

Chapitre 5: ISOMERIE

I) ISOMERIE

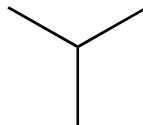
1) Définitions

Deux isomères sont deux composés qui ont la même formule brute mais qui n'ont pas la même formule développée.

Le butane et le 2-méthylpropane de formule brute C_4H_{10} n'ont pas la même formule développée :



butane



2-méthylpropane

Le 2-méthylpropane et le méthylpropane sont identiques car le groupement méthyl n'a qu'une seule possibilité.

Deux isomères sont deux molécules différentes (point d'ébullition différent, etc...)

On distingue deux grands types d'isomérisation : Isomérisation de constitution et stéréoisomérisation

L'isomérisation de constitution concerne les molécules qui ont la même formule brute mais une formule semi-développée différente.

La stéréoisomérisation concerne les molécules qui ont la même formule semi-développée mais qui diffèrent par la position spatiale des substituants.

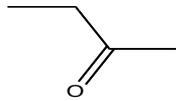
2) Isomérisation de constitution

Les isomères de constitution diffèrent par l'ordre ou la nature des liaisons qui relient les atomes entre eux.

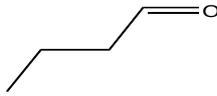
On distingue trois types d'isomérisation de constitution: isomérisation de fonction, isomérisation de position et l'isomérisation de chaîne.

a) Isomérisation de fonction

Ces isomères diffèrent par la fonction chimique :



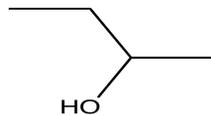
But-2-one
une cétone



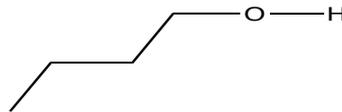
But-1-al
un aldéhyde

b) Isomérisation de position

Ces isomères vont différer par la position de la fonction.
Exemple : le but-1-ol et le but-2-ol



But-2-ol
un alcool secondaire



But-1-ol
un alcool primaire

c) Isomérisation de chaîne

La disposition des atomes de carbone au sein de la chaîne n'est pas la même :



Butane



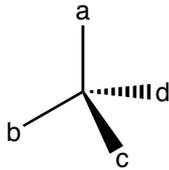
2-méthylbutane

II) Représentation spatiale des molécules

1) Projection de CRAM

Les liaisons sont représentées en perspective, c'est à dire dans l'espace.

Le carbone tétraédrique est sp^3 , il est au centre d'un tétraèdre. Sa représentation spatiale sera la suivante :



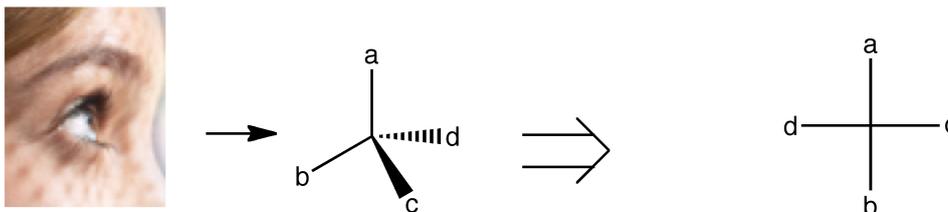
Les liaisons (Carbone- a) et (carbone -b) sont représentées par un trait fin. Ces liaisons sont dans le plan de l'écran d'ordinateur ou dans le plan de la feuille si la molécule est dessinée sur une feuille.

Attention, ces liaisons sont toujours adjacentes, autrement dit côte à côte.

La liaison Carbone- c est représentée par un petit triangle plein, cette liaison est dirigée vers l'avant de votre écran d'ordinateur ou d'une feuille.

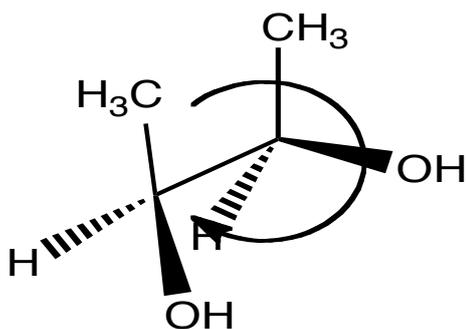
La liaison représentée par un triangle hachuré est derrière l'écran ou la feuille.

Si je regarde la molécule :



a est en haut, b est en bas, c est à ma droite et d à ma gauche.

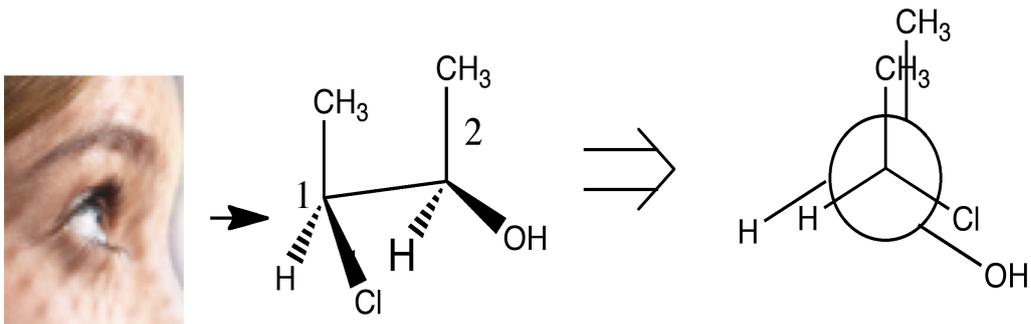
2) Représentation cavalière



Une molécule représentée en cavalière. On voit très clairement et très distinctement la libre rotation qui s'opère entre deux carbones sp^3 .

3) Représentation de NEWMAN

On peut considérer que la représentation de NEWMAN est la représentation cavalière que l'on retranscrit dans un plan :



Le carbone 1 est celui sur lequel l'atome de chlore est fixé. Il est représenté par le point d'intersection des liaisons (C-Cl) ; (C-H) et (C-CH₃).

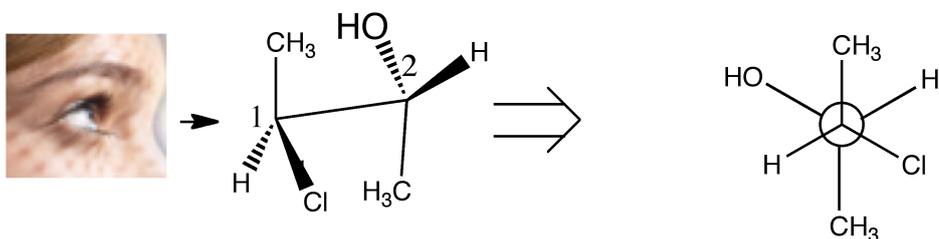
Le carbone 2 est représenté par le cercle .

On constate que les 2 CH₃ sont du même côté, ils sont dans le plan.

H avec H, car tous deux sont dirigés vers l'arrière.

Cl avec OH, car ils pointent vers l'avant. Cette position s'appelle « éclipsée ».

Du fait de la libre rotation entre le carbone 1 et le carbone 2, on conçoit aisément que les 2 CH₃ peuvent se trouver en position décalée (opposition):



Pas de gêne stérique entre les différents atomes et groupes. Cette conformation ou ce conformère sera d'énergie plus basse que les autres.

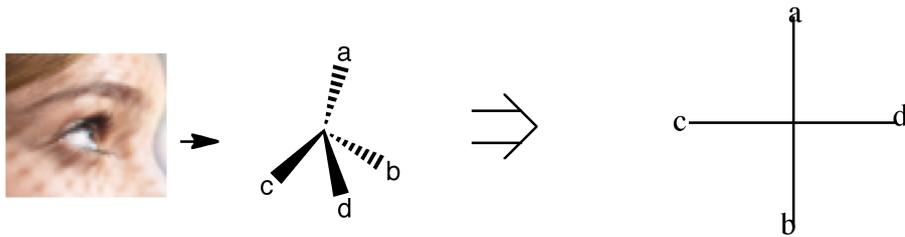
Entre la position éclipsée et la position décalée existe de nombreuses autres positions appelées conformères

Le conformère où les substituants sont en position éclipsée aura l'énergie la plus grande car la gêne stérique est plus importante.

4) Représentation de FISCHER

Considérons un atome de carbone lié à 4 substituants a,b,c et d.

a et b sont dirigés vers l'arrière et c et d sont dirigés vers l'avant. Alors la représentation de FISCHER est la suivante :

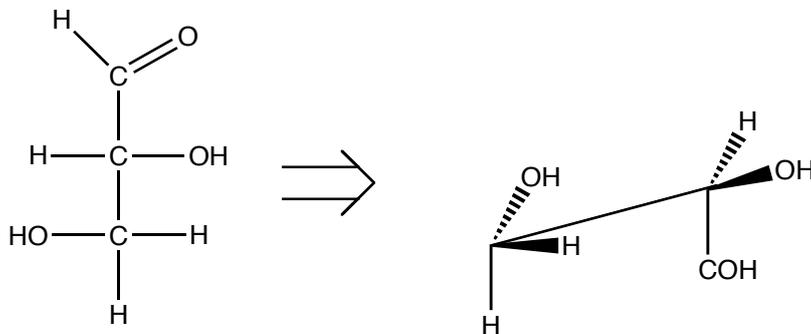


Représentation de FISCHER

On constate que les substituants situés à l'horizontal c et d sont dirigés vers l'avant tandis que les substituants placés à la verticale a et b sont dirigés vers l'arrière.

La représentation de FISCHER est très utilisée pour représenter les oses c'est à dire les sucres.

Représentons un triose en FISCHER et en représentation cavalière



Fischer

Cavalière

H et COH sont à l'arrière du plan de l'écran tandis que OH et H (Horizontal) sont placés devant l'écran de l'ordinateur.

A l'intersection des liaisons figure un atome de carbone.

II) STEREOCHIMIE

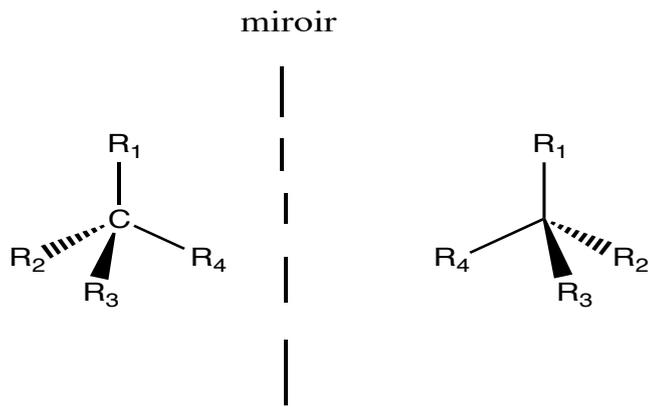
1) Introduction et Définitions

Deux stéréoisomères sont deux molécules qui ont la même formule semi-développée mais qui diffèrent par la position spatiale des substituants

Les molécules pour la plupart ne sont pas planes mais tridimensionnelles (sp³).

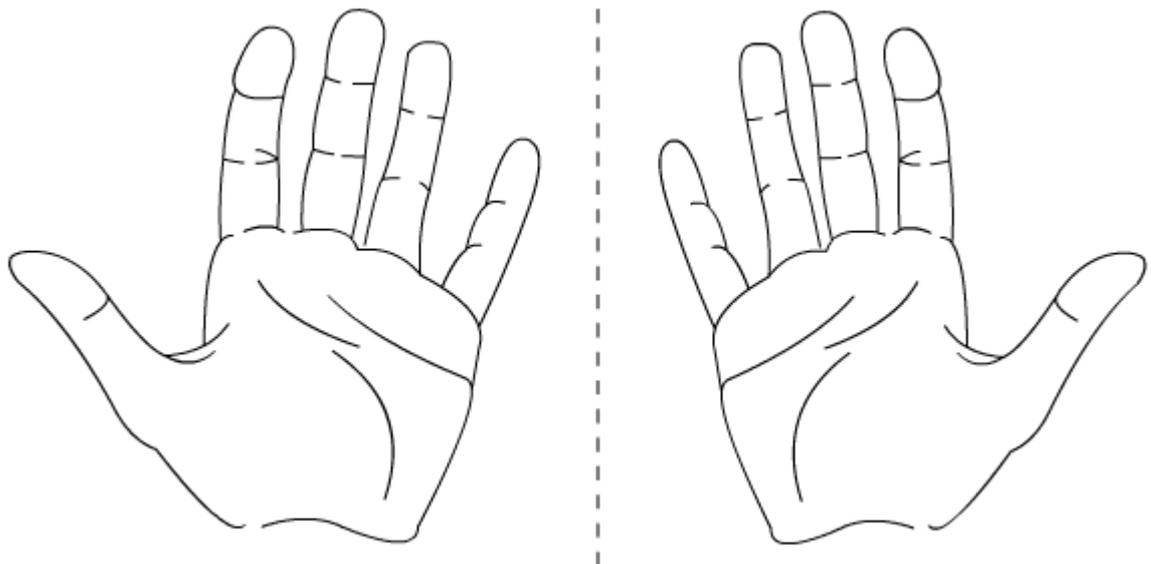
Un carbone sp³ lié à 4 substituants différents est asymétrique car cette molécule ne présentera ni plan, ni centre de symétrie.

Cette molécule sera chirale c'est à dire qu'elle ne sera pas superposable à son image dans un miroir.



Deux énantiomères

La main droite n'est pas superposable à la main gauche dans un miroir.



Dans le cas contraire, on dira que la molécule est achirale.
 Une molécule achirale peut contenir un ou plusieurs plans de symétrie, la molécule achirale est superposable à son image dans un miroir.

« Deux stéréoisomères de configuration qui ne sont pas énantiomères sont diastéréoisomères ».

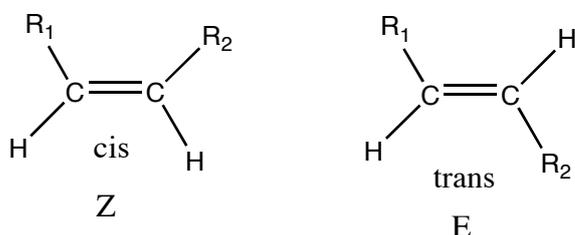
2) Diastéréoisométrie géométrique

L'isométrie géométrique concerne la disposition des molécules autour d'une double liaison (Carbone sp^2).

Un carbone sp^2 est plan, le fait d'avoir une liaison sigma et une liaison pi interdit la libre rotation autour des carbones sp^2 . La molécule est rigide.

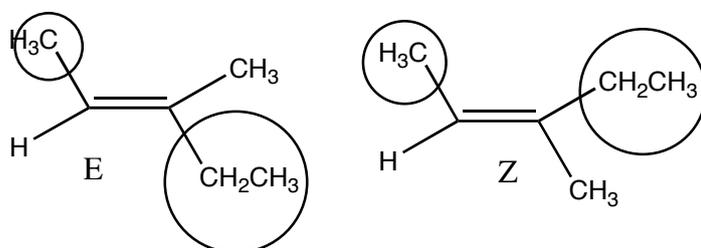
La position spatiale des substituants de ces carbones sp^2 entraînera une isomérisie autrefois appelée (cis-trans).

Actuellement, cette isomérisie se nomme Z et E. (Z pour Zusammen=ensemble et E pour entegen= séparé)



La règle (Cis-Trans) est facilement applicable pour des alcènes de types $R_1R_2=CHCH_3$ avec R1 différent de R2.

Elle est inadaptée pour déterminer la configuration de la molécule suivante :



La nomenclature E et Z est applicable à tous les alcènes. Elle repose sur les règles de préséance appelées également règles séquentielles CIP établies par Cahn, Ingold et Prelog.

a) Règles CIP

Le classement des substituants est basé sur le numéro atomique de l'atome directement lié au carbone concerné (l'atome ayant le numéro atomique le plus élevé sera prioritaire).

Exemple : ${}_{40}\text{Ca} > {}_{35}\text{Br} > {}_{12}\text{Mg} > {}_9\text{F} > {}_7\text{N} > {}_1\text{H}$.

Dans le cas d'isotopes, le prioritaire sera celui qui possédera le plus grand nombre de nucléons.

Lors d'une détermination où les atomes sont les mêmes au premier rang, on passe au deuxième rang et on compare les numéros atomiques

Exemple :

Substituant 1 : $-\text{CH}_2\text{CH}_3$

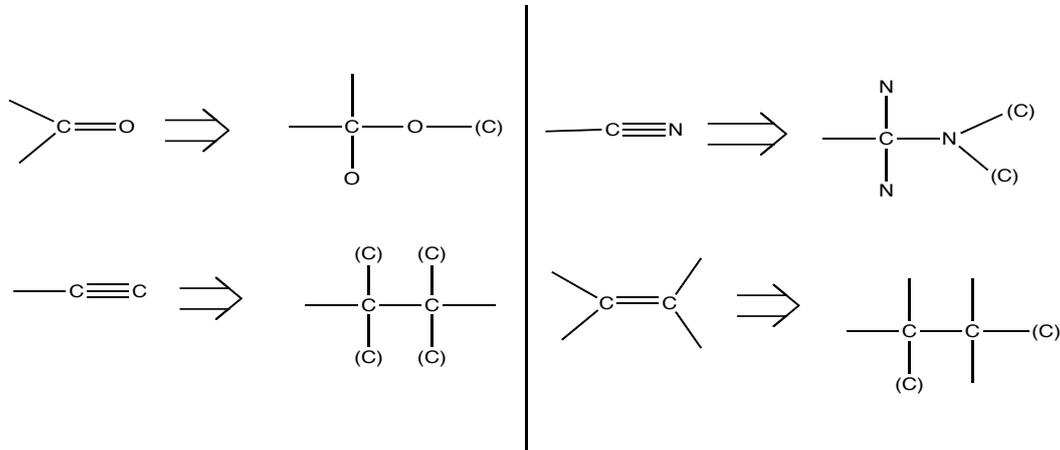
Substituant 2 : $-\text{CH}_2\text{OH}$.

On constate qu'au rang 1, les deux substituants présentent un Carbone. Au rang 2, le substituant 1 présente un autre Carbone tandis que le substituant 2 présente un

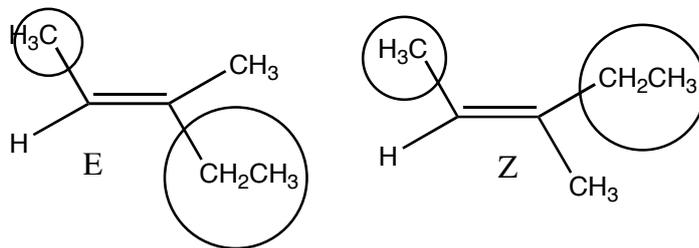
Oxygène . Le numéro atomique de l'oxygène est 8 et est supérieur à celui du carbone (6). Le substituant 2 sera prioritaire sur le substituant 2.

Lors d'une liaison multiple, CO, CN, CC etc....

Le raisonnement est le suivant :



La détermination de la nomenclature des deux alcènes suivant aurait été impossible avec la règle Cis-Trans. L'application des règles CIP permet de résoudre le problème :



On détermine le substituant prioritaire de part et d'autre de la double liaison :

Pour l'alcène 1, le groupe CH_3 est prioritaire sur l'atome H. De l'autre côté, le groupe CH_2CH_3 est prioritaire sur le groupe CH_3 .

Les groupes prioritaires sont placés de part et d'autre de la double liaison, ils sont opposés. La configuration est E et ce composé se nomme le E-3-méthylpent-2-ène.

III) Isomérisie optique

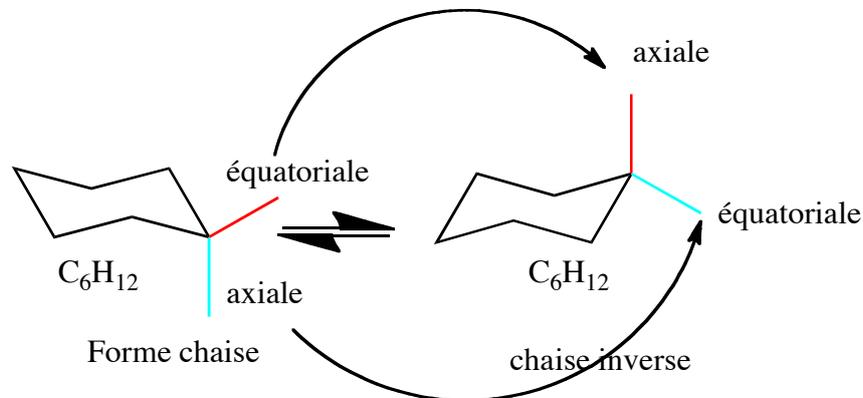
L'isomérisie optique concerne **les molécules qui ont la même formule semi-développée** mais ont un **arrangement spatial différent** des groupes.

Deux types de stéréoisomérisie : isomérisie conformationnelle et isomérisie configurationnelle

a) Isomérisie conformationnelle

Cas du cyclohexane

Le cyclohexane de formule C_6H_{12} existe sous plusieurs conformations.



L'une de ces conformations est appelée « chaise ». Elle possède la plus basse énergie. La molécule en conformation chaise ne peut pas être isolée car elle s'interconvertit dans une autre conformation appelée « chaise inverse ».

D'autres conformations existent entre la chaise et la chaise inverse, dont une appelée « bateau » moins stable que les deux autres.

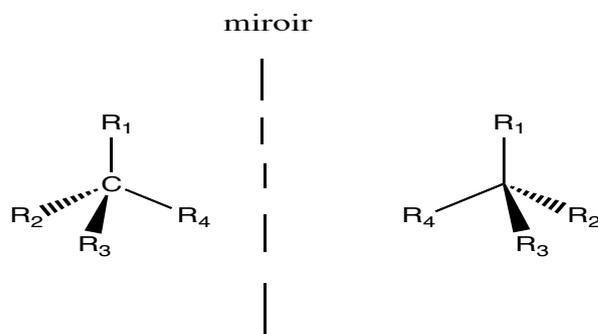
La liaison axiale en bleu dans la chaise est transformée en liaison équatoriale dans la chaise inverse. (axiale devient équatoriale et équatoriale devient axiale).

Les substituants volumineux vont préférer la position équatoriale car la molécule verra son énergie baissée. (encombrement stérique moins important quand un substituant est en position équatoriale).

b) Isomérisation configurationnelle

L'exemple le plus important de la chiralité correspond à l'existence d'un centre chiral appelée stéréocentre tel qu'un carbone asymétrique notée C^* .

Un C^* possède 4 substituants différents. C^* est hybridé sp^3 , c'est une géométrie tétraédrique.



Deux énantiomères

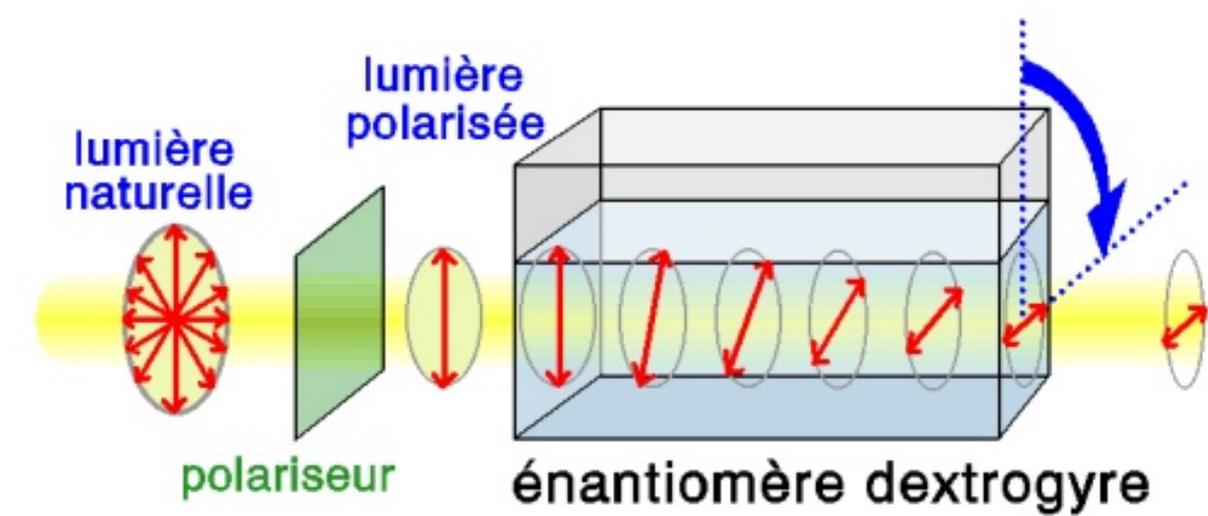
Ces deux molécules ne sont pas superposables dans un miroir, ce sont donc des énantiomères et elles sont dites chirales

Deux molécules chirales ont donc la même formule semi-développée, il est nécessaire de décrire d'autres règles permettant de les nommer.

1) Configurations absolues R et S.

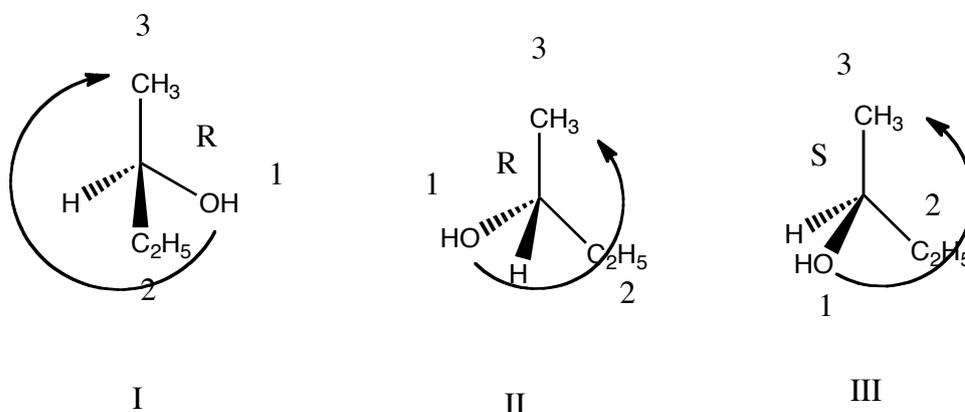
Une substance chirale peut dévier la lumière polarisée vers la droite (R) ou vers la gauche (S). (Rectus en latin veut dire droit et Sinister « gauche »)

Un faisceau de lumière non polarisée est envoyé dans un polariseur (voir image ci-dessous). Il en ressort un faisceau polarisée (flèche bidirectionnelle verticale). Cette lumière polarisée traverse une substance chirale, l'angle du faisceau est changé.



Seules les substances chirales sont capables de dévier la lumière polarisée. Ces substances sont dotées d'un pouvoir rotatoire.

Considérons les 3 représentations en perspective suivantes :



Pour déterminer la configuration R ou S, il faut :

- Classez les substituants par ordre de priorité
- Le groupe de plus faible priorité pointe vers l'arrière.
- Si la séquence obtenue tourne dans le sens horaire, la configuration est R
- Si la séquence obtenue tourne dans le sens anti-horaire, la configuration est S.

Considérons la molécule I, OH est prioritaire sur C₂H₅ qui est prioritaire sur CH₃ et enfin H.

Le substituant H (de plus faible priorité est en arrière).

On tourne dans le sens horaire, alors la configuration est R.

La molécule II.

OH > C₂H₅ > CH₃ > H

H est placé devant et non à l'arrière. Pour déterminer la configuration, vous devez procéder à deux permutations : H et OH. La deuxième permutation sera OH et CH₃.

H pointe à l'arrière et vous constaterez la configuration est R.

On aurait pu déterminer directement la configuration avec un substituant mal placé (placé à l'avant):

OH > C₂H₅ > CH₃ > H

H est mal placé. On tourne dans le sens anti-horaire, il ne faut surtout pas dire que c'est S car H est mal placé, alors la configuration est R.

La molécule III.

OH > C₂H₅ > CH₃ > H

H est placé en arrière.

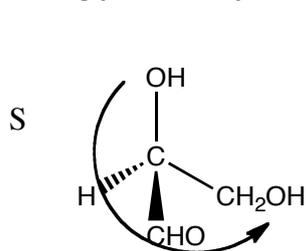
On tourne dans le sens anti-horaire, alors la configuration est S.

Considérons le (-) glycéraldéhyde de configuration S et le (+) alanine de configuration S:

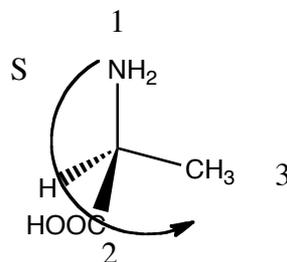
On constate que la configuration R ou S n'est pas lié au signe de la déviation :

- alanine, la déviation est + 8,5°

+ glycéraldéhyde, la déviation est - 8,7°



(-) glycéraldéhyde - 8,7°



(+) alanine + 8,5°

Important :

La configuration R ou S ne change pas lorsqu'on fait un nombre pair de permutations. En revanche, en faisant un nombre impair de permutation, la configuration change.

2) La nomenclature D et L

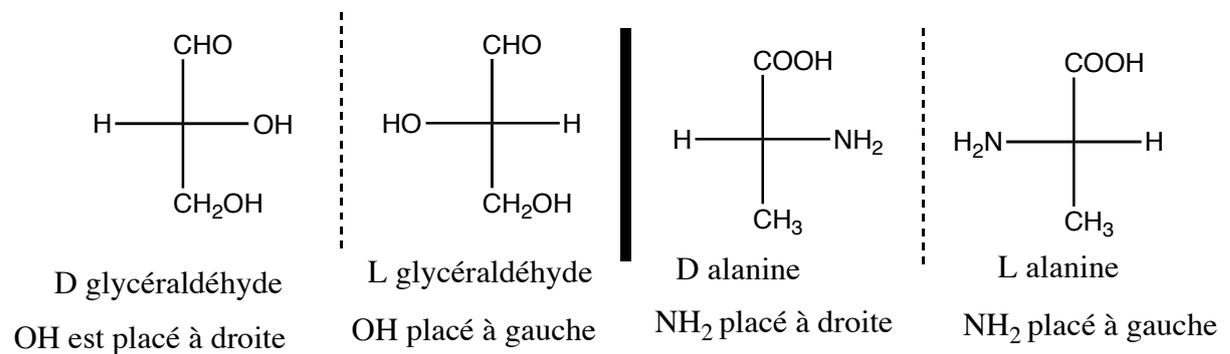
Cette nomenclature a été introduite par FISCHER, elle est très utilisée dans le cas de molécules d'intérêt biologique tels que les oses et les acides aminés.

Cette nomenclature n'est utilisée qu'en projection de FISCHER.

Cas des oses.

Un ose est le monomère des glucides. Les oses possèdent au moins 3 atomes de carbone : ce sont des poly hydroxy aldéhydes ou des poly hydroxy cétones. Ils ne sont pas hydrolysables. Ils sont très solubles dans l'eau et possèdent généralement un pouvoir sucrant.

Considérons le glycéraldéhyde et l'acide aminé : alanine



Si une molécule possède un C*, elle possède 2 stéréoisomères ou énantiomères.

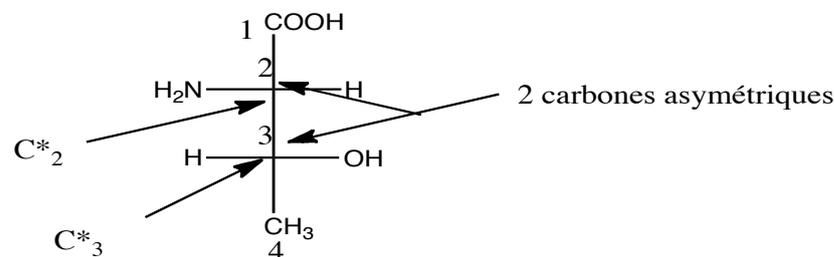
Si elle possède n C*, elle possédera 2ⁿ énantiomères.

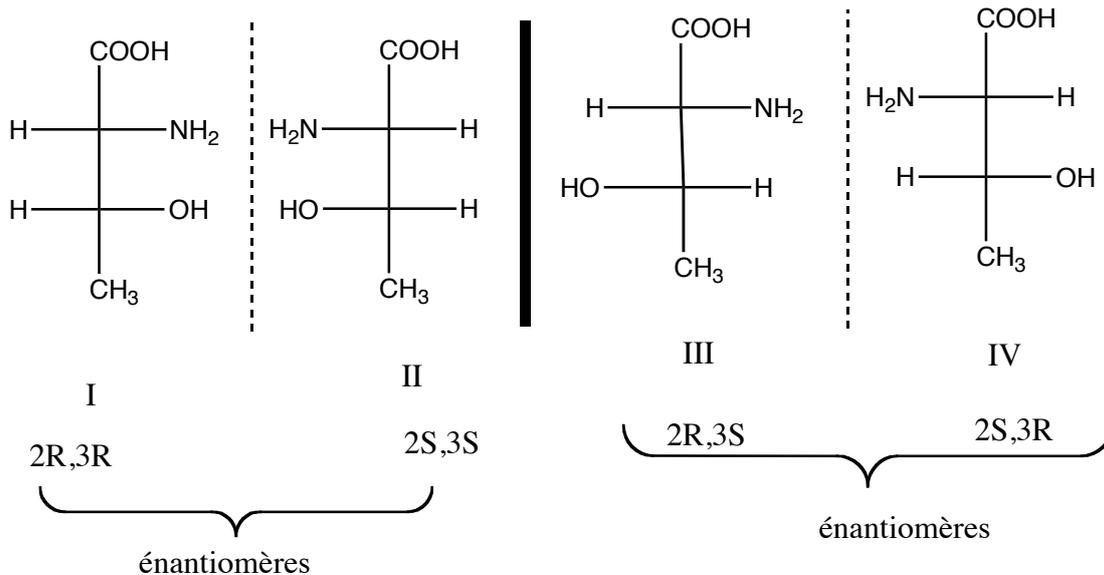
Considérons l'acide 2-amino-3-hydroxybutanoïque :

La chaîne principale contient 4 atomes de carbones avec C*₂ et C*₃. Les carbones 2 et 3 sont asymétriques

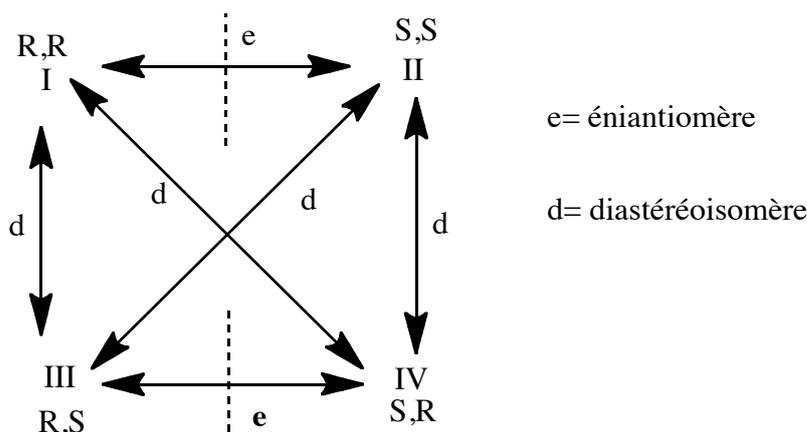
La présence sur le C*₂ est : NH₂, COOH, C*₃ et H.

La présence ou ordre de priorité du carbone 3 est : OH, C*₂, CH₃ et H





en définitive : I et II sont énantiomères. III et IV sont énantiomères etc....
 I et III sont diastéréoisomères de même que II et IV, etc....
 La figure ci dessous donne



Les Enantiomères ont les configurations opposées sur tous les centres stéréogéniques.

Les diastéréoisomères ont une configuration absolue inversée seulement sur quelques centres (1 ou plusieurs) stéréogéniques.

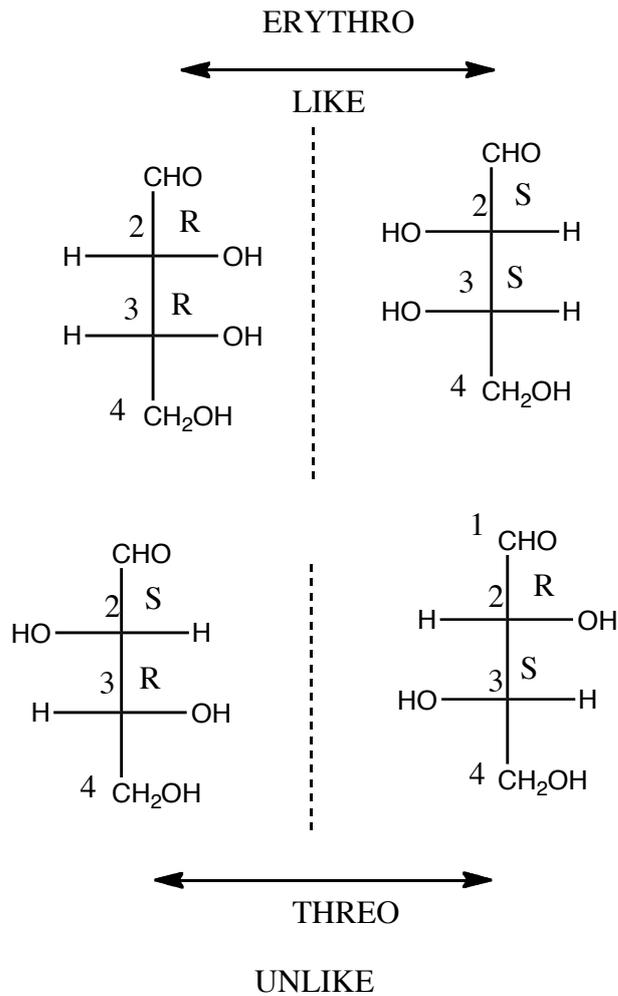
Nomenclature ERYTHRO- THREO

C'est une nomenclature ancienne utilisée par les biochimistes.

Exemple :

Le carbone C*2 et le C*3 tournent dans le même sens et ont la configuration R. On dira une configuration érythro.

De même pour son image dans le miroir.



Les deux stéréoisomères qui précèdent ont le C*2 (S) et Le C*3 (R). On tourne en sens contraire, alors ils seront thréo.

Actuellement érythro a été remplacé par « like » et thréo par unlike.

Généralement, les composés érythro sont « like » et les composés thréo « unlike ».

En conclusion :

LES ISOMÈRES

