

I. Isomérisation

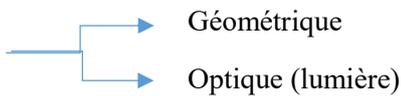
II. Enantiomérie et diastéréoisomérisation

I. Isomérisation

1. Introduction

Deux isomères sont des composés chimiques ayant la même formule brute.

On distingue deux types d'isomérisation :

- Isomérisation plane ou (de constitution)
- La stéréoisomérisation 

2. Isomérisation plane ou (de constitution)

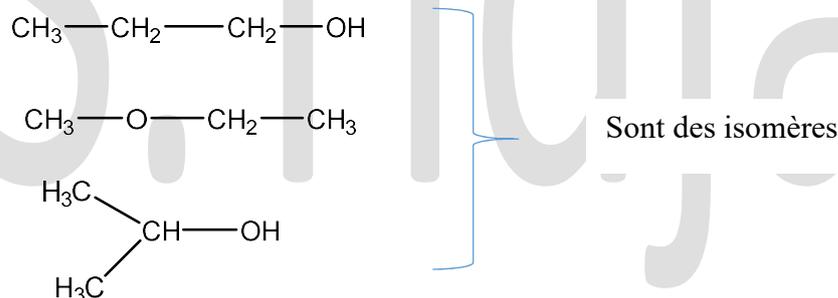
2.1 Définition

Des isomères sont deux ou plusieurs composés qui admettent la même formule brute et des formules développées différentes.

Exemple 1 : C_2H_4O



Exemple 2 : C_3H_8O



Il existe plusieurs types d'isomérisation plane :

- L'isomérisation de fonction
- L'isomérisation de chaîne ou (de squelette)
- Et l'isomérisation de position

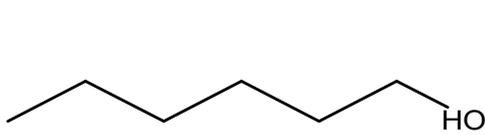
2.2 . a) L'isomérisation de fonction : même formule brute il ya un **changement de la nature de la fonction.** Exemple : C_3H_8O



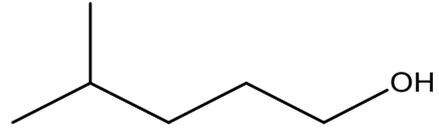
2.2.b) L'isomérisation de chaîne ou (de squelette)

Les isomères de chaînes possèdent la même formule brute ; **la même fonction mais** l'enchaînement carboné différent.

Exemple : $C_6H_{14}O$



$C_6H_{14}O$

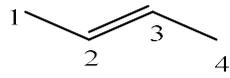


$C_6H_{14}O$

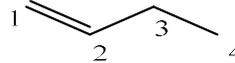
2.2 . c) Isomérisation de position

Même formule brute, même fonction, différents entre eux par la position d'un groupement ou d'une fonction dans la chaîne.

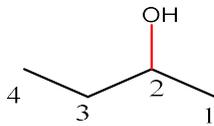
Exemple :



But-2-ène



but-1-ène



but-2-ol

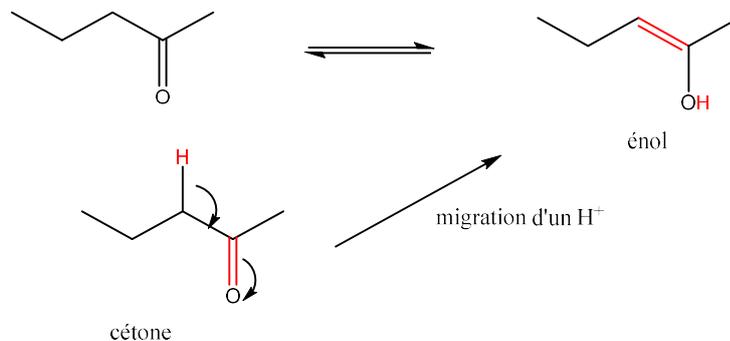


but-1-ol

- Tautomérie :

C'est un cas particulier de l'isomérisation plane. On parle de tautomérie lorsque deux isomères peuvent se transformer l'un en l'autre.

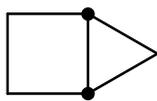
Exemple :



- Le degré d'insaturation

Pour chercher les isomères correspondants à une formule brute, il est nécessaire de connaître le nombre d'insaturation. E la formule brute d'un composé.

Une insaturation : une double liaison (ou un cycle)



A partir de la formule brute d'un composé $C_nH_xN_yO_zS_vX_w$ (X, F, Cl, Br ou I)

On obtient le nombre d'insaturation n_i :

$$n_i = \frac{(2n+2+y-w)-x}{2}$$

NB :

O et S sont négligés

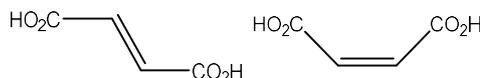
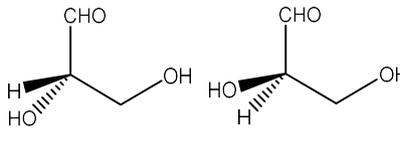
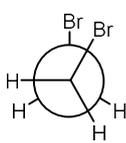
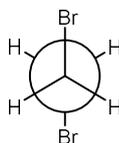
3. Stéréoisomérisie

Deux stéréoisomères présentent le même enchainement des atomes mais une disposition dans l'espace différente. C'est l'étude de ce type d'isomérisie qui constitue la stéréochimie.

3.1 Définition :

La stéréoisomérisie est l'étude de la structure des molécules dans l'espace (repère cartésien tridimensionnel : x, y ; z), cette description nous donne une description réelle des molécules qui nous conduit à définir deux termes à savoir : Conformation et configuration

a- Conformation :

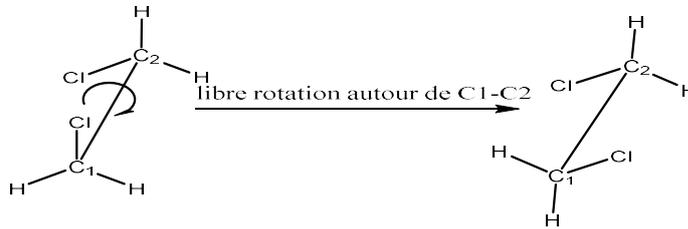


Couples de stéréoisomères

On passe d'une conformation à une autre en effectuant **des libres rotations** autour des liaisons simples : carbone – carbone ou carbone- hétéroatome.

Représentation perspective (ou perspective cavalière)

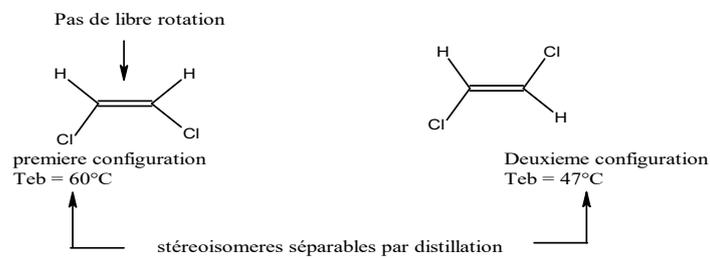
Exemple : 1,2-dichloroethane



b- Configuration :

Le passage d'une configuration à une autre nécessite une rupture de la liaison σ .

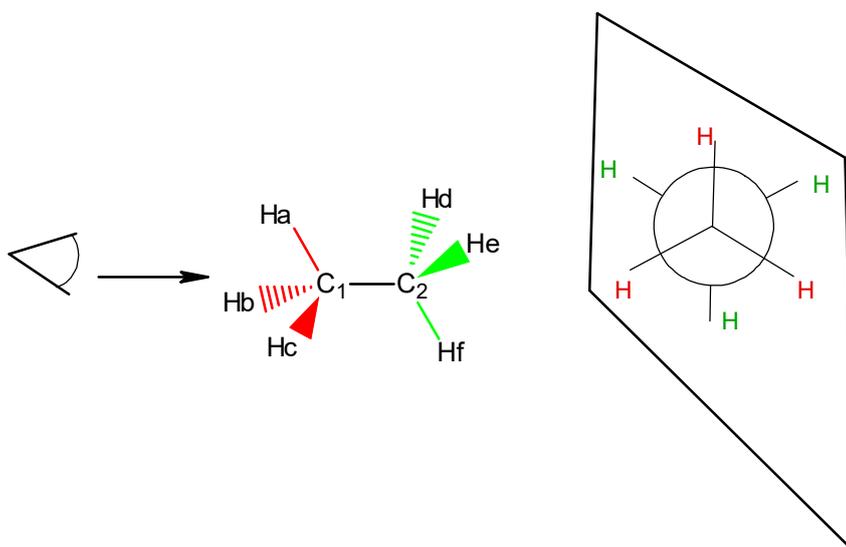
1,2 dichloroéthène



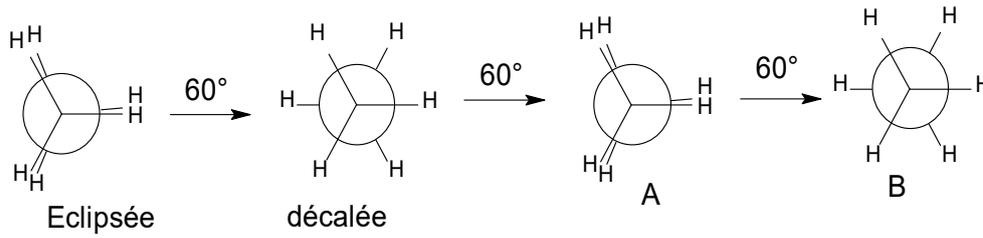
3.2. Représentation conventionnelle des molécules organiques :

3.2.1 Projection de Newman :

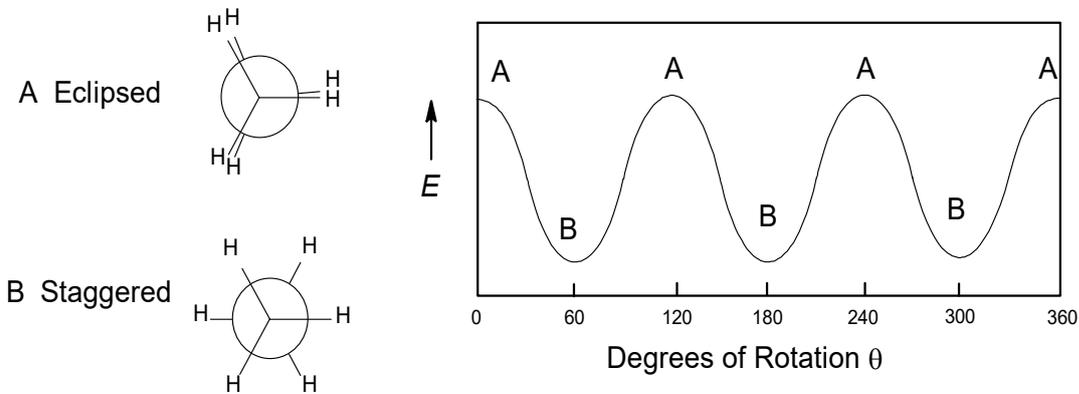
a) Conformations la molécule d'éthane $\text{CH}_3\text{-CH}_3$: Principe de la libre rotation :



Possibilité de rotation autour de C₁-C₂

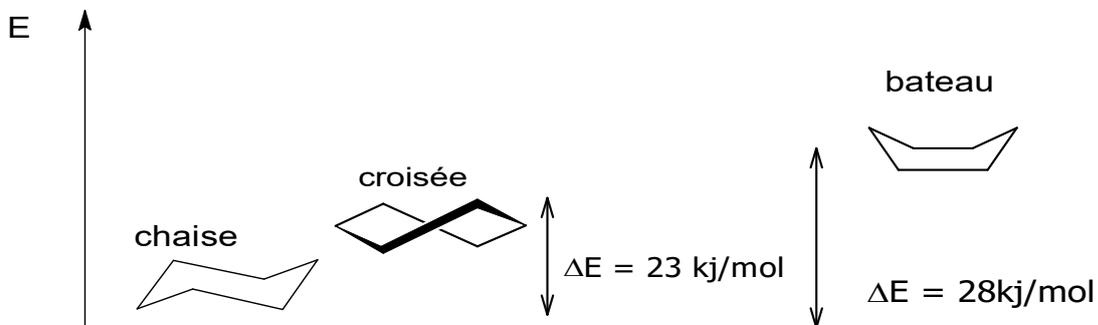


Les isomères de conformation ou conformères correspondent tous à la même configuration, donc il s'agit d'une seule molécule. De ce fait les conformères sont non isolables.

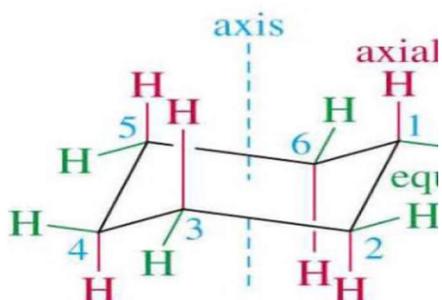


b) Conformation du cyclohexane :

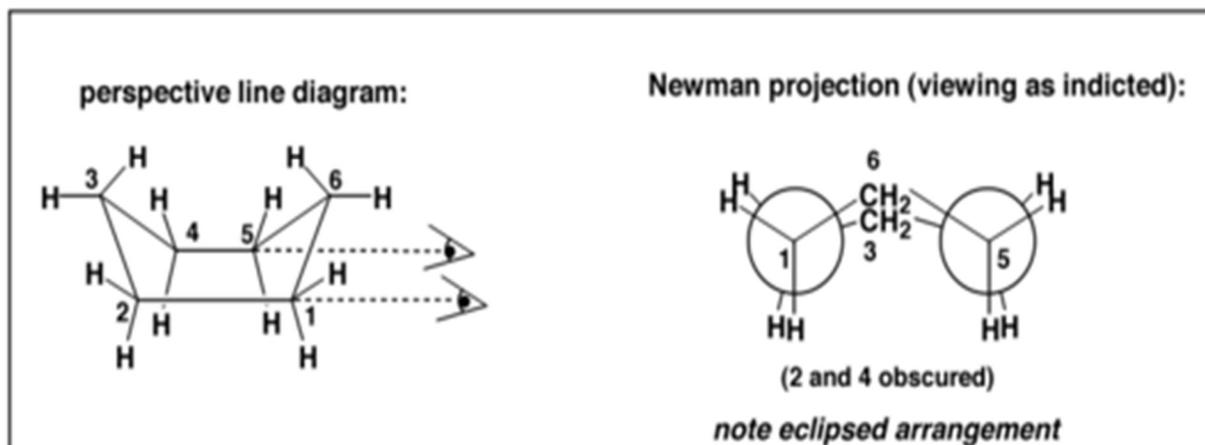
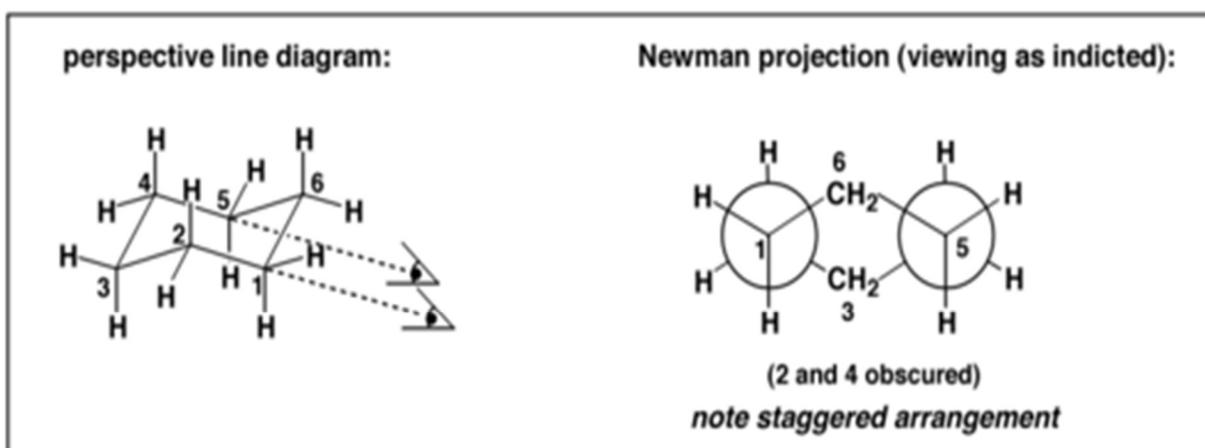
Le cyclohexane est suffisamment flexible pour former plus de deux conformations. Trois d'entre elles (les Conformations chaise, bateau et croisé). Le conformère le plus stable porte le nom de conformère chaise, il est plus stable que la forme chaise pour des raisons d'interactions stériques. Dans la forme chaise les hydrogènes sont éloignés les uns des autres (donc moins d'énergie donc plus de stabilité).



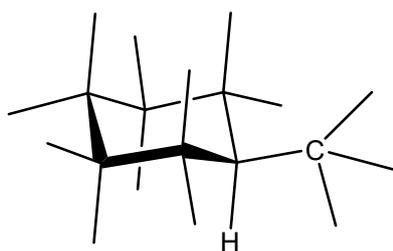
- **Représentation de la forme chaise**



Newman : la forme chaise (décalée) et la forme intermédiaire bateau (éclipsée)



Cyclohexane substitué



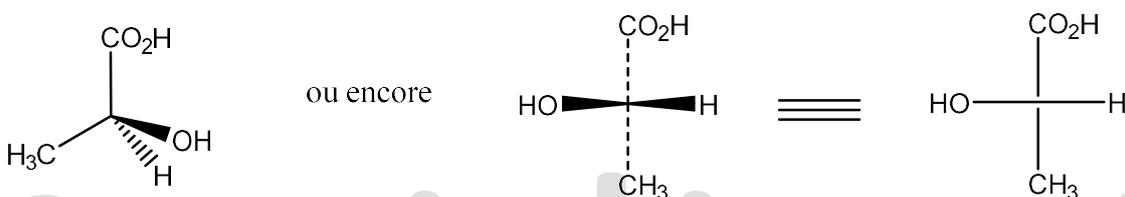
Le tBu adopte toujours la position e
NB : les liaisons axiales deviennent équatoriales par interconversion

3.2.2 Représentation de Fisher

La représentation de Fischer est particulièrement utilisée en biochimie, afin de représenter les glucides et les acides aminés. Les principes de cette représentation sont les suivants :

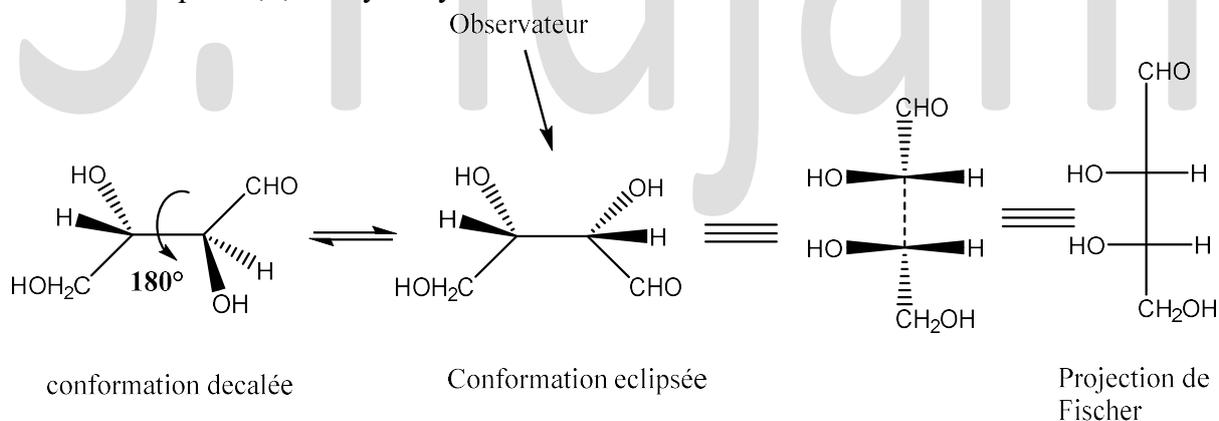
- Il s'agit d'une projection dans le plan de la molécule
- On dispose de la chaîne carbonée la plus longue verticalement avec le carbone le plus oxydé vers le haut
- Les liaisons des carbones terminaux pointent en arrière du plan.
- Placer les substituants des atomes de carbone appartenant à la chaîne carbonée sur la gauche et la droite de ces atomes. Signalons que leurs liaisons pointent en avant du plan c'est-à-dire vers l'observateur.

a) Un carbone asymétrique



b) Deux carbones asymétriques

- Si la chaîne principale contient plusieurs carbones, on choisit par convention la conformation la plus éclipsée possible de la chaîne carbonée principale de la molécule. On lui applique ensuite le principe précédent.
- Exemple : 2,3,4-trihydroxybutanal



3.3. K

Deux stéréoisomères de configuration correspondent à des molécules différentes qui ne s'interconvertissent pas sans ruptures de liaisons. On peut les distinguer par leurs noms respectifs. Pour cela des stéréodescripteurs de l'isomérisme géométrique (**Z/E**, **cis/trans**) et l'isomérisme optique (**S/R**) sont ajoutés devant le nom de chaque stéréoisomère.

Ainsi pour nommer les différents isomères, il faut appliquer la règle de Cahn, Ingold et Prelog.

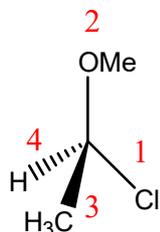
3.3.1. Les règles de Cahn, Ingold et Prelog

Les règles de Cahn, Ingold et Prelog permettent de définir des priorités entre groupes liés à l'élément donnant lieu à la stéréoisomérie de configuration.

- La priorité des substituants diminue quand leur numéro atomique Z diminue.

Exemple :

1-chloro-1-méthoxyéthane



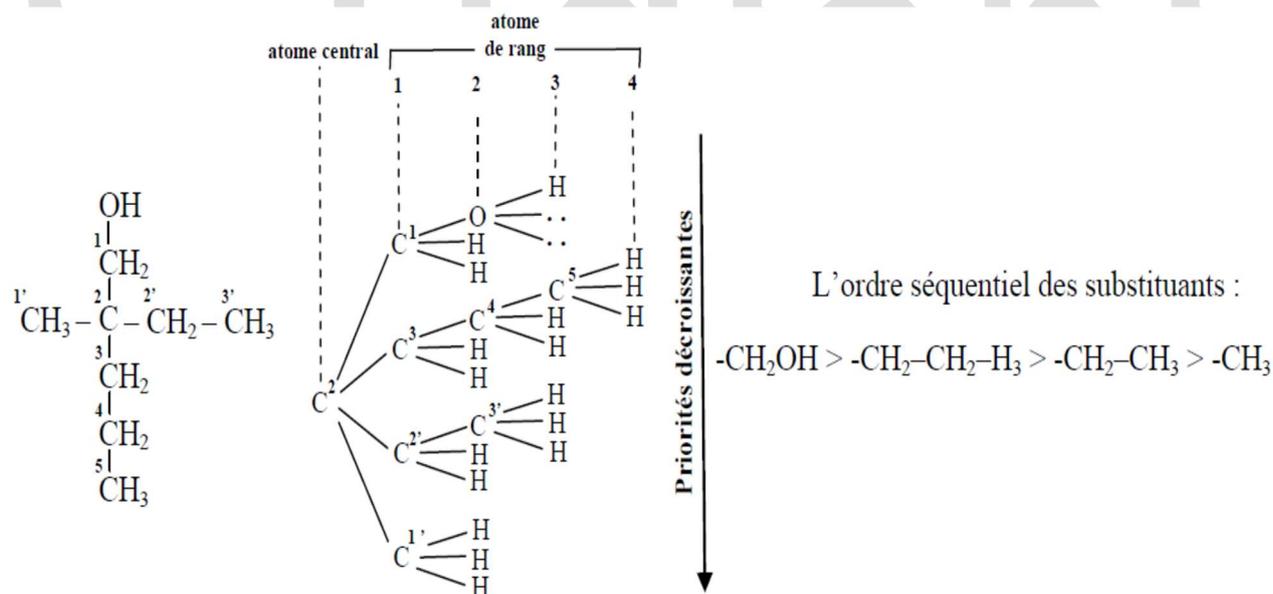
Les atomes de rang 1 sont classés selon **la règle CIP**, par ordre de priorité décroissante de Z. Donc : $_{17}\text{Cl} > _8\text{O} > _6\text{C} > _1\text{H}$

La priorité décroissante des groupes est : $-\text{Cl} > -\text{OMe} > -\text{CH}_3 > -\text{H}$

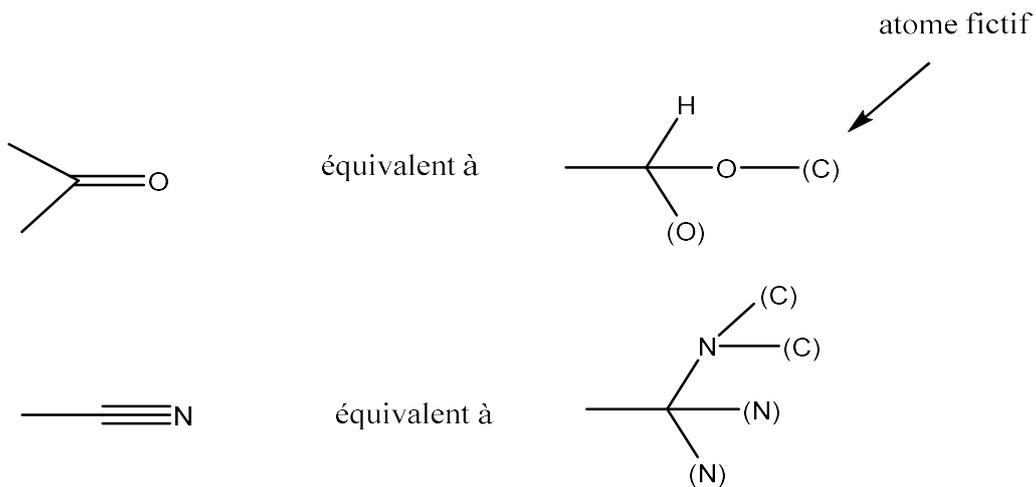
Au-delà des atomes de rang 1, les atomes rencontrés par la suite, sont dit de rang 2, 3... Si les substituants ont le même numéro atomique au rang 1, il faut passer de rang en rang le long des deux chaînes jusqu'à ce que l'on atteigne un atome de nature différente qui permet la distinction de priorité.

Exemple :

2-éthyl-2-méthylpentan-1-ol



- Dans le cas de la présence des liaisons multiples, celles-ci sont décomposées comme autant de liaisons simples et chaque atome engagé dans une liaison multiple sera écrit autant de fois qu'il porte de liaisons



3.3.2. Isomérisme géométrique

L'isomérisme géométrique, apparaît quand la libre rotation qui existe dans les liaisons simples (liaison sigma) est interdite,

- Soit par l'existence d'une double liaison (liaison π : hybridation sp^2),
- Soit par la présence d'un cycle.

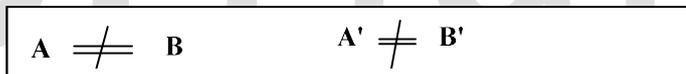
Ainsi, les molécules sont rigides (rotation bloquée en raison de la barrière énergétique de rotation très élevée) ce qui entraîne l'existence de deux isomères de **configuration** : **Z** (en allemand Zusammen = ensemble) et **E** (Entgegen = opposé).

- **La nomenclatures E/Z : configuration des alcènes**

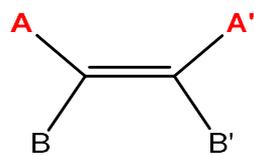
Etant donné un système rigide

Pour qu'il y ait isomérisme Z/E

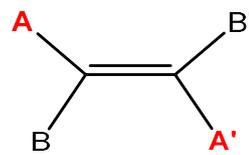
- Pas de libre rotation et



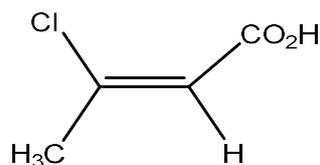
Si $A > B$ et $A' > B'$



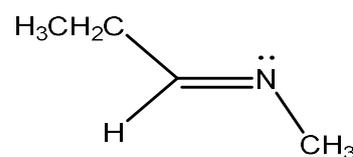
configuration Z



configuration E



Acide (**Z**)-2- chlorobut-2-enoïque

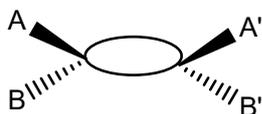


(**E**)-N-méthylpropanimine

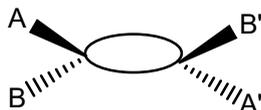
- La nomenclature Cis/Trans : cas des composés cycliques

La nomenclature Cis/Trans permet de décrire les stéréoisomères des molécules cycliques, en précisant la position relative des substituants par rapport au plan moyen du cycle.

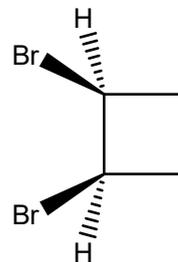
Si $A > B$ et $A' > B'$



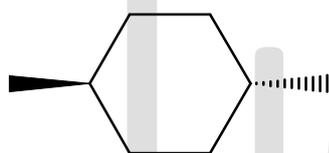
stéréoisomère
cis



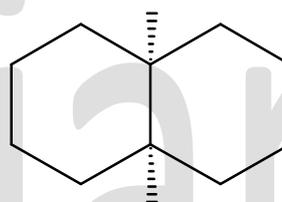
Stéréoisomère
trans



cis-1-Bromo-2-chlorocyclobutane



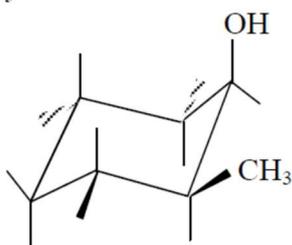
trans-1,4-Dimethylcyclohexane



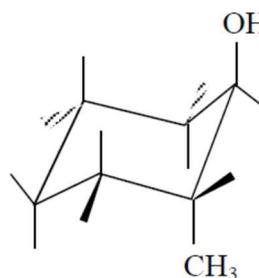
cis-Décaline

Exemple :

2-méthylcyclohexanol



cis-2-méthylcyclohexanol



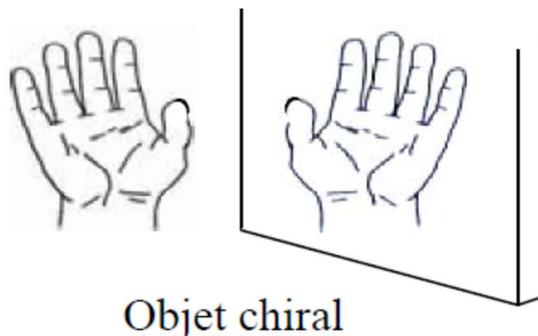
trans-2-méthylcyclohexanol

Important et à retenir

- ☞ Un composé possédant n liaisons doubles comporte au maximum 2^n isoméries géométriques.
- ☞ Pour passer d'un isomère Z à un isomère E il faut rompre la liaison et ceci par thermolyse ou par photolyse.
- ☞ L'isométrie géométrique se rencontre aussi dans le cas des liaisons C=N et N=N, on utilise les termes **syn** à la place de Z et **anti** à la place de E.
- ☞ Les isomères géométriques présentent des propriétés chimiques voisines et des propriétés physiques différentes.

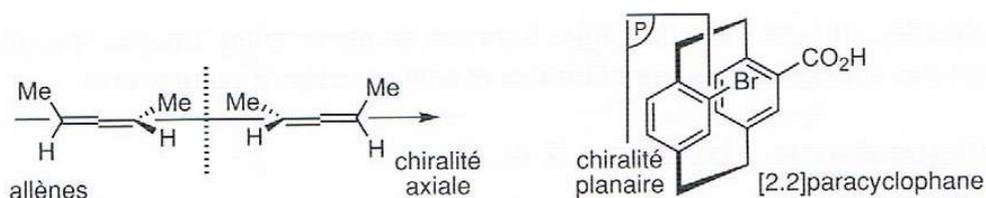
3.3.3. Isomérisme optique

La chiralité est une propriété globale de la molécule dans son ensemble ; la cause de la chiralité étant la présence d'un ou plusieurs éléments stéréogènes (centre, axe ou plan de chiralité).



L'origine la plus courante de l'isomérisme optique (chiralité) est la présence d'un **carbone asymétrique**. Par définition, un **carbone asymétrique** (centre chiral) est un atome hybridé sp^3 , portant quatre substituants différents et noté : C^*
Exemple :

Remarque : Une molécule peut être chirale, sans pour autant posséder un centre stéréogène tel que défini ci-dessus. L'élément d'asymétrie peut être un axe (cas des allènes) ou un plan (cas des [2.2]paracyclophanes)

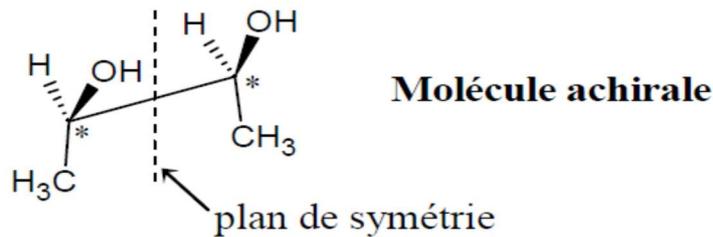


Notons qu'une molécule qui n'est pas chirale puisque superposable à son image dans un miroir, est dite achirale. Elle est symétrique.

- **Attention !!!**

Une molécule qui possède plusieurs carbones asymétriques peut ne pas être chirale donc achirale. Ces composés sont dits méso inactifs, ils peuvent avoir un axe de symétrie passant par le centre de la liaison $C^* - C^*$.

- En conclusion, la présence de C* est une condition nécessaire mais non suffisante



3.3.4. L'activité optique et pouvoir rotatoire

Les molécules chirales ont la propriété physique de faire dévier la lumière polarisée. On dit que les molécules de chacun des 2 énantiomères sont optiquement actifs ou encore qu'elles possèdent un pouvoir rotatoire.

Pour chacun des 2 énantiomères d'une molécule chirale, on définit un pouvoir rotatoire Spécifique $[\alpha]$ donné par la loi de BIOT (angle α mesuré via le polarimètre de Laurent) :

$$[\alpha]_D^T = \frac{\alpha_{lu}}{\ell \cdot c}$$

α : angle mesuré au polarimètre

$[\alpha]$: un pouvoir rotatoire Spécifique

ℓ : longueur du trajet optique en dm

c : concentration en g/cm^3

si la déviation est vers la droite la molécule est dite dextrogyre (+) ou (d)

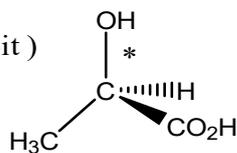
si la déviation est vers la gauche la molécule est dite lévogyre (-) ou (l)

II. L'énantiométrie

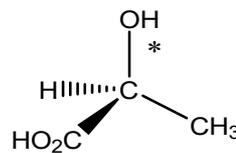
Soit une molécule possédant un C*

Miroir

R (rectus = droit)



S (Sinister = gauche)



H \neq OH \neq CO₂H \neq CH₃

Enantiomères

1. Définition

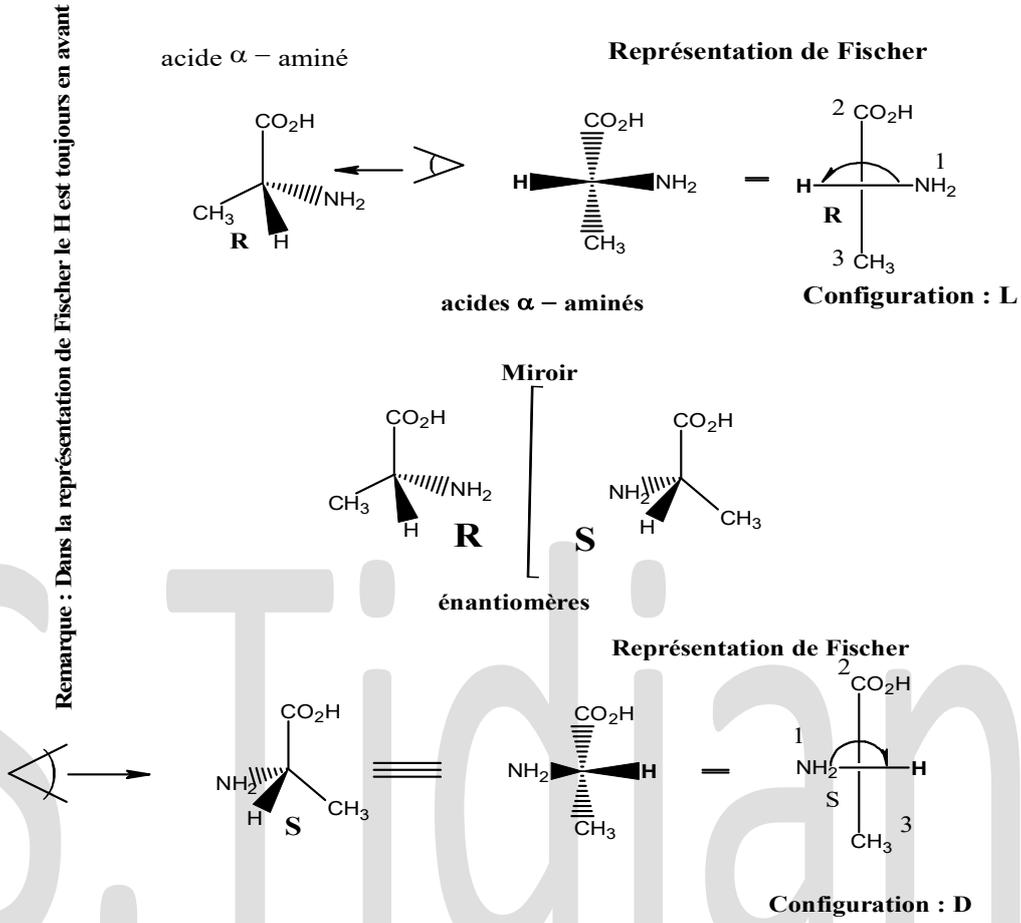
Deux molécules image l'une de l'autre dans un miroir et qui ne sont pas superposables sont chirales et sont **appelées énantiomères**.

- Règle de pasteur

Si une molécule contient n centres asymétriques elle admet 2^n isomères optiques (2^n paires d'énantiomères)

2. Configuration absolue R et S :

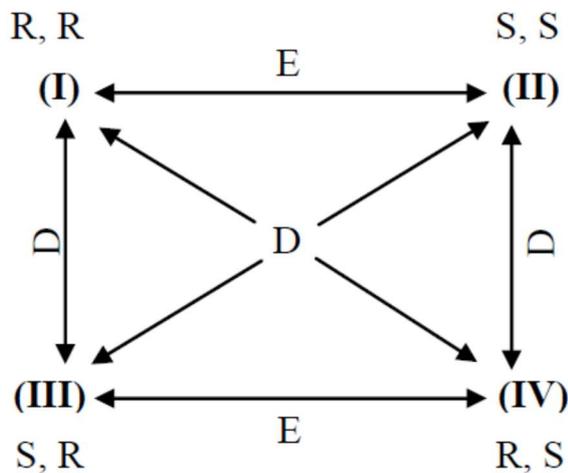
- Cas des acides α -aminés : un carbone asymétrique



3. La diastéréoisométrie :

Relation Diastéréoisométrie / Enantiométrie

Tous les couples qui ne sont pas énantiomères sont dit diastéréoisomères



D : Diastéréoisomère

E : Enantiomère

2C* donnent 4 stéréoisomères

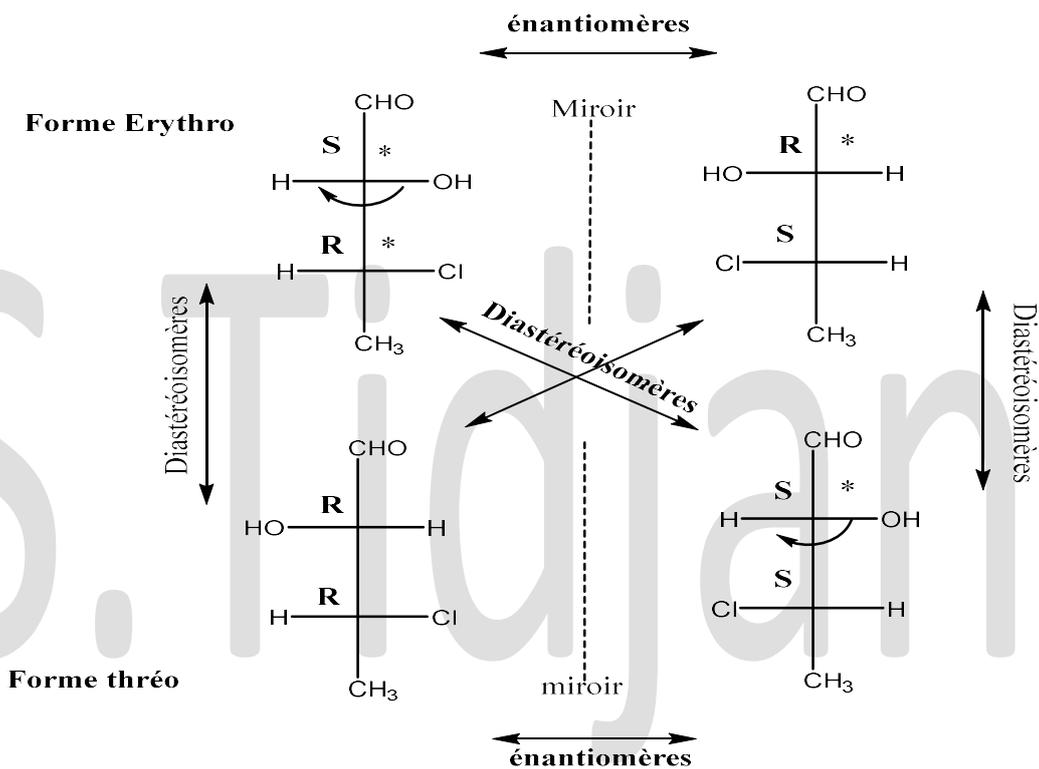
qui forment quatre couples de diastéréoisomères

[(RR)/(SR), (RR)/(RS), (SS)/(RS), (SS)/(SR)]

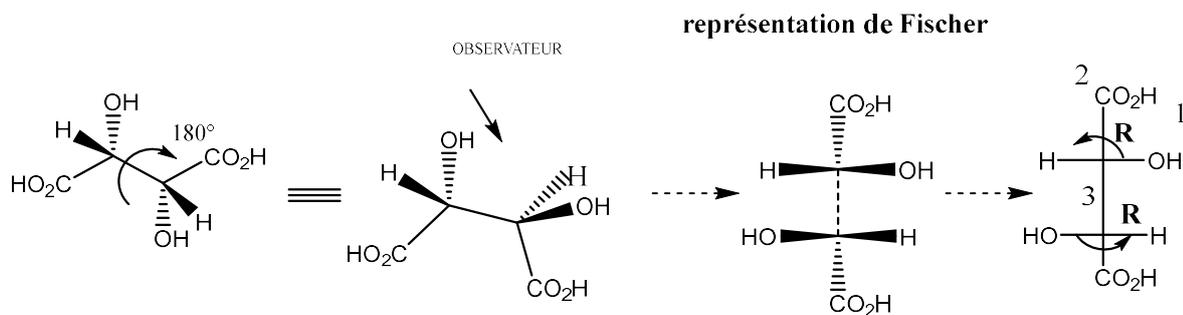
et deux couples d'énantiomères

[(RR)/(SS), (SR)/(RS)].

- Soit des molécules à deux centres asymétriques



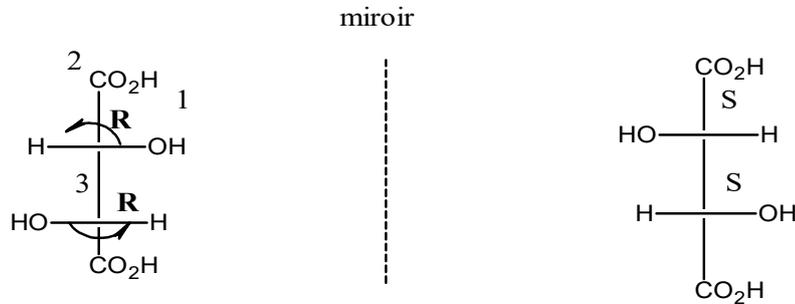
- Cas de l'acide tartrique : deux carbones asymétriques



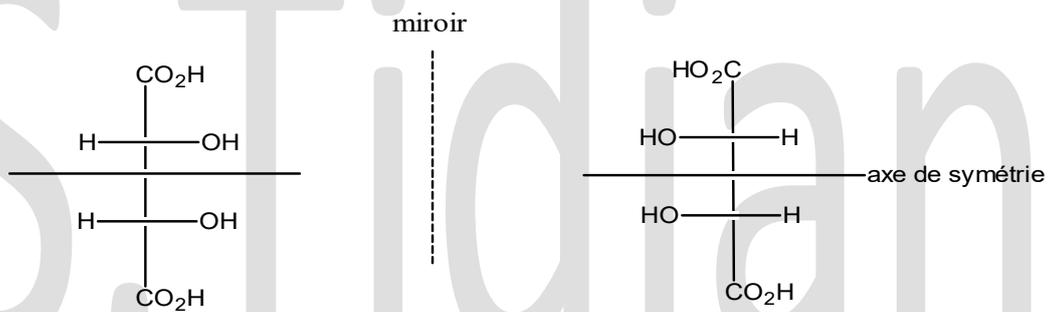
Remarque : Dans la représentation de Fischer le H est toujours en avant

En conclusion, en représentation de Fischer, si la séquence 1, 2, 3 tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, le carbone est de configuration absolue S.

Si la séquence 1, 2, 3 tourne dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, le carbone est de configuration absolue R.



énantiomères : optiquement actifs



Forme méso (optiquement inactifs)