
LP32. Conformations et configurations

LUCILE SANCHEZ CAROLINE MORTAGNE

Prérequis :

- Isomérisation de constitution.
- VSEPR, Règles CIP
- représentation de Cram/Newman
- Théorie des orbitales moléculaires
- Polarisation de la lumière, polarimètre de Laurent
- Interaction de VdW
- Spectroscopie IR

Niveau de la leçon : CP

Références

- [1] *Bulletin de l'union des physiciens 777*. 1995.
- [2] J-P Dutasta L. Guy A. Collet, J. Crassous. *Molécules chirales, stéréochimie et propriétés*. CNRS Editions, 2006.
- [3] P. Arnaud. *cours de chimie organique*. Dunod, 1990.
- [4] F. LahitÃte B. Fosset, J-B Baudin. *Chimie tout en un PCSI*. Dunod, 2013.
- [5] S. H. Wilenl E. L. Elie. *stéréochimie des composés organiques*. lavoisier Tec et Doc, 1996.
- [6] F. Guyot L. Jullien S. Palacin M. Blanchard-Desce, B. Fosset. *Chimie organique expérimentale*. Hermann, 2002.

Table des matières

1	Analyse conformationnelle d'une molécule	1
1.1	Définition	1
1.2	Exemple de chaîne linéaire : le butane	2
1.3	Exemple de molécule cyclique : le cyclohexane	4
2	Stéréochimie de configuration	6
2.1	Définition	6
2.2	Propriétés physico-chimiques des stéréoisomères de configuration	8

3 Stéréochimie dynamique	10
3.1 Dédoublment d'un racémique	10
3.2 Synthèse asymétrique ou énantiosélective	12
3.3 Conclusion	13

le 12/11/2013

Introduction

Vous avez pu voir en classe de terminale la notion d'isomérisation. S'il semble évident que deux isomères de constitution (qui par exemple ne présentent pas les mêmes fonctions chimiques) ont des propriétés physico-chimiques très différentes, il est peut être moins intuitif de prévoir l'influence de la structure spatiale des molécules de même constitution. Pourtant, vous avez pu voir en biologie par exemple, que la structure 3D d'une protéine a un rôle déterminant sur son action dans l'organisme.

Dans cette leçon, nous allons ainsi étudier les molécules ne différant que par l'arrangement de leurs atomes dans l'espace appelés **stéréoisomères**.

Une première partie portera sur les stéréoisomères de conformation et une seconde partie étudiera les caractéristiques des stéréoisomères de configuration. Dans une troisième partie nous verrons quelques effets de la stéréochimie dans les réactions.

Pour ce faire, nous aurons besoin des outils, introduits dans les cours précédents, permettant de caractériser la structure spatiale d'une molécule à savoir la théorie VSEPR, les règles CIP, la représentation de Cram/Newman et quelques notions de théorie orbitale.

Nous supposerons aussi connues quelques notions sur la polarisation de la lumière.

1 Analyse conformationnelle d'une molécule

1.1 Définition

Une molécule n'est pas un arrangement statique d'atomes dans l'espace mais sa forme est sujette au bruit thermique et peut fluctuer. Considérons pour illustrer la molécule du butane, sa géométrie est soumise à des fluctuations :

- de la longueur des liaisons, qui vont osciller autour de leur position d'équilibre.
- des angles de flexions
- et des angles dièdres de rotation autour des liaisons simples.

Définition : Une conformation est une forme géométrique particulière que peut prendre une molécule lors de ces fluctuations thermiques sans que la connectivité des atomes ne soit modifiée.

Dans la suite de cette leçon, nous nous restreindrons à l'étude des différentes formes que peut prendre la molécule et leurs énergies associées ainsi que les états accessibles à

température ambiante en fonction de la rotation autour des liaisons simples.

1.2 Exemple de chaîne linéaire : le butane

On rappelle qu'une liaison σ résulte d'un recouvrement d'orbitales moléculaires présentant une symétrie axiale permettant la rotation. On considère une liaison simple H-H. Tous les angles de rotation de la molécule sont équivalents. En revanche en considérant la molécule de butane on remarque que tous les angles dièdres ne sont plus équivalents, on a rupture de symétrie. Certaines positions des groupes seront plus favorables et donc associées à des énergies potentielles chimiques plus basses.

Expérience : Utilisation du logiciel gabedit pour tracé le diagramme énergétique.
On ne considère que la rotation autour de l'angle $C_2 - C_3$.

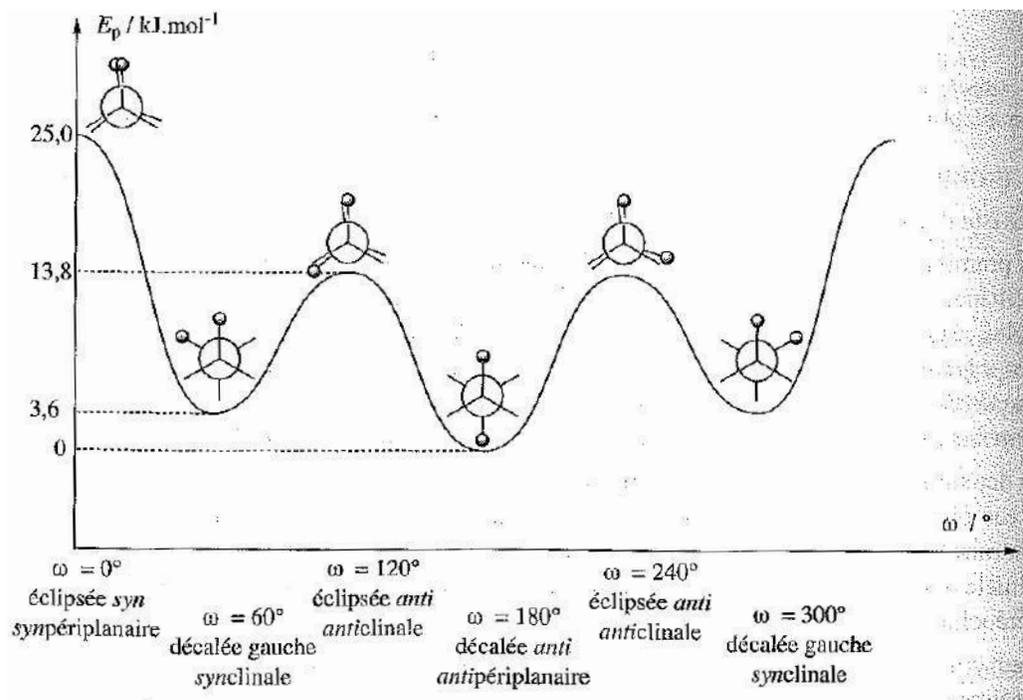


FIGURE 1 – p448 Chimie tout en un PC

Quelques conformations remarquables de la molécule de butane sont commodément représentés en représentation de Newman. Il s'agit des conformations éclipsées syn (noté par la suite ES) et anti (EA) qui correspondent à des maxima locaux d'énergie ainsi que décalée gauche (DG) et décalé anti (DA) qui correspondent à des minima locaux d'énergie.

Interprétation des sphères de Van der Waals : [Chimie tout en un PC p446] Les valeurs de l'énergie potentielle obtenu pour ces conformations particulières peuvent s'interpréter à l'aide du modèle des sphères dures.

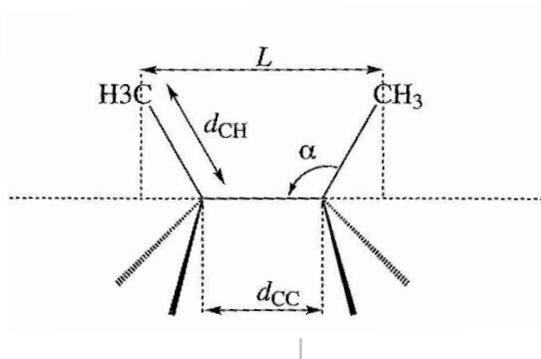
Chaque atome est ici caractérisé par un rayon de Van der Waals noté r_{VDW} . On détermine que

$$r_{VdW}(H) \approx 120 \text{ pm} \quad r_{VdW}(CH_3) \approx 200 \text{ pm}$$

Dans le cas de la conformation éclipsée du butane, on a :

$$d_{CH} = 111 \text{ pm} \quad d_{CC} = 153 \text{ pm}$$

avec d_{CH} et d_{CC} la distance entre deux atomes.



On note L la distance entre les carbones des deux groupes méthyles C_1 et C_4 . Le carbone étant tétravalent, la théorie VSEPR indique que l'angle de liaison α vaut $\alpha \approx 109.5^\circ$. On en déduit donc que $L = d_{CC} + 2\cos(180 - \alpha)d_{CC} = 255 \text{ pm} < 2 \times 200 \text{ pm}$.

On peut donc interpréter cette répulsion électrostatique comme un phénomène de **gène stérique** : La conformation la plus stable est obtenue lorsque les atomes sont les plus éloignés les uns des autres.

Cette déstabilisation est d'autant plus grande que la taille de la sphère de VdW modélisant le groupement est grande.

On comprend ainsi pourquoi $E(DA) < E(DG) < E(EA) < E(ES)$.

Définition : Un **conformère** est une conformation particulière qui représente un minimum local de l'énergie potentielle chimique.

Par conséquent les conformations décalées sont toutes des conformères.

Les énergies obtenues pour les conformations éclipsées s'interprètent pour leur part comme des états de transitions.

Définition : On appelle **barrière de rotation** l'énergie potentielle molaire qu'il faut fournir à la molécule pour passer d'un conformère au prochain conformère par rotation de l'angle dièdre.

Un équilibre existe entre les formes explorées par la molécule au cours du temps et à température ambiante, $\tau_{interconversion} \approx 10^{-6} \text{ s} \ll \tau_{tude}$ il est donc impossible d'isoler des conformations dans cette gamme de température.

Équilibre thermodynamique :

On compare les énergies des différents conformères à l'énergie thermique afin de déterminer leurs proportions à température ambiante. [Chimie tout en un p449].

Comme il existe un équilibre thermodynamique entre toutes les conformations de la molécule on peut utiliser la statistique de Boltzmann.

La probabilité qu'une molécule soit dans un état d'énergie E_p est proportionnelle à $e^{-\frac{E_p}{kT}}$. La décroissance exponentielle de la probabilité avec E_p nous pousse à considérer en première approximation que les conformères.

On a ainsi, $P_{DA} + P_{DG} = 1$ avec $P_{DA} = Ke^{-\frac{E_{DA}}{kT}}$ et $P_{DG} = 2Ke^{-\frac{E_{DG}}{kT}}$

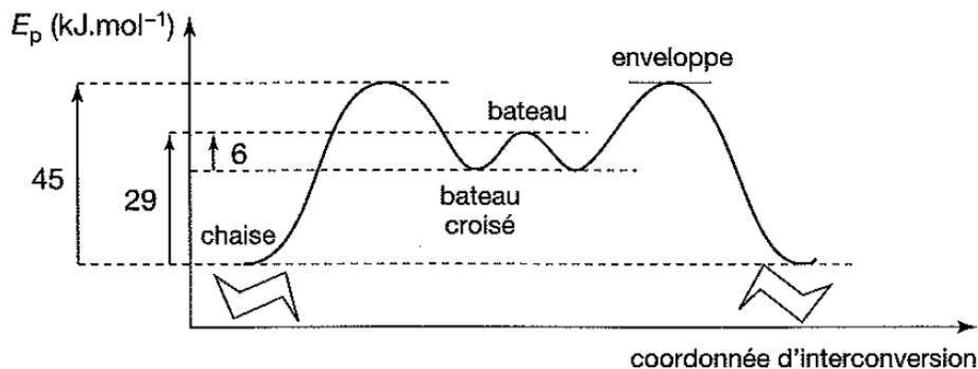
On obtient à partir de là que $P_{DA} = \frac{P_{DA}}{P_{DA}+P_{DG}} = \frac{1}{1+2e^{\frac{E_{DA}-E_{DG}}{kT}}}$

En prenant $T = 298 \text{ K}$, et $E_{G-EA} = 3,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ on obtient $P_{DA} = 68\%$ et chacune des conformations décalé gauche à une probabilité d'existence de 16 %.

Remarque : Dans certaines molécules comme l'éthylène glycol la présence d'une liaison OH favorise la configuration décalé gauche plutôt que anti.

1.3 Exemple de molécule cyclique : le cyclohexane

On effectue l'analyse conformationnelle de la molécule de cyclohexane. La chaîne est ici fermée et une nouvelle contrainte s'ajoute au système. Chaque carbone tend à avoir un angle 109,5 degrés entre ses liaisons mais le cycle impose la connectivité des carbones. Cette contrainte se nomme **tension de cycle**. Pour remplir cette condition, le cyclohexane n'est pas plan et adopte différentes conformations du fait des rotations des liaisons.



Comme précédemment nous allons nous intéresser à quelques conformations particulières : les conformères chaises et bateaux croisés et les conformations enveloppes et bateau qui jouent le rôle d'état de transition.

La barrière énergétique entre la conformation chaise et bateau croisé est de l'ordre de 23 kJ.mol^{-1} . Cette donnée permet, à partir du même calcul statistique que précédemment, de montrer que la probabilité d'obtenir une conformation chaise est supérieure à 99 % à température ambiante. Dans cette conformation en effet, les angles de liaisons sont de 111 degrés ce qui est proche de la valeur idéale de 109,5 degrés prédite par la théorie VSEPR.

Malgré la barrière énergétique assez haute entre la conformation chaise et la conformation enveloppe (46 kJ.mol^{-1}) le passage d'une chaise à une autre s'effectue avec un taux d'interconversion de l'ordre de 2.10^5 s^{-1} à T_{amb} !

Le cyclohexane substitué :

La dégénérescence énergétique entre les deux conformations chaise est levée lorsque l'on remplace un atome du cycle par un (ou plusieurs) autre atomes, on parle alors de cyclohexane **substitué**.

Si l'on remplace par exemple un atome d'hydrogène par un groupement méthyle, celui-ci peut être placé dans le cycle :

- soit en position **axiale** , i.e qui sort du plan moyen du cycle
- soit en position **équatoriale**

La distance entre les atomes placés en position axiale ne dépend pas de la longueur de la liaison. En revanche, les atomes placés en position équatoriale vont pouvoir diminuer la gêne stérique en s'éloignant les uns des autres. Par conséquent la conformation la plus stable de la molécule sera celle pour lequel le plus gros substituant (s'il y en a plusieurs) sera placé en position équatoriale.

Revenons maintenant sur les deux conformations chaises du cyclohexane. On remarque que le phénomène d'interconversion a pour conséquence de faire passer tous les atomes hydrogènes de la position équatoriale à la position axiale. Par conséquent, l'une des deux conformations chaises va être privilégiée par rapport à l'autre pour cyclohexane substitué.

Il peut être intéressant de considérer de quelle manière différents substituants vont lever cette dégénérescence. [Chimie tout en un p455]

Plus généralement, pour un cyclohexane substitué par un groupe $-X$, on appelle A la différence d'énergie potentielle molaire entre le conformère chaise où $-X$ est en position axiale et le conformère chaise où $-X$ est en position équatoriale :

$$A = E_p(\text{C}_6\text{H}_{11} - X_{\text{axial}}) - E_p(\text{C}_6\text{H}_{11} - X_{\text{équatoriale}}).$$

Groupe $-X$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{Cl}$	$-\text{CN}$	$-\text{CO}_2\text{H}$
Valeur $A / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	7,3	9,2	20	2,5	0,8	5,9

TABLE 7.3 – Valeurs de A pour différents substituants

Quand A est trop grand la molécule est bloquée dans la conformation équatoriale, c'est le cas pour le substituant tertbutyle par exemple. En outre, dans certains cas la barrière qui sépare deux conformères peut être suffisamment élevée pour leur conférer une durée de vie suffisante pour les isoler à température ambiante. On parle alors **atropoisomérisation**.

Après s'être attaché aux différentes formes que peut prendre une même molécule nous allons maintenant nous focaliser sur l'étude des molécules qui diffèrent par l'arrangement de leurs atomes dans l'espace. On ne tiendra pas compte des différentes conformations que celles-ci peuvent prendre.

2 Stéréochimie de configuration

2.1 Définition

On appelle **stéréoisomères de configuration** des molécules **différentes** ayant la même formule développée plane, c'est à dire le même enchainement d'atomes, mais dont la disposition dans l'espace est différente.

L'existence de ces structures stéréoisomères implique celle **d'éléments stéréogènes** que l'on peut nommer à l'aide de **descripteurs stéréogéniques**.

La double liaison : La double liaison est un élément stéréogène. Il n'est en effet pas possible de tourner autour d'une double liaison car la liaison π qui la compose ne possède pas de symétrie axiale. On obtient ainsi deux configurations différentes, Z et E. En terminale vous n'avez vu que des cas simples où les substituants étaient identiques. La notion Z et E est cependant applicable lorsque les substituants de part et d'autre de la double liaison sont différents. On applique les règles CIP. La configuration Z s'obtient lorsque les substituants les plus importants sont du même côté.

Exemple du 1-bromo-1-fluoro-2-chloroéthène :



Le carbone asymétrique :

Expérience : Utilisation de modèles moléculaires.

Le **carbone asymétrique** est aussi un élément stéréogène¹. Il s'agit d'un carbone relié à quatre atomes ou groupes différents. Pour le décrire précisément, on lui associe deux descripteurs R et S.

Pour ce faire, on commence par classer les substituants du carbone à l'aide des règles CIP. On place alors le groupement le plus faible vers l'arrière et l'on regarde dans quel sens on relie les trois groupements restant par ordre décroissant d'importance. Si l'on tourne vers la droite le carbone est dit **R**, (du latin *rectus*), sinon il est dit **S** (*sinister*).

On remarque que ces deux carbones asymétriques sont l'image l'un de l'autre dans un miroir.

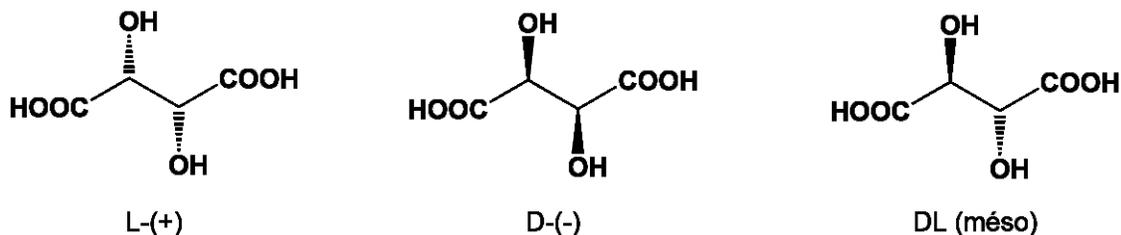
Les stéréoisomères de configuration sont ainsi classés en deux groupes :

- les **énantiomères** dont l'image dans un miroir (=image spéculaire) est non superposable à la molécule de départ. Les deux molécules énantiomères sont dites **chirales**.
- les diastéréoisomères ne vérifient pas cette propriété.

Exemple de l'acide tartrique

Il s'agit du premier couple d'énantiomère découvert par Pasteur en 1848.

1. (découvert par Le Bel et Van't Hoff en 1874)



Cet exemple illustre le fait que si la présence d'un élément stéréogène permet d'obtenir la chiralité ce n'est plus le cas lorsqu'il y en a plusieurs. Ainsi le composé dit **méso** de l'acide tartrique est achiral.

Condition générale de chiralité :

Une molécule est chirale si et seulement si elle ne possède aucun **axe impropre de symétrie**. Une molécule possède un axe impropre d'ordre n S_n (notation utilisé en théorie des groupes) si une rotation de $\frac{2\pi}{n}$ autour de cet axe suivi d'une réflexion par un plan perpendiculaire à cet axe engendre une image superposable à l'objet initial. Un tel axe est assez difficile à trouver, on pourra repérer en pratique que :

- pour $n=1$, la présence de S_1 est équivalente à celle d'un plan de symétrie
- pour $n=2$, il s'agit d'un centre de symétrie

Remarque : il arrive fréquemment qu'une molécule soit chirale dans certaines conformations et achirale dans d'autres. Ainsi la molécule d'éthane présente plusieurs plans de symétrie dans la conformation éclipsée et décalée mais n'en présente pas dans une conformation intermédiaire entre ces deux extrêmes. Un composé n'est dit chirale que s'il l'est dans toutes ses conformations. Il ne s'agit pas d'une définition a priori, mais du constat expérimental qu'un composé achiral dans l'une de ses conformations ne présente pas les propriétés qui sont la conséquence de la chiralité. [Paul Arnaud]

Autre molécules chirales : [JLFM2 p15]

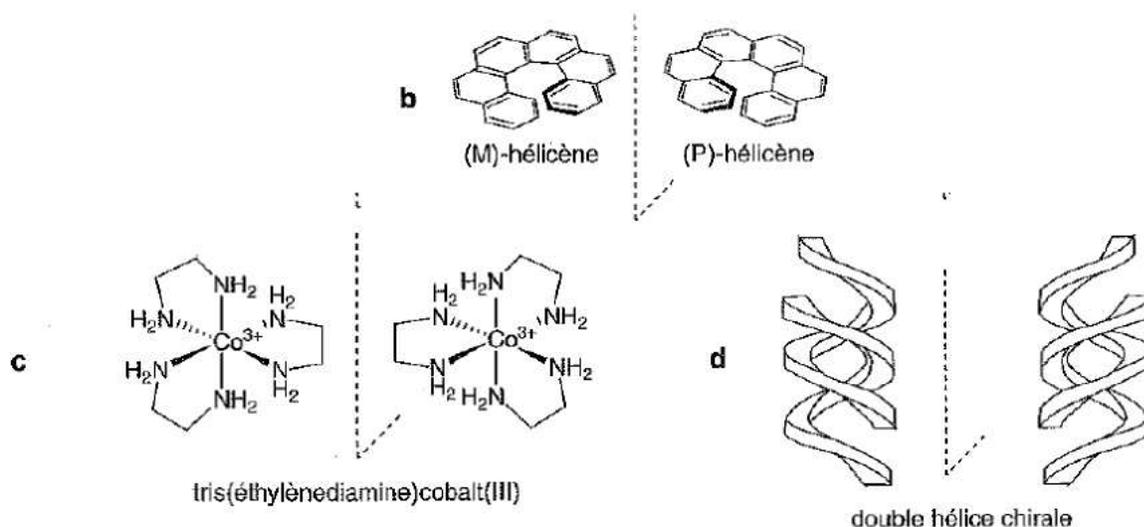
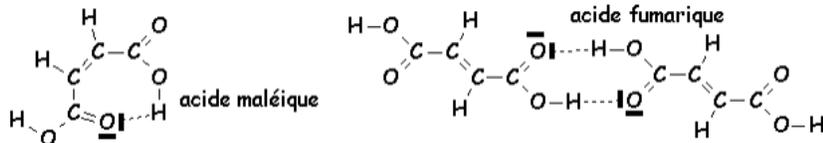


Figure 2.1 Exemples d'énantiomères.

2.2 Propriétés physico-chimiques des stéréoisomères de configuration

Pour fixer les idées, comparons les propriétés de deux diastéréoisomères : l'acide maléique (isomère Z) et fumarique (isomère E). [BUP n777 p 1575]



Deux caractéristiques majeures de ces deux isomères sont responsables des différences entre leurs propriétés physiques :

- L'isomère (E) présente un centre de symétrie et par conséquent un moment dipolaire nul, contrairement à l'isomère (Z). Par conséquent l'acide maléique est beaucoup plus soluble dans un solvant polaire que l'acide fumarique. Les solubilités dans l'eau sont respectivement égales à $780\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $6.3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
- D'autre part l'isomère (Z) présente une liaison hydrogène intramoléculaire. Cette liaison va avoir un impact sur le caractère acide de ces deux isomères. L'acide maléique possède deux pK_a éloignés : $pK_{a1} = 1.83$ et $pK_{a2} = 6.59$. En effet la présence de la liaison hydrogène stabilise la base "maléate" (?), la première acidité de l'acide maléique est donc forte, mais la deuxième est faible. L'acide fumarique en revanche possède deux acidités proches $pK_{a1} = 3.03$ et $pK_{a2} = 4.44$.

D'autre part, la liaison hydrogène intramoléculaire de l'acide maléique réduit le nombre de liaisons hydrogènes intermoléculaires disponibles par rapport à l'acide fumarique. Par conséquent la phase solide de l'acide maléique est déstabilisée. On s'attend donc à devoir fournir moins d'énergie thermique pour briser la cohésion de la phase solide de l'isomère (Z) par rapport à (E). Les températures de fusions sont respectivement égales à 131°C et 287°C .

Expérience au banc Kofler

La différence entre les positions relatives des atomes au sein de la molécule est la cause des différentes propriétés physico-chimiques de deux diastéréoisomères.

En revanche deux énantiomères ont une position relative des atomes au sein des deux molécules identique. Ils possèdent alors des propriétés physico-chimiques usuelles identiques (température de fusion, pK_a ...) et sont généralement indiscernables. Toutefois, deux énantiomères peuvent toujours être distingués par leur **pouvoir rotatoire** (ou **activité optique**).

Cette propriété, est propre aux substances chirales : si une onde, polarisée rectilignement traverse une substance chirale, son plan de polarisation est dévié d'un angle α donné par la **loi de Biot** : [Molécule chirales p 148]

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda, \text{solvant}, T}^0 \cdot l \cdot c$$

où

l = longueur du trajet de la lumière dans la solution (en dm)
 c = Concentration massique en substance active ($eng.cm^{-3}$)
 $[\alpha]_{\lambda, solvent, T}^0$ = pouvoir rotatoire spécifique, propre à chaque composé, dépendant de la longueur d'onde de la lumière utilisée (dépendance en $\frac{1}{\lambda^2}$ en dehors des zones d'absorption de la molécule), du solvant et de la température. Il s'exprime en $deg.dm^{-1}.cm^{-3}.g^{-1}$
 Dans une moindre mesure $[\alpha]^0$ dépend aussi de c .

Deux énantiomères ont des pouvoir rotatoires identiques en valeur absolue, mais opposés. Celui qui fait tourner le plan de polarisation vers la droite pour l'observateur qui reçoit le rayon lumineux est dit **dextrogyre**, il est noté (+). Le second est dit **lévogyre** et est noté (-). En l'absence de réaction, les pouvoirs rotatoires sont additifs.

En pratique la loi de Biot permet de doser des substances optiquement actives par la mesure de l'angle α , cette technique est appelée **polarimétrie**.

Généralement, les composés chiraux se rencontrent dans leur mélange équimolaire de leurs deux énantiomères, on parle alors de **mélange racémique** ou tout simplement de **racémique**.

Par additivité de la loi de Biot, on remarque tout de suite qu'un mélange racémique n'est pas optiquement actif. En effet

$$\alpha = [\alpha]_{+}^0.l.c_{+} + [\alpha]_{-}^0.l.c_{-} = 0$$

D'autres propriétés du racémique diffèrent de celles des énantiomères. Sa température de fusion par exemple est en général plus élevée que celle des énantiomères.

Les diastéréoisomères étant des molécules assez différentes, possèdent des propriétés physico-chimiques distinctes qui les rendent facilement séparables. Il est plus difficile en revanche de distinguer et de séparer deux énantiomères. Cependant, la (-) carvone présente soit une odeur de menthe et la (+) carvone une odeur de cumin.

Expérience : [JFLM2 p16]
Faire tourner la carvone.

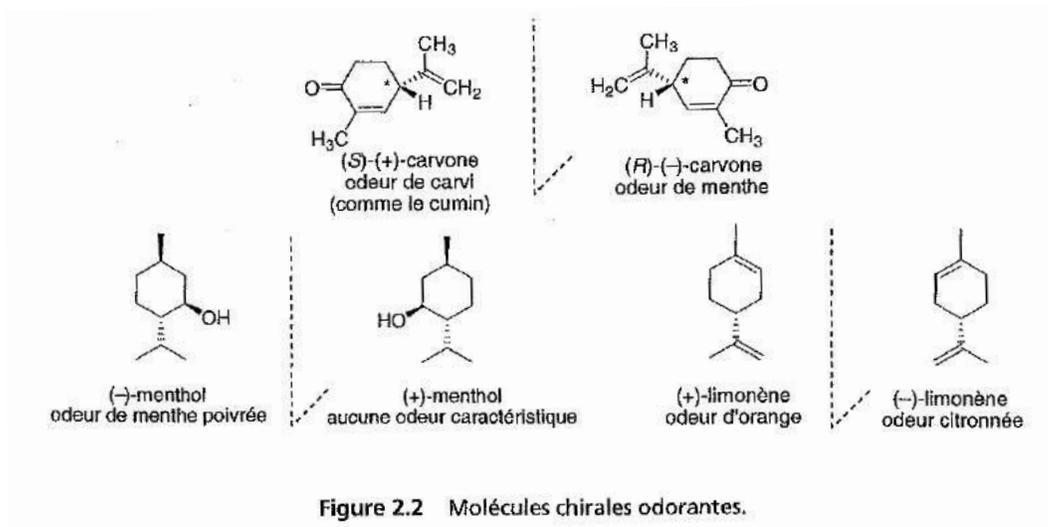


Figure 2.2 Molécules chirales odorantes.

Nos récepteurs olfactifs en effet sont chiraux et distinguent les deux énantiomères. On met ainsi en évidence que les caractères physico-chimiques de deux énantiomères diffèrent

dans un univers chiral. Cette chiralité de nos récepteurs provient du fait que les acides- α -aminés qui composent les protéines sont chiraux. On peut citer en exemple le racémique de la thalidomide qui fut prescrit dans les années 50 pour soulager les femmes enceintes contre les nausées. Si l'isomère (R) avait les vertus thérapeutiques voulues, l'isomère (S) en revanche était susceptible de provoquer des malformations foetales de types monstrueux [JFLM2 p 15]. La séparation de deux énantiomères est ainsi d'importance.

Après s'être intéressé à la stéréochimie dite **statique** qui étudie les architectures moléculaires et leurs propriétés physico-chimiques nous allons nous focaliser sur les aspects stéréochimiques des réactions (ce qui constitue le domaine de la **stéréochimie dynamique**) et principalement sur les techniques de séparations d'énantiomères.

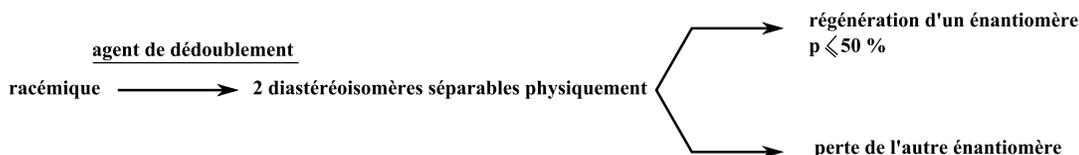
3 Stéréochimie dynamique

3.1 Dédoublement d'un racémique

De nombreuses réactions aboutissent à la formation d'un mélange des deux énantiomères. On suppose ici que l'on dispose d'un mélange racémique et que l'on veuille conserver un seul énantiomère d'intérêt.

On appelle alors **dédoublement** la séparation d'un racémique en ces deux énantiomères. Ce dédoublement peut s'effectuer :

- Par des techniques physiques telles que :
 - La chromatographie sur substrat chiral
 - La cristallisation : [Molécules chirales] En 1848, Pasteur en observant au microscope les cristaux du racémate de l'acide tartrique découvre qu'il est en fait constitué de deux sortes de cristaux. Après un tri mécanique et la resolubilisation des deux types de cristaux, il remarque que l'un fait tourner la lumière dans un sens et l'autre dans l'autre. Pasteur a eu énormément de chance, car cette technique de séparation repose sur le dédoublement **spontané** du racémique lors de sa cristallisation où l'on a alors formation d'un conglomerat de cristaux (+) et (-). Cela se produit dans environ 5 % des mélanges racémiques!!! Dans les autres cas, le cristal comporte les deux formes au sein d'une même maille.
- A l'aide de diastéréoisomères :

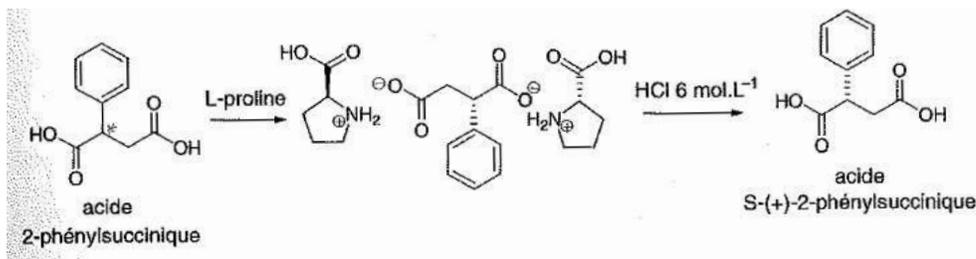


Cette méthode de séparation implique l'utilisation d'un **agent de dédoublement** chiral. Ainsi, la réaction avec une molécule chirale énantiomériquement pure transforme les deux énantiomères du mélange racémique en diastéréoisomères qui à la différence des premiers seront facilement séparables. Le rendement est ainsi inférieur ou égal à 50 %.

Quelque soit la nature de la transformation chimique utilisée dans un dédoublement, la réaction est soit réversible soit elle conduit éventuellement d'une façon ou d'une autre

au produit de départ séparé en ses composants énantiomériques.

Expérience : [JFLM2 p 23]



On dédouble l'acide 2-phénylsuccinique au moyen d'une molécule chirale la L-proline par formation de sels diastéréoisomères avec les deux énantiomères. Seul le sel de l'isomère (-) est soluble dans l'isopropanol, l'autre précipite. On dissout alors une quantité de mélange racémique dans de l'isopropanol et on ajoute de la L-proline. Le mélange est ensuite porté à reflux. (*détail du principe du montage à reflux et précautions expérimentales dans le Blanchard, p11*)

Après avoir récupéré le solide formé par filtration sous vide et lavage à l'acétone, on casse le sel en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré à froid. L'acide 2-(+)-phénylsuccinique, électriquement neutre, reste insoluble dans l'eau tandis que la L-proline sous sa forme ionique acide devient soluble. On travaille ici à basse température car la solubilité diminue avec la température. On filtre ensuite l'acide sous vide et on le lave à l'eau froide.

Remarque : Pour le lavage et la filtration, on casse le vide, on émiette le solide afin de bien le rincer et enlever les impuretés présentes dans le solide, on le rince ensuite à l'eau et on ne remet le vide qu'après. L'eau glacée est utilisée pour ne pas solubiliser le solide. Ne pas oublier de mouiller le papier filtre pour bien le faire adhérer. Cela permet aussi de le faire gonfler pour obtenir sa porosité nominale. [p 43 Blanchard]

Pour purifier le solide, on effectue une recristallisation : on le dissout à chaud dans un minimum de solvant pour obtenir au refroidissement une solution saturée en acide (+) qui cristallise. On suppose que les impuretés sont alors solubles dans le solvant et seront évacuées lors d'une autre filtration.

On mesure ensuite la température de fusion du produit en préparation. On obtient $\theta_f = \pm 1^\circ\text{C}$. La température de fusion de l'acide 2-(+)-phénylsuccinique étant de 186°C .

On cherche à présent à déterminer la proportion d'énantiomère (+) dans le solide obtenu. On définit pour cela l'**excès énantiomérique** ee pour une solution de concentration C_{mass}^+ et C_{mass}^- des deux énantiomères

$$ee = \left| \frac{C_{mass}^+ - C_{mass}^-}{C_{mass}^+ + C_{mass}^-} \right|$$

Pour un mélange racémique $ee=0\%$ et pour une solution d'un unique énantiomère, $ee=100\%$: cette dernière solution est dite **énantiomériquement pure**.

On détermine expérimentalement l'excès énantiomérique ee du solide final par polarimétrie.

On solubilise le solide dans de l'acétone (composé achiral) et on mesure à l'aide d'un polarimètre de Laurent le pouvoir rotatoire de la solution. Ce polarimètre est composé d'une lampe fournissant une lumière blanche muni d'un filtre interférentiel qui vient éclairer une cuve. De part et d'autre de la cuve se trouvent un polariseur et un analyseur. Avant toute mesure on réalise un blanc en remplissant la cuve du solvant. Cette étape nous permet ainsi d'étalonner l'appareil, d'entraîner l'oeil, et d'évaluer les incertitudes. L'étalonnage de l'appareil donne un angle $\alpha_0 = 0,2^\circ \pm 0,1^\circ$.

On mesure ensuite le pouvoir rotatoire de la solution contenant notre produit final. Si on considère que les seules espèces en présence dans la solution finale sont les deux énantiomères de l'acide dans des concentrations C^+ et C^- , la loi de Biot indique que :

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda, \text{solvant}, T}^0 \cdot l \cdot (C^+ - C^-)$$

donc en faisant apparaître l'excès énantiomérique ee ,

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda, \text{solvant}, T}^0 \cdot l \cdot ee \cdot C$$

où $C = C^+ + C^-$ est la concentration en produit final dans la cuve.

$[\alpha]^0$ est le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide 2-(+)-phénylsuccinique dont la valeur tabulée est de $171 \text{ deg} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, ($C = 4, 0$; *actone*) [JFLM2]

d'où,

$$ee = \frac{\alpha}{[\alpha]_{\lambda, \text{solvant}, T}^0 \cdot l \cdot C}$$

On mesure un angle $\alpha = \alpha_0 \pm 0,2^\circ = \alpha_0 \pm 0,2^\circ$

Pour la concentration, on mesure une masse $m = m_0 \pm 0,1 \text{ mg}$, $V = V_0 \pm 0,05 \text{ mL}$
d'où une concentration massique $C = \frac{m}{V} = \frac{m_0}{V_0} \pm \Delta C$ et $\Delta C = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2} C = 0,01 C$
 $\Delta C =$

On obtient donc $ee = ee_0 \pm \Delta ee$ avec $\Delta ee = \sqrt{\left(\frac{\Delta C}{C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2}$.
 $ee =$

Par conséquent notre produit final est composé de \pm % de 2-(+)-phénylsuccinique et de \pm % de 2-(-)-phénylsuccinique. C'est plutôt cool!

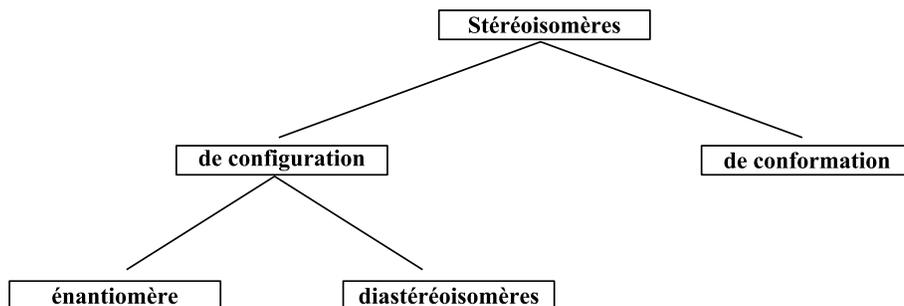
3.2 Synthèse asymétrique ou énantiométrique

Une synthèse asymétrique consiste, à partir d'un substrat achiral, à synthétiser un énantiomère pur à partir d'un réactif ou d'un catalyseur chiral.

Il existe très peu de synthèses énantiométriques, mis à part les réactions biochimiques mettant en jeu une enzyme chirale comme catalyseur.

3.3 Conclusion

Au cours de cette leçon, nous avons étudié d'un côté les différents isomères de conformations et leur stabilité, et de l'autre les isomères de configuration et leur propriétés physico-chimiques.



Ce cours est un préliminaire important pour l'étude de la chimie organique. En effet, les notions de configurations et de conformations peuvent permettre de trancher en faveur de certains mécanismes réactionnels.

Remarque : conformation : Mécanisme *E2* et configuration *SN* par exemple.