

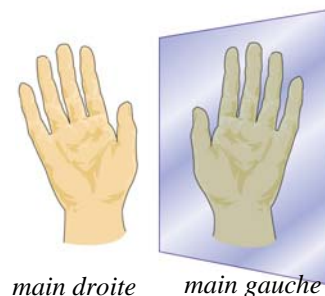
STÉRÉOISOMÉRIE CONFIGURATIONNELLE

STÉRÉOISOMÉRIE OPTIQUE

Généralités

a) La chiralité

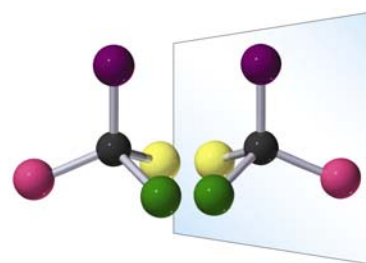
- On dit qu'une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. Comme objets présentant la propriété de chiralité on peut citer : la main gauche et la main droite, une paire de chaussures, une paire de ciseaux, un tire-bouchon, un escargot (sens d'enroulement de la coquille)...



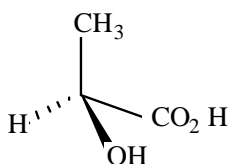
Pour les molécules :

- Une molécule non chirale est dite achirale.
- A quelles conditions une molécule peut être chirale ?

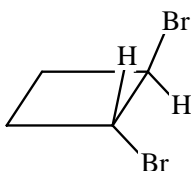
Dans la très grande majorité des cas les molécules chirales sont des molécules qui ne possèdent ni plan, ni centre de symétrie.



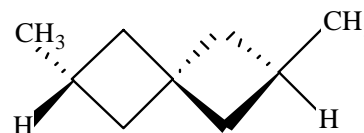
molécules chirales :



acide 2-hydroxypropanoïque
(acide lactique)

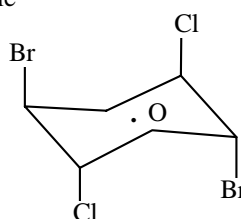
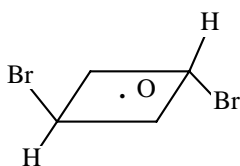
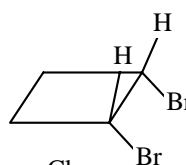
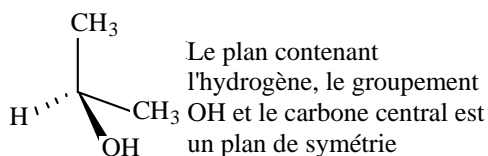


1,2-dibromocyclobutane



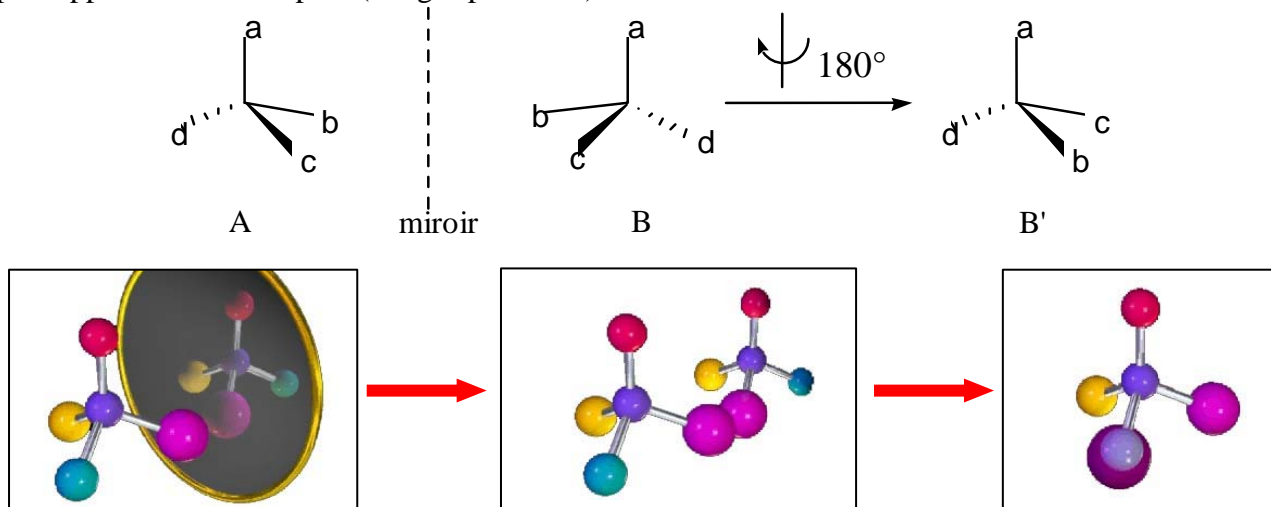
2,6-diméthylspiro [3.3] heptane

molécules achirales :



b) L'énantiomérisme

Une molécule chirale possède, du fait même de sa chiralité, un stéréoisomère qui est son image par rapport à un miroir plan (image spéculaire).



La relation qui existe entre les molécules A et B (objet - image) est appelée *ENANTIOMERIE* et chacune est l'énantiomère de l'autre. (On dit aussi énantiomorphe, antipode optique ou inverse optique). Les deux énantiomères A et B diffèrent par leur configuration.

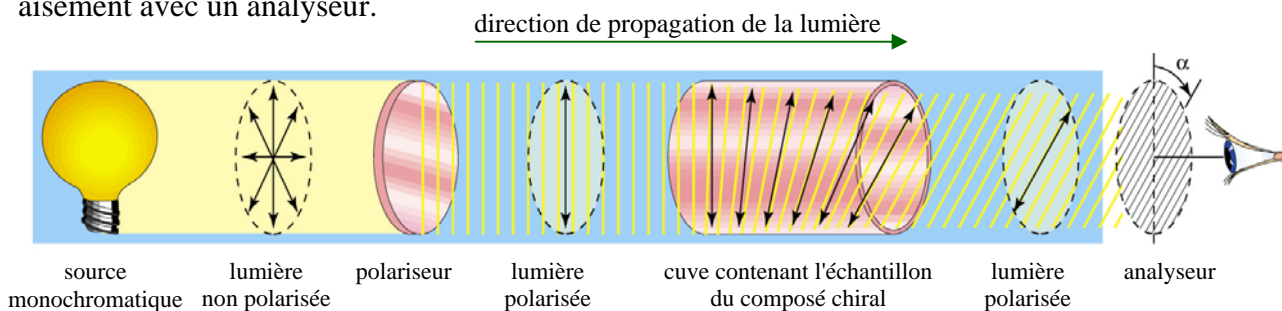
c) Activité optique

Toutes les propriétés physiques classiques (température de fusion et d'ébullition, masse volumique, solubilité, etc...) de deux énantiomères sont rigoureusement identiques. Ils ont également les mêmes caractères chimiques, sauf parfois à l'égard d'une autre molécule chirale.

La seule propriété permettant de distinguer 2 énantiomères est l'action d'une solution de chacun d'eux sur la lumière polarisée rectilignement. Une telle solution possède la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière. On dit que les molécules de chacun des 2 énantiomères sont douées d'activité optique ou encore de pouvoir rotatoire.

Expérience :

Quand une substance optiquement active est traversée par une lumière polarisée plane, elle provoque une rotation du plan de polarisation de cette lumière d'un angle α qu'on pourra mesurer aisément avec un analyseur.



α est proportionnel à la longueur de la cuve contenant la substance optiquement active et à la concentration de la solution. α dépend également de la molécule, de l'énantiomère, du solvant, de la température et de la longueur d'onde de la lumière.

Pour chacun des 2 énantiomères d'une molécule chirale, on définit un *pouvoir rotatoire spécifique* $[\alpha]$ donné par la loi de BIOT :

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

α = angle de rotation du plan de polarisation de la lumière en degrés et compté positivement pour une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre lorsqu'on regarde le rayon venir vers soi.

l = longueur de la cuve contenant la solution en décimètres.

c = concentration de la solution exprimée en grammes par cm^3 .

Bien que n'appartenant pas au S.I., ce sont ces unités que l'on trouve dans les tables.

Ex : $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +43,2^{\circ}$ (EtOH), signifie que le pouvoir rotatoire spécifique d'un composé est de $+43,2^{\circ}$ à 20°C dans l'éthanol lorsqu'on utilise la raie D du sodium pour faire la mesure ($\lambda = 5890 \text{ \AA}$).

Deux énantiomères ont des pouvoirs rotatoires identiques en valeur absolue, mais opposés.

- Quand $\alpha > 0$ (sens des aiguilles d'une montre) l'énantiomère est dit **dextrogyre** et on fait précéder son nom par le signe (+).
- Si $\alpha < 0$ (sens inverse des aiguilles d'une montre) l'énantiomère est dit **lévogyre** et on met un signe (-) devant son nom.

Ex : la forme dextrogyre du butan-2-ol est désignée par (+)-butan-2-ol, sa forme lévogyre est le (-)-butan-2-ol.

d) Mélanges racémiques

On appelle mélange racémique, un mélange équimolaire de 2 énantiomères. On désigne le "racémique" par le symbole (\pm) .

Ex: (\pm)-butan-2-ol (notation ne faisant pas partie de la nomenclature internationale).

L'activité optique étant une propriété additive, un mélange racémique ne possède pas d'activité optique ($[\alpha] = 0$) alors que chacun de ses composants en possède une.

La plupart des réactions qui donnent un composé chiral fournissent en effet exactement autant de molécules dextrogyres que lévogyres . L'obtention de l'un des énantiomères à l'état pur nécessite donc, en règle générale, la séparation des deux constituants du racémique, opération que l'on appelle "résolution" ou encore "dédoublage" de ce racémique.