Chapitre 4 — Stéréochimie — Modéliser la forme dans l'espace

Table des matières

1	Rep	Représenter des molécules				
	1.1	Formules développées et semi-développées	2			
	1.2	Formules topologiques	3			
	1.3	Représentation de Cram	4			
	1.4	Projection de Newman	5			
2	Stér	réoisomères de configuration	6			
	2.1	Carbone asymétrique	8			
	2.2	Chiralité et énantiomérie	9			
	2.3	Configuration d'un carbone asymétrique : règles de Cahn, Ingold, Prelog	10			
	2.4	Diastéréoisomérie	14			
	2.5	Comparaison des propriétés des énantiomères. Activité optique et loi de Biot .	16			
	2.6	Comparaison des propriétés des diastéréoisomères	19			
3 Stéréoisomères de conformation						
	3.1	Cas de l'éthane	20			
	3.2	Cas du butane	21			
	3.3	Cas du cyclohexane	22			

Chapitre 4 — Stéréochimie — Modéliser la forme dans l'espace

« Imaginez que Sherlock Holmes soit aveugle de naissance et n'ait aucune idée de ce qu'est un château. Imaginez qu'on lui lise des livres de compte d'architectes ([...] tant de pierres, d'ardoises, de portes, de fenêtres, etc., ont été utilisées) et que, muni de ces seuls enseignements, **Holmes** reconstitue exactement tous les châteaux de la Loire.

Vous direz sans doute que c'est impossible, même pour Sherlock Holmes... et vous auriez tort! Car les chimistes du XIXe siècle ont réalisé un exploit équivalent. Ils étaient comme aveugles, car aucun microscope ne permettait de « voir » les molécules (les châteaux de notre parabole), encore moins les atomes (les pierres, les ardoises, les portes, etc.) »

Trong-Anh Nguyên

Au XIX^e siècle, la chimie franchit un cap, et une idée émergie : la **disposition spatiale des atomes** peut expliquer des propriétés différentes chez des composés de **même formule brute**. Il ne s'agit plus seulement de savoir « quels » atomes composent une molécule, mais « comment » ils sont agencés. Cependant, sans aucun moyen d'accéder à cette information, il a fallu utiliser des moyens détournés pour « deviner » les structures des molécules, ce qui a rendu possible les premières grandes synthèses : alizarine, indigo, urée, etc.

™ Illustration

Par exemple, l'éthanol CH₃CH₂OH et le méthoxyméthane CH₃OCH₃ partagent la même formule brute C₂H₆O, mais ont des propriétés physiques et chimiques très différentes.

Mais l'histoire va plus loin : deux molécules **ayant la même formule développée** peuvent aussi présenter des propriétés divergentes. C'est là qu'intervient la **stéréochimie** : deux molécules ayant les **mêmes atomes connectés de la même manière** peuvent avoir des **propriétés chimiques**, **physiques ou biologiques différentes**!

Pour le comprendre, il faudra introduire une nouvelle dimension de la structure moléculaire : la **géométrie tridimensionnelle**, indispensable pour comprendre la réactivité, les interactions biologiques, et même les effets pharmacologiques parfois **dramatiques**.

Exemples emblématiques :

- **Thalidomide**: deux formes stéréoisomères, l'une sédative, l'autre tératogène (provoque des malformations chez le nourrisson).
- Molécules odorantes : une simple inversion spatiale peut modifier complètement la perception sensorielle.
- Molécules biologiques : enzymes, ADN, hormones... tous sont chiraux et interagissent de manière stéréospécifique.

Objectifs du chapitre :

Nous allons apprendre à :

- Représenter les molécules en 3D (Cram, Newman, topologique).
- Identifier les **différents types d'isomérie**.
- Comprendre comment la **forme spatiale** influence les propriétés d'une molécule.
- Attribuer aux molécules des descripteurs stéréochimiques pour décrire leur agencement spatial.

1 Représenter des molécules

1.1 Formules développées et semi-développées

La seule formule brute d'un composé n'indique que sa **composition élémentaire** : la nature et le nombre des atomes qui la constituent. On sait qu'à une même formule brute peuvent correspondre plusieurs structures décrites par la **formule développée**. Celle-ci dérive directement de la théorie de Lewis.

Par exemple la formule brute C_2H_6O peut correspondre à l'éthanol ou au méthoxyméthane couramment appelé éther méthylique ou diméthyléther. La relation entre deux composés est dite **isomérie de constitution**.

FIGURE 1 – Deux isomères de constitution en formule semi-développée

Définition

Deux molécules sont dites **isomères de constitution** lorsqu'elles possèdent la **même formule brute**, mais des **enchaînements atomiques différents**, conduisant à des **formules développées distinctes**. Elles peuvent donc appartenir à des familles chimiques différentes et présenter des propriétés physiques ou chimiques différentes.

La formule développée peut être simplifiée en **formule semi-développée**, en ne mentionnant que les liaisons intéressantes. En général, les liaisons C-H ne sont pas représentées. On écrira ainsi CH_3-CH_2-OH pour l'éthanol et CH_3-O-CH_3 pour le diméthyléther.

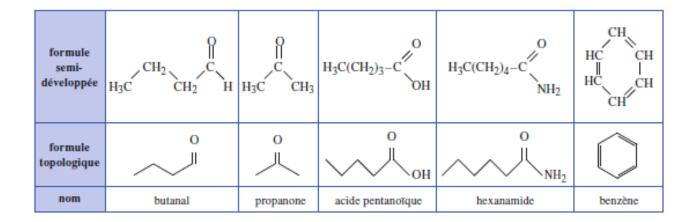
Chapitre 4 : Stéréochimie

1.2 Formules topologiques

Seules les liaisons carbone-carbone sont représentées par des lignes brisées, chaque extrémité de segment représente un atome de carbone; la multiplicité des liaisons est précisée; les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ne sont généralement pas représentés (ils sont en nombre tel que la tétravalence du carbone est assurée). Les atomes, autres que ceux de carbone ou d'hydrogène (appelés **hétéroatomes**), sont indiqués. Les atomes d'hydrogène sont souvent représentés lorsqu'ils sont liés à un hétéroatome.

Quelques formules topologiques:

formule semi-développée	H ₃ C CH ₂ CH ₃	H ₂ C CH ₂ H ₂ C CH ₂ CH ₂	H ₂ C C CH ₂ CH ₃	H ₃ C CH ₂ CH ₂ CH ₃	H ₃ C O H
formule topologique	^	\bigcirc	>	<u></u>	ОН
nom	propane	cyclohexane	2-méthylbuta- 1,3-diène	éthoxyéthane	éthanol



1.3 Représentation de Cram

La représentation de Cram est un moyen très simple de représenter les molécules en 3D. Les conventions de représentation des liaisons par rapport au plan de la figure sont les suivantes :



Un trait plein représente une liaison entre deux atomes situés dans le plan de la figure. Les angles entre les liaisons ainsi représentées doivent être respectés.



Un triangle allongé plein représente une liaison entre un atome situé dans le plan de la figure (à la pointe du triangle) et un atome situé en avant de ce plan (à la base du triangle), donc une liaison dirigée du plan de la figure vers l'observateur.



Une ligne de traits parallèles rapprochés représente une liaison entre un atome dans le plan de la figure et un atome situé en arrière du plan de la figure.

Voici par exemple la molécule d'éthanol en représentation de Cram :

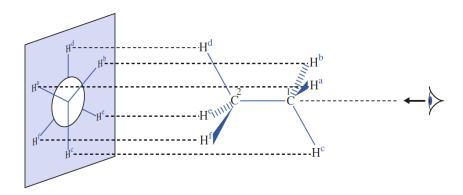
Il est également possible de combiner représentation de Cram et formules topologiques pour des molécules complexes, comme l'aspartame :

1.4 Projection de Newman

🔑 Point Méthode

- La molécule est regardée dans l'axe de la liaison entre deux atomes voisins.
- L'atome de devant est représenté par un point; l'atome de derrière est masqué par celui de devant et est représenté par un cercle.
- Les liaisons issues des deux atomes sont projetées sur un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison étudiée : les liaisons de l'atome le plus éloigné sont représentées par des segments radiaux qui s'arrêtent à la périphérie du cercle ; celles de l'atome le plus proche de l'observateur sont figurées par des segments issus du centre du cercle.
- Les liaisons établies par un atome de carbone tétragonal donnent, par projection, trois segments à 120° les uns des autres.

Voici comment on obtient par exemple la représentation de Newman de la molécule d'éthane :



Dans le cas où de telles liaisons se superposent dans cette projection, elles sont, par convention, écartées d'un petit angle.

La projection de Newman s'applique aussi aux composés à double liaison (dérivés éthyléniques) : la représentation de Newman du (Z)-but-2-ène est donnée ci-dessous :



? À vous de jouer

Représenter la molécule d'éthanol en projection de Newman.

2 Stéréoisomères de configuration

Remarque

Les différents types d'isoméries sont répertoriés et illustrés en Annexe A (arbre de l'isomérie.)

Nous savons que deux molécules ayant la même formule brute peuvent être différentes car leurs formules développées sont différentes. Il s'agit de l'isomérie de constitution. A présent, nous allons voir que deux molécules de même formule développée peuvent également avoir des propriétés différentes! En effet, la position des atomes dans l'espace peut encore, dans ce cas, être différent. La stéréochimie est la branche de la chimie qui s'intéresse à ce cas de figure.

'D Repère historique

Strasbourg, 1848. Louis Pasteur, jeune chimiste de 26 ans, étudie des cristaux de sels d'acide tartrique. Deux composés attirent son attention : l'acide tartrique et le racémate de tartrate. Tous deux ont la **même formule chimique**, mais un seul dévie la lumière polarisée. Pourquoi une telle différence si la composition est identique?

En observant les cristaux de racémate au microscope, Pasteur remarque que certains sont **dissymétriques**, en miroir les uns des autres. Guidé par cette intuition, il entreprend de les trier un à un selon leur forme ...à la pince (un exploit de patience et de précision)!!! . Dissous séparément, ces cristaux donnent des solutions **optquement actives**, mais de sens contraire. Une fois mélangées, elles deviennent optiquement inactives.

Pasteur en conclut que ces deux formes, chimiquement identiques, diffèrent par leur **organisation spatiale**. Il découvre ainsi l'existence de deux « formes moléculaires en miroir » — ce que nous appelons aujourd'hui des **énantiomères**. Il introduit sans le nommer le concept de **chiralité**, bien avant qu'on ne connaisse la structure atomique des molécules.

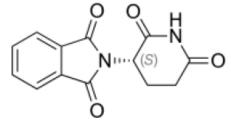
En 1874 Van 't Hoff et Le Bel proposent un modèle explicatif : le carbone tétraédrique asymétrique. Mais Pasteur, par la seule observation et une rigueur expérimentale remarquable, avait posé les fondements de la stéréochimie.

Sa découverte montre que la disposition des atomes dans l'espace peut avoir des effets bien réels : sur la lumière, sur le goût, sur l'odeur . . . et parfois, sur la santé humaine. Ce que Pasteur a mis en lumière, c'est que la forme, **invisible mais réelle**, peut faire toute la différence.

La détermination de la stéréochimie est fondamentale car la réactivité et notamment l'activité biologique lorsqu'elle existe est étroitement liée à la structure tridimensionnelle des

molécules. Pour exemple, nous pouvons citer les conséquences dramatiques d'un scandale pharmaceutique : l'affaire de la Thalidomide. Mise au point au début des années 1950, la thalidomide devait être un tranquillisant à l'usage de tous et surtout des femmes enceintes. Ce produit fut adopté le premier octobre 1957 dans plus d'une cinquantaine de pays et connu un grand succès. Cependant, dès 1961 on constate de nombreux cas de malformations graves de foetus. En ce début du XXIe siècle, la plupart des personnes affectées sont encore en vie mais beaucoup gardent des handicaps occasionnés par le médicament. Le problème vient du fait que la stéréochimie du médicament était mal maîtrisée lors de la synthèse. Or les deux stéréoisomères ont des propriétés radicalement différentes :

Non toxique (sédatif)



Toxique (tératogène)

Définition

Deux composés qui ont la même formule développée mais des arrangements différents sont dits **stéréoisomères**.

Et deux relations de stéréoisomérie peuvent être distinguées :

- Stéréoisomères de configuration.
- Stéréoisomères de conformation.

Nous définirons ces termes plus bas, mais nous pouvons indiquer deux exemples pour illustrer :

CH₃

$$CH_{2}CH_{3}$$

$$HO$$

$$CH_{2}CH_{3}$$

$$HO$$

$$CH_{2}CH_{3}$$

$$ECH_{2}CH_{3}$$

Nous étudions dans cette partie les stéréoisomères de configuration.

2.1 Carbone asymétrique

Prenons l'exemple précédent de la molécule de butan-2-ol et des deux stéréoisomères :

Ces deux molécules ne sont pas identiques car non superposables. Par ailleurs, elles ne peuvent pas se déduire l'une de l'autre par rotation autour d'une liaison simple.

Définition

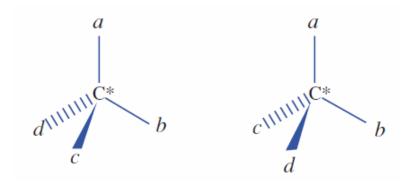
La **configuration** d'une molécule de constitution donnée est la disposition de ses atomes dans l'espace, sans tenir compte des dispositions qui ne diffèrent que par des rotations autour de liaisons simples. Le plus souvent, **pour passer d'une configuration** à une autre, il faut rompre des liaisons et en former d'autres.

Dans le cas du butan-2-ol les différentes configurations viennent de l'existence d'un carbone asymétrique : le carbone n°2 qui porte la fonction hyrdoxyle –OH. On remarque que contrairement aux autres carbones de la molécules ses 4 substituants sont différents.

Définition

Un carbone asymétrique est un carbone lié tétraédriquement à quatre atomes ou groupes d'atomes différents.

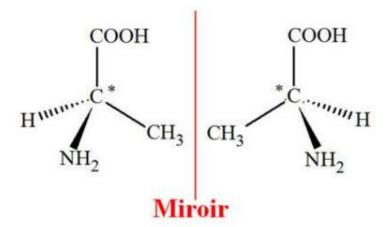
On repère les carbones asymétriques dans une molécule par une étoile (*).



Il n'existe que deux façons d'agencer les substituants autour d'un carbone asymétrique, donc un carbone asymétrique génère deux stéréoisomères de configuration.

2.2 Chiralité et énantiomérie

Considérons la molécule suivante possédant un carbone asymétrique et observons son image dans un miroir :



Cette molécule possède une propriété particulière : elle n'est pas superposable à son image dans un miroir. On dit alors qu'elle est **chirale**. Ce mot vient du grec $\chi \epsilon \iota \rho$ (cheir), qui signifie « main ». La main est un objet chiral car la paume et le dos de la main sont différents.

Attention

Un gant en latex par exemple serait achiral! On peut superposer un gant gauche à un gant droit (en réalité cette distinction n'existe pas d'ailleurs!!).

Définition

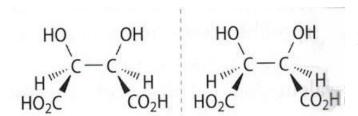
Un objet, en particulier une molécule, est dit **chiral** s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir. Pour cela il ne doit présenter **ni plan ni centre de symétrie**.



(a) Achiral (plan de symétrie passant par le manche)



(b) Chiral (ni centre ni plan de symétrie)



La molécule décrite à gauche présente un plan de symétrie. Si on représente l'image de la molécule dans un miroir, celle-ci est identique à la molécule.

La molécule n'est donc pas chirale.

Définition

Une molécule chirale et son image non superposable dans le miroir forment un couple : on dit qu'ils sont **énantiomères** l'un de l'autre. La relation entre ces deux molécules est appelée **énantiomérie**.

2.3 Configuration d'un carbone asymétrique : règles de Cahn, Ingold, Prelog

Les règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP) sont un moyen d'identifier la configuration des substituants autour d'un carbone asymétrique en lui attribuant une lettre R ou S (descripteur stéréochimique). La molécule d'aspartame, déjà rencontrée plus haut possède deux carbones asymétriques, voici sa formule en représentation topologique (et Cram) ainsi que son nom en nomenclature officielle :

 $FIGURE\ 3-(3S)-3-amino-4-[[(1S)-1-benzyl-2-(m\'ethoxy-2-oxo\'ethyl]amino]-4-oxobutano\"ique$

On voit que les carbones 3 et 1 (de la chaîne latérale), tous deux asymétriques, sont accompagnés d'une lettre indiquant leur configuration. Nous allons décrire la méthode permettant de déterminer le descripteur R ou S, cette méthode doit être suivie de manière très rigoureuse!

Point Méthode

Les étapes de la méthode

Supposons qu'un carbone asymétrique soit lié à 4 substituants *a*, *b*, *c*, *d*.

Etape 1

Les substituants sont classés par ordre décroissant de priorité suivant une **règle séquentielle** décrite par la suite (voir encart méthode suivant). On suppose par exemple que la règle séquentielle a permis d'établir l'ordre a > b > c > d.

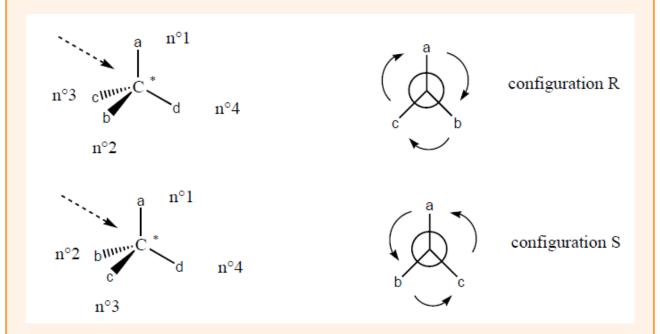
Etape 2

La molécule est observée dans l'axe de la liaison $C^* - d$, de telle sorte que C^* cache d à l'observateur.

Etape 3

On peut alors déterminer le descripteur stéréochimique :

- Si la séquence $a \rightarrow b \rightarrow c$ tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration absolue est dite R (du latin « Rectus », droite).
- Si la séquence $a \to b \to c$ tourne dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, la configuration absolue est dite S (du latin « Sinister », gauche).



Etape 4

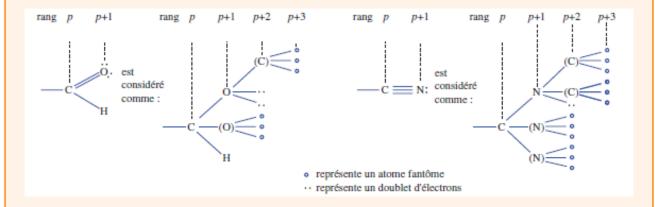
Le descripteur stéréochimique R ou S est placé entre parenthèse dans le nom de la molécule, précédé par le numéro du carbone asymétrique.

Point Méthode

Règle séquentielle

Nous allons maintenant voir comment établir l'ordre de priorité des substituants *a*, *b*, *c*, *d* liés au carbone asymétrique. Pour cela il est souvent nécessaire de procéder rang par rang : les atomes liés au carbone asymétrique sont de rang 1, puis les atomes liés aux atomes de rang 1 sont de rang 2, etc.

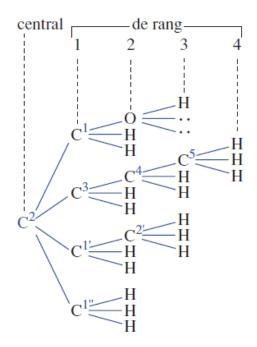
- Règle de base : le numéro atomique : Un atome est prioritaire devant un autre atome si son numéro atomique Z est le plus grand. Dans la plupart des cas, cette règle est suffisante.
 - Rq : un doublet non liant est considéré comme un atome de numéro atomique 0.
- S'il subsiste une indétermination (même priorité) pour deux atomes de rang 1, il faut considérer les atomes de rang 2 à partir de ces deux atomes : on compare les atomes prioritaires de rang 2 portés par les 2 atomes de rang 1 pour lesquels il y a indétermination.
- Si l'indétermination n'est pas levée, comparer les seconds prioritaires de rang 2 (ne pas passer au rang 3), puis éventuellement les troisièmes prioritaires. Si l'indétermination n'est pas levée au rang 2, procéder comme précédemment avec les atomes de rang 3 et ainsi de suite jusqu'au classement final.
- **Cas des liaisons multiples** : Les doubles et les triples liaisons sont considérées de la façon suivante :
 - Pour deux atomes doublement liés, on attache à chacun un atome « réplique » de l'autre atome, noté entre parenthèses.
 - Pour deux atomes triplement liés, on attache à chacun deux répliques de l'autre atome.
 - Afin de respecter la valence des atomes répliques, on leur attache si nécessaire des atomes « fantômes » notés °.



- Autres règles de priorité (cas rares)
 - Pour deux atomes isotopes l'atome de masse molaire la plus élevée a priorité.
 - Si 2 substituants ne diffèrent que par leur configuration : Z > E (pour les doubles liaisons); CIS > TRANS (pour les cycles); R > S (pour les C^*)

Exemple:

La molécule ci-dessus, le 2-éthyl-2-méthylpentan-1-ol possède un carbone asymétrique : le carbone 2. Pour classer les substituants, nous utilisons la règle séquentielle :

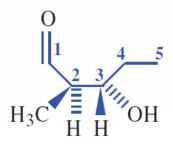


- Au rang 1 nous avons 4 C : on ne peut pas établir de priorité; nous passons au rang 2 pour tous les carbones.
- Au rang 2, on voit que le C^1 porte un O: il est prioritaire Le $C^{1''}$ ne porte que des H: ça sera le dernier Pour C3 et $C^{1'}$ il y a indétermination puisque les 3 substituants sont les mêmes. Il faut passer au rang 3 pour le substituant prioritaire
- Au rang 3 on voit que C^4 est prioritaire devant $C^{2'}$ donc $C^{1'}$ est prioritaire devant C^3 .

Le classement est finalement : $C^1 > C^{1'} > C^3 > C^{1''}$

? À vous de jouer

Déterminer la configuration absolue des deux carbones asymétriques du 3-hydroxy-2-méthylpentanal :



2.4 Diastéréoisomérie

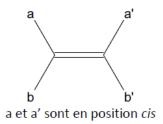
Définition

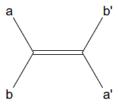
Des **diastéréoisomères** sont deux isomères de configuration qui ne sont pas énantiomères. Ils ne sont donc pas image l'un de l'autre dans un miroir.

Diastéréoisomérie engendrée par une double liaison C=C

Définition

Deux groupes a et a' portés par chacun des carbones d'une double liaison sont dits en **position cis** l'un par rapport à l'autre s'ils sont du même côté de l'axe de la double liaison. Dans le cas contraire, ils sont en **position trans**.





a et a' sont en position trans

La dénomination *cis-trans* n'est pas un descripteur stéréochimique. Elle ne fait que donner la position d'un groupe stéréochimique par rapport à un autre. Le descripteur stéréochimique Z / E s'appuie sur cette notion, et sur la règle séquentielle utilisée pour classer les substituants dans la règle CIP.

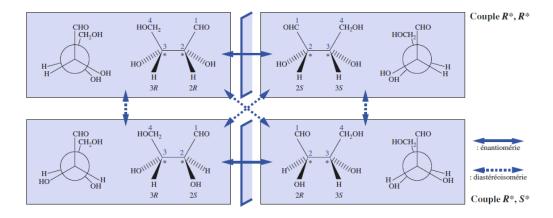
Définition

Pour une double liaison d'une molécule de type abC=Ca'b', on classe les groupes a et b entre eux d'une part, et a' et b' entre eux d'autre part, au moyen des règles séquentielles utilisées pour les descripteurs R et S. Si les deux groupes prioritaires sont en position relative *cis*, **la double liaison est de configuration Z** (Zusammen, ensemble en allemand). Si les deux groupes prioritaires sont en position relative *trans*, **la double liaison est de configuration E** (Entgegen, opposé en allemand).



Diastéréoisomérie engendrée par deux carbones asymétriques

Le 2, 3, 4-trihydroxybutanal est un sucre qui comporte deux atomes de carbone asymétriques; il existe sous quatre configurations :



Entre ces quatre configurations, il y a deux relations d'énantiomérie, soit deux couples d'énantiomères. Deux configurations qui ne sont pas énantiomères sont diastéréoisomères, il y a donc quatre couples de diastéréoisomères.

Diastéréoisomérie engendrée par n carbones asymétriques

Une molécule possédant n carbones asymétriques existe sous forme de 2^n stéréoisomères de configuration au plus. Ce nombre est réduit si certains stéréoisomères présentent des éléments de symétrie.

2.5 Comparaison des propriétés des énantiomères. Activité optique et loi de Biot

Propriétés physiques et chimiques de deux énantiomères

🗸 À retenir

Propriétés physiques

Les énantiomères ont des propriétés physiques identiques (sauf une voir ci-dessous dans le même encart) :

- Mêmes températures de changement d'état
- Même densité
- Même solubilité
- Mêmes spectres IR et RMN

Il en résulte qu'il est très difficile de dédoubler un mélange de deux énantiomères.

Une seule propriété — importante — diffère entre deux énantiomères : l'activité optique. En effet, les molécules chirales sont **optiquement actives** : elles exercent font tourner le plan de polarisation d'une lumière polarisée plane (nous détaillerons ci-dessous).

Or deux énantiomères font tourner le plan de polarisation de la lumière dans deux sens opposés.

A retenir

Propriétés chimiques

La réactivité chimique de deux énantiomères est la même, **sauf si le réactif est chiral**. C'est pourquoi les effets biologiques de deux énantiomères peuvent être très différents, car les molécules biologiques sont souvent chirales.

La meilleure méthode de séparation des énantiomères est donc de les faire réagir avec des molécules chirales.

Activité optique

Rappelons que la lumière est la vibration d'un champ électromagnétique. Le champ électrique \vec{E} vibre dans un plan appelé plan de polarisation. Sur le schéma ci-dessous, par exemple, le plan de polarisation est le plan de la feuille :

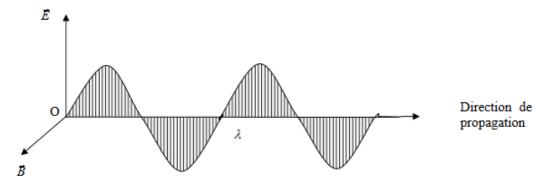
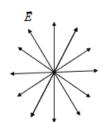


FIGURE 4 – Plan de polarisation de la lumière

Pour la lumière ordinaire, même monochromatique, les ondes lumineuses oscillent de façon désordonnée, indépendamment les unes des autres, dans différents plans de polarisation, distribués aléatoirement autour de l'axe de propagation.



Quand la lumière traverse un filtre dit polariseur (ex : le *polaroid,* mis au point en 1928) le champ électrique ne peut plus vibrer que dans une direction : la lumière est polarisée rectilignement.



Une molécule chirale est **optiquement active** : elle a le pouvoir de faire tourner le plan de polarisation d'une lumière qui la traverse.

Lorsqu'une solution contenant une molécule optiquement active est traversée par un faisceau de lumière polarisée, le plan de polarisation de la lumière est dévié, vers la gauche — molécule lévogyre (L) — ou vers la droite — molécule dextrogyre (D).

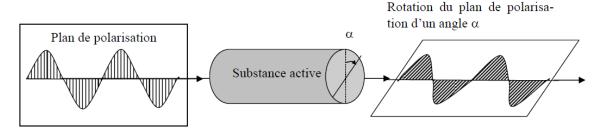


FIGURE 5 – Rotation du plan de polarisation en présence d'une molécule chirale

∓ À retenir

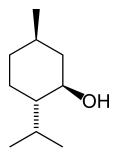
Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires opposés : si une molécule chirale est **lévogyre** (repérée par le préfixe (-) ou l), son énantiomère est **dextrogyre** (préfixe (+) ou d).

Définition

Un mélange de deux énantiomères dans des proportions massiques égales (50%-50%) est appelé **mélange racémique**. Son pouvoir rotatoire est nul.

? À vous de jouer

D'après la structure du (+)-menthol, représenter le (-)-menthol.



Remarque : On voit ici qu'il n'y a aucune corrélation entre la dénomination (R,S) (dénomination des carbones asymétriques) et le caractère dextrogyre/lévogyre d'une molécule.

Loi de Biot

A retenir

L'angle de rotation α produit par une substance optiquement active est exprimé par la loi de Biot :

$$\alpha = [\alpha]_S \cdot \rho \cdot l$$

Où:

- $[\alpha]_S$ est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance active, dissoute. Cette grandeur dépend de la température, mais surtout de la longueur d'onde du rayonnement : elle est indiquée pour une température de 20 °C et pour une longueur d'onde de 589,3 nm (raie D du sodium). Unité usuelle : ° · dm⁻¹ · g⁻¹ · cm³.
- ρ est la concentration massique de la substance. Unité : g · cm⁻³.
- l est la longueur de solution traversée (chemin optique). Unité : dm.

Pouvoir rotatoire spécifique de quelques sucres (saccharum en latin) en solution :

Substance active	$[\alpha]_S$ (° · dm ⁻¹ · g ⁻¹ · cm ³) à $\lambda = 589,3$ nm			
Saccharose	+ 66,45			
Fructose (ou lévulose)	- 92,2			
α-D Glucose	+ 112			
β-D Glucose	+ 18,7			
D Glucose (ou dextrose)	+ 52,7			
Maltose	+ 138,5			

Le D glucose est composé de 2 formes isomères α et β (35% de α et 65% β).

Additivité des pouvoirs rotatoires

Pour un mélange comportant plusieurs substances actives en solution (on suppose le solvant inactif) le pouvoir rotatoire α produit par ce mélange est la somme algébrique des pouvoirs rotatoires des différentes substances :

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \dots$$

2.6 Comparaison des propriétés des diastéréoisomères

∓ À retenir

Les propriétés physico-chimiques des diastéréoisomères sont différentes. **Ils sont considérés comme deux molécules distinctes** (à l'instar des isomères).

	HOOC	COOH	H	СООН
Structure	C = C		C = C	
	Н́	H	HOOC	H
Nom systématique	acide (Z)-but-2-ènedioïque		acide (E)-but-2-ènedioïque	
Nom usuel	acide maléique		acide fumarique	
Température de fusion	131 °C		287 °C (sublimation à 200 °C)	
Solubilité dans l'eau	très grande		très faible	
pK_{a1} ; pK_{a2}	1,9;6,3		3,1;4,4	
Action d'un chauffage à	déshydratation interne pour		aucune déshydratation	
140 °C	donner l'anhydride maléique		interne	

Chapitre 4 : Stéréochimie

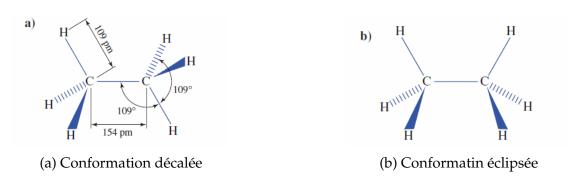
3 Stéréoisomères de conformation

La libre rotation autour des liaisons simples explique qu'une molécule présente plusieurs stéréoisomères de conformation (structures telles que l'on puisse passer de l'une à l'autre par rotation autour de liaisons simples).

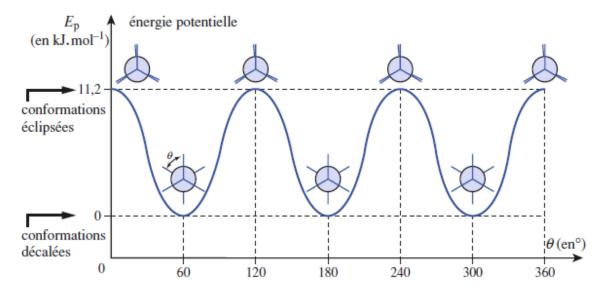
Définition

On appelle **conformations** d'une molécule des dispositions qui ne diffèrent que par une rotation d'une partie de la molécule par rapport à une autre (rotation d'une liaison simple C-C généralement). On appelle **conformères** ces différentes dispositions.

3.1 Cas de l'éthane



La projection de Newman est dans ce cas très pratique pour bien visualiser les conformères. Sur le graphe suivant on représente la variation de l'énergie potentielle Ep de la molécule d'éthane en fonction de l'angle de torsion θ :



La rotation n'est pas réellement libre, comme on le dit couramment; elle est possible, mais gênée. Comme on le voit sur le graphe précédent, il existe des barrières d'énergie entre les

conformations dues à la gêne stérique des groupements. Deux conformations d'une molécule sont détectables (spectroscopie par exemple) mais non séparables car ces barrières d'énergie sont faibles (5 à 10 kJ/mol) et l'agitation thermique permet le passage d'une conformation à l'autre.

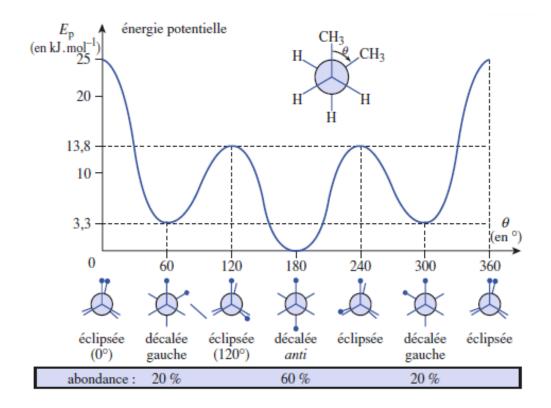
Une molécule, pour passer d'une conformation à une autre, doit franchir une barrière d'énergie. Elle prélève l'énergie nécessaire au milieu ambiant à travers l'énergie thermique (agitation, chocs) et donc à température ordinaire, la molécule peut prendre différentes conformations.

本À retenir

L'énergie potentielle de la molécule d'éthane est minimale en conformation décalée et maximale en conformation éclipsée.

3.2 Cas du butane

La variation de l'énergie potentielle en fonction de l'angle de rotation θ est représentée cidessous :



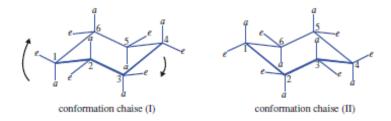
Les conformations les plus stables sont les conformations décalées, les moins stables sont les conformations éclipsées; la moins stable est celle dans laquelle les groupes méthyle CH_3 sont éclipsés en raison d'une gêne stérique plus importante.

3.3 Cas du cyclohexane

Le cyclohexane est un hydrocarbure saturé de formule brute C_6H_{12} dont la formule topologique est la suivante :



Deux conformations respectent au mieux les angles valentiels CCC de 109°. Elles sont représentées seulement avec les atomes de carbone en perspective :



Ces deux conformations, dites chaises, sont superposables. Elles sont parfois dites rigides, car difficilement déformables, ce dont rendent assez bien compte les modèles moléculaires. De nombreuses autres conformations existent, telles que des conformations bateau et bateaux déformés, et des conformations croisées (twist en anglais). Ces conformations sont facilement déformables, comme en rendent compte les modèles moléculaires, d'où l'appellation de conformations flexibles :

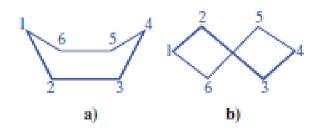


FIGURE 7 – Conformations flexibles du cyclohexane : a) Conformation bateau; b) conformation croisée

Thème 2 : Architecture de la matière

Annexe A : Arbre de l'isomérie

