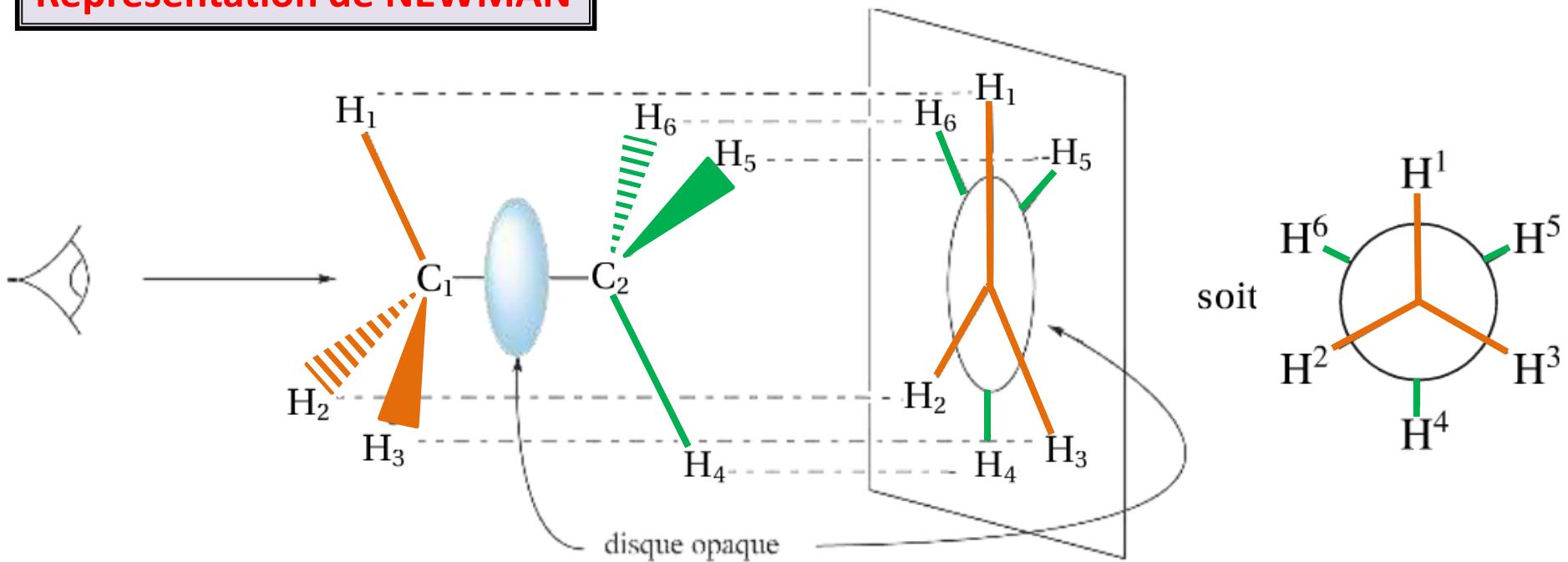
Représentation de CRAM

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 H
 - 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

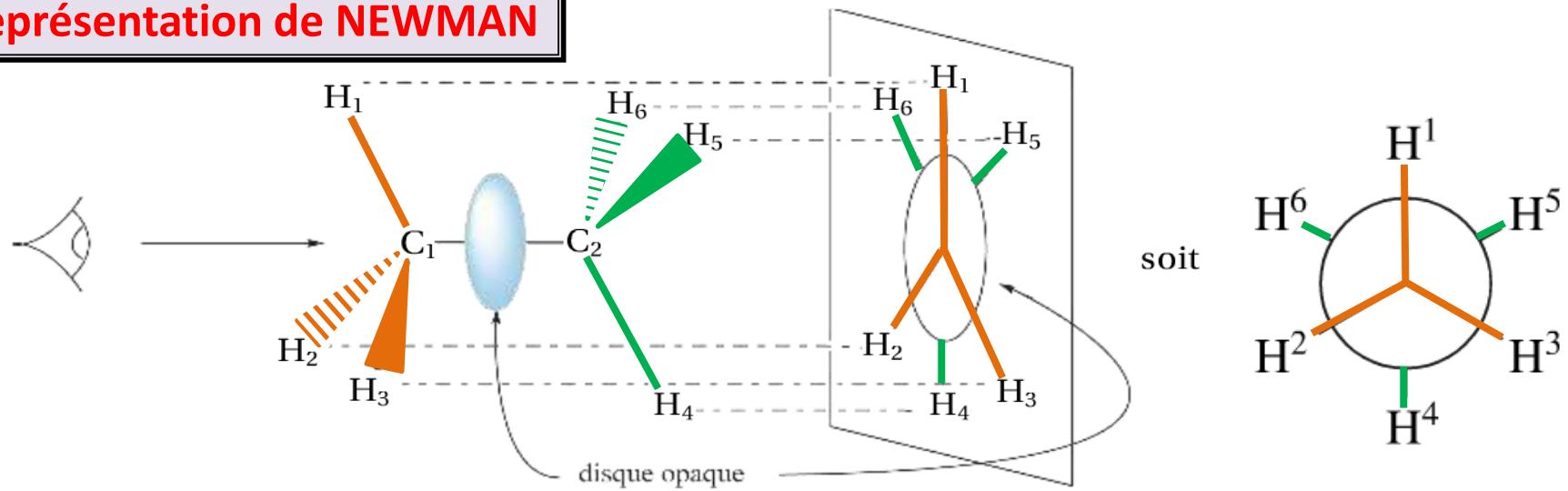


Représentation de NEWMAN



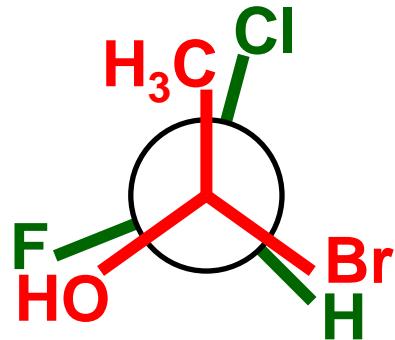
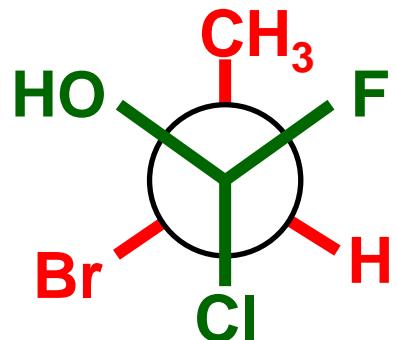
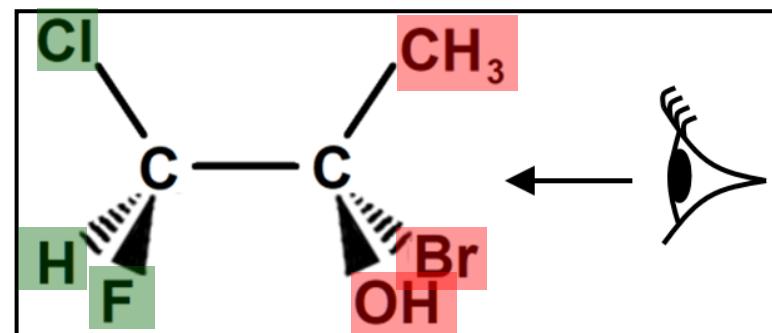
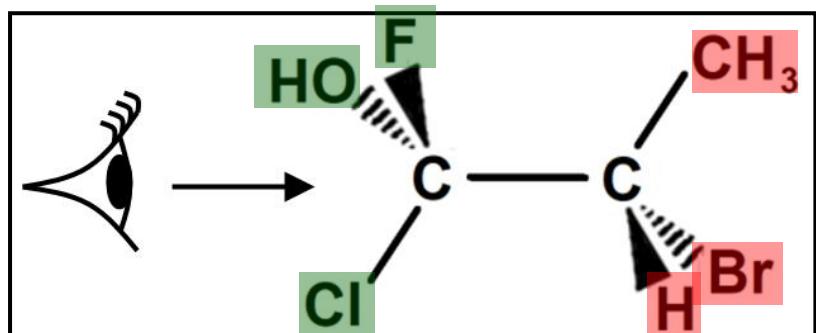
Projection de Newman de la molécule d'éthane.

Représentation de NEWMAN

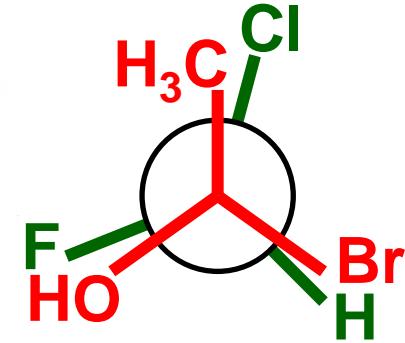
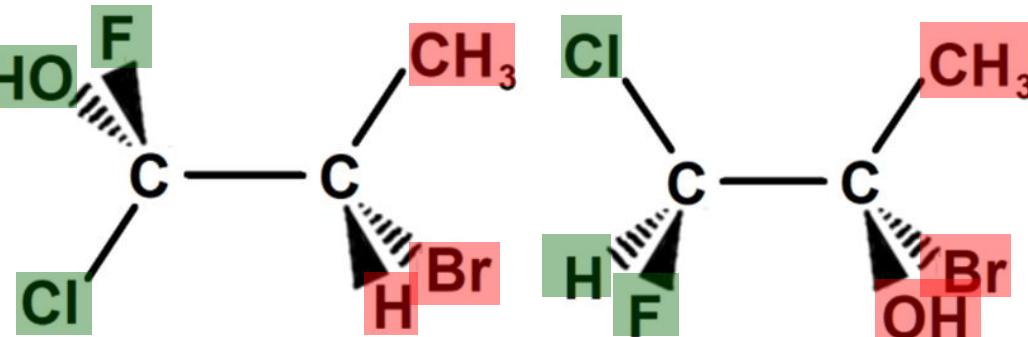
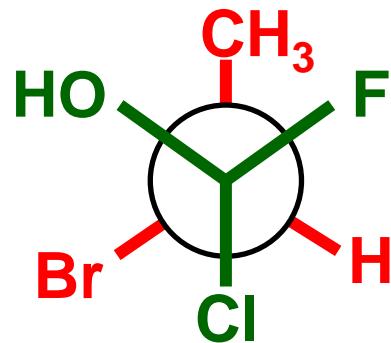


Projection de Newman de la molécule d'éthane.

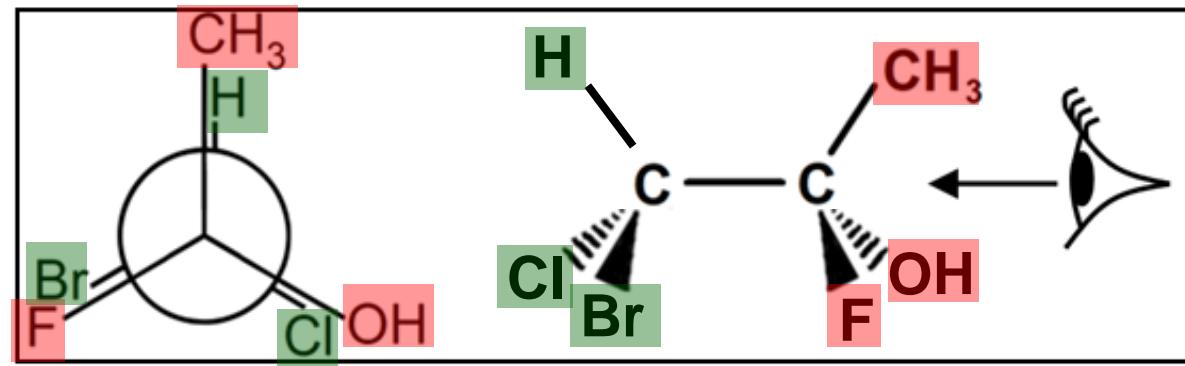
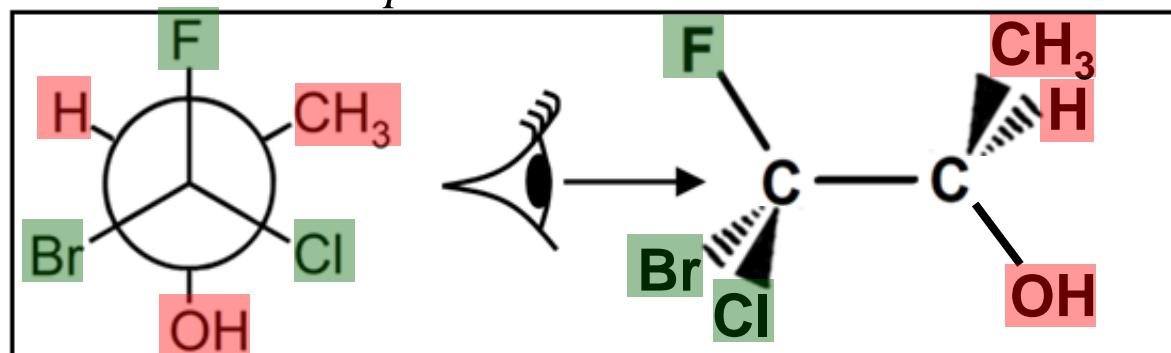
- App 1 : Donner la représentation de Newman des molécules selon l'axe indiqué.



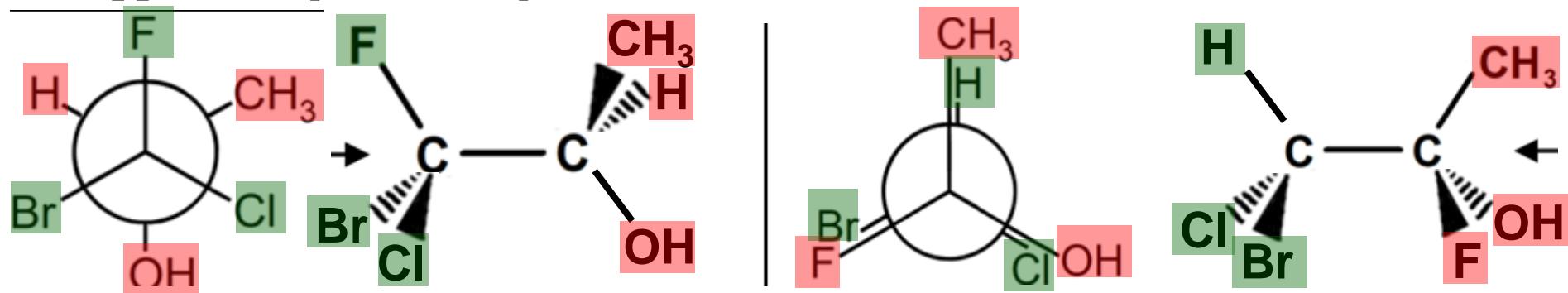
- App 1 : Donner la représentation de Newman des molécules selon l'axe indiqué.



- 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

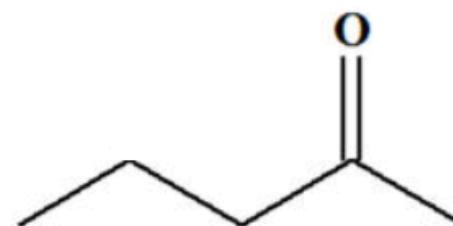
Même fonction chimique et **même chaîne carbonée** mais **fonction placée à un endroit différent de la chaîne**.

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

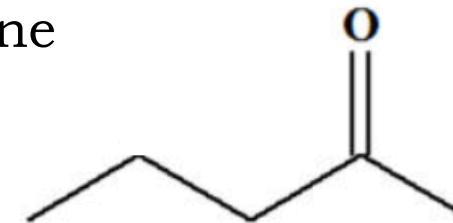
Même fonction chimique mais **chaîne carbonée différente**

Isomères de FONCTION

Même formule brute mais **fonction chimique différente**

Application 3 :

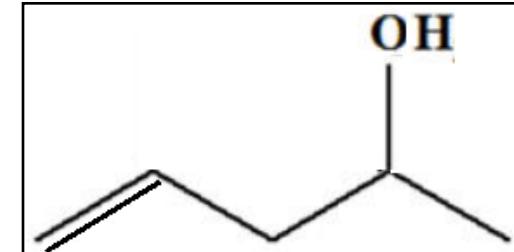
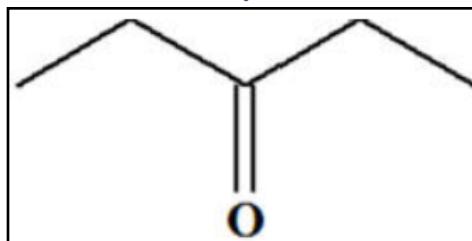
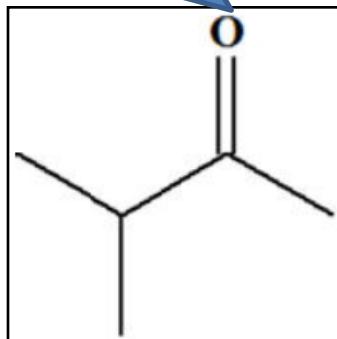
Pentan-2-one



CHAÎNE

POSITION

FONCTION

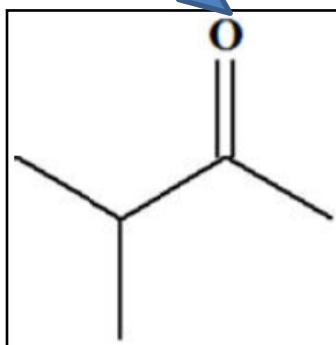


- Application 3 :

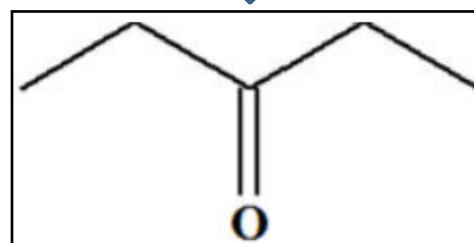
Pentan-2-one



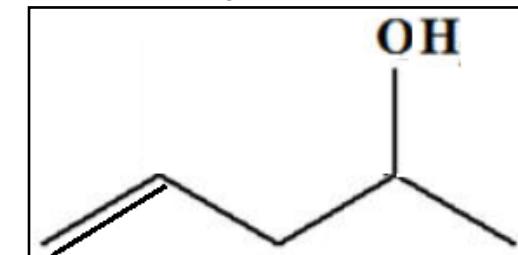
CHAÎNE



POSITION



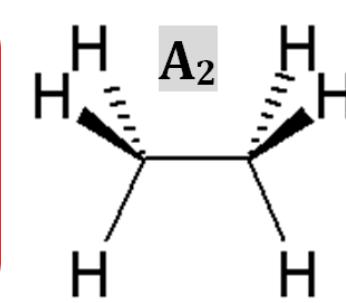
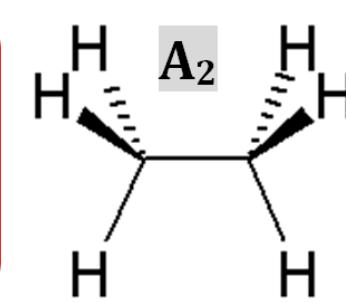
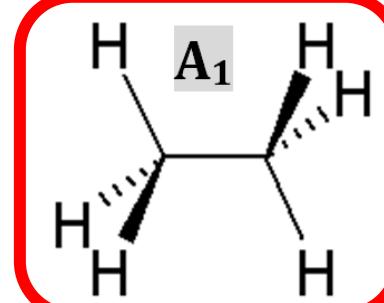
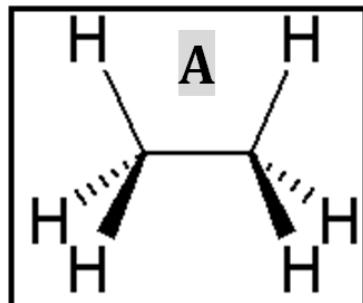
FONCTION



III- Stéréoisomérie

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*.

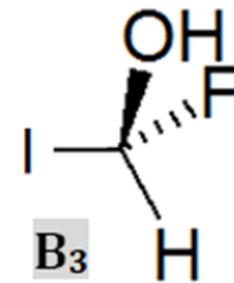
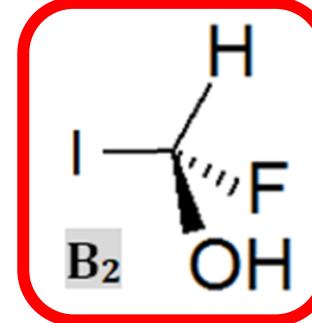
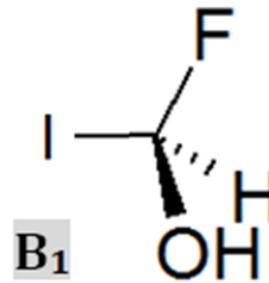
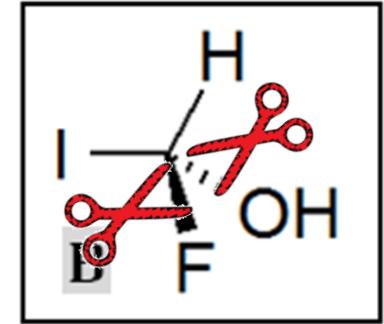
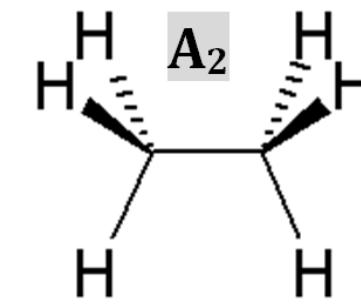
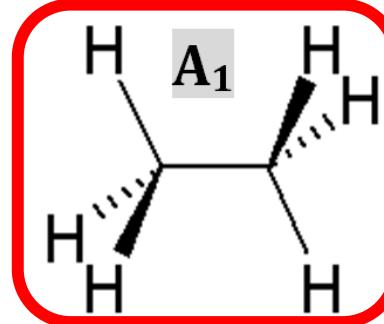
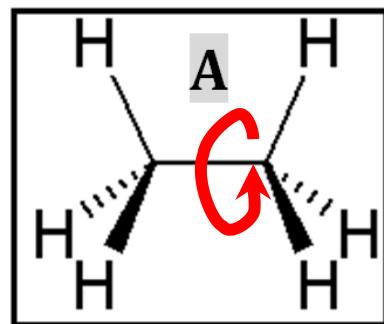
- Application 4 : Identifier le stéréoisomère de A parmi A₁ et A₂ puis celui de B parmi B₁, B₂ et B₃



III- Stéréoisomérie

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

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

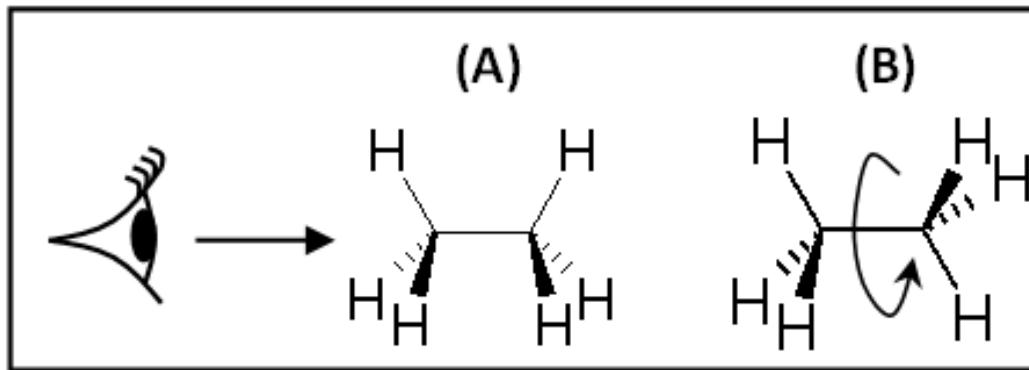
- Que faut-il faire pour passer de la molécule B à son stéréoisomère ?

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.



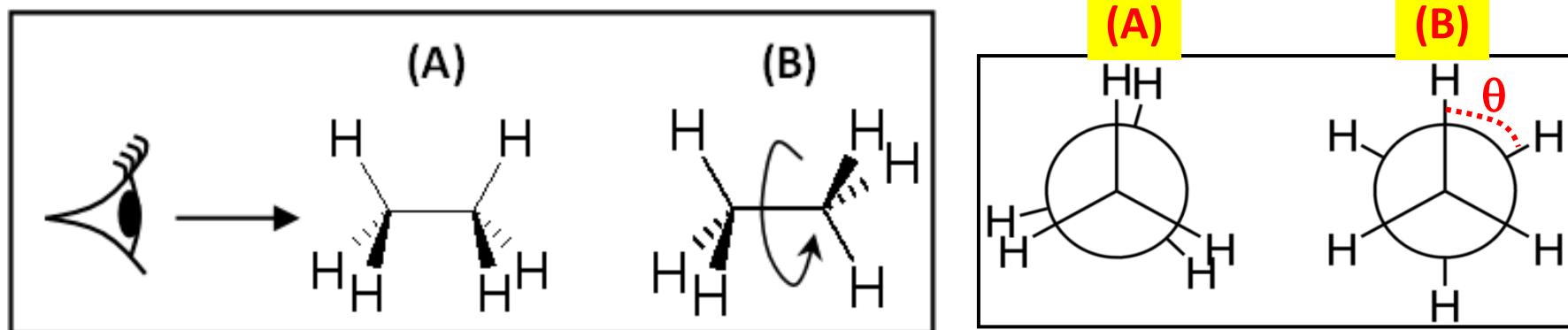
Définition : 2 stéréoisomères sont stéréoisomères de CONFORMATION si on passe de l'un à l'autre par des **rotations autour de liaisons simples**.



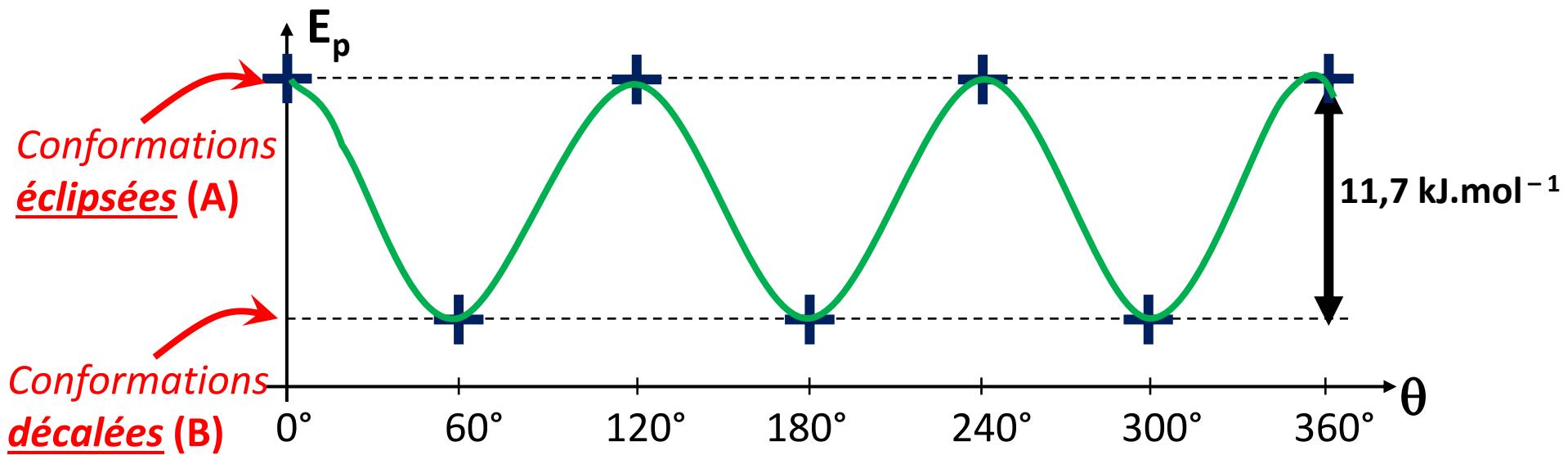
Il existe une **infinité de stéréoisomères de conformation pour une même molécule**, mais tous ne sont pas équivalents en énergie.

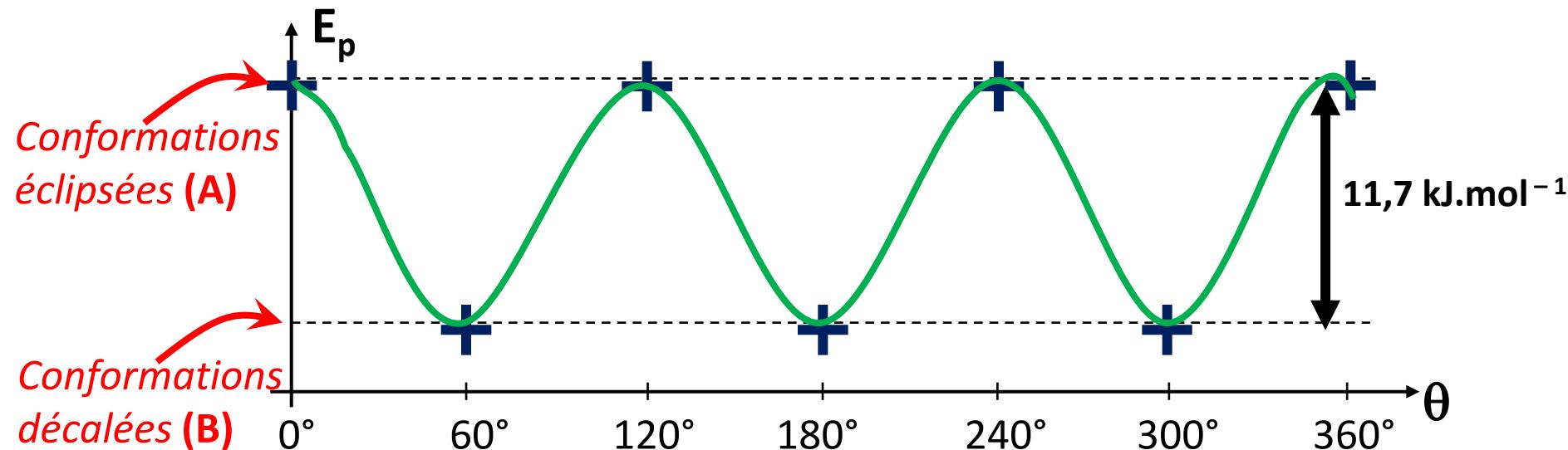
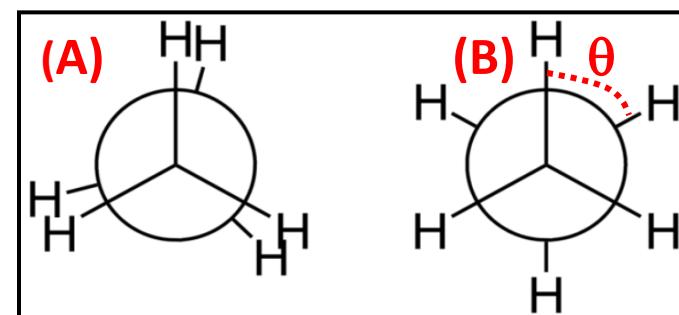
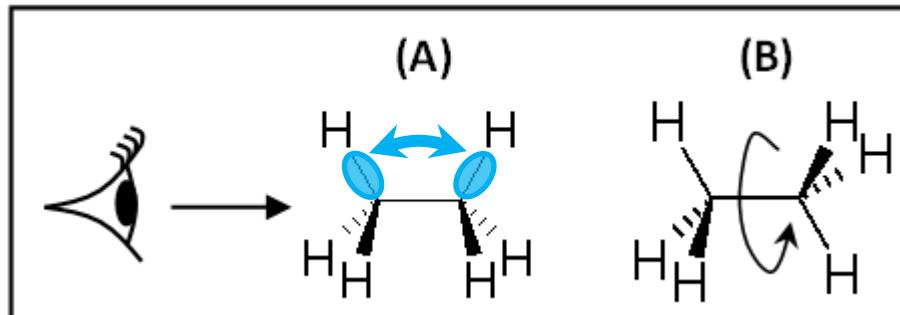
a/ Etude de l'éthane

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 :

Les conformations **DECALEES** sont **les plus stables** car la distance entre les liaisons C-H est *la plus grande*, ce qui *minimise la répulsion électro-nique entre ces doublets liants* (énergie potentielle **minimale**).

C'est le contraire pour les conformations **ECLIPSEES**.



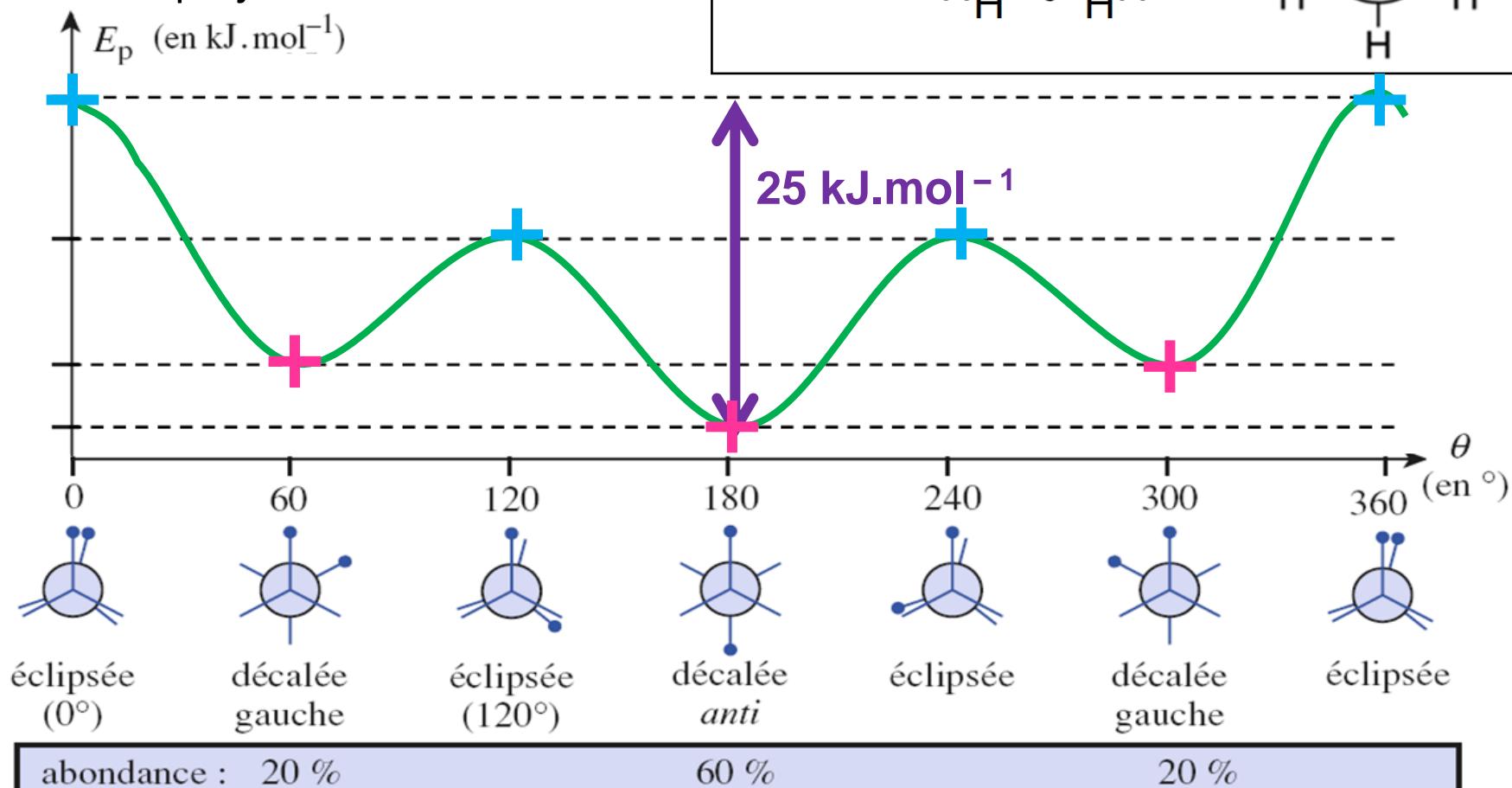
110 conformations décalées pour 1 conformation éclipsée (à 25 °C)
Agitation thermique suffit pour passer de l'une à l'autre.

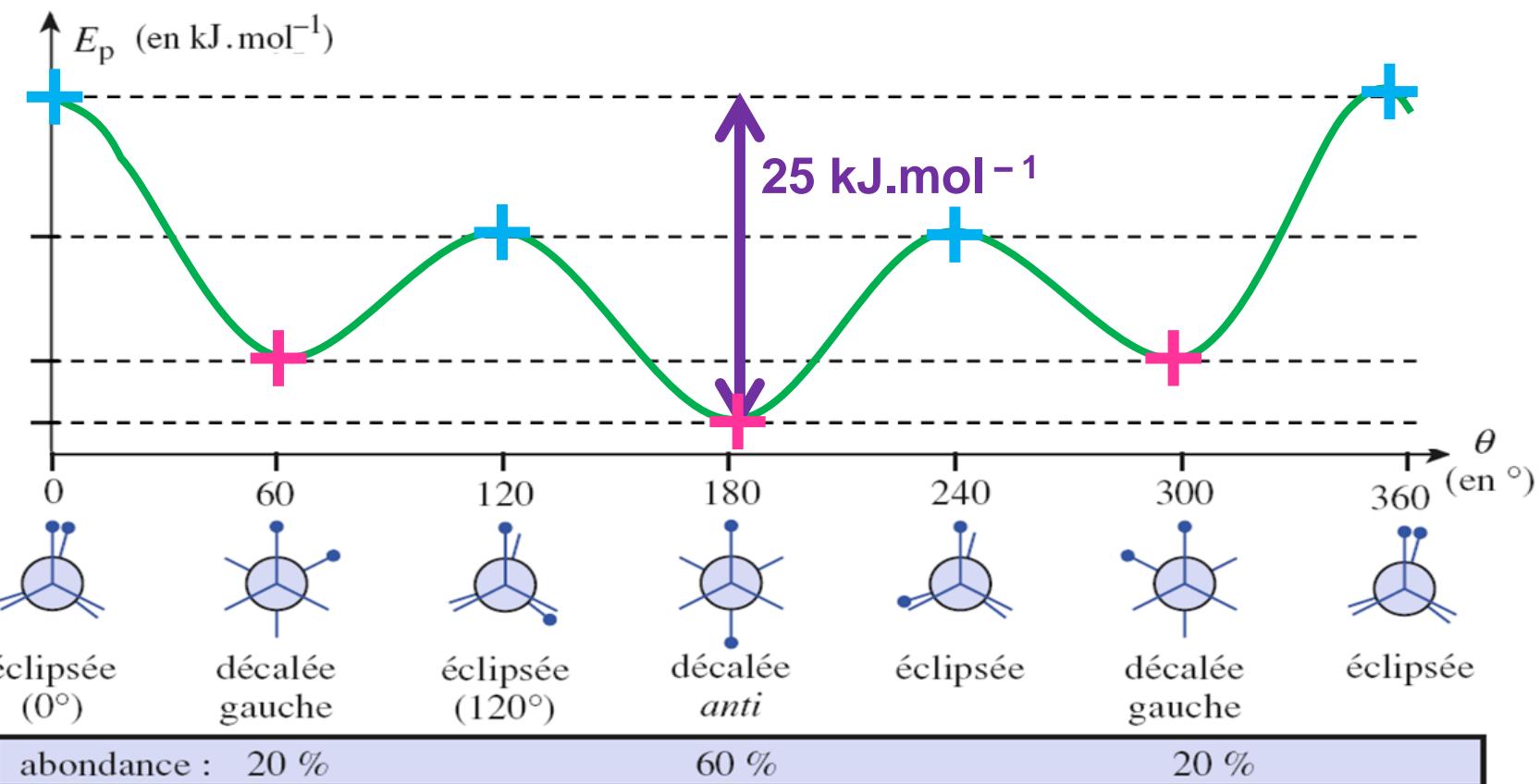
Les conformations **DECALEES** sont **les plus stables** car la distance entre les liaisons C-H est la plus grande, ce qui *minimise la répulsion électrique entre ces doublets liants* (énergie potentielle **minimale**).

C'est le contraire pour les conformations **ECLIPSEES**.

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 électronique des doublets liants** se faisant face ;
 - # la **gêne stérique (= gêne spatiale) des différents groupes** (les groupes CH₃, plus volumineux, se gênent le moins quand ils sont les plus éloignés)



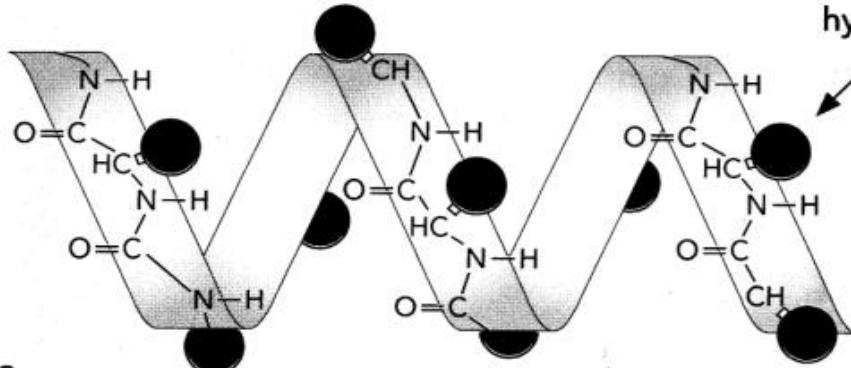
L'agitation thermique suffit pour passer d'une conformation à l'autre

- E_p (éclipsées) > E_p (décalées) ;
- Les variations $E_p = f(\theta)$ sont liées à :
 - # la **répulsion électronique des doublets liants** se faisant face ;
 - # la **gêne stérique (= gêne spatiale) des différents groupes** (les groupes CH_3 , plus volumineux, se gênent le moins quand ils sont les plus éloignés)

c/ Conformation des molécules biologiques

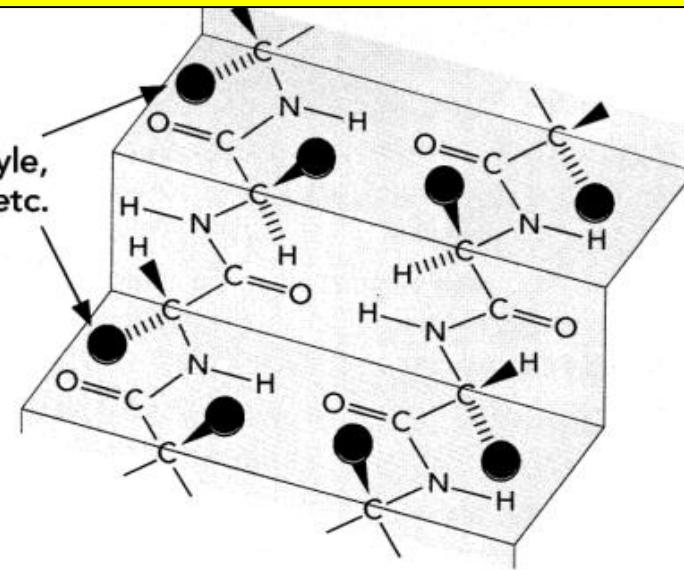
« L'activité biologique des protéines est étroitement dépendante de leur conformation.

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.



- Application 5 : Une liaison hydrogène est-elle attractive ou répulsive ?

C'est une interaction **ATTRACTIVE**

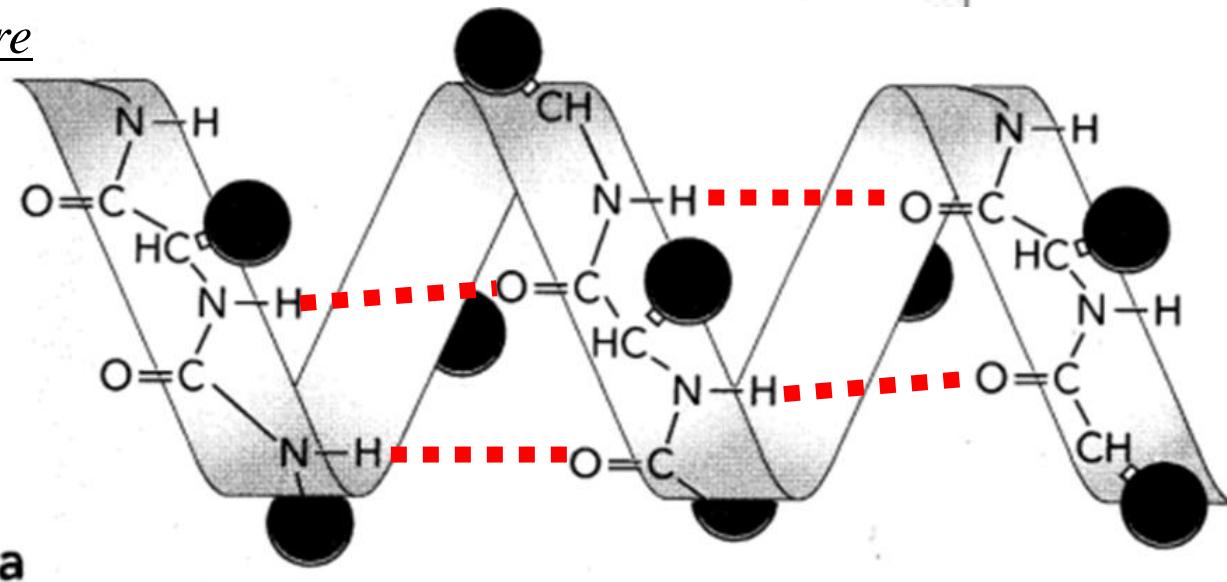
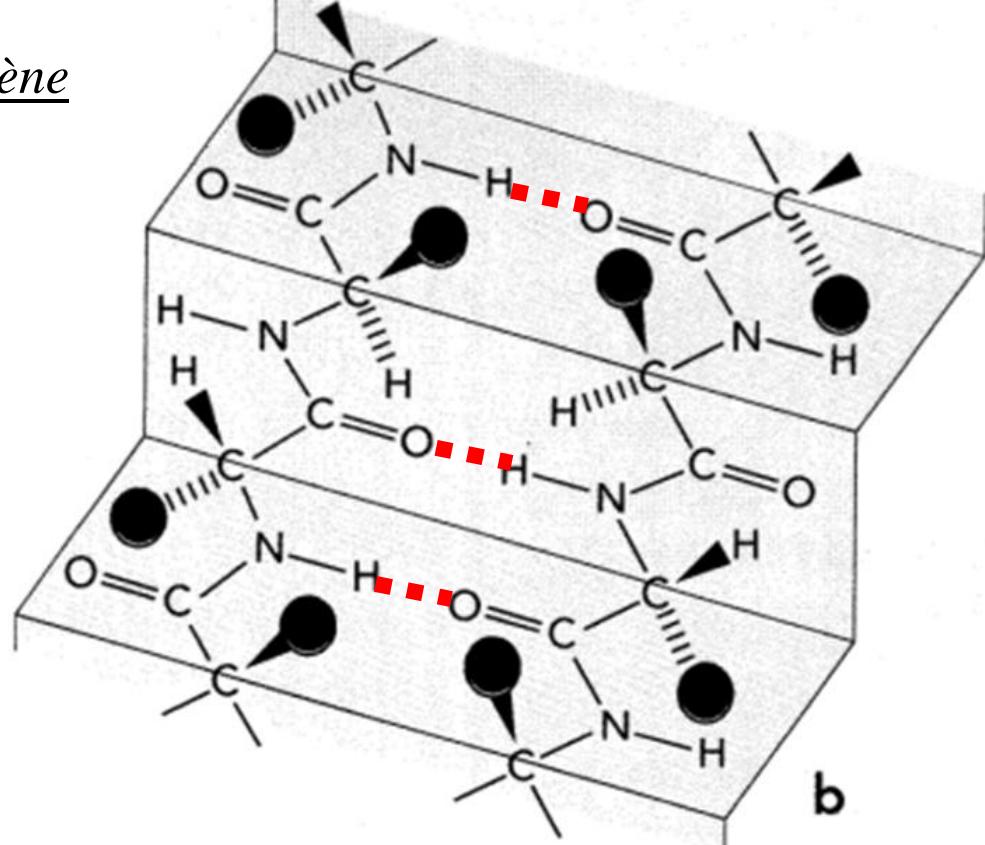
(l'atome très électronégatif est polarisé δ^- alors que le H est polarisé δ^+)

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

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

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

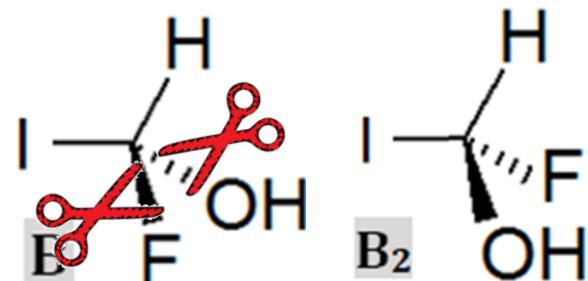
La protéine perd alors sa forme particulière, ce qui l'empêche d'agir.



- Pourquoi les protéines sont-elles détruites dès 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 stéréoisomérie de configuration

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

Les atomes de carbone ASYMETRIQUES

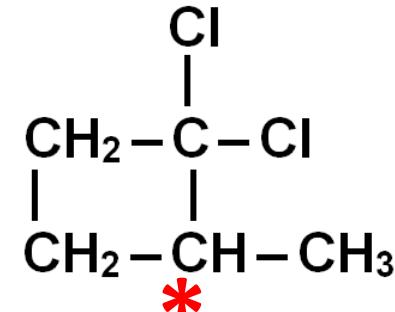
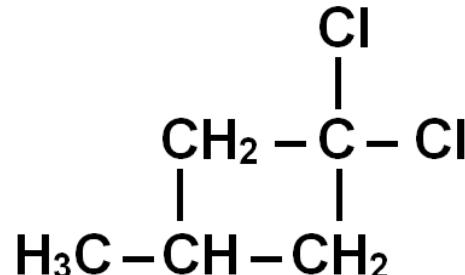
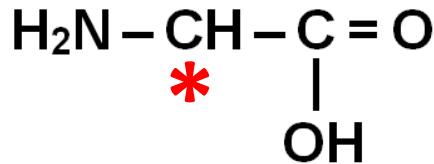
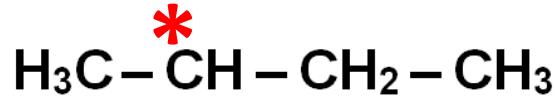
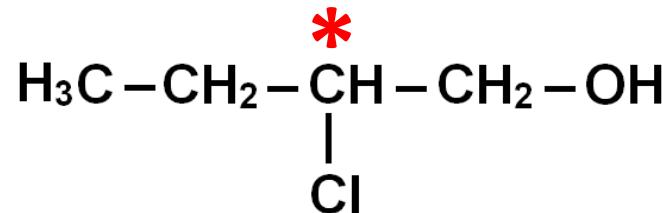
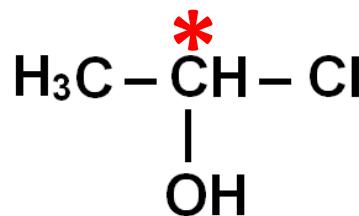
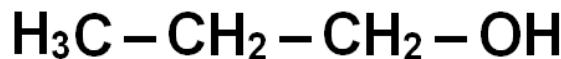
Définition : Un **atome de carbone ASYMETRIQUE** est un **atome de carbone attaché à 4 atomes ou à 4 groupes d'atomes différents** ; sur une molécule, on les repère par un **astérisque (*)**.

- **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

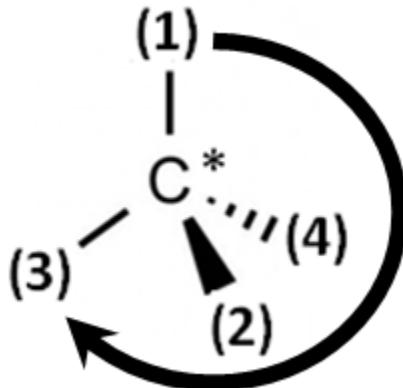


DESCRIPTEUR STEREOCHIMIQUE (R) ou (S) en suivant les règles CIP

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.

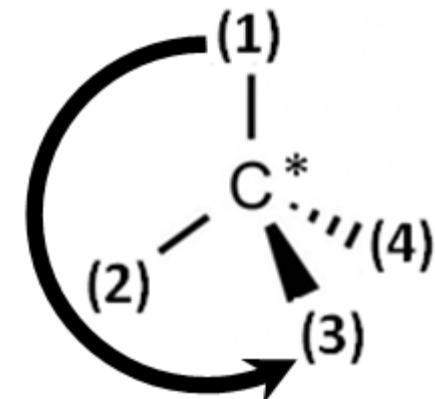


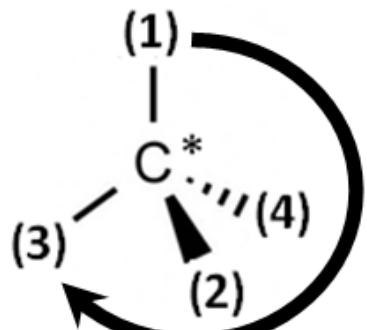
Rotation (1) → (2) → (3) dans le sens des aiguilles d'une montre :

Configuration R
(Rectus = droite)

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

Configuration S
(Sinister = gauche)





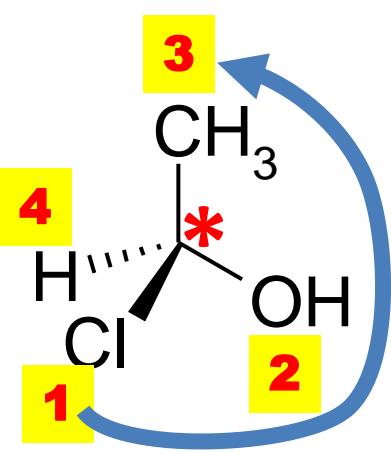
Rotation **(1) → (2) → (3)**
dans le sens des
aiguilles d'une montre:
Configuration R
(Rectus = droite)

Rotation **(1) → (2) → (3)**
dans le sens inverse des
aiguilles d'une montre :
Configuration S
(Sinister = gauche)

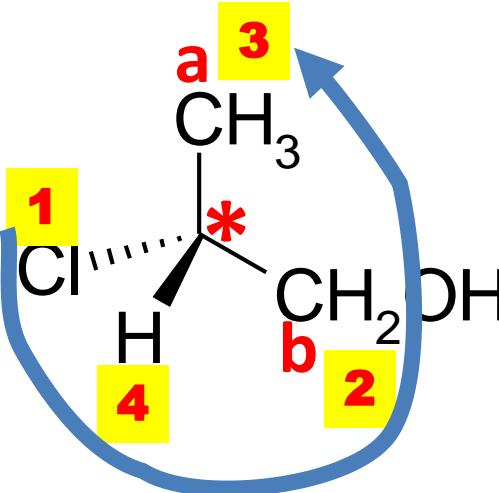
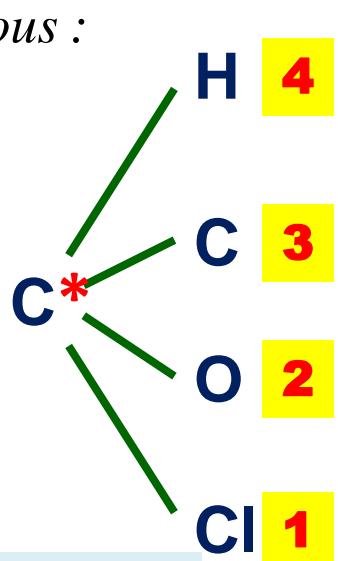


Astuce : le raisonnement est inversé si on place le substituant **(4)** en avant du plan.

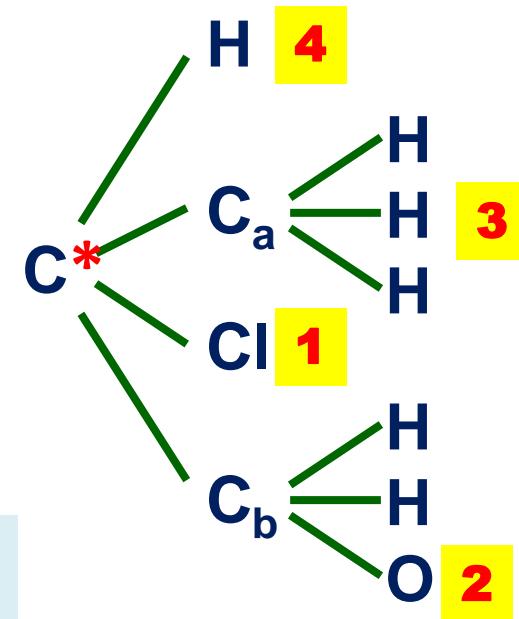
☞ **Application 7 :** Donner la configuration absolue des carbones asymétriques des molécules ci-dessous :

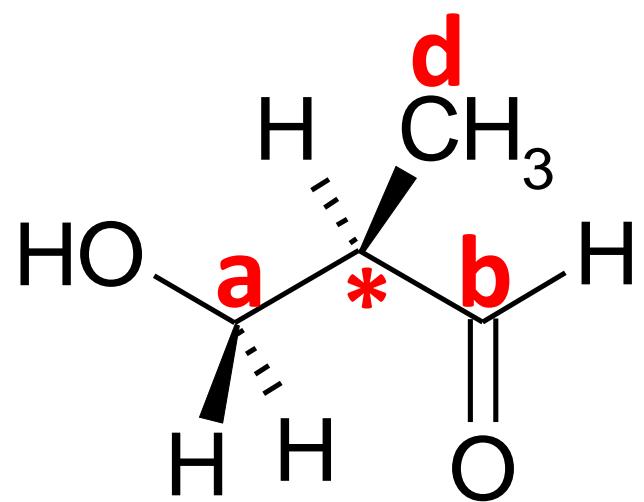
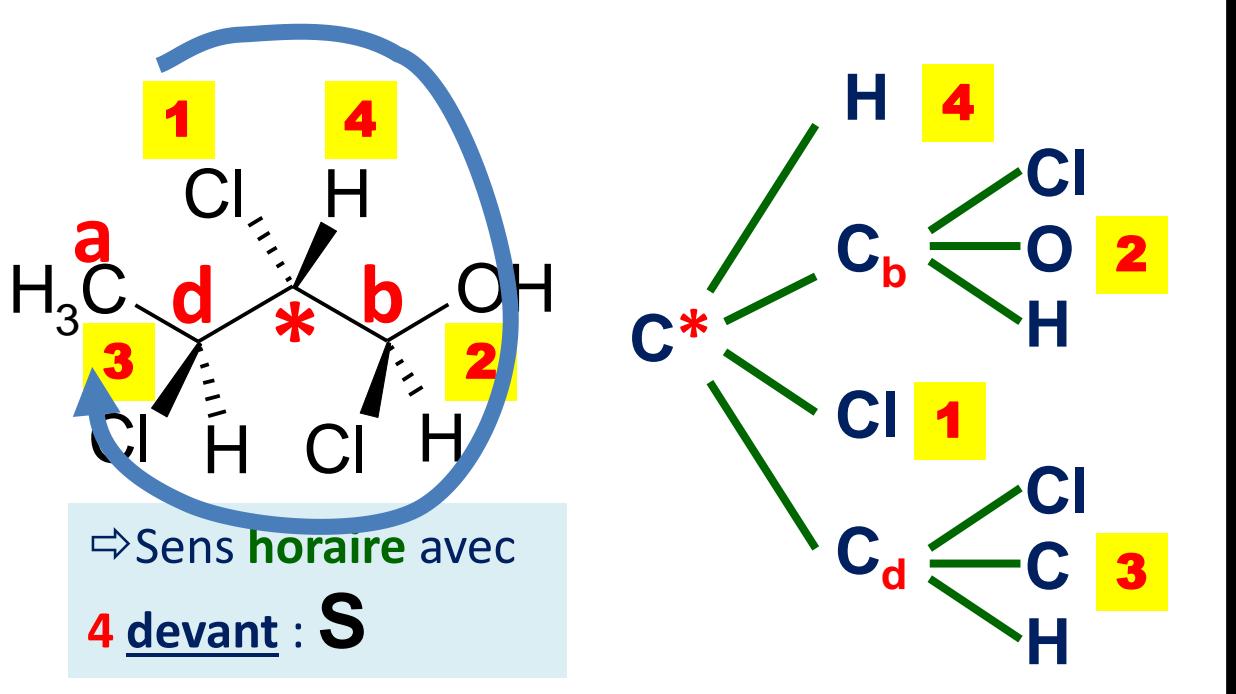
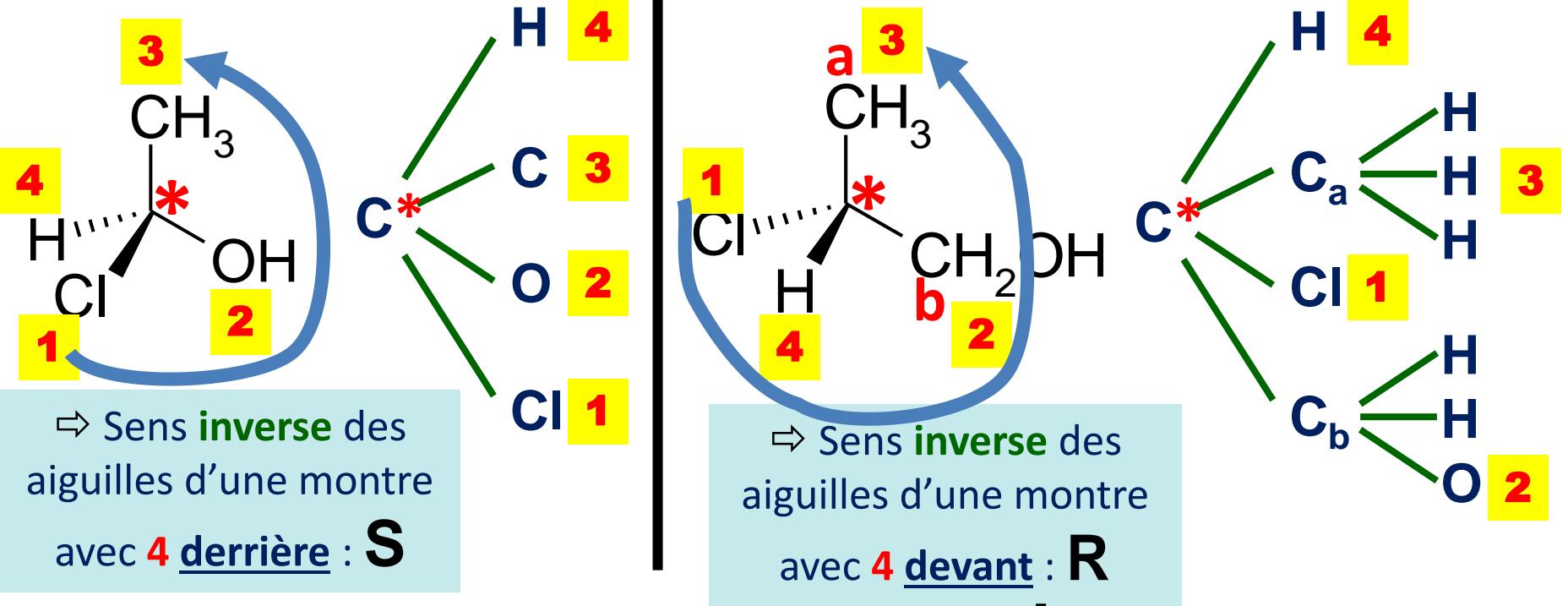


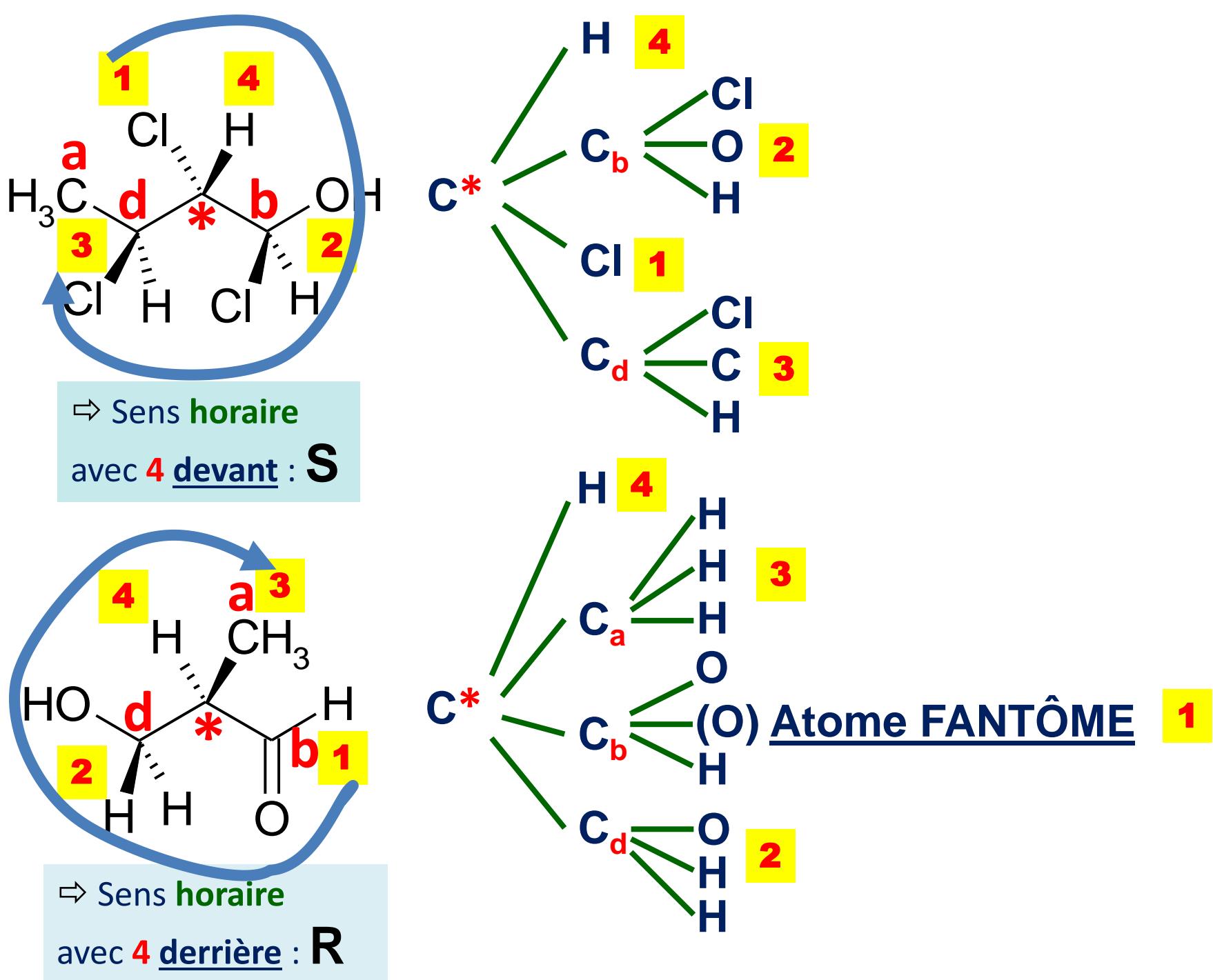
⇒ Sens **inverse** des
aiguilles d'une montre
avec **4 derrière** : **S**

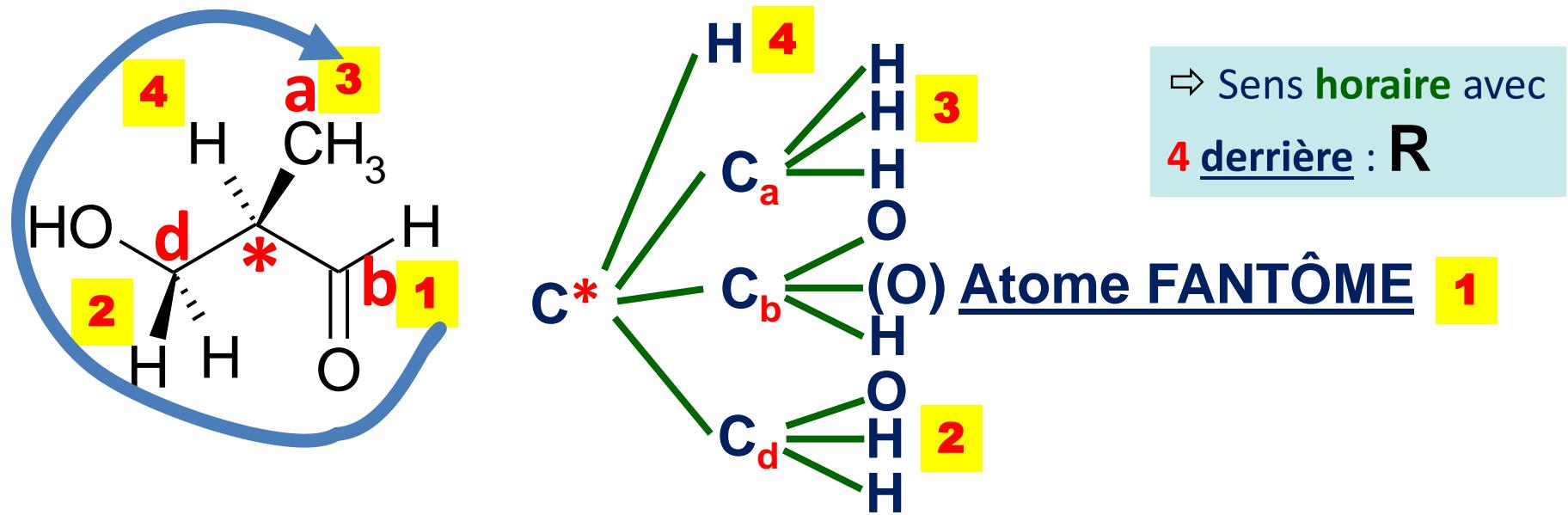


⇒ Sens **inverse** des
aiguilles d'une montre
avec **4 devant** : **R**









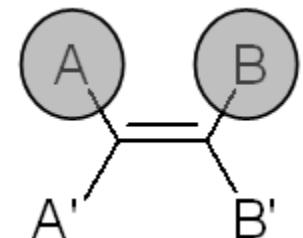
Les doubles liaisons C=C dissymétriques

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

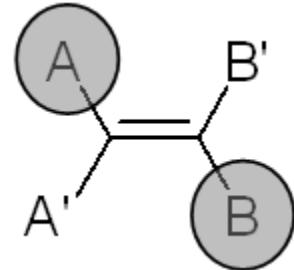


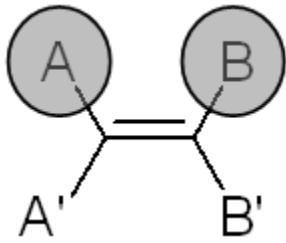
DESCRIPTEUR STEREOCHIMIQUE (Z) ou (E) en suivant les règles CIP



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

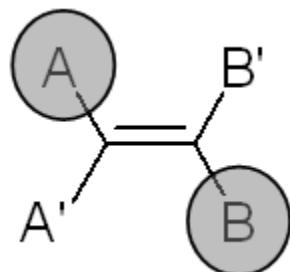
A et B de part et d'autre de l'axe C = C
Diastéréoisomère E
(Entgegen = opposé)



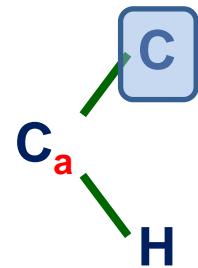
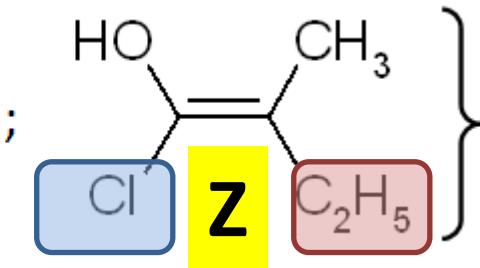
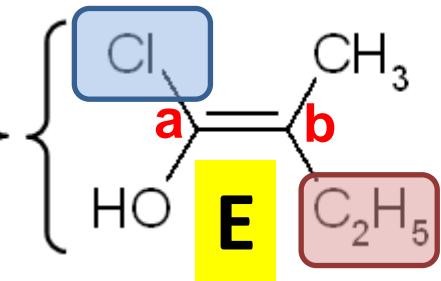
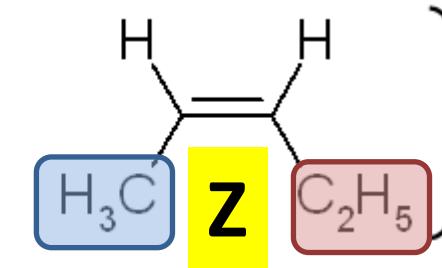
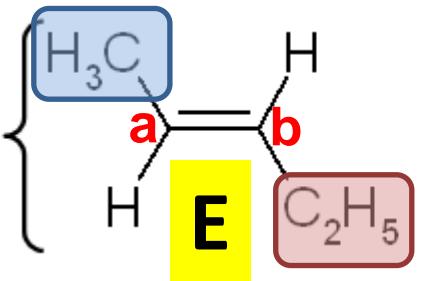


A et B du même côté de l'axe C = C
Diastéréoisomère Z
(Zusammen = ensemble)

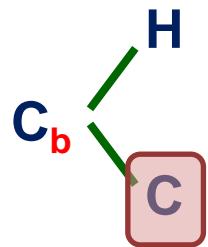
A et B de part et d'autre de l'axe C = C
Diastéréoisomère E
(Entgegen = opposé)



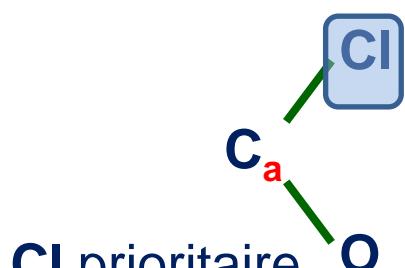
☞ **Application 8** : Attribuer un descripteur stéréochimique pour ces molécules.



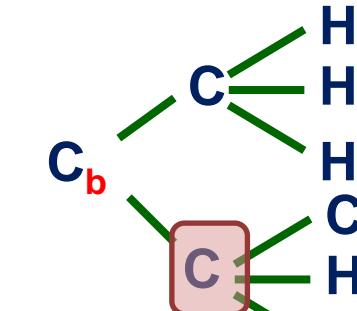
CH₃ prioritaire sur H



C₂H₅ prioritaire sur H



Cl prioritaire sur OH



C₂H₅ prioritaire sur CH₃

→ Une molécule possédant « n » **centres stéréogènes** (carbones asymétriques + doubles liaisons C=C dissymétriques) a au maximum **2ⁿ stéréoisomères de configuration.** Nombre qui diminue s'il y a des symétries

→ Une molécule possédant « n » **centres stéréogènes** (carbones asymétriques + doubles liaisons C=C dissymétriques) a au maximum **2^n** stéréoisomères de configuration. **Nombre qui diminue s'il y a des symétries**

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 :

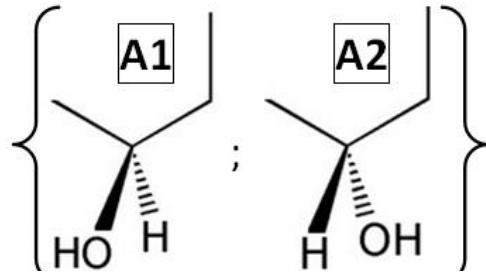
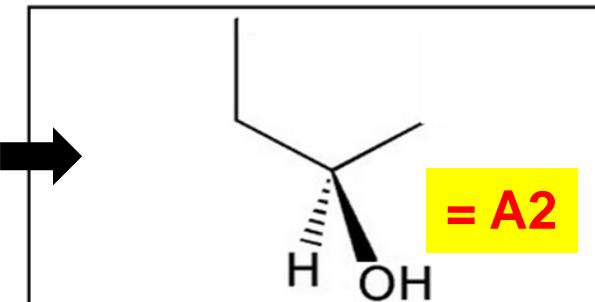


Image de A1 dans miroir



= A2

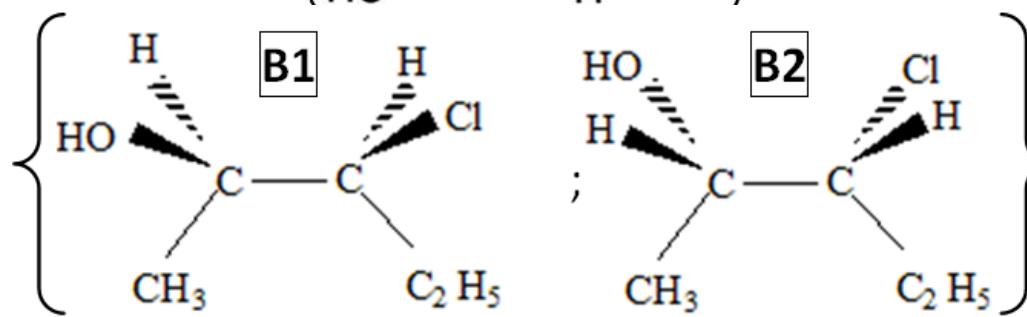
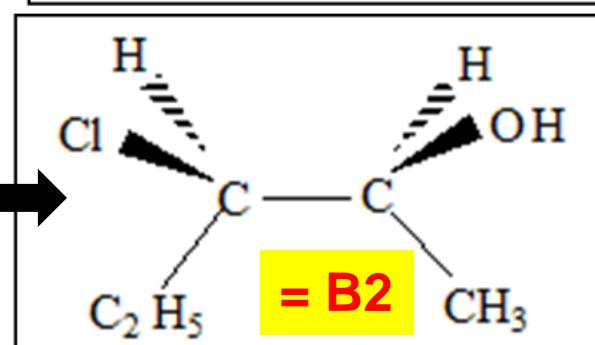


Image de B1 dans miroir



= B2

Exemples :

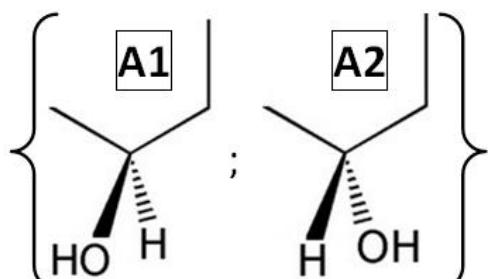


Image de A1 dans miroir →

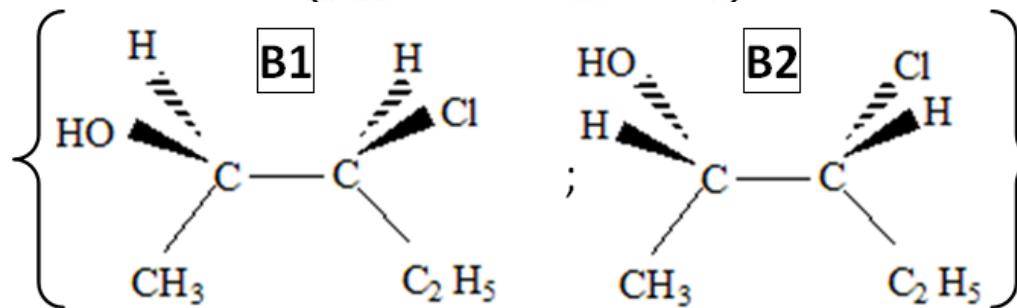
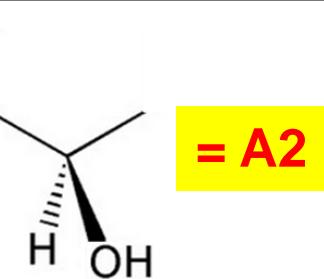


Image de B1 dans miroir →

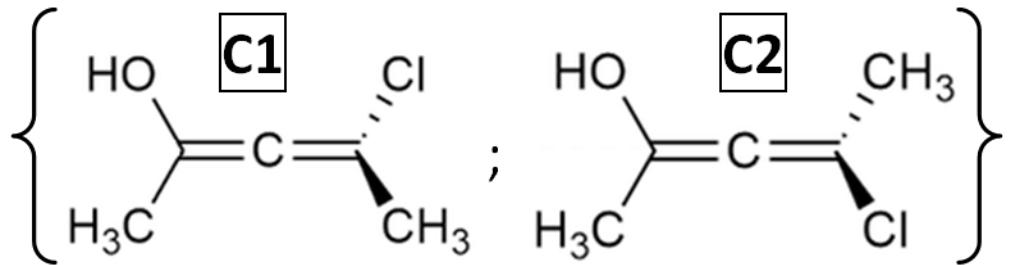
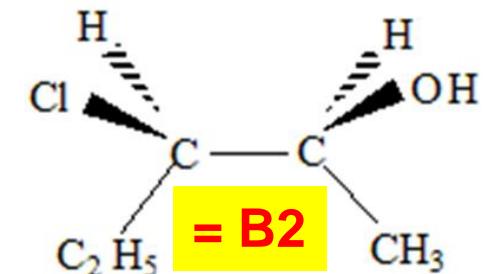


Image de C1 dans miroir →

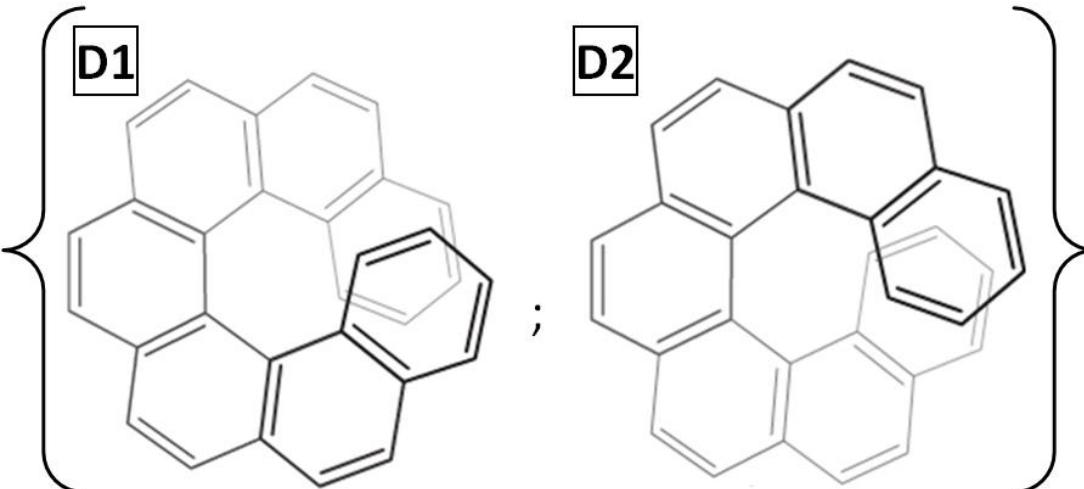
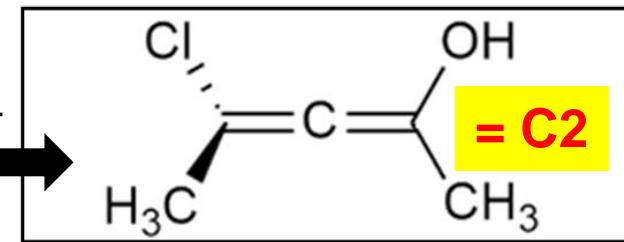
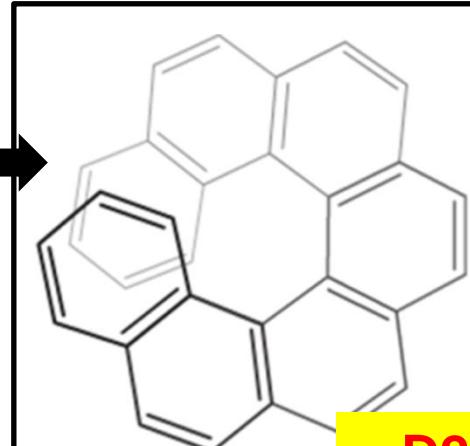


Image de D1 dans un miroir plan →



2 méthodes possibles pour dessiner l'énanthiomère 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.**

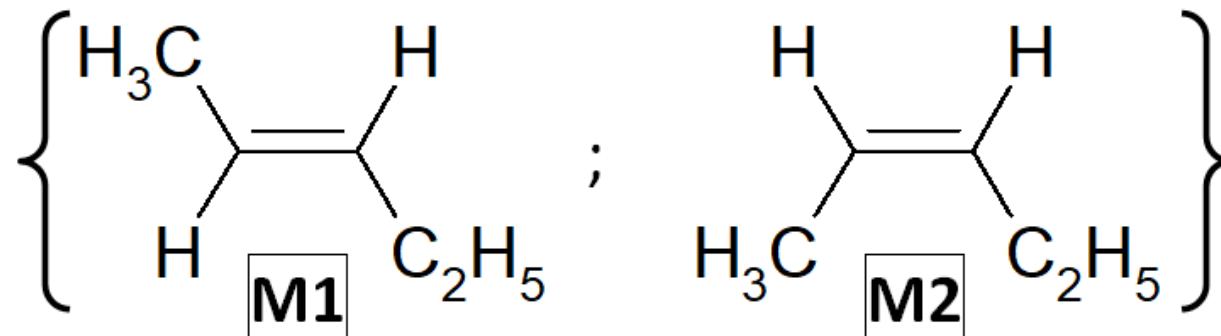
Vocabulaire

RACEMIQUE = mélange équimolaire de 2 énanthiomères

Les DIASTEREOISOMERES

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

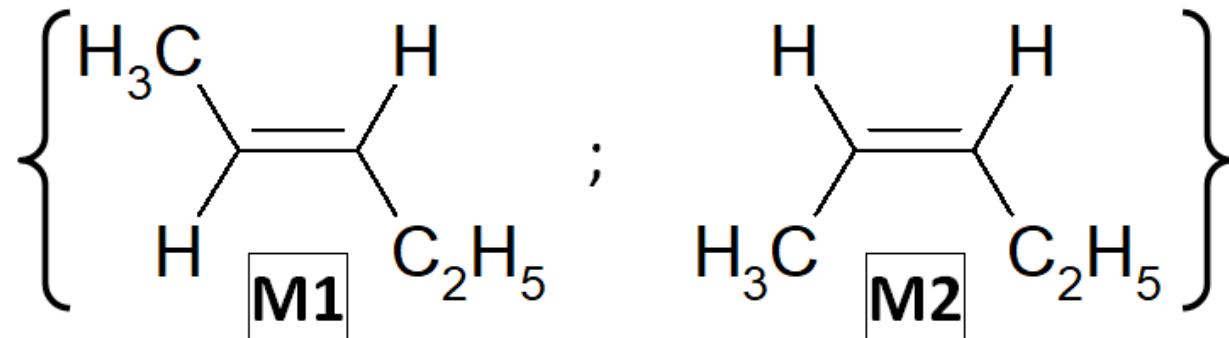
Diastéréoisomérie liée à la présence d'une double liaison C=C dissymétrique



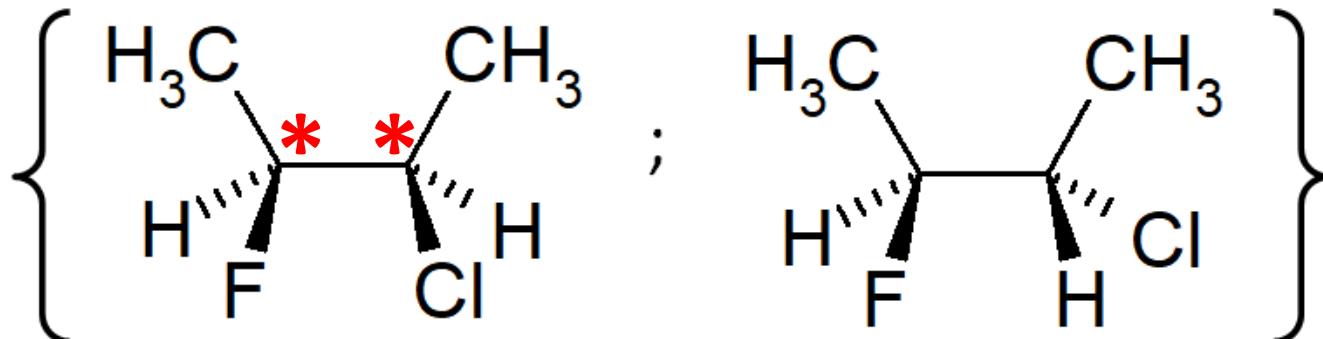
Les DIASTEREOISOMERES

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

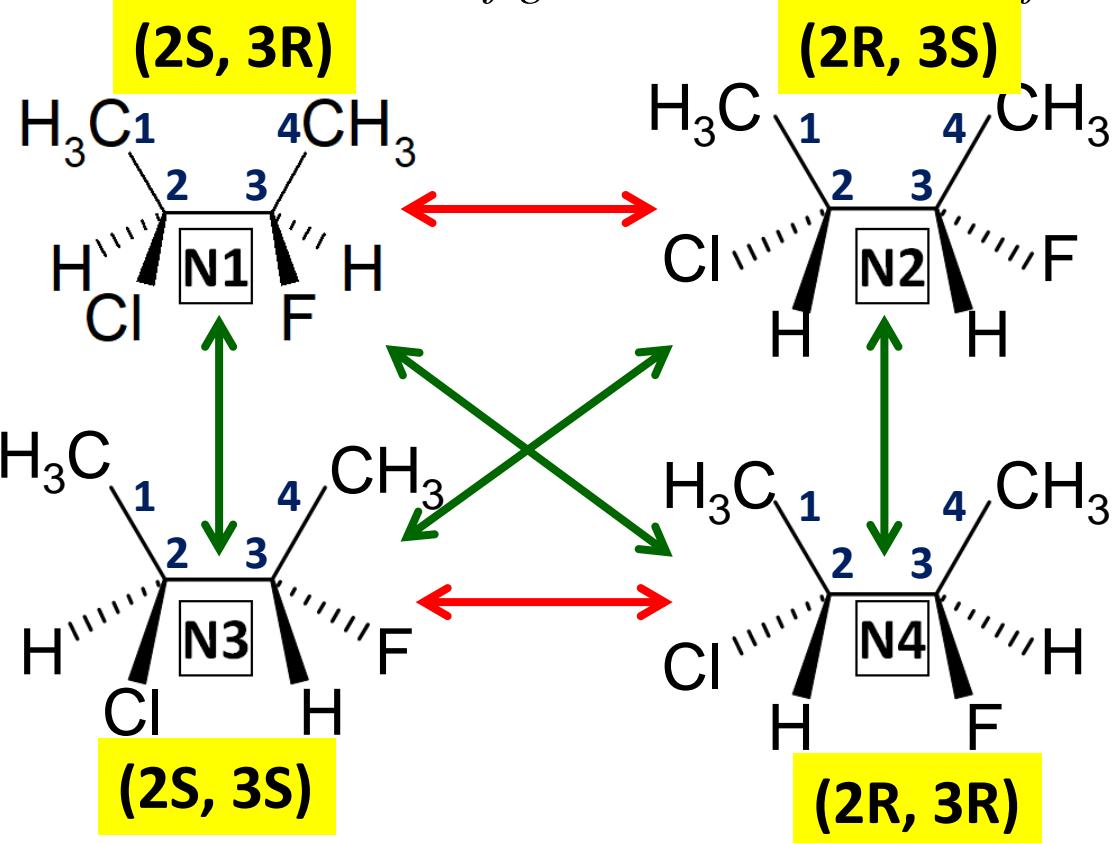
Diastéréoisomérie liée à la présence d'une double liaison C=C dissymétrique



Diastéréoisomérie liée à la présence de plusieurs carbones asymétriques



- **Application 9** : Indiquer la relation de stéréoisomérie qui existe entre tous les stéréoisomères de configuration du 2-chloro-3-fluorobutane dessinés ci-dessous.

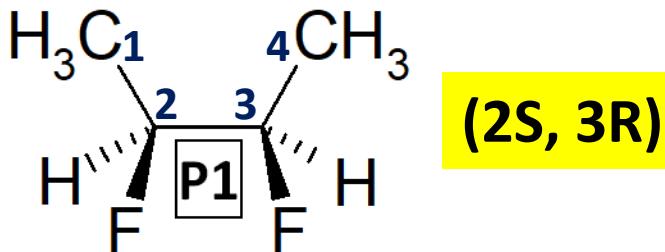


4 stéréoisomères de configuration

2 couples d'énantiomères

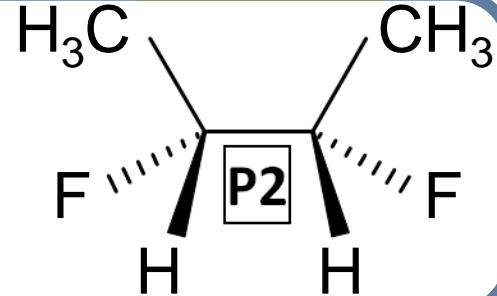
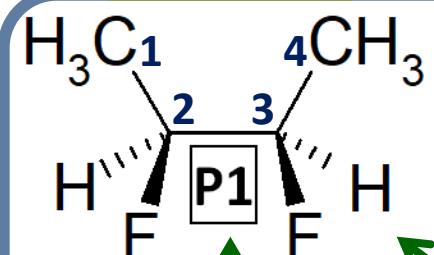
4 couples de diastéréoisomères

- **Application 10** : Dessiner tous les stéréoisomères de configuration du 2,3-difluorobutane puis indiquer la relation de stéréoisomérie qui existe entre toutes les molécules dessinées. Que constate-t-on ?

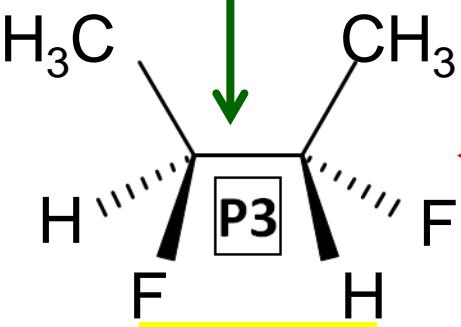


(2S, 3R)

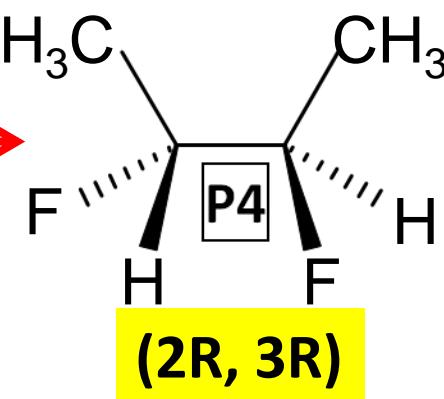
(2R, 3S)



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



(2S, 3S)

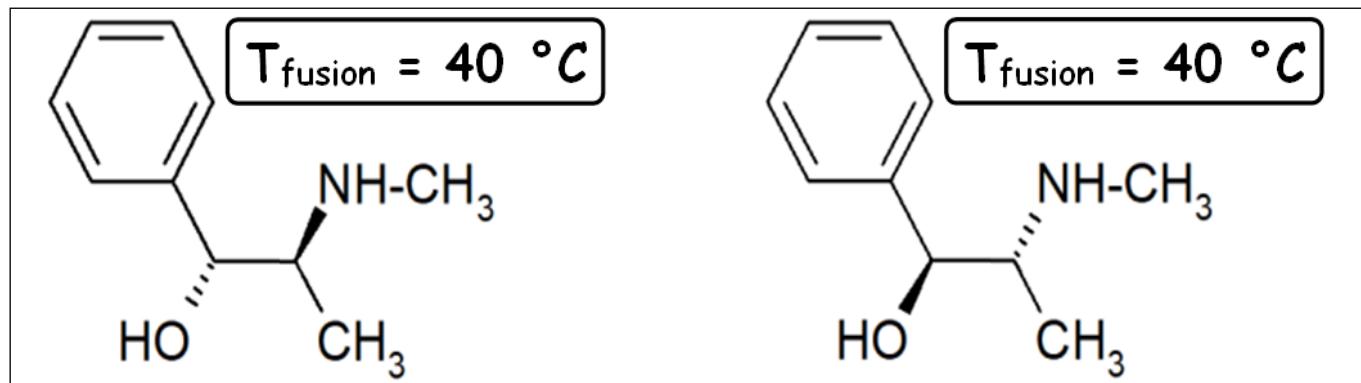


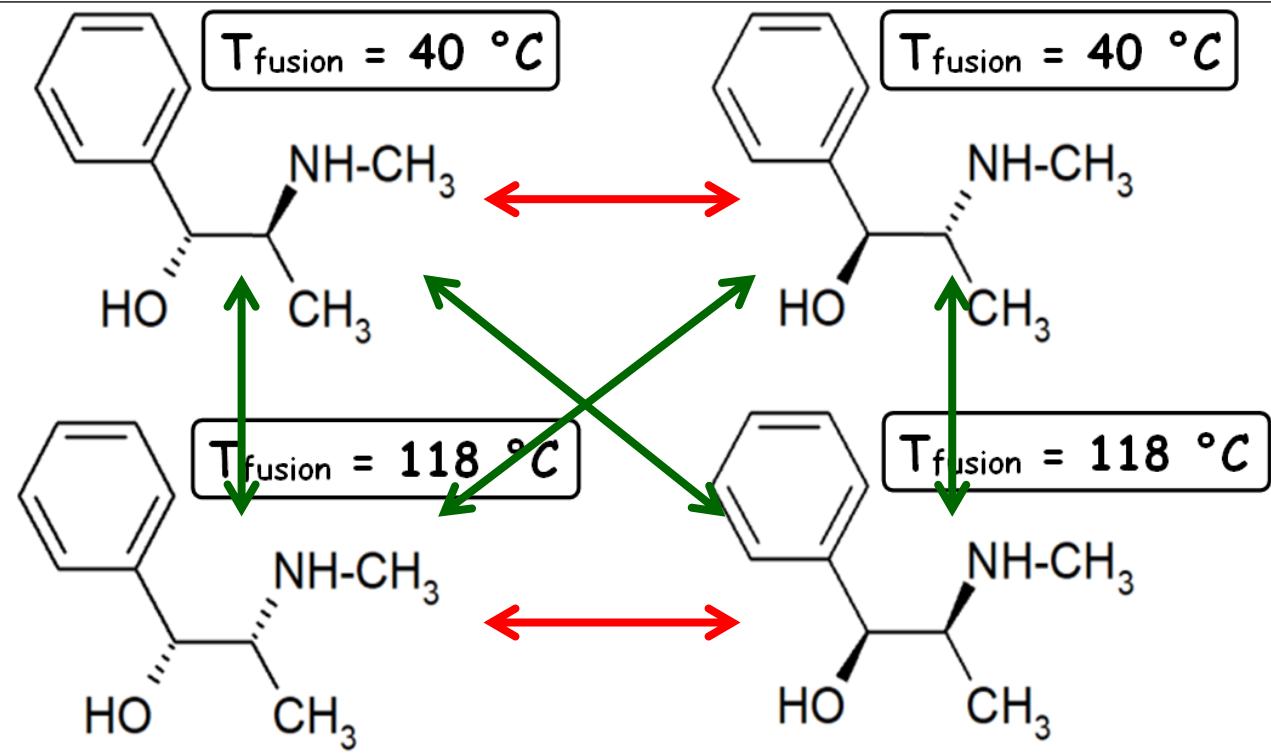
(2R, 3R)

Il n'y a que 3
stéréoisomères de
configuration

2 couples de diastéréoisomères
1 couple d'énantiomère

c/ Propriétés comparées énantiomères / diastéréoisomères





couples
d'énantiomères

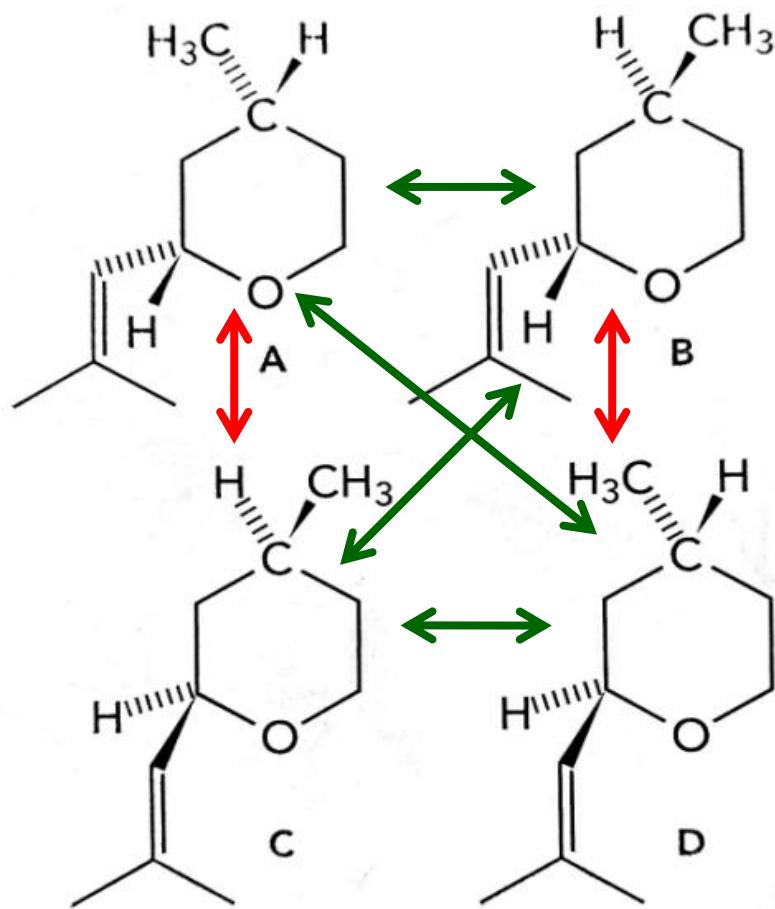
couples de
diastéréoisomères

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

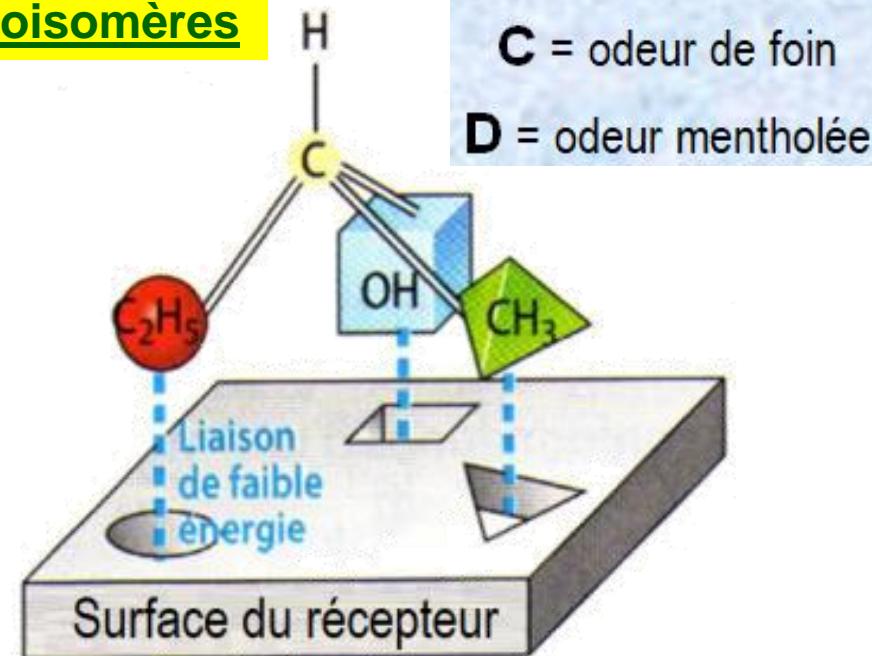
couple de
diastéréoisomères

→ **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.



couples
d'énantiomères
couples de
diastéréoisomères



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.

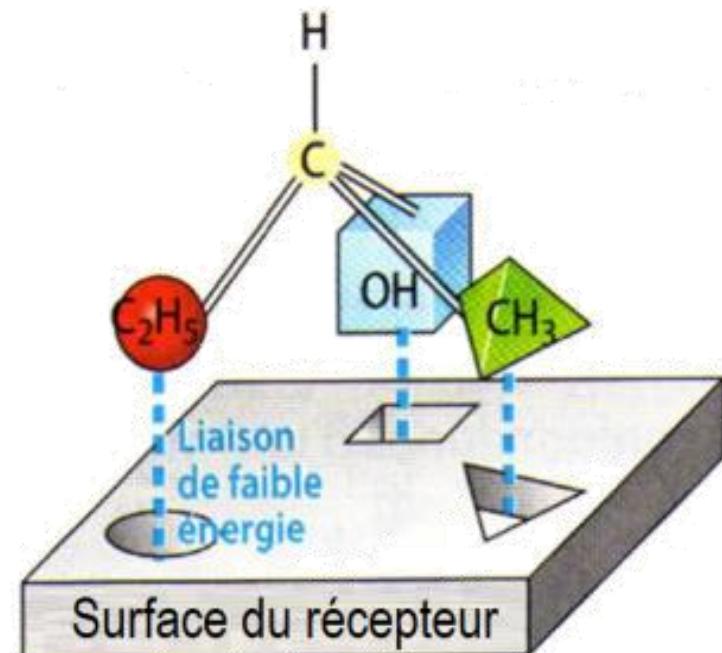
IV- Molécules chirales

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

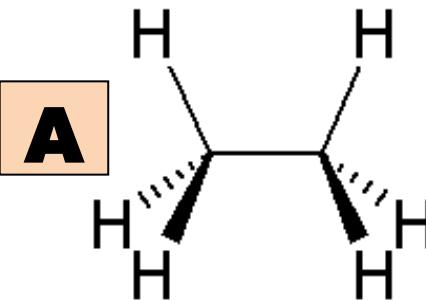
1) Définition

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



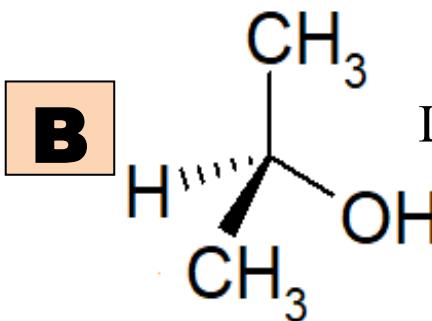
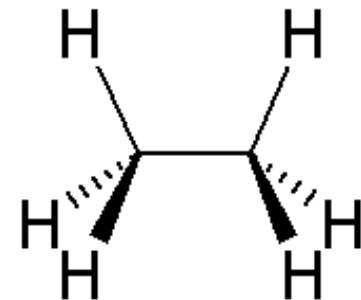
Les sites actifs des récepteurs biologiques ont souvent une surface chirale !

☞ Application 11 : Les molécules ci-dessous sont-elles chirales ou achirales ?



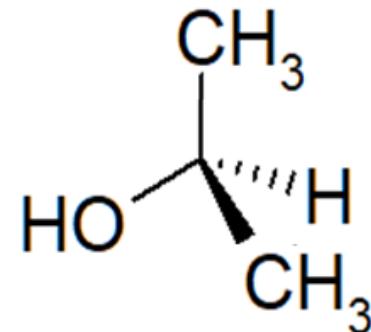
L'image de **A** dans un miroir plan est :

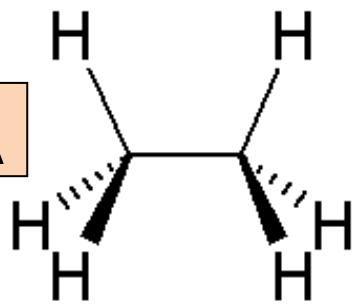
Cette image est superposable
à **A** donc **A** est **achirale**



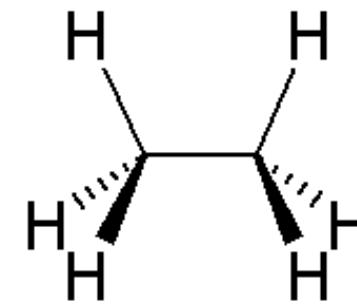
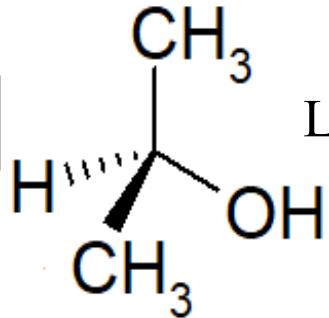
L'image de **B** dans un miroir plan est :

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

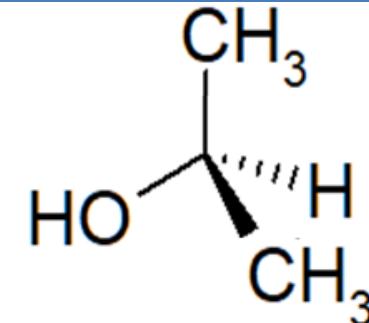
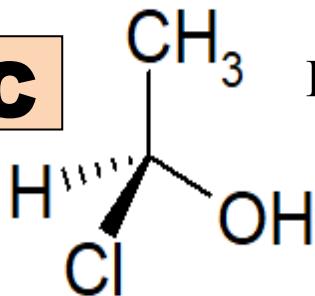


A

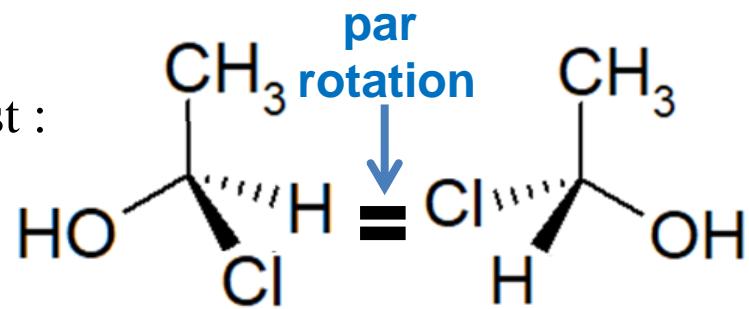
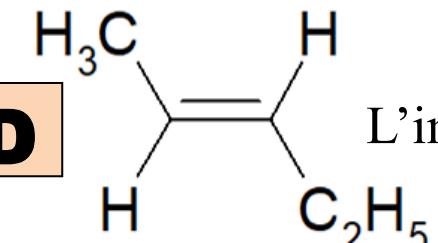
L'image de **A** dans un miroir plan est :
Cette image est superposable
à **A** donc **A** est achirale

**B**

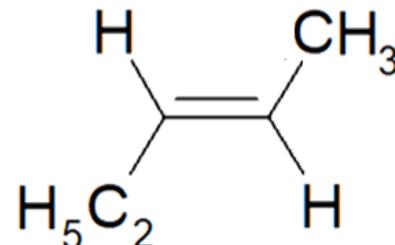
L'image de **B** dans un miroir plan est :
Cette image est superposable
à **B** donc **B** est achirale

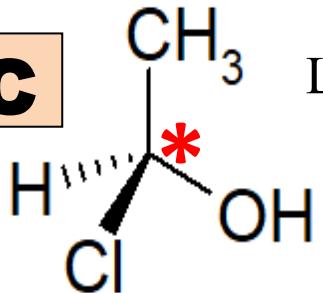
**C**

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

**D**

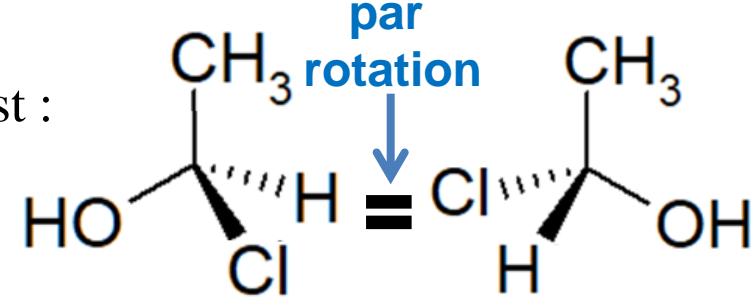
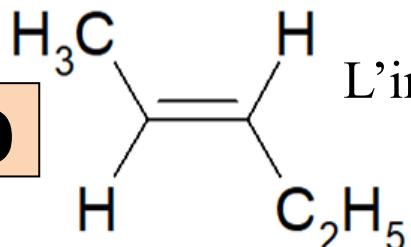
L'image de **D** dans un miroir plan est :
Cette image est superposable
à **D** donc **D** est achirale



C

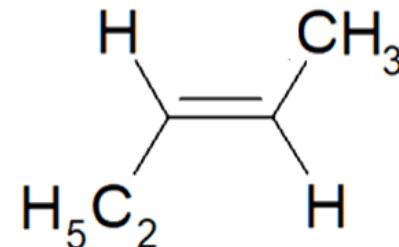
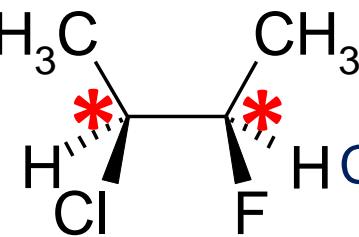
L'image de **C** dans un miroir plan est :

Cette image est non superposable à **C** donc **C** est chirale

**D**

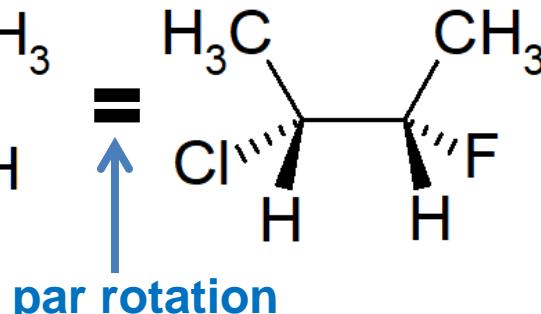
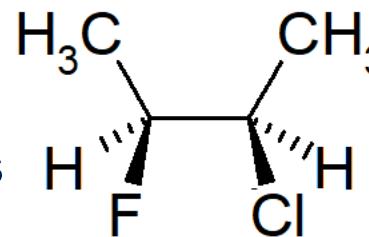
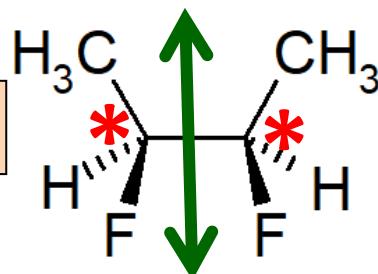
L'image de **D** dans un miroir plan est :

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

**E**

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

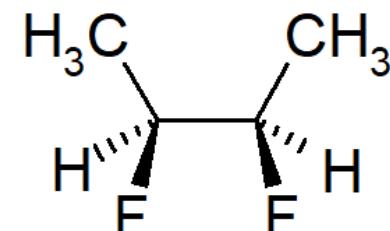
Cette image n'est pas superposable à **E** donc **E** est chirale

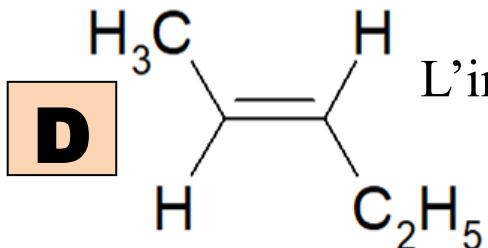
**F**

Plan de symétrie

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

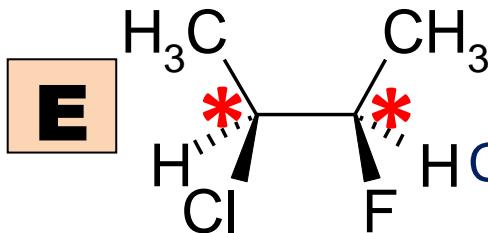
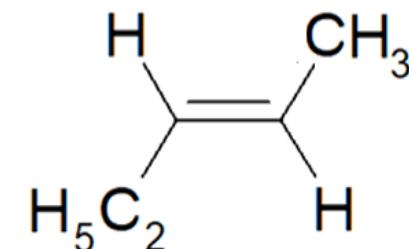
Cette image est superposable à **F** donc **F** est achirale





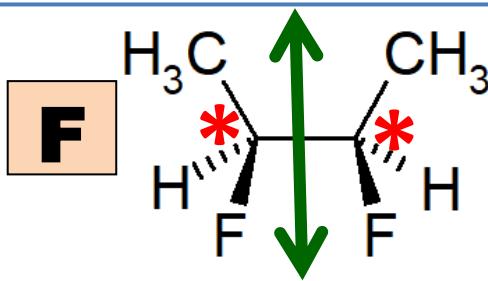
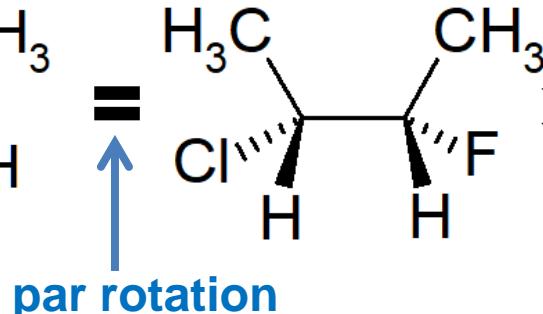
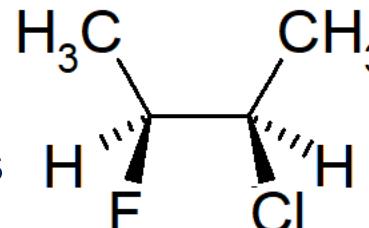
L'image de **D** dans un miroir plan est :

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



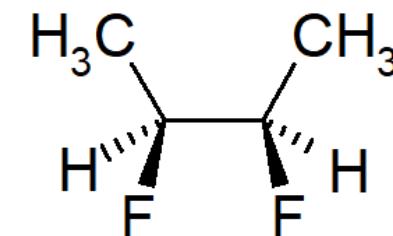
L'image de **E** dans un miroir plan est :

Cette image n'est pas superposable à **E** donc **E** est chirale



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

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



Plan de symétrie

Conclusion : Quand une molécule possède :

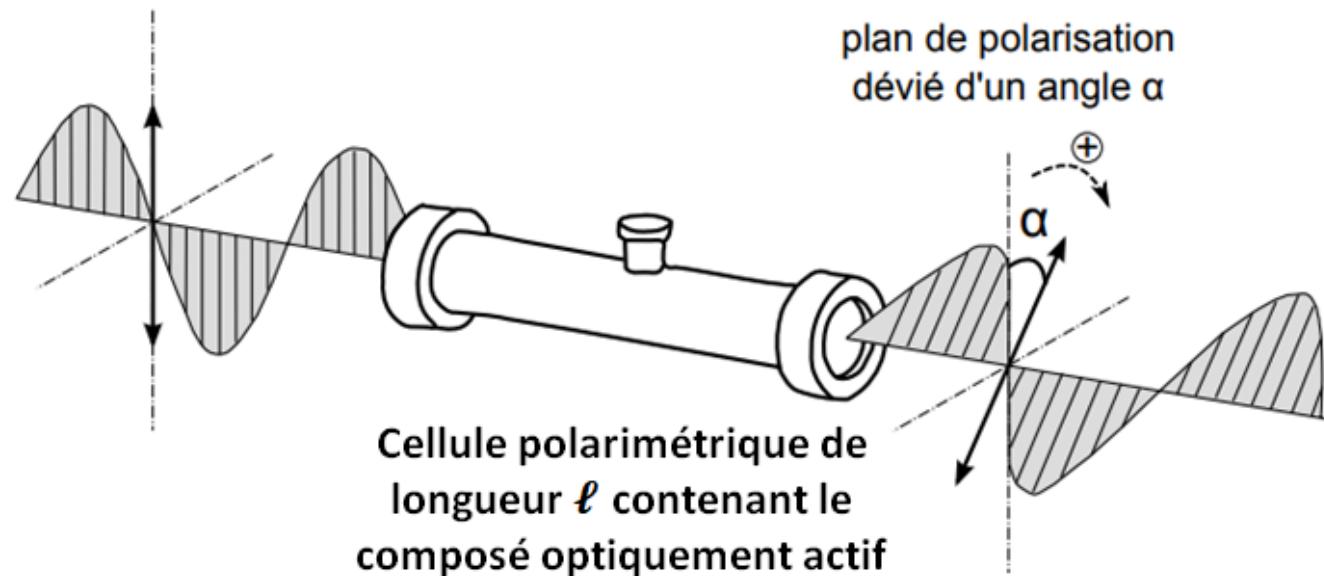
- 1 seul carbone asymétrique : Elle est forcément CHIRALE
- Plusieurs carbones asymétriques : Elle est CHIRALE seulement si la molécule ne présente pas d'éléments de symétrie

Conclusion : Quand une molécule possède :

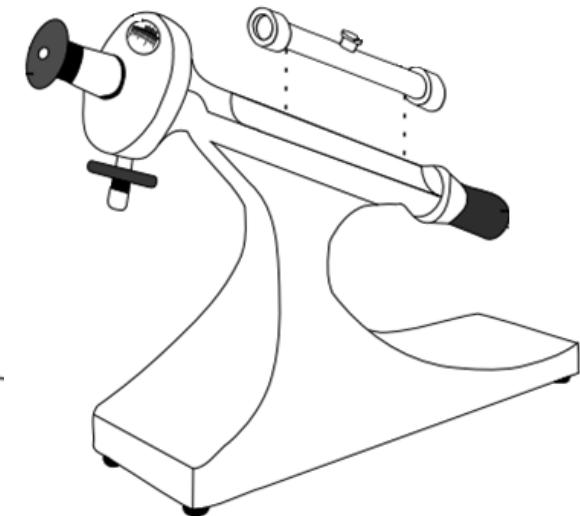
- 1 seul carbone asymétrique : Elle est forcément **CHIRALE**
- Plusieurs carbones asymétriques : Elle est **CHIRALE** seulement si la molécule ne présente pas d'éléments de symétrie

2) Activité optique des molécules chirales

lumière polarisée rectilignement



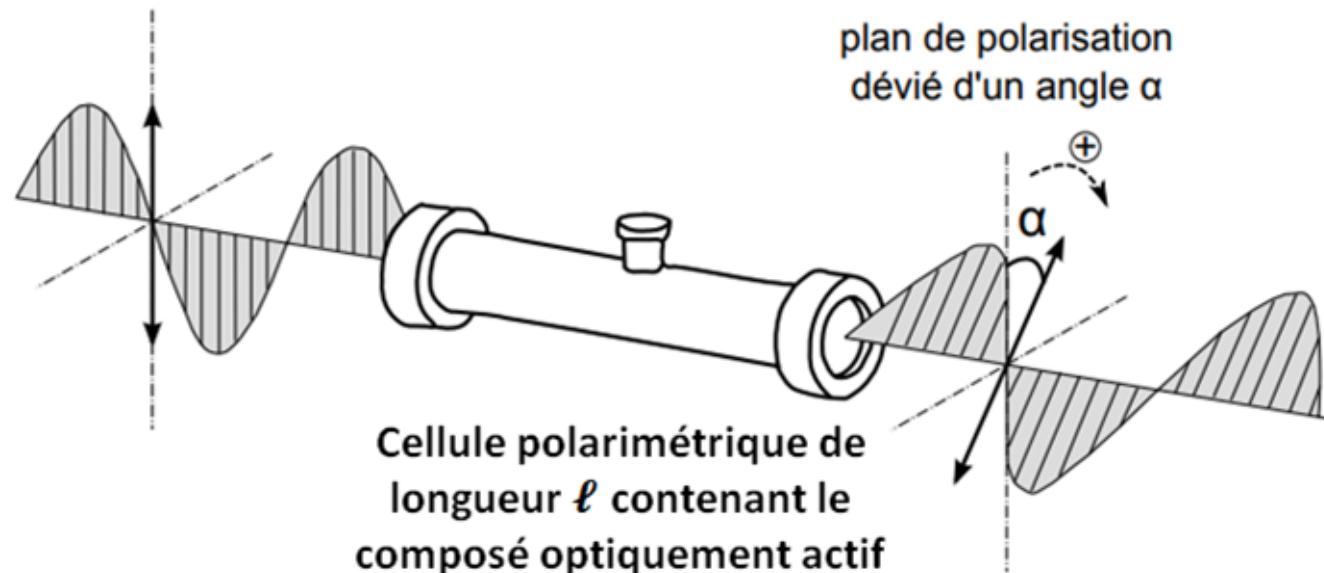
Polarimètre de LAURENT



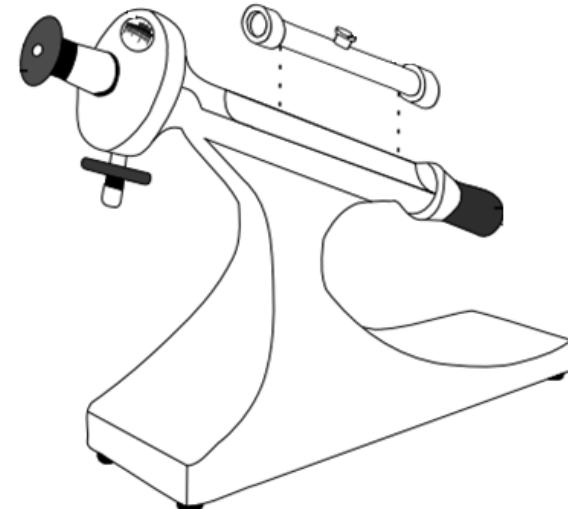
Molécules CHIRALES = molécules qui dévient le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement (molécules **OPTIQUEMENT ACTIVES**)

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})
- 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 $^{\circ}\text{.mL.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$) ;

- 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 **grandes 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 « **LEVOGYRES** » et portent le signe (-) dans leur nom ;

2) Activité optique des molécules chirales

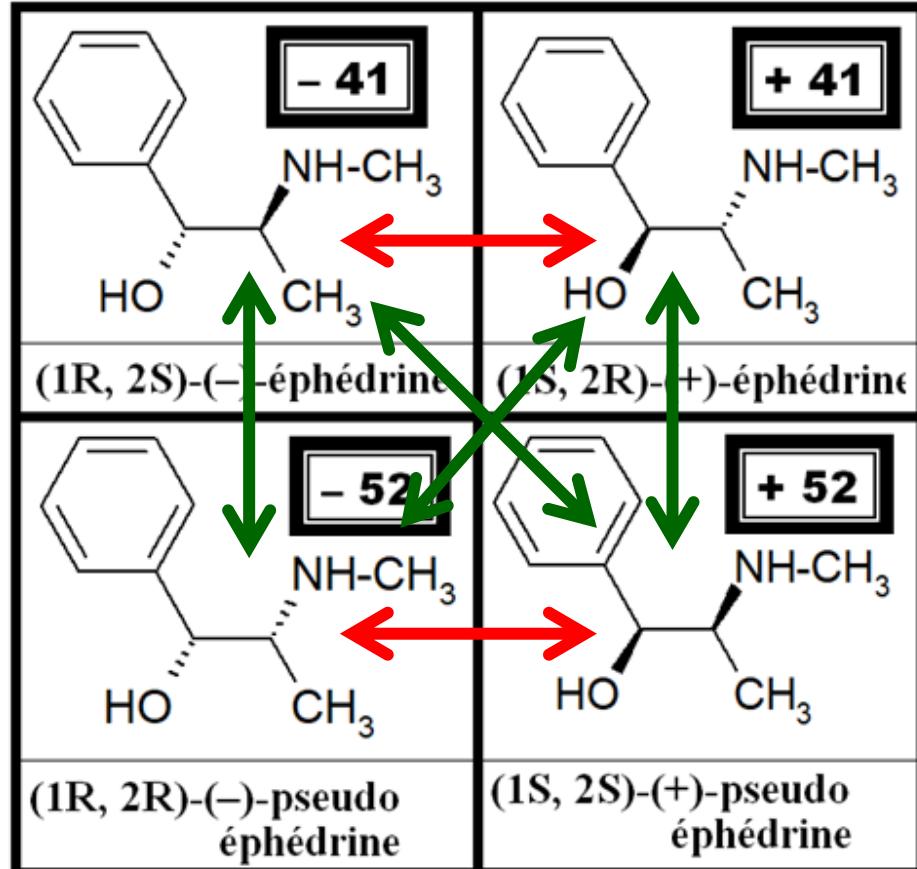
- La valeur de l'angle de déviation α est régie par la **loi de Biot** : $\alpha = [\alpha]_{\lambda}^{\theta} \times l \times C_m$
- C_m = **Concentration massique** de l'espèce optiquement active (en g.mL^{-1})
- l = **épaisseur de la cuve** (en **dm**) ;
- $[\alpha]_{\lambda}^{\theta}$ = **Pouvoir 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 $^{\circ}.\text{mL.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$) ;

→ Exemples : Valeurs du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{20}$ (en $^{\circ}.\text{mL.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$) 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**.



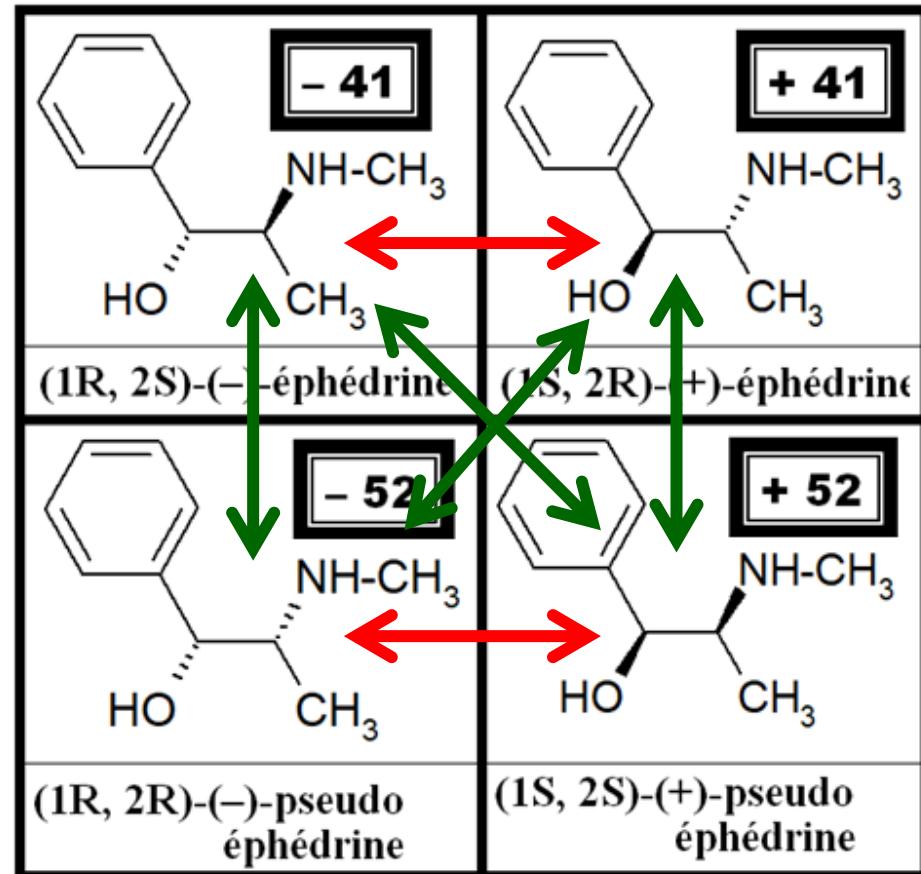
2) Activité optique des molécules chirales

→ 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 12 : Que vaut le pouvoir rotatoire des solutions ci-dessous, mesuré dans une cellule polarimétrique de 20 cm ?

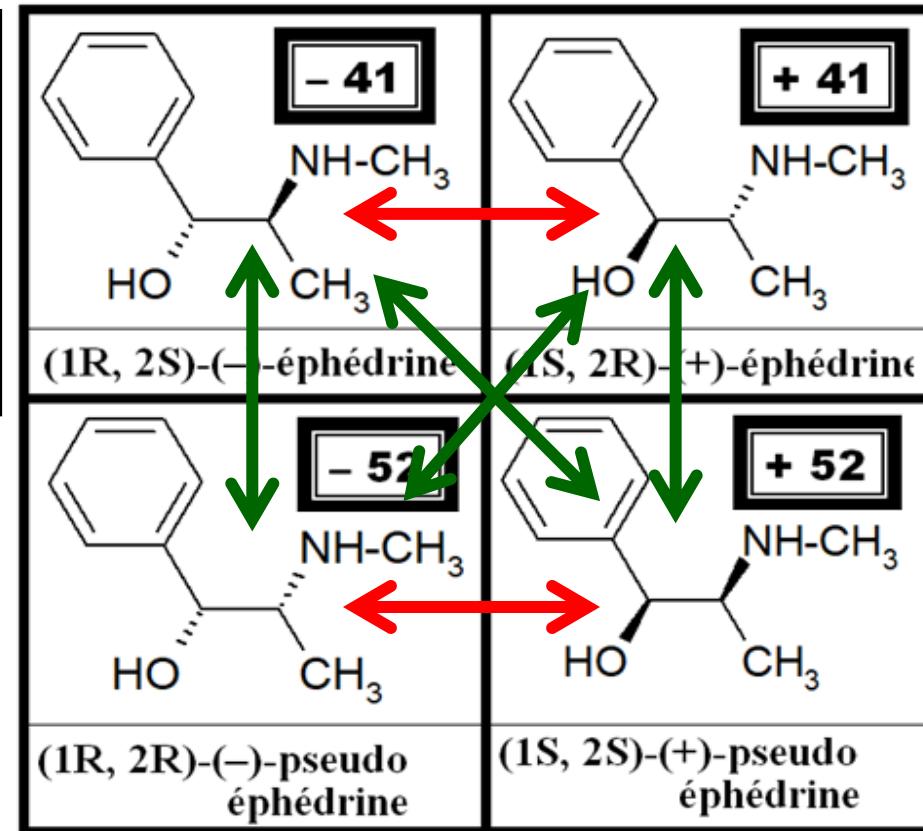
a) Solution de (1R,2S)-éphédrine à une concentration de 100 g.L^{-1} .

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

b) Mélange racémique de (1R,2S) et de (1S,2R)-éphédrine à une concentration totale de 100 g.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 12 : 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} .

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

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

b) Mélange racémique de $(1R,2S)$ et de $(1S,2R)$ 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 12 : 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) = **couple d'énanthiomères**, donc $[\alpha]_{1S2R} = -[\alpha]_{1R2S}$
- ♦ Un mélange **racémique** contient **autant des 2 énanthiomères**, 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 **RACÉMIQUE** est toujours **optiquement inactif par compensation**.