

Chapitre III

I. Etude stérique des molécules organiques

Ce qu'il faudra retenir de ce chapitre :

- la notion de conformation (cas de l'éthane, du butane et du cyclohexane)
- la stabilité relative des différents conformères
- spécifiquement dans le cas du cyclohexane : conformation chaise, bateau, liaison axiale, équatoriale
- la notion de chiralité et le cas particulier du carbone asymétrique (C*)
- les nomenclatures R-S, D-L, erythro-thréo
- la différenciation entre énantiomère, diastéréoisomère, épimère pour les composés à plusieurs C*
- l'activité optique, le pouvoir rotatoire, espèce dextrogyre, lévogyre, mélange racémique
- la nomenclature Z-E pour les alcènes

La stéréochimie vise à étudier les molécules dans leur aspect spatial. Dans les chapitres suivants, nous verrons que de nombreuses transformations chimiques mettent en œuvre des spécificités stéréochimiques : dans ce chapitre, on se propose de décrire les différents types de stéréoisomères.

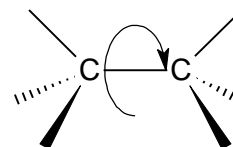
On distingue d'une part les molécules qui dans leur description, se différencient par de simples rotations entre les liaisons (les conformères) -sans cassure d'aucune liaison - et celles qui nécessitent pour leur interconversion la cassure d'une ou plusieurs liaisons.

A. Les conformères

A.1. libre rotation autour de la liaison C-C simple

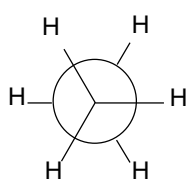
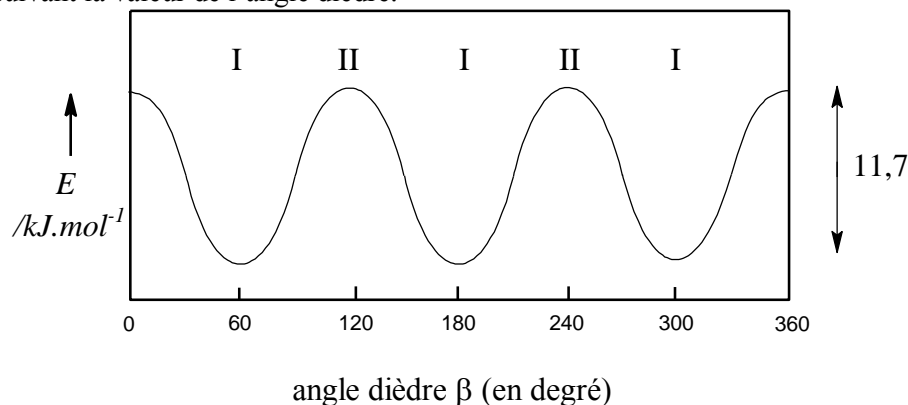
Dans le cas de deux atomes tétragonaux liés, il y a libre rotation autour de la liaison simple (liaison σ)

Suivant la disposition relative des différentes liaisons sur les deux atomes de carbone, les interactions au sein de la molécule ne sont pas les mêmes. Elles vont différer d'une part à cause de la nature des groupes mis en œuvre, d'autre part suivant la distance relative de ces groupes.

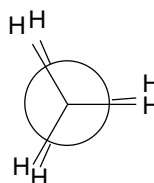


A.2. cas de l'éthane

Dans le cas de l'éthane de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, les différentes liaisons C-H peuvent se retrouver dans des positions relatives différentes suivant la valeur de l'angle dièdre.



I conformation décalée



II conformation éclipsée

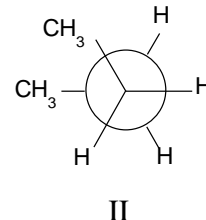
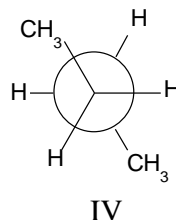
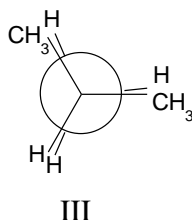
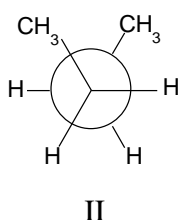
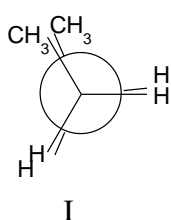
Comme la barrière énergétique ($11,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est très faible, il y a constamment passage entre les deux formes conformères extrêmes que sont les conformations décalée et éclipsée. : il y a donc une infinité de conformères possibles entre ces deux formes extrêmes.

Par ailleurs, cette barrière énergétique augmente quand le volume des substituants croît. Ainsi par exemple : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{F} : 13,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl} : 14,88 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Br} : 14,92 \text{ kJ.mol}^{-1}$

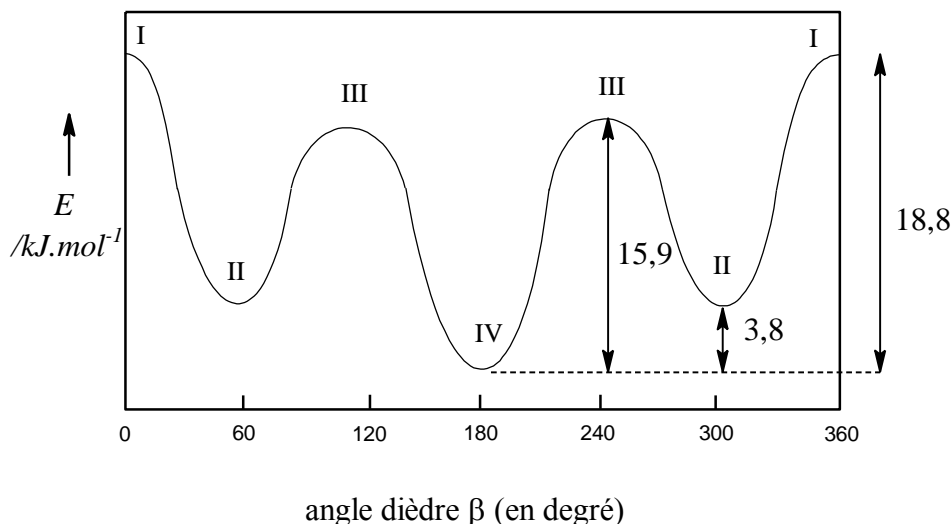
Les conformations décalée et éclipsée sont des conformations extrémales et il y a constamment interconversion entre ces formes extrêmes puisqu'il y a libre rotation autour de la liaison C-C : il y a donc pour une molécule donnée une infinité de conformations.

A.3. cas du butane

Dans le cas du butane de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, si on s'intéresse à la rotation entre les atomes de carbone n°2 et 3 de la chaîne, les différentes liaisons C-H ne sont plus équivalentes du fait de la présence des deux groupes méthyle. On distingue alors plus de formes conformères extrêmes qui correspondent à des énergies différentes suivant le positionnement relatif de ces deux groupes méthyle.



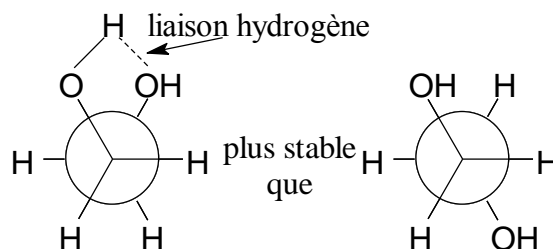
L'évolution de l'énergie suivant l'angle dièdre :



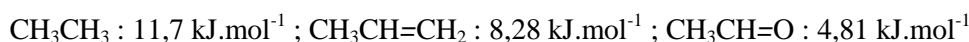
β /degré	0	60	120	180
Conformation	I	II	III	IV
Séréodéscripteur	synpériplanaire	synclinale	anticlinale	antipériplanaire

On notera que la barrière énergétique est plus importante que pour l'éthane mais elle reste suffisamment faible pour que, à température ambiante, la libre rotation soit conservée. La conformation la plus stable est généralement la conformation antipériplanaire cependant suivant la nature des substituants, il peut arriver qu'une autre conformation soit plus stable.

Ainsi dans le cas de l'éthanediol, ce n'est pas le cas à cause de la formation de liaison hydrogène intramoléculaire (*Rem : on dit « intramoléculaire » lorsque l'interaction a lieu au sein de la même molécule et « intermoléculaire » lorsque l'interaction se fait entre molécules différentes*)

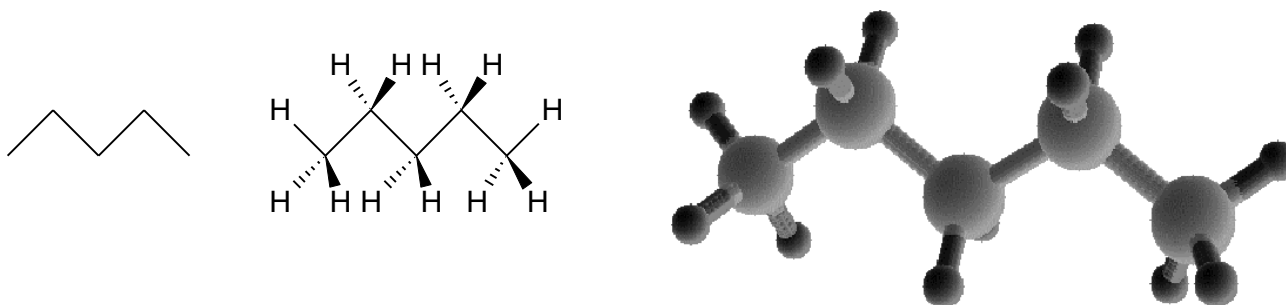


De plus lorsque l'un des carbones n'est pas un carbone trigonal, la barrière énergétique s'abaisse :



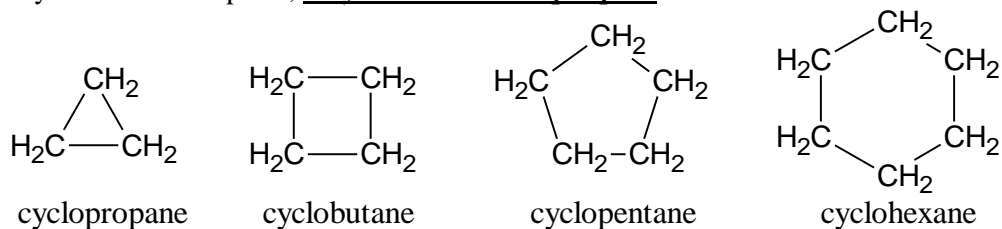
Elle s'abaisse encore plus quand le C trigonal porte un autre substituant que H : $\text{CH}_3-\text{COOH} : 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La plus grande stabilité de la conformation antipériplanaire est à l'origine de la représentation topologique des molécules. Par exemple pour le pentane :



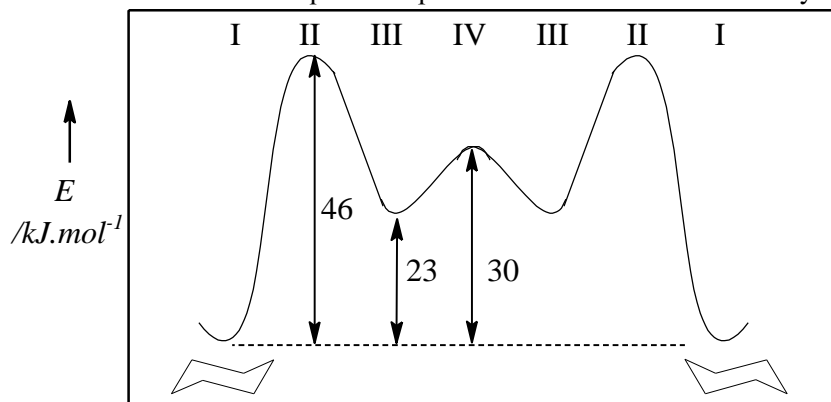
A.4. cas du cyclohexane

Les cyclanes ne sont généralement pas stables quand ils comportent un nombre limité d'atomes de carbone. Ainsi lorsque l'on passe du cyclopropane au cyclobutane puis au cyclopentane, les angles de liaison entre les atomes de carbone du cycle passent de 60° à 90° puis à environ 105° . Il y a un relâchement progressif de la contrainte angulaire. Avec le cyclohexane, les atomes de carbone du cycle retrouvent leur configuration tétraédrique caractéristique des alcanes et des groupes alkyles si bien que ce composé est beaucoup plus stable. Cependant si le cyclopropane et le cyclobutane sont plans, le cyclohexane n'est pas plan.



A.4. a) conformations extrêmes du cyclohexane

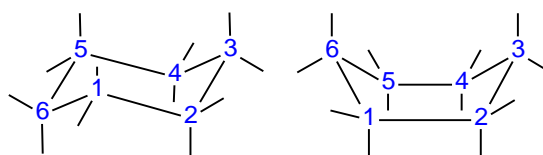
Le cyclohexane a différentes conformations extrêmes qui correspondent à des extrema sur l'analyse énergétique :



Conformation

Chaise	Enveloppe	Croisée	Bateau
I	II	III	IV

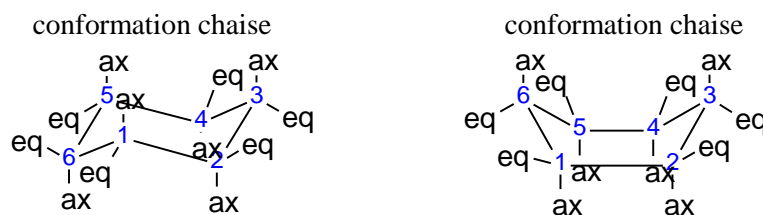
Sur les deux conformations chaise et bateau, on peut définir un « plan moyen » défini par les atomes de carbone 1, 2, 4 et 5 : les deux conformations se différencient suivant que les carbones 3 et 6 sont de part et d'autre (chaise) ou du même côté (bateau) de ce « plan moyen »



A.4. b) étude des liaisons exocycliques : liaisons axiales et équatoriales

On peut définir deux types de liaisons hors du cycle :

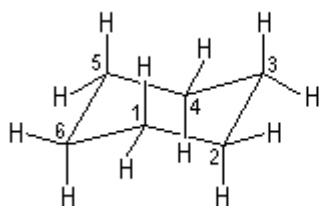
- les liaisons axiales (à peu près perpendiculaires à ce « plan moyen »)
- les liaisons équatoriales (à peu près dans le « plan moyen »)



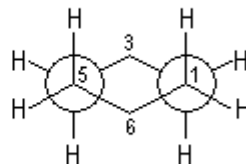
Quelques remarques :

Rem 1 : Si on regarde en projection de Newman, ces deux conformations suivant les axes C1-C2 et C4-C5, on observe que les conformations sont alors respectivement décalée et éclipsée pour la forme chaise et la forme bateau.

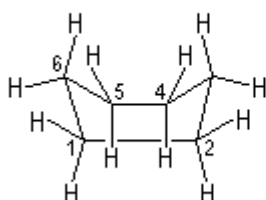
Conformère chaise...



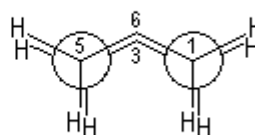
décalé



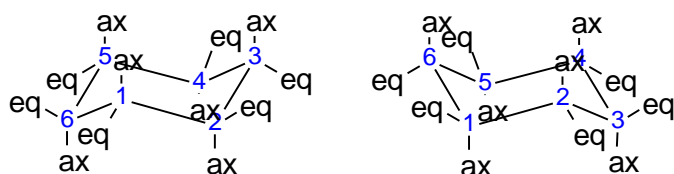
Conformère bateau...



éclipsé

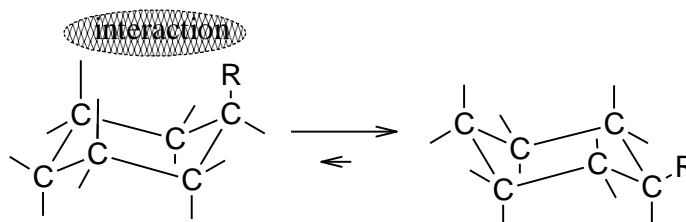


Rem 2 : Lorsque l'on passe d'une forme chaise (C3 au dessus et C6 en dessous du « plan moyen ») à l'autre forme chaise (C3 en dessous et C6 au dessus du « plan moyen »), les liaisons axiales et équatoriales de l'une des formes deviennent respectivement équatoriales et axiales dans l'autre forme.



a) cas de cyclohexane monosubstitué

Dans le cas du cyclohexane monosubstitué, il existe un équilibre entre les deux formes chaise :



A cause des interactions entre liaisons axiales lorsque le groupe est lui-même en position axiale, c'est la forme où le substituant est en position équatoriale qui est très largement favorisée. La différence d'énergie entre les deux formes dépend de la nature du substituant :

Quelques valeurs de différence d'énergie entre les deux formes :

Groupe	-F	-CN	-Cl	-OH	-OCH ₃	-NH ₂	-CO ₂ Me	-CH ₃	-C ₆ H ₅	-tBu
ΔE /kJ.mol ⁻¹	0,63	0,71	1,80	3,90	2,51	5,80	5,31	7,11	12,50	21

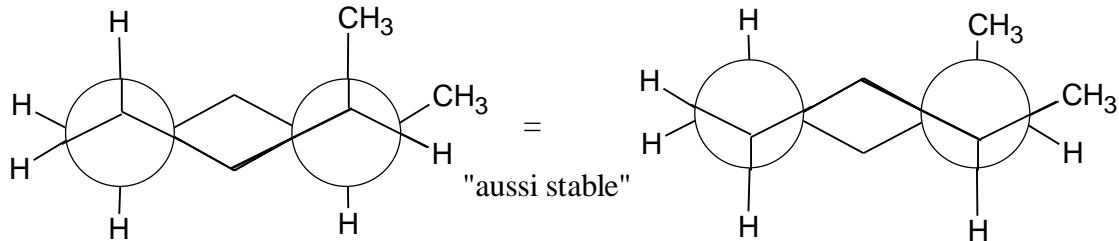
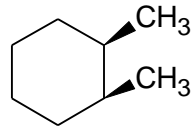
A.4. c) cas de cyclohexane disubstitué

➤ en position 1,2

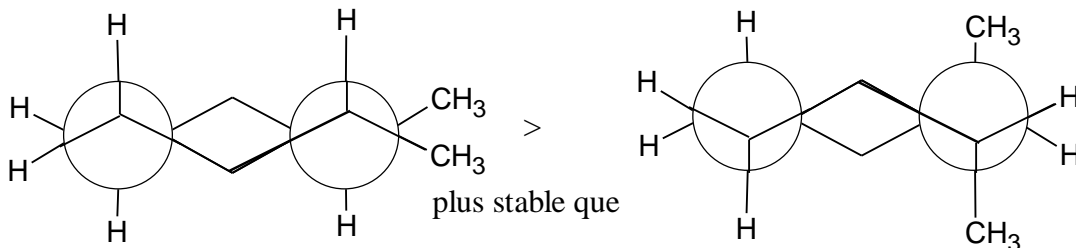
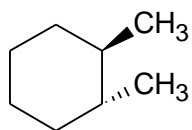
cas du 1,2-diméthylcyclohexane

Il existe deux isomères du diméthylcyclohexane (le cis et le trans) qui ne sont pas des conformères mais chaque isomère peut exister sous différentes conformations.

cis 1,2-diméthylcyclohexane



trans 1,2-diméthylcyclohexane

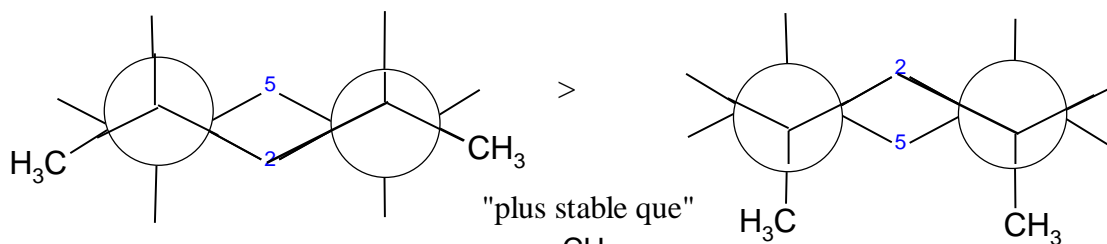
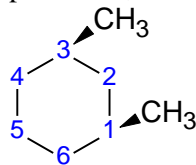


Dans la conformation ici à gauche, les deux groupes méthyle sont en position équatoriale : ils sont moins éloignés l'un de l'autre que dans l'autre conformation donc interagissent moins entre eux mais dans l'autre conformation, ils interagissent plus avec les atomes d'hydrogène en position axiale sur les carbone C4 et C5.

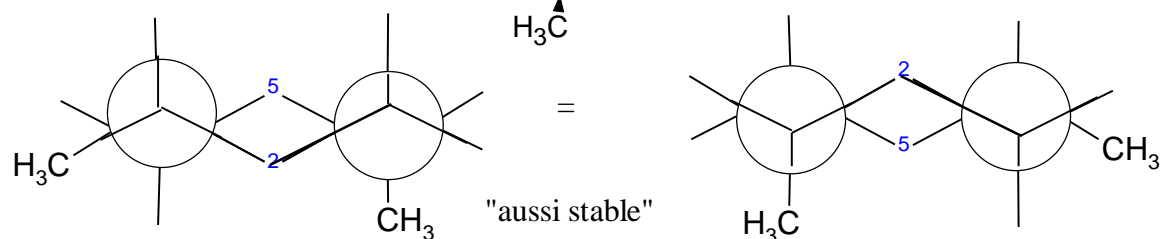
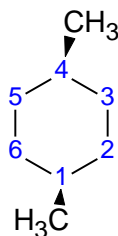
➤ en position 1,3 et en position 1,4

cas du cis 1,3 et 1,4 diméthylcyclohexane

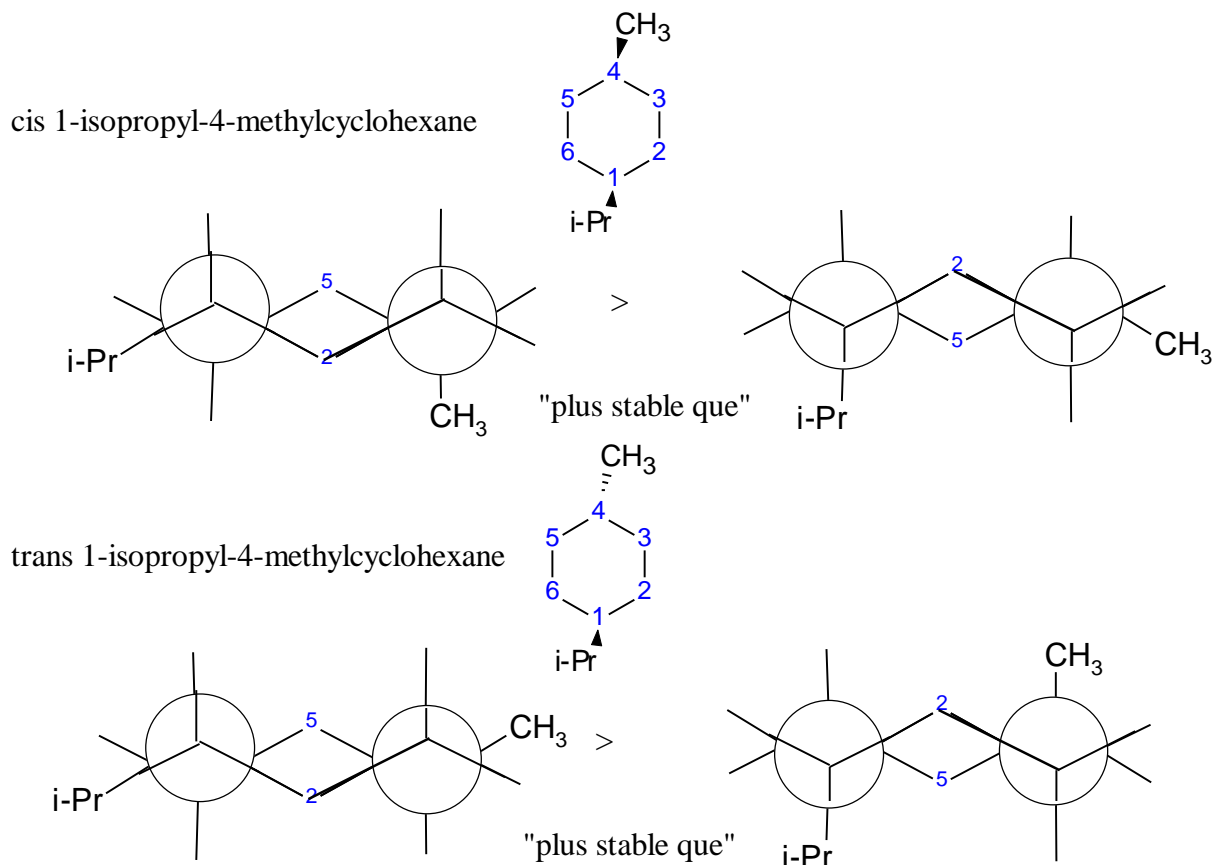
cis 1,3-diméthylcyclohexane



cis 1,4-diméthylcyclohexane

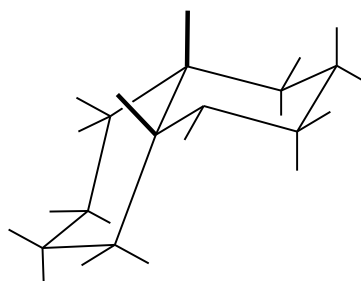
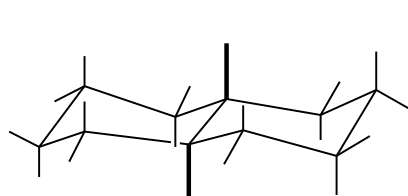
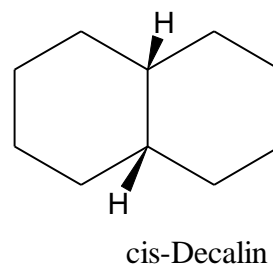
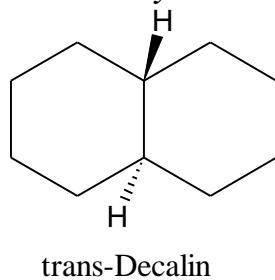


cas du 1-isopropyl-4-méthylcyclohexane



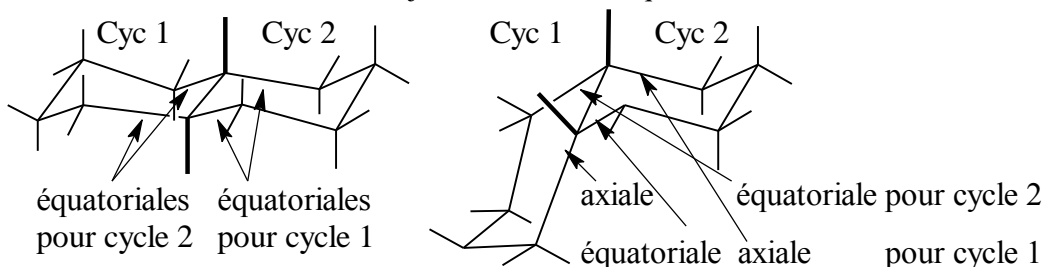
Dans les deux cas, le groupe isopropyle étant plus gros, c'est la conformation où ce groupe est en position équatoriale qui est la plus stable.

A.4. d) Cas de composé comportant deux cycles accolés par une liaison C-C



Le trans-Decalin est une molécule rigide où l'interconversion entre les formes chaise extrêmes pour les deux cycles n'est pas possible (ΔE trop élevé). Par contre dans l'isomère cis, les positions axiale-équatoriale des -H en cis peuvent être échangées (ΔE de l'ordre de 58-59 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le cis-Decalin est moins stable que le trans-Decalin

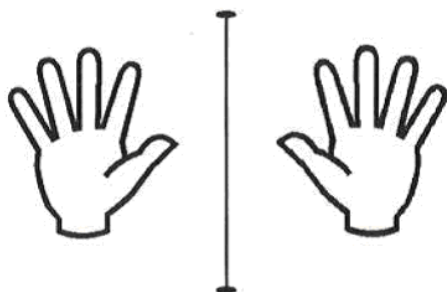
d'environ $8,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ car dans le trans- Decalin, les liaisons C-C autour des deux C de la liaison C-C commune aux deux cycles sont toutes équatoriales alors que dans le cis-Decalin, même lors de l'interconversion entre les deux formes chaise extrêmes, une liaison reste toujours axiale sur chaque C.



B. Les isomères de configuration

B.1. notion de chiralité, application à la chimie

La **chiralité** (du grec kheir = la main) est la propriété d'un objet qui n'est pas superposable à son image dans un miroir.



De nombreux objets de la vie courante possèdent cette propriété : la main, le pied, le pas de vis d'un escalier, d'un tire-bouchon, l'enroulement d'un escargot, etc.

Un objet qui possède cette propriété ne peut « interagir » que d'une certaine façon avec un autre objet qui possède également cette propriété. Exemple : on ne peut mettre qu'une main droite (ou gauche) dans un gant droit (ou gauche), idem pour un pied et une chaussure, etc..

En chimie, cette propriété que l'on rencontre aussi bien avec des édifices organiques que minéraux fait que l'édifice (molécule ou ion) qui est chiral ne pourra agir ou réagir qu'avec certains édifices qui lui correspondent en analogie de l'image de la main et du gant. Cette propriété est extrêmement courante en biochimie avec des implications importantes par exemple, dans l'industrie pharmaceutique où il est nécessaire de faire des synthèses asymétriques, c'est à dire de produire préférentiellement une des deux molécules (la « gauche » ou la « droite »).

Deux molécules, images l'une de l'autre dans un miroir sans être superposables sont dites **énantiomères**. Un mélange équimolaire de deux molécules énantiomères est appelé un **mélange racémique**.

Rem : La chiralité est une propriété d'une molécule (ou d'un objet) ; l'énantiométrie est une relation entre deux molécules.

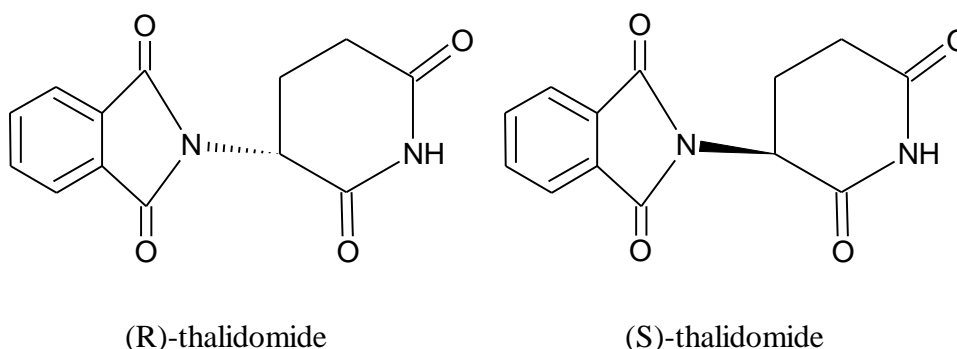
B.2. quelques exemples en chimie organique

Nos récepteurs olfactifs sont capables de distinguer des substances chirales :

<p>(R)-(d)-limonene (S)-(l)-limonene</p>	<p>(R)-carvone (S)-carvone</p>
<p>Le limonène R a un goût d'orange alors que le S a celui du citron</p>	<p>Le carvone existe sous deux formes dont l'une a l'odeur de la menthe verte et l'autre celle du cumin</p>

Un exemple plus dramatique

Dans le cadre du développement des médicaments, les firmes pharmaceutiques sont maintenant dans l'obligation de fournir aux patients des composés énantiomériquement purs pour la forme qui donne l'effet souhaité, à moins que l'on ne prouve que l'autre forme énantiomère est sans danger. Ceci est destiné à éviter des accidents dramatiques tels que celui des malformations congénitales (tératogénèse) provoquées par l'administration de la thalidomide vendue sous forme de mélange racémique (nom commercial : Softénon) pour calmer les nausées des femmes enceintes.. On a prétendu que c'est la forme S qui est tératogène tandis que le forme R a les propriétés sédatives pour lesquelles la thalidomide était conseillée dans les années 1950 ; mais ces faits ne semblent pas scientifiquement bien établis, en tout cas chez l'homme (voir Agranat, I., Caner, H. et Caldwell, J. (2002) Nature Reviews in Drug Discovery 1, 753-768). Depuis peu on a découvert de nombreuses propriétés thérapeutiques intéressantes (notamment pour le traitement de certains cancers) de la thalidomide. On a également constaté que les deux formes énantiomériques se convertissaient progressivement en mélange racémique (contenant 50 % des deux formes R et S) lors de sa métabolisation dans le milieu physiologique de sorte que l'on n'aurait probablement pas pu éviter les accidents de malformations congénitales même si la forme énantiomériquement pure R avait été commercialisée comme sédatif.



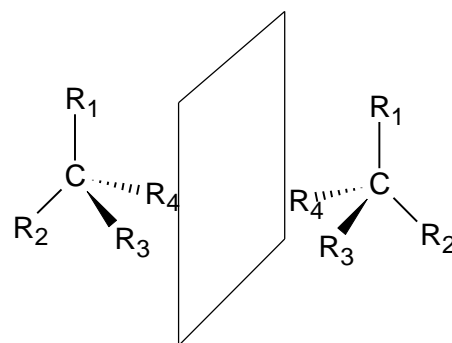
(Voir <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/thalidomide/start.html>)

B.3. conditions suffisantes de chiralité : l'existence d'un carbone asymétrique

La première mise en évidence d'une espèce chirale a été faite par Pasteur qui a séparé avec une pince à épiler sous un microscope les deux formes de l'acide tartrique. Pasteur a ainsi mis en évidence que cette molécule avait la particularité d'avoir des atomes de carbone asymétriques, c'est à dire des atomes de carbone tétraédrique dont les quatre substituants étaient différents.

Les quatre groupes substituants sont nécessairement différents pour que les deux molécules ne soient pas superposables.

L'existence d'un carbone asymétrique confère à la molécule qui le possède la propriété de chiralité (sauf exception par exemple dans la forme méso –voir plus loin-). Mais une molécule organique peut être chirale sans posséder de carbone asymétrique.



B.4. Propriétés géométriques qui entraînent nécessairement l'achiralité

Une molécule qui possède les propriétés de symétrie suivantes est nécessairement achirale :

- Centre de symétrie
- Axe de symétrie
- Plan de symétrie

En effet, une molécule qui possède un centre ou un axe de symétrie possède ipso facto plusieurs plans de symétrie et dès qu'il existe un plan de symétrie, la molécule est nécessairement superposable à son image spéculaire : il suffit de prendre ce plan comme plan du miroir.

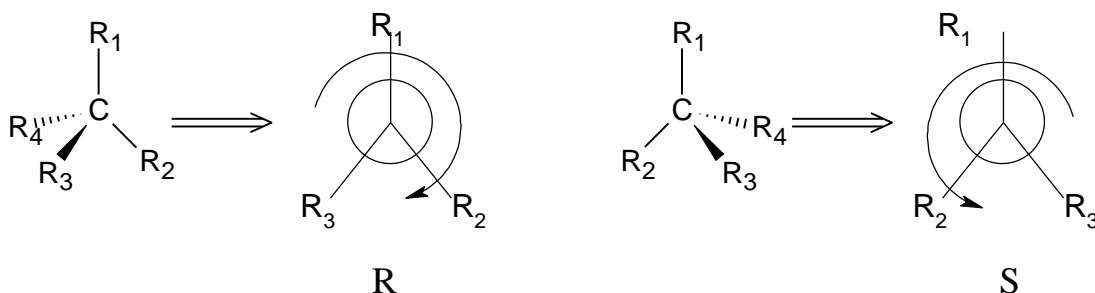
B.5. nécessité d'une nomenclature adaptée :

Deux molécules énantiomères ont exactement le même enchaînement carboné ainsi que les mêmes groupes fonctionnels, elles ont donc le même nom de base. Il est nécessaire pour les différencier de disposer d'une nomenclature adaptée

B.5. a) nomenclature R-S

Elle est définie à partir des règles CIP vues dans le chapitre précédent et sert à déterminer la configuration absolue d'un carbone asymétrique. Pour déterminer la nomenclature R-S d'un carbone asymétrique, on procède de la façon suivante :

- on définit l'ordre de préséance CIP pour les groupes substituants, soit par exemple $-R_1 > -R_2 > -R_3 > -R_4$
- on dispose le carbone asymétrique correspondant en projection de Newman **avec le groupe substituant le moins prioritaire derrière**
- suivant que les trois groupes prioritaires tournent :
dans le sens des aiguilles d'une montre \Rightarrow R
dans le sens opposé \Rightarrow S

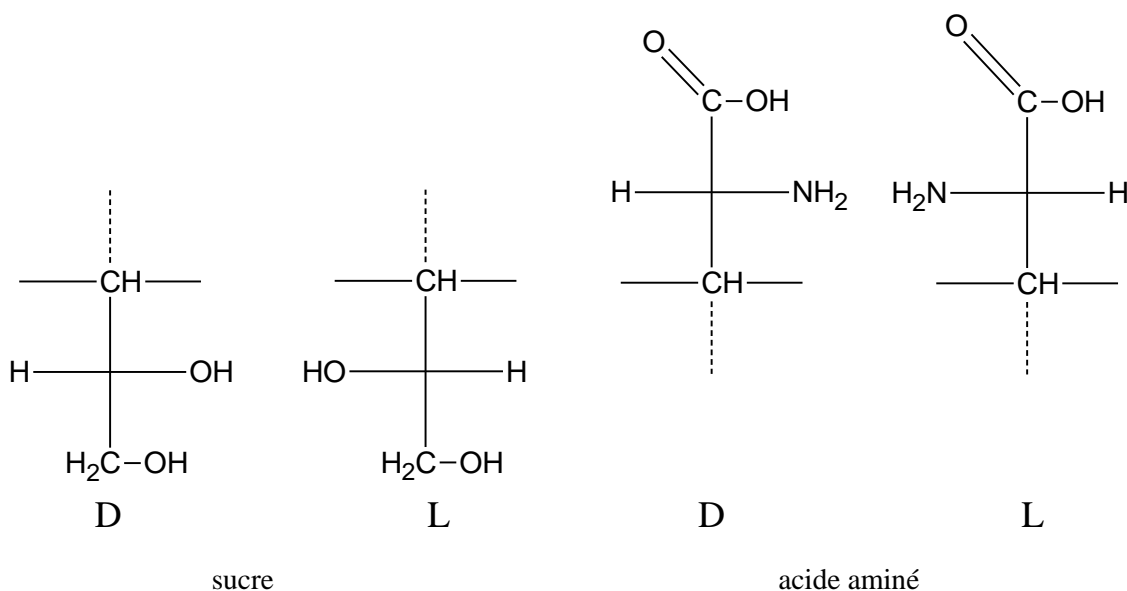


B.5. b) nomenclature D-L

Issue des travaux de Fischer, elle s'applique spécifiquement aux sucres et aux acides aminés.

Elle est déterminée, à partir de la représentation de Fischer de la molécule :

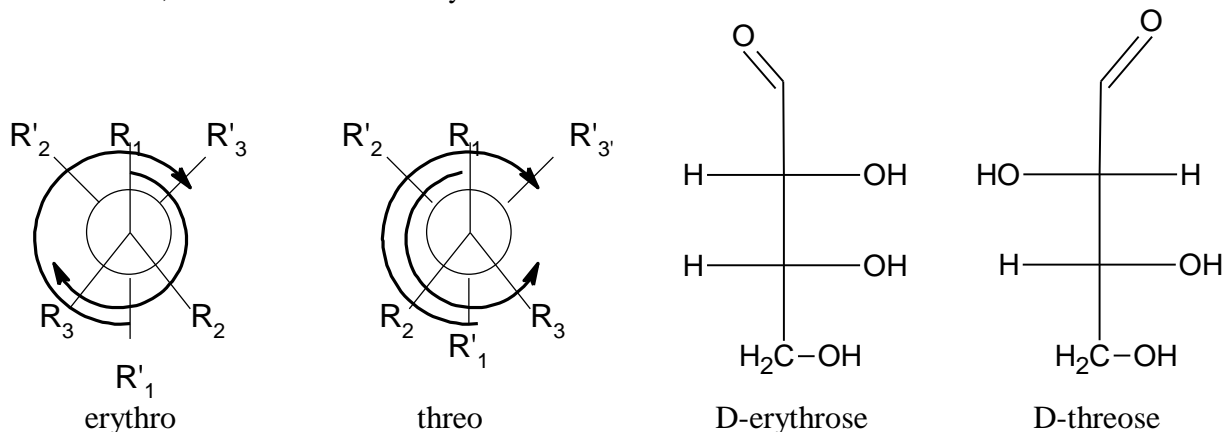
- pour les sucres :
par la position du groupe hydroxyle sur le deuxième carbone à partir du bas
- pour les acide aminés :
par la position du groupe amino sur le deuxième carbone à partir du haut



B.5. c) nomenclature erythro-thréo

Elle est également issue des travaux de Fischer sur les sucres et se déduit des deux sucres : le thréose et l'érythrose. Elle sert à déterminer les configurations relatives de deux atomes de carbone asymétriques adjacents :

- pour les deux carbones asymétriques adjacents, on classe respectivement les trois groupes substituants (sans tenir compte de celui correspondant au C asymétrique) soit par exemple pour l'un : $-R_1 > -R_2 > -R_3$ et pour l'autre : $-R'_1 > -R'_2 > -R'_3$
- on regarde la liaison C-C entre les deux carbone asymétriques en projection de Newman suivant que les trois groupes sur chaque C asymétrique tournent « dans le même sens » ou « en sens contraire », on définit les formes erythro et thréo :



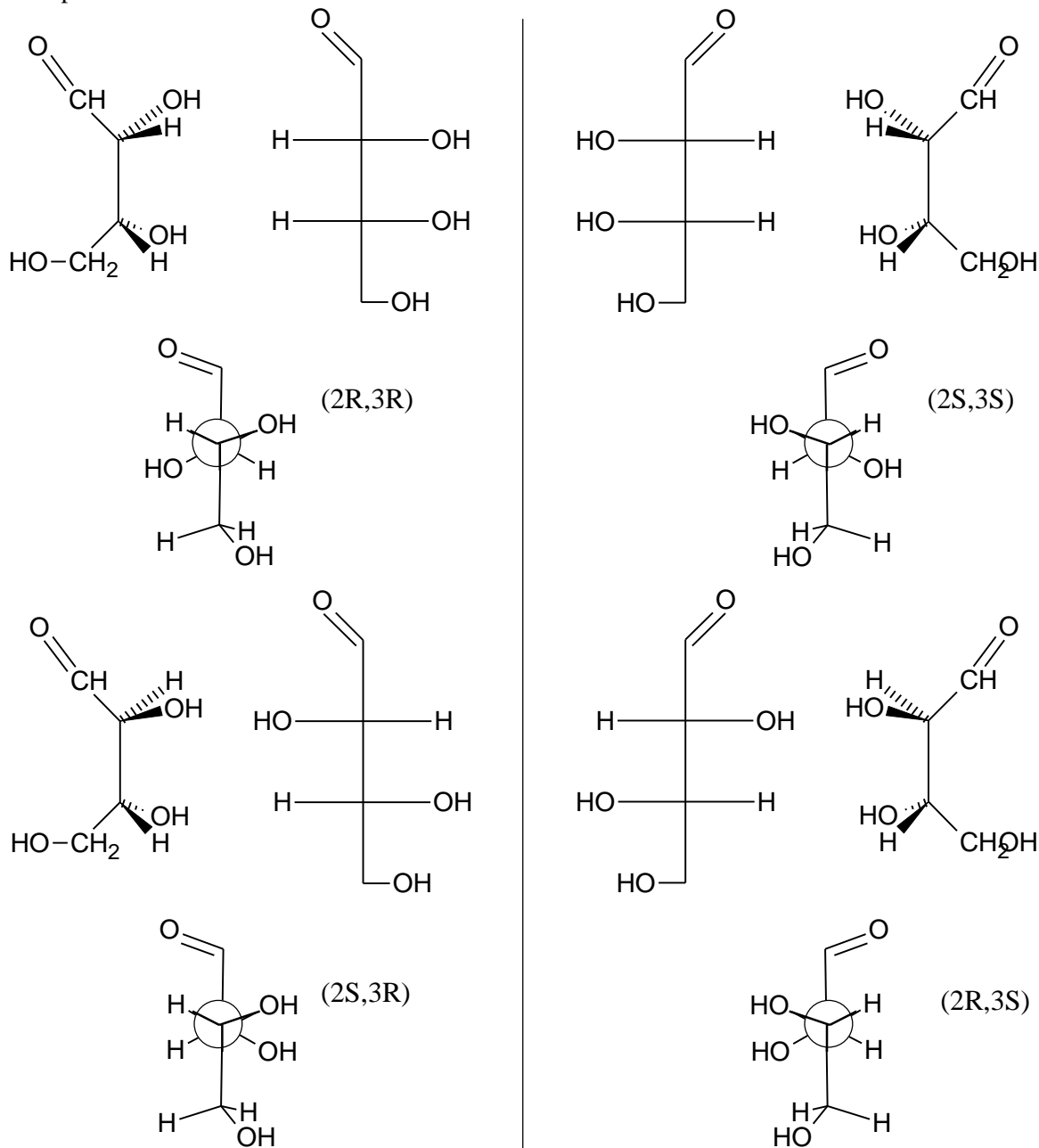
Les nomenclatures L-D et erythro-thréo ne sont pas des nomenclatures normalisées et devraient être de moins en moins utilisées. Ainsi le D-erythrose doit s'appeler le (2R,3R)-2,3,4-trihydroxybutanal et le D-thréose : le(2S,3R)-2,3,4-trihydroxybutanal. On notera que les préfixes stéréochimiques se placent toujours avant le nom, entre parenthèses dans l'ordre de atomes de carbone asymétriques concernés et séparés par une virgule.

B.6. cas de composés avec deux atomes de carbone asymétriques

Considérons un sucre particulier :

l'aldotérose de formule semi-développée : CHO-CHOH-CHOH-CH₂OH (2,3,4-trihydroxybutanal) qui comporte deux atomes de carbone asymétriques.

Cette molécule peut exister sous 4 formes différentes :

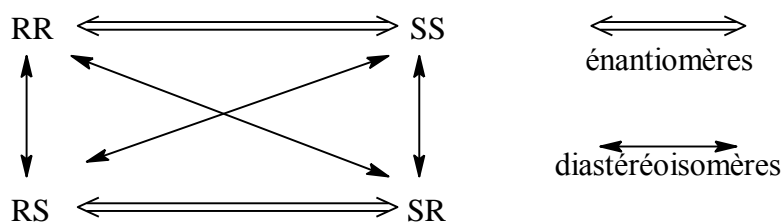


L'ordre de préséance (règles CIP) sur C2 et C3 est respectivement :

Pour C2 : -OH > -CHO > -C3 > -H

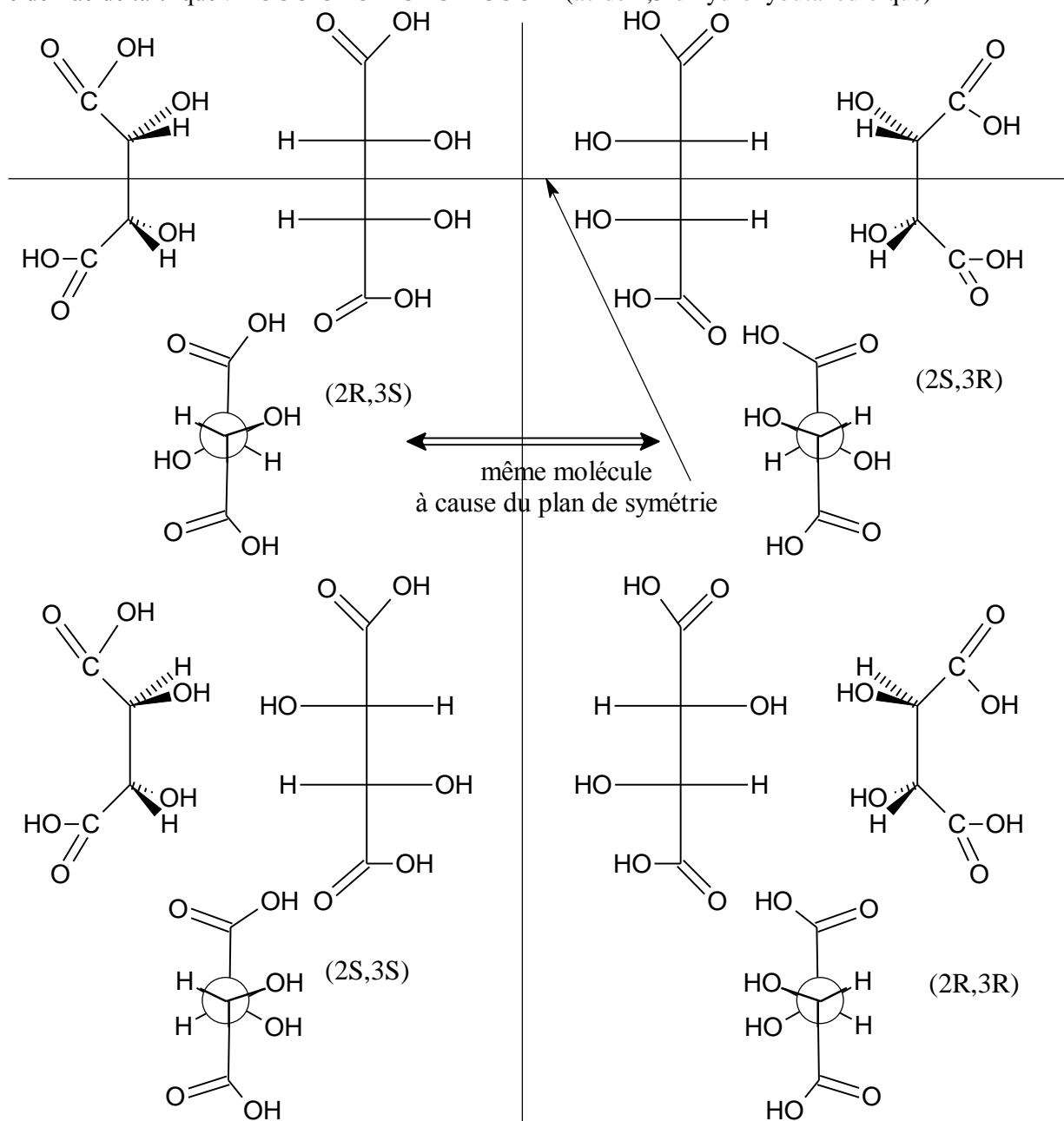
Pour C3 : -OH > -C2 > -CH₂OH > -H

Et les relations entre les différentes molécules sont les suivantes :



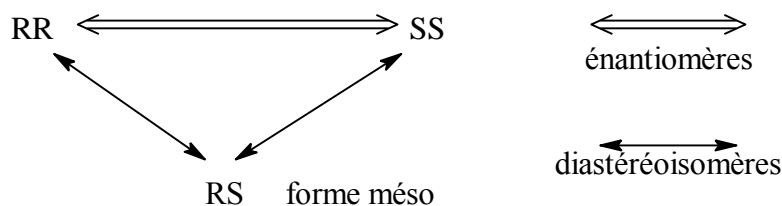
Dans le cas particulier où les 3 groupes substituants sur les atomes de carbone asymétriques sont identiques, cela induit une symétrie au sein de la molécule si bien que les formes RS et SR correspondent à la même molécule que l'on dénomme **la forme méso**.

Exemple de l'acide tartrique : HOOC-CHOH-CHOH-COOH (acide 2,3-dihydroxybutanedioïque)



L'ordre de préséance (règles CIP) sur C2 et C3 est respectivement (avec C1 pour COOH « en haut »):
 Pour C2 : -OH > -COOH > -C3 > -H Pour C3 : -OH > -COOH > -C2 > -H

Et les relations entre les différentes molécules sont les suivantes :



B.7. cas de composés comportant n atomes de carbone asymétriques (notion d'épimérie)

Dans le cas d'un composé à n atomes de carbone asymétriques, il y a donc a priori 2^n stéréoisomères. Ce nombre peut être diminué dans le cas de forme méso. Par ailleurs, deux stéréoisomères qui ne diffèrent que par la configuration d'un seul carbone sont appelés des **épimères**.

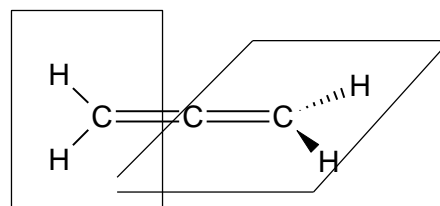
B.8. cas de composés ne possédant pas de carbone asymétrique.

Il existe des molécules organiques qui ne possèdent pas de carbone asymétrique et qui sont cependant chirales. Leur chiralité est due à une géométrie particulière.

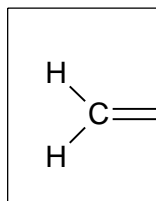
Quelques exemples :

B.8. a) Les allènes :

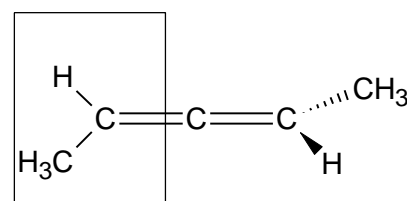
Ce sont des molécules qui possèdent deux doubles liaisons sur des atomes de carbone consécutifs. La chiralité provient du fait que les deux doubles liaisons sont dans des plans orthogonaux et intervient lorsqu'il y a des substituants différents sur les atomes de carbone extrêmes.



allène



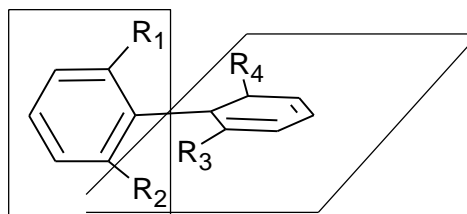
pas chirale (plan de symétrie)



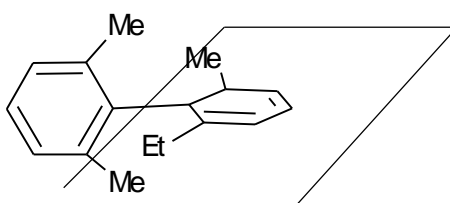
chirale (pas de plan de symétrie)

B.8. b) Les biphényles substitués :

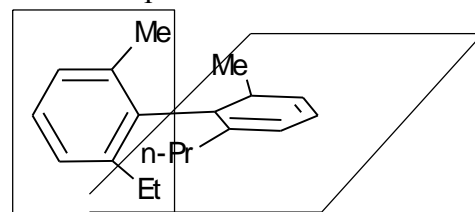
L'origine de la chiralité est analogue à celle des allènes : les deux plans des deux groupes phényles sont différents : les interactions entre les groupes substitués empêchent la libre rotation autour de la liaison C-C qui lie les deux noyaux aromatiques



deux noyaux aromatiques dans des plans différents



pas chirale (plan de symétrie)



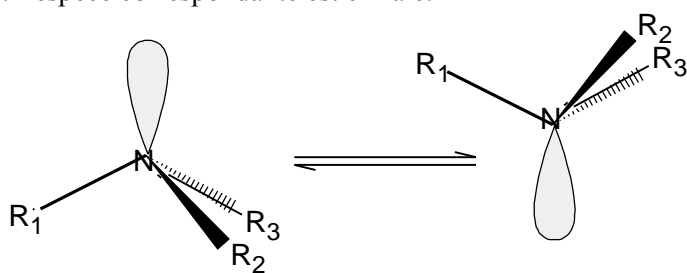
chirale (pas de plan de symétrie)

B.8. c) les composés de forme hélicoïdale.

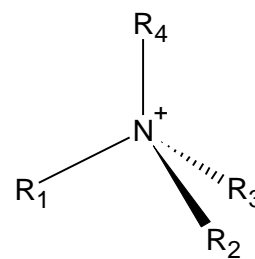
A cause du sens d'enroulement, une hélice est chirale. Tous les objets ayant une forme hélicoïdale sont donc chiraux : escalier, tire-bouchon, etc. mais aussi les molécules de forme hélicoïdale (hélécène, ADN, etc.)

B.8. d) les hétéroatomes

A cause de sa forme pyramidale à base triangulaire, l'ammoniac et les amines sont en perpétuelle inversion. Lorsque le doublet non liant est engagé dans une liaison comme dans un ion ammonium quaternaire, l'inversion est bloquée et l'espèce correspondante est chirale.

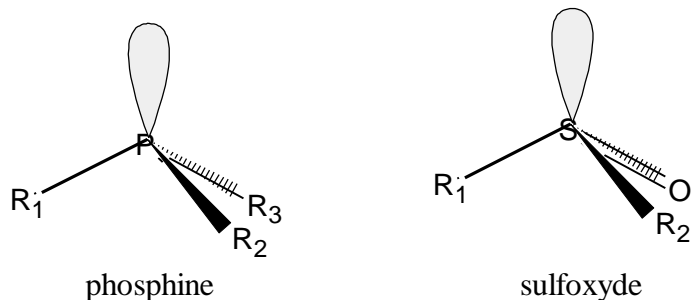


amine non chirale par inversion



ion ammonium chirale

Parce que l'inversion est beaucoup plus lente avec les éléments de la troisième période, les phosphines ($R_1R_2R_3P$) et les sulfoxydes ($R_1R_2S=O$) sont chirales.



B.9. propriétés optiques de molécules énantiomères

Deux molécules énantiomères ont les mêmes propriétés physiques mais leur comportement diffère devant une lumière polarisée.

B.9. a) qu'est ce qu'une lumière polarisée ?

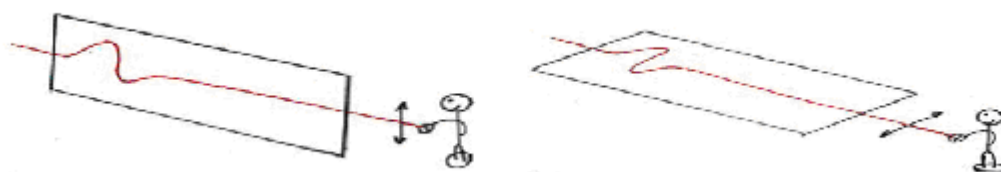
Les phénomènes de diffraction et d'interférence ne peuvent s'interpréter que dans le cadre d'un modèle ondulatoire de la lumière. Le phénomène de polarisation est une autre preuve que la lumière est une onde.

Pour interpréter la polarisation de la lumière, on peut se référer à l'onde se déplaçant le long d'une corde :

L'onde le long d'une corde est créée par le mouvement imprimé à la source par un expérimentateur : d'une part, l'onde est transversale puisque chaque point de la corde se déplace dans une direction perpendiculaire à la corde, d'autre part, si tous les points de la corde se déplacent dans le même plan, on dit que l'onde est polarisée.

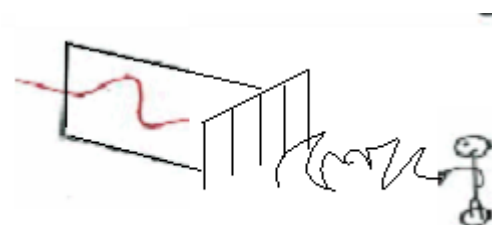
Onde polarisée dans un plan vertical

dans un plan horizontal

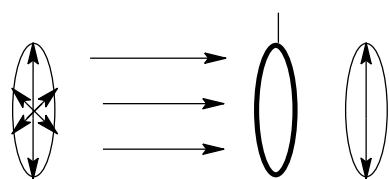


Si l'expérimentateur agit l'extrémité de la corde dans tous les sens, l'onde n'est pas polarisée, mais si on place un « peigne » sur la corde, celui-ci va sélectionner la partie de l'onde qui vibre dans la direction des dents du « peigne ». Après le « peigne », l'onde est polarisée : le « peigne » agit comme un polariseur.

On imagine que si on place un autre « peigne » perpendiculairement au premier, au delà de ce deuxième « peigne », il n'y aura plus d'onde le long de la corde. Le deuxième peigne agit comme un analyseur.



Cette même expérience peut être réalisée avec de la lumière :



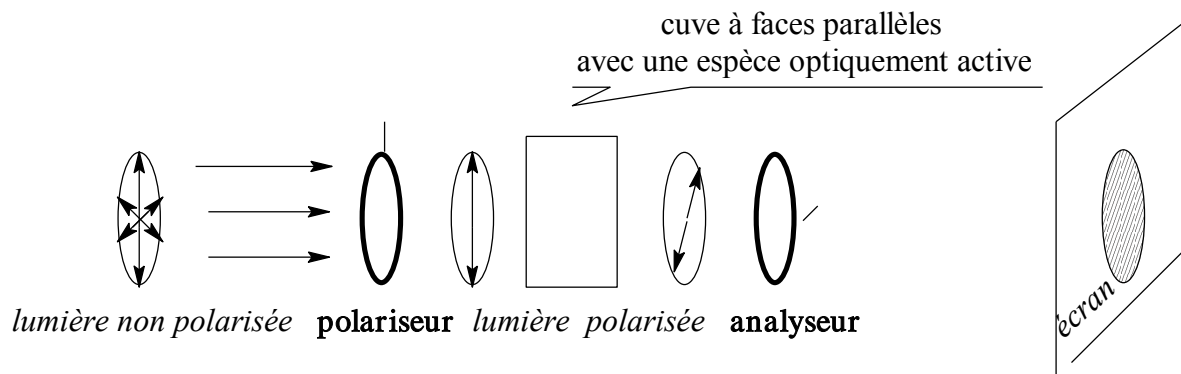
lumière non polarisée **polariseur** lumière polarisée **analyseur**



Lorsque l'analyseur est tourné à 90° par rapport au polariseur, il n'y a plus de lumière sur l'écran.

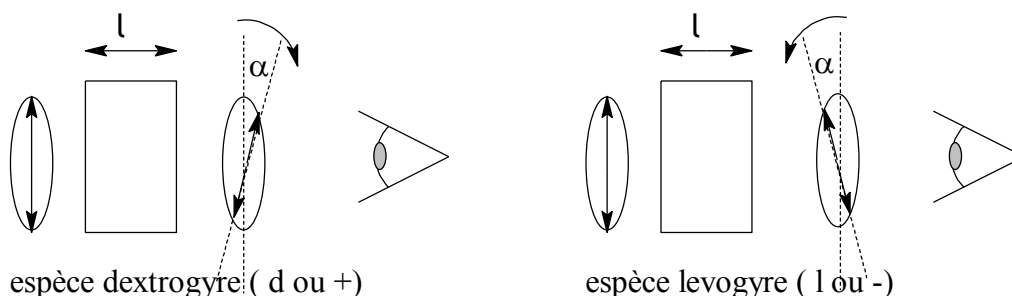
B.9. b) activité optique d'une espèce chimique

Si on place entre le polariseur et l'analyseur, une cuve à faces parallèles de longueur l comportant une espèce optiquement active, on observe que la lumière réapparaît sur l'écran



Interprétation : la substance optiquement active a tourné le plan de polarisation de la lumière d'un angle α ; pour retrouver l'obscurité sur l'écran, il faudra donc tourner l'analyseur du même angle..

Suivant que la substance a fait tourner le plan de polarisation vers la droite (pour un observateur recevant la lumière dans l'œil et regardant la source) ou vers la gauche on dit que l'espèce est dextrogyre ou levogyre.



B.9. c) pouvoir rotatoire d'une espèce chimique

On observe que, pour une cuve de largeur l avec une solution d'une espèce optiquement active X de concentration $[X]$, l'angle de déviation du plan de polarisation de la lumière suit une loi particulière :

$$\text{la loi de Biot : } \alpha = [\alpha]_{\lambda}^{\theta} l [X]$$

où θ désigne la température, λ , la longueur d'onde de la lumière incidente, α s'exprime en degré ($^{\circ}$), l en dm , $[X]$ en $g.cm^{-3}$, et le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_{\lambda}^{\theta}$ en $dm^{-1}.g^{-1}.cm^3$

Rem1 : Dans le cas de plusieurs espèces chimiques optiquement active, il faut faire la somme sur toutes les espèces

$$\text{actives d'où } \alpha = l \sum_i [\alpha_i]_{\lambda}^{\theta} [X_i]$$

Rem2 : On remarquera la parfaite analogie de l'expression de la loi de Biot avec la spectrophotométrie et la loi de

$$\text{Beer Lambert (} A = l \sum_i \epsilon_i [X_i] \text{)}$$

B.9. d) conséquences

Deux espèces énantiomères ont le même pouvoir rotatoire spécifique au signe près si bien qu'un mélange racémique (mélange équimolaire des deux espèces énantiomères) est inactif optiquement.

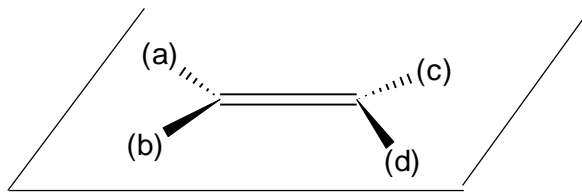
Il faut remarquer qu'il n'y a aucune relation entre la configuration absolue (R ou S) ou relative (D ou L) d'une espèce chimique et son pouvoir rotatoire levogyre (l ou -) ou dextrogyre (d ou +)

C. Stéréoisomérisation dans le cas des alcènes

C.1. géométrie de la double liaison

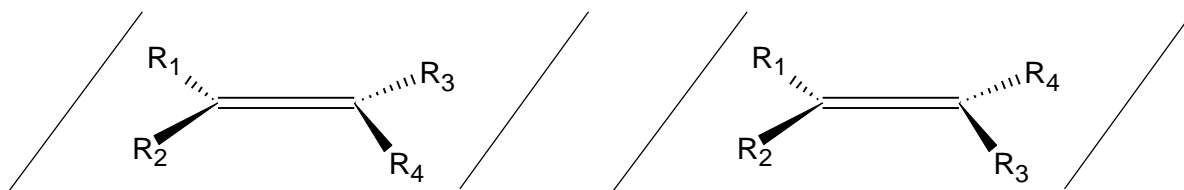
Un carbone trigonal est dans le même plan que les trois atomes auxquels il est relié si bien que dans le cas d'une double liaison les deux atomes de carbone doublement liés et les 4 atomes auxquels ils sont liés sont dans le même plan. Il n'y a pas libre rotation autour de la liaison C=C.

Rem : pour amener à échanger (c) et (d) par exemple, en laissant fixe (a) et (b), il faut passer une barrière énergétique correspondant à l'énergie de la liaison π qui est d'environ 300 kJ.mol^{-1} : cette barrière ne peut être surmontée spontanément. Il est cependant possible de le faire en apportant l'énergie correspondante sous forme de lumière par exemple.



C.2. conséquences

Lorsque les quatre groupes substituants sont différents, il y a alors deux stéréoisomères possibles :

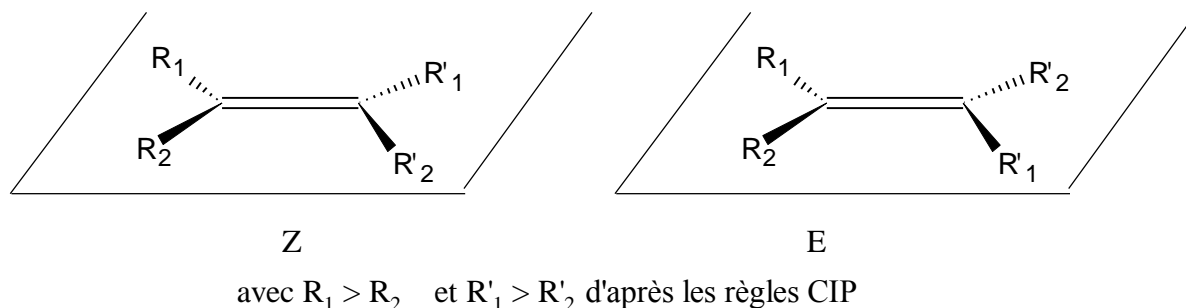


C.3. nomenclature spécifique : la nomenclature Z-E

Il faut pouvoir différencier ces deux isomères. Pour cela, on procède de la façon suivante :

Elle sert à déterminer les configurations relatives de deux atomes de carbone asymétriques adjacents :

- pour les deux carbones doublement liés, on classe respectivement les deux groupes substituants soit par exemple pour l'un : $-R_1 > -R_2$ et pour l'autre : $-R'_1 > -R'_2$
- si les deux groupes prioritaires sont du même côté par rapport à la double liaison alors on dit que l'on a l'isomère Z (comme Zusammen : ensemble en allemand) ; sinon l'isomère E (Entgegen : opposé en allemand)

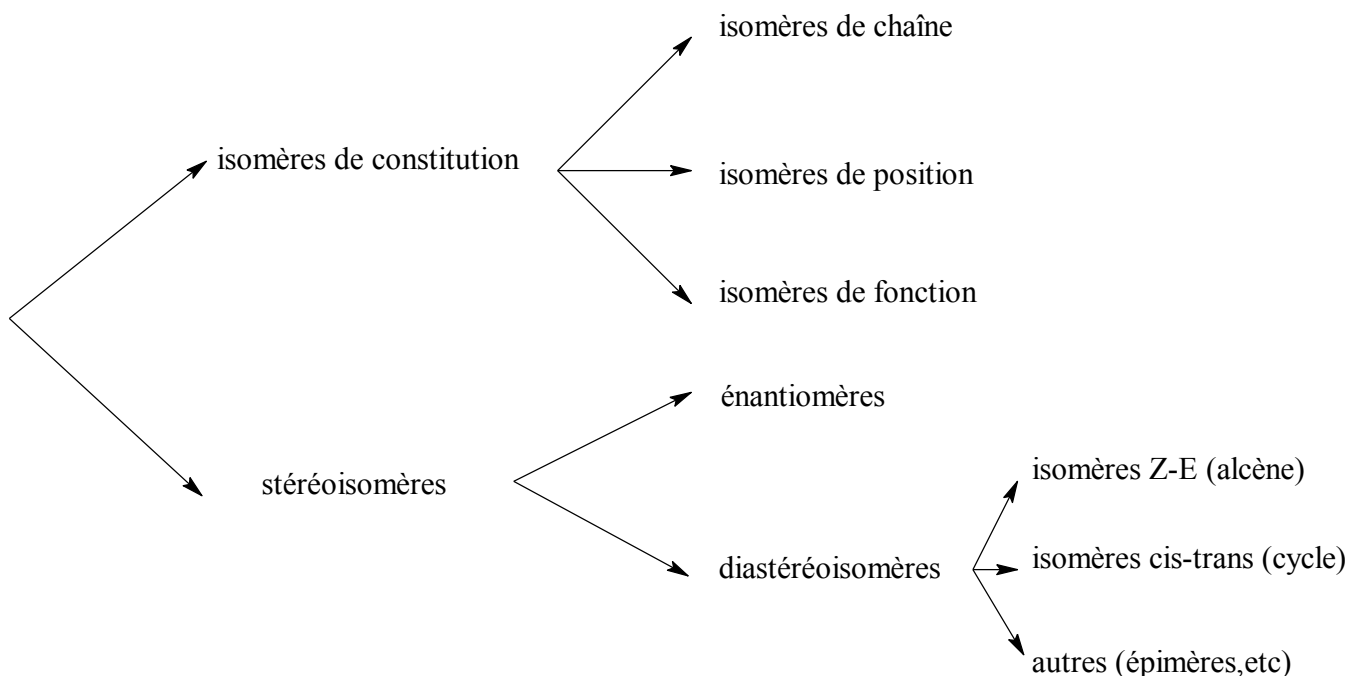


Dans le cas où deux groupes identiques sont sur les deux atomes de carbone doublement liés, si les deux groupes sont du même côté, on dit que l'on a l'isomère *cis* sinon l'isomère *trans*. Cependant cette nomenclature est moins générale que la nomenclature Z, E qui est la nomenclature normalisée.

Par ailleurs, on préfère aujourd'hui garder la nomenclature cis-trans pour les stéréoisomères dans le cas de composés cycliques.

D. Résumé sur les stéréoisomères

Le tableau ci-dessous regroupe toutes les notions sur les différents cas d'isomérisie:



Certains auteurs dénomment les conformères sous l'appellation d' « isomères de conformation » qui sont alors considérés comme un cas particulier de stéréoisomères. Cependant avec la définition donnée dans le chapitre II : « Des isomères sont des molécules différentes et isolables ... », on ne peut considérer les conformères comme des isomères puisque les conformères ne sont pas des espèces « différentes et isolables » tout au moins à température ambiante. Il est en effet impossible d'acheter une bouteille de « butane décalé » par exemple !