

Isomérisme optique

par Odile DURUPHTY,
Lycée Dumont-d'Urville, 83200 Toulon.

Les nouveaux programmes de Terminale D prévoient, pour 1983, l'éventuelle introduction de la notion d'isomérisme optique à un et plusieurs carbones optiquement actifs, avec application à l'étude du glucose et de sa mutarotation (*). Aussi nous a-t-il paru intéressant, lors d'un stage en juin 1981 à l'I.R.E.S.P. de Marseille-Luminy, d'aborder ces sujets et c'est la matière de cet exposé qui constitue la majeure partie de cet article.

1) NOTION DE CHIRALITE.

Une molécule est dite optiquement active (ou chirale) si elle fait tourner d'un angle α le plan de polarisation d'une lumière polarisée.

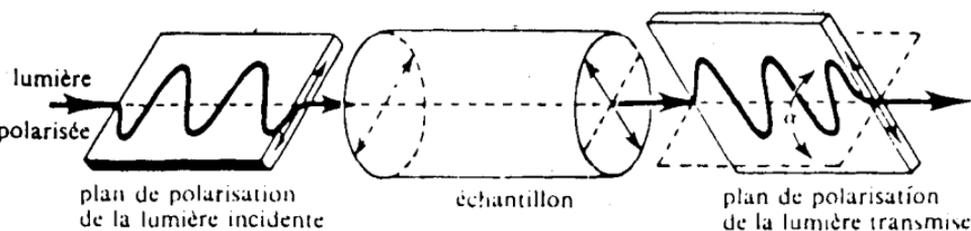


Fig. 1. — Représentation schématique de la rotation du plan de la lumière polarisée par un composé optiquement actif, α étant l'angle de rotation [1].

Il existe alors une autre molécule *isomère optique* ou *énantiomère* de la précédente qui, dans les mêmes conditions, fait tourner le plan de polarisation d'un angle $-\alpha$. Ces deux molécules sont l'image l'une de l'autre dans une symétrie par rapport à un plan et ne sont pas superposables.

Pour une molécule optiquement active, le pouvoir rotatoire α dépend de :

— l'épaisseur traversée (l en dm),

(*) *N.D.L.R.* — Au moment où cet article paraît, nous savons que cette éventualité ne s'est que partiellement concrétisée. Si les notions de chiralité et de carbone asymétrique sont effectivement introduites dans le programme de terminale D, l'idée d'utiliser ces notions pour l'étude du glucose a été abandonnée.

- la concentration (c en g pour 100 ml de solution),
- la longueur d'onde (généralement 589,3 nm : raie D du sodium),
- la température (généralement 25°C),
- la nature du solvant.

Ces grandeurs sont liées par la loi de Biot :

$$\alpha = \frac{[\alpha]_{\lambda}^t \cdot l \cdot c}{100}$$

où $[\alpha]_{\lambda}^t$ est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance à la température t , pour la longueur d'onde λ , dans un solvant donné.

Les valeurs des $[\alpha]_{\lambda}^t$ sont données dans le Handbook aux tableaux C 742 pour les acides aminés et C 745 pour les sucres ; ainsi a-t-on par exemple en solution aqueuse :

	D (+) glucose	D (+) saccharose	L (+) alanine
$[\alpha]_{D}^{25^{\circ}C}$	+ 66,5°	+ 52,7°	+ 2,7°

La molécule est dite *dextrogyre* ($\alpha > 0$) [respectivement *lévo-gyre* ($\alpha < 0$)] si elle fait tourner le plan de polarisation de la lumière vers la droite [respectivement vers la gauche].

Le mélange équimolaire de 2 énantiomères dit mélange *racémique*, est évidemment inactif sur la lumière polarisée.

Une manipulation de mise en évidence de ce phénomène est décrite au dernier paragraphe de cet article.

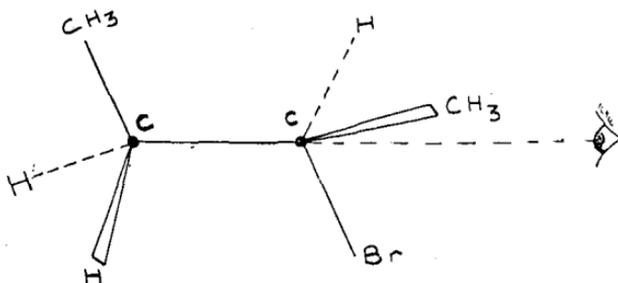
2) REPRESENTATIONS STERIQUES DE CRAM ET DE NEWMAN.

La géométrie tridimensionnelle de l'état d'hybridation sp^3 du carbone entraîne la nécessité d'adopter des conventions de représentations planes des structures spatiales. Nous nous contenterons ici de la représentation dite pseudoperspective et de la représentation de Newman.

Représentation pseudoperspective de Cram.

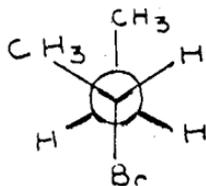
On représente par :

- un trait plein une liaison située dans le plan de figure,
- un trait pointillé une liaison située en arrière du plan de figure,
- un triangle allongé une liaison située en avant du plan de figure.

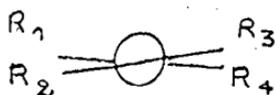


Représentation de Newman.

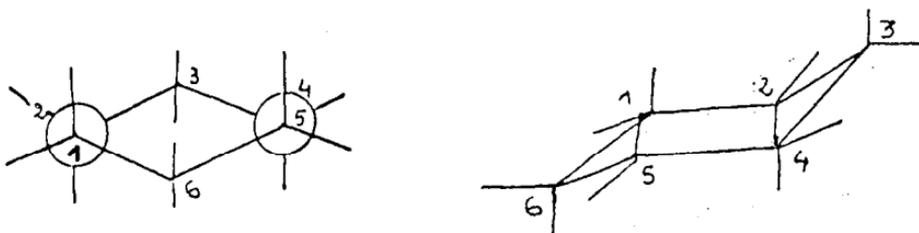
On convient de regarder la molécule suivant l'axe de la liaison intéressante (cf. précédent), le premier atome de carbone vu sera représenté par un point; le second (caché par le premier) représenté par un cercle. Il ne reste plus qu'à représenter à 120° les unes des autres les trois autres liaisons de chaque carbone. L'exemple précédent est donc représenté par :



un alcène sera représenté par :

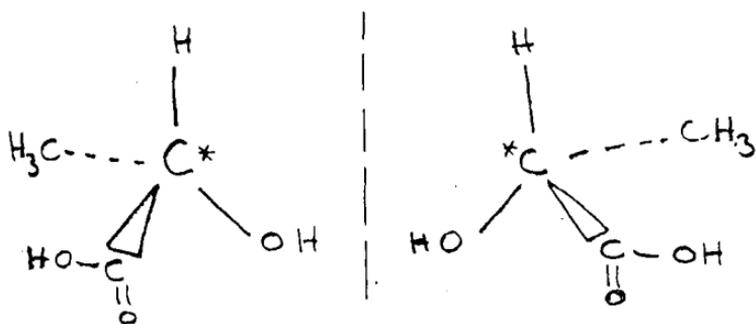


les dérivés du cyclohexane par :



3) ISOMERIE OPTIQUE A 1 CARBONE ASYMETRIQUE.

On appelle carbone asymétrique (ou carbone optiquement actif) noté C^* un carbone en hybridation sp^3 dont les 4 substituants sont différents; exemple : acide lactique (acide hydroxy-2 propanoïque).

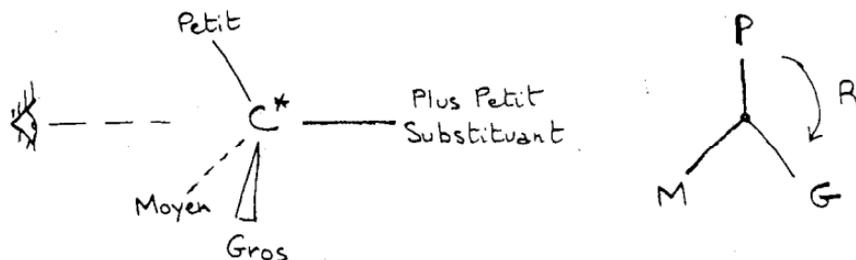


Toute molécule possédant un C* n'ayant ni plan ni centre de symétrie est optiquement active.

4) NOTATION R. S. DE CAHN INGOLD ET PRELOG.

Afin de pouvoir nommer de façon distincte 2 énantiomères, on convient d'utiliser la convention suivante :

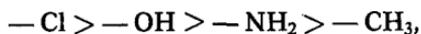
On représente la molécule en projection de Newman en l'observant suivant la liaison liant le C* au plus petit des substituants, celui-ci étant occulté par le C*.



On classe ensuite les 3 autres substituants suivant leur « taille ». L'isomère est alors dit *Rectus* noté R (respectivement *Sinister* noté S) si, prenant les 3 substituants dans l'ordre Gros, Moyen, Petit, on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre (respectivement dans le sens inverse).

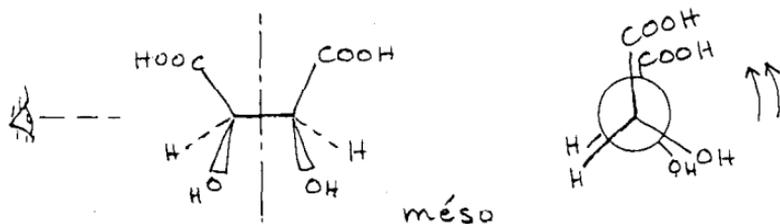
Comment juger de la « taille » d'un substituant ?

— comparer les numéros atomiques du 1^{er} atome lié au C* ainsi :



— si les premiers atomes liés sont identiques, comparer la somme des numéros atomiques des atomes liés en 2^e position en comptant 2 (ou 3) fois les atomes liés par une double (ou triple) liaison, ainsi :

est alors dite *méso*. La molécule présente un plan de symétrie (plan médiateur de la liaison C*—C*).

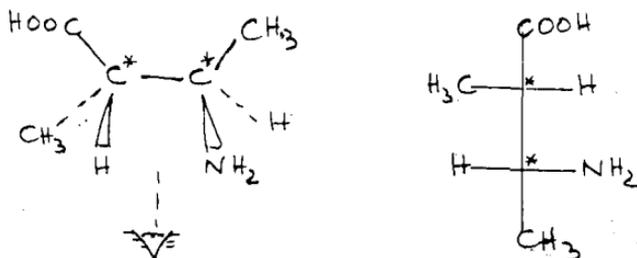


6) REPRESENTATION DE FISCHER DES COMPOSES OPTIQUEMENT ACTIFS.

Par convention, on représente :

- en vertical, la chaîne carbonée la plus longue passant par les C*,
- en haut, la fonction la plus oxydée (ou le C de plus petit indice dans la nomenclature),
- horizontalement, les liaisons en avant du plan de figure, les liaisons verticales étant alors en arrière de ce plan.

Exemple : acide méthyl-2-amino-3-butanoïque.

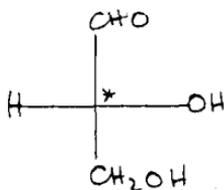


7) CONFIGURATION ABSOLUE D, L ET POUVOIR ROTATOIRE d^+ , l^- , $dl \pm$.

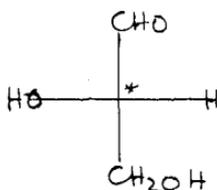
Afin de pouvoir préciser de quel isomère on parle, outre la notation R, S, on utilise, pour les sucres et leurs dérivés, pour les acides aminés, la notation dite de configuration absolue D, L.

Le composé étant représenté en Fischer est dit D (respectivement L) si le plus gros des substituants à l'horizontale est à droite (respectivement à gauche).

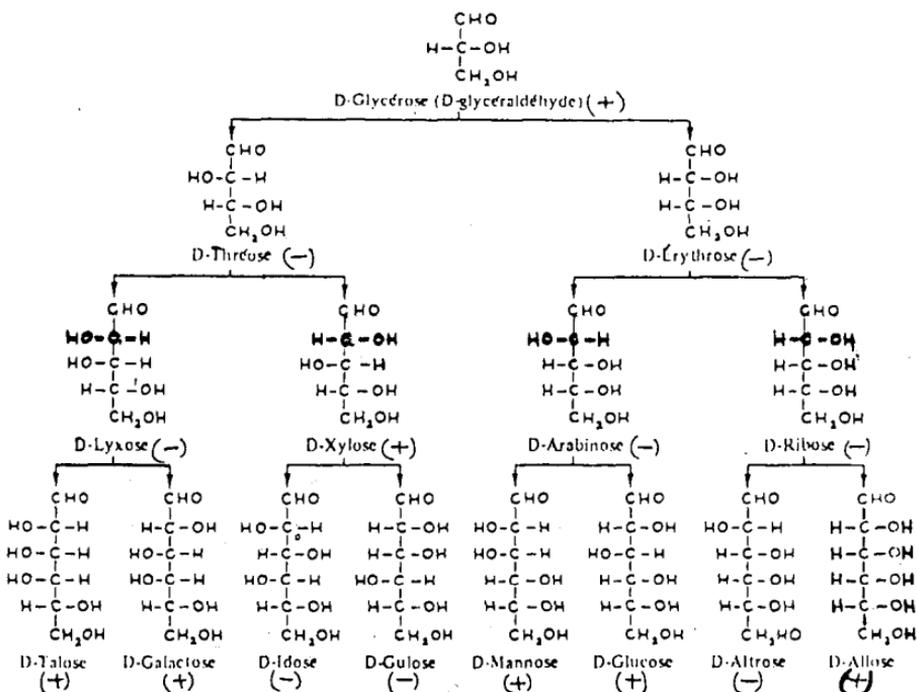
Pour les composés à plusieurs C*, on s'intéresse surtout à la configuration du 1^{er} C* en partant du bas, les autres configurations étant sous-entendues par le nom particulier du sucre ; ainsi a-t-on pour les sucres de C₃ à C₆ de la série D les noms suivants [2] :



D. glycéraldéhyde



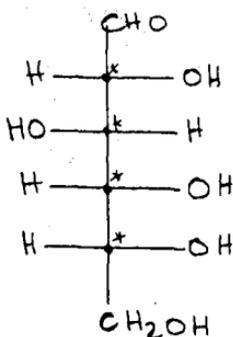
L. glycéraldéhyde



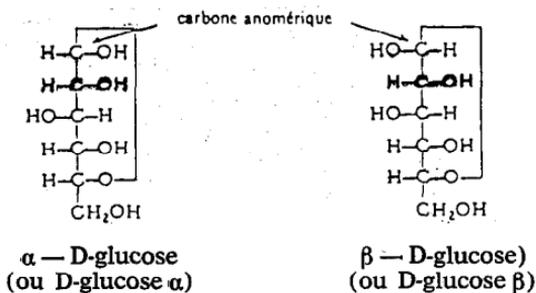
Le pouvoir rotatoire d'un isomère, noté *d* ou (+) pour les dextrogyres, *l* ou (-) pour les lévogyres et *dl* ou (±) pour les inactifs de type méso, n'a généralement rien à voir avec la configuration absolue D ou L ainsi que le prouve le tableau ci-après. Et c'est par un heureux hasard que le choix arbitraire des notations D et L pour le glycérose se sont trouvées en accord avec les pouvoirs rotatoires puisque l'on a le D (+) glycérose et le L (-) glycérose.

8) LA MUTAROTATION DU GLUCOSE.

Le D. glucose, l'un des 2⁴ sucres en C₆, est de loin le sucre le plus courant dans la nature. Sa représentation de Fischer est :



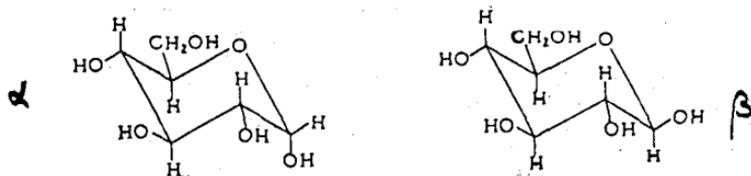
Il possède certaines propriétés des aldéhydes (réduction de la liqueur de Fehling et du réactif de Tollens) mais d'autres lui font défaut (pas de combinaison bisulfite). Ce comportement anormal s'explique par le fait que le groupe $-\text{CHO}$ aldéhydique n'est en fait pas libre en bout de chaîne mais combiné à l'un des groupes $-\text{OH}$ pour former un hémiacétal cyclique qui, ayant un C^* de plus (l'ex C aldéhydique), présente donc 2 formes dites anomères α et β [3].



On les représente aussi suivant la perspective dite de Haworth par [3] :

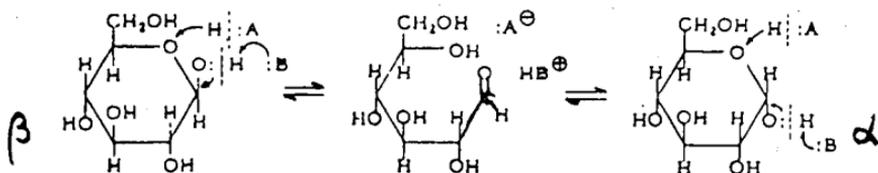


Leurs conformations les plus probables sont [3] :



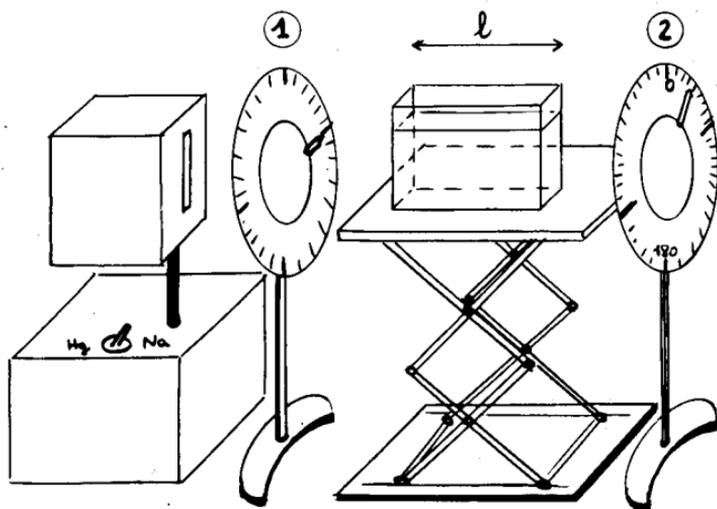
Bien que stables à l'état cristallisé, les α et β D-glucose mis séparément en solution évoluent lentement pour donner à l'équilibre le même mélange des 2. On peut suivre ce phénomène dit de *mutarotation*, en observant l'évolution du pouvoir rotatoire de solution de α D-glucose de $+112^\circ$ à $+52,5^\circ$ et de β D-glucose de $+18,70$ à $+52,5^\circ$. A l'équilibre, le mélange correspond à 64 % de β , 36 % de α et seulement 0,024 % de D-glucose non cyclique.

Cette mutarotation, catalysée par les acides ou les bases, correspond au mécanisme suivant [3] :



9) ETUDE EXPERIMENTALE DU POUVOIR ROTATOIRE.

Montage :



La cuve étant vide, rechercher l'extinction en tournant le polarisateur 1 le 2 étant au zéro. Remplir la cuve et retrouver l'extinction en agissant sur 2 sans toucher à 1. Lire la valeur et le signe de α sur 2 (signe + si on a tourné dans le sens des aiguilles d'une montre).

On peut éventuellement faire varier l ou c pour vérifier la loi de Biot.

Exemples de solutions aqueuses donnant $\alpha = 30^\circ$ pour $l = 1$ dm.

	c g pour 100 ml
D (+)-glucose	56,9
D (+)-saccharose	45,1
L (+)-alanine	1 111 ! impossible

NOTA : Le sucre du commerce est essentiellement du D (+)-saccharose ; aussi obtient-on une rotation d'environ 30° pour une solution aqueuse de 8 morceaux de sucre (calibre) dans 100 ml.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. CLÉMENTE, A. et O. DURUPHY. — *La chimie organique au lycée*. S.C.O.D.E.L., Paris, 1981.
 - [2] H. HARPER. — *Précis de biochimie*. Armand Colin, Paris, 1973.
 - [3] J. ROBERTS, M. CASERIO. — *Chimie organique moderne*. Ediscience, Paris, 1968.
- M. DURAND, H. ZAMARLIK. — B.U.P. n° 558, p. 21.
- H. KAGAN. — *La stéréochimie organique* (col. S.U.P. ; P.U.F.).