

ISOMERIE

I ISOMERIE PLANE

L'isomérisation a été remarquée la première fois en 1827, quand [Friedrich Woehler](#) a préparé l'[acide isocyanique](#) (H-N=C=O) et a noté que, bien que sa composition élémentaire soit la même que celle de l'[acide fulminique](#) (H-CNO, préparé par [Justus von Liebig](#) l'année précédente), les propriétés chimiques de ces substances sont radicalement différentes. Cette découverte était en contraste avec les théories de l'époque dans le cadre desquelles l'on pensait que les propriétés d'une substance étaient entièrement déterminées par sa formule brute.

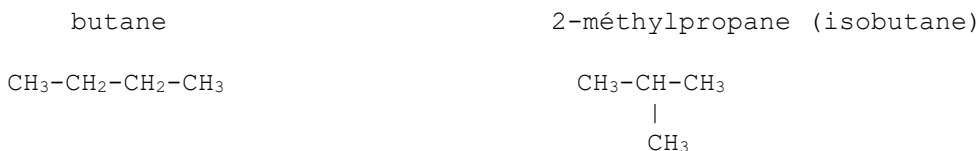
Le terme « isomère » (ou plus exactement « corps isomériques ») a été proposé par le chimiste suédois [Jöns Jacob Berzelius](#) en 1830

1) Définition En [chimie organique](#), on parle d'**isomérisation** lorsque deux [molécules](#) possèdent la même [formule brute](#) mais ont des [formules développées](#) ou [stéréochimiques](#) différentes. Ces molécules, appelées **isomères**, peuvent avoir des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

Pour l'isomérisation plane on trouve les isomérisations de chaîne de fonction, de position :

-Isomérisation de chaîne L'isomérisation de chaîne (ou de squelette) désigne les isomères qui diffèrent par leur [chaîne carbonée](#).

Exemple : C₄H₁₀



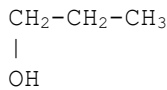
-Isomérisation de fonction L'isomérisation de nature de fonction caractérise les isomères dont les [groupes fonctionnels](#) sont différents, donc de propriétés physiques et chimiques différentes. On appelle ces isomères, des isomères de « fonction ».

Exemple : C₂H₆O

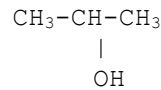


-Isomérisation de position L'isomérisation de position de fonction qualifie les isomères dont un groupe fonctionnel est placé sur des carbones différents de la chaîne carbonée, ce qui veut dire que c'est la fonction qui se déplace à l'intérieur du squelette. Exemple : C₃H₈O

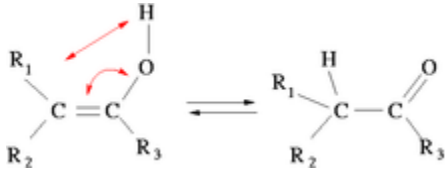
propan-1-ol



propan-2-ol



Tautomérie Les **tautomères** sont des couples d'[isomères de constitution](#) inter convertibles par la réaction chimique réversible appelée **tautomérisation**. Dans la plupart des cas, la réaction se produit par migration d'un [atome d'hydrogène](#) accompagnée d'un changement de localisation d'une [double liaison](#)
Exemple de tautomérie l'équilibre céto-énolique



II STEREOISOMERIE :

1) Définition

La stéréo-isomérisation désigne les isomères de disposition dans l'espace, c'est-à-dire les molécules de constitution identique (elles ont la même [formule semi-développée](#)) mais dont l'organisation spatiale des atomes est différente. La [représentation de Cram](#), notamment, permet de différencier des stéréo-isomères .

On distingue les stéréo-isomères de conformation, qui ne diffèrent que par des rotations autour des liaisons simples et les stéréo-isomères de configuration, séparés en deux grands groupes : les énantiomères et les diastéréoisomères.

2)Objet chiraux et achiraux-Les énantiomères

Tous les objets (et toutes les molécules) sont chiraux ou achiraux

Un objet est dit chiral s'il peut exister sous deux formes, comme une main droite et une main gauche
Exemples : des gants des souliers, des hélices avec des pas à gauche et à droite.

On reconnaît un objet chiral par le fait que son image dans un miroir ne lui est pas superposable, donc ne lui est pas identique.

On peut reconnaître un objet achiral (ou une molécule achirale) par le fait que son image dans un miroir lui est superposable donc (ou la molécule) donc identique (une sphère, un cube, un carré...)

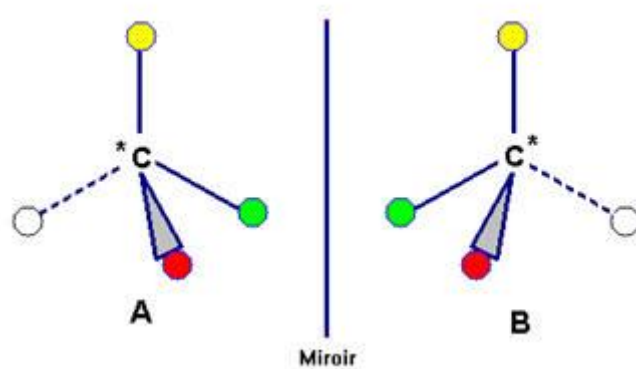
Il suffit de comparer l'objet (ou la molécule) et son image dans un miroir pour dire si elle est chirale ou achirale. Mais un autre moyen est d'examiner sa symétrie. Un objet (ou une molécule) qui a un plan de symétrie (plan qui coupe un objet de façon telle que ce qui est à côté de plan soit l'exacte réflexion de ce qui est de l'autre côté) est achiral et les objets chiraux n'ont pas de plan de symétrie.

3) Enantiomères

Une molécule et son image non superposable dans un miroir sont des énantiomères ou encore des énantiomorphes ou antipodes optiques.

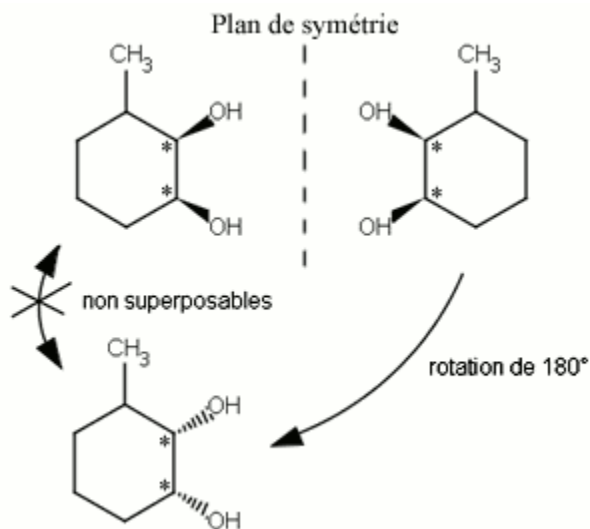
L'origine la plus courante de la chiralité, donc de l'isomérie qui lui correspond est la présence dans une molécule d'un carbone asymétrique. On appelle ainsi un atome de carbone portant quatre substituants tous différents. Une telle molécule ne peut en effet posséder de plan de symétrie. Il existe donc deux configurations (et deux seulement) d'une telle molécule ; c'est-à-dire deux dispositions différentes non superposables de ces substituants autour de ce carbone.

Les molécules **A** et **B** sont-elles superposables ?



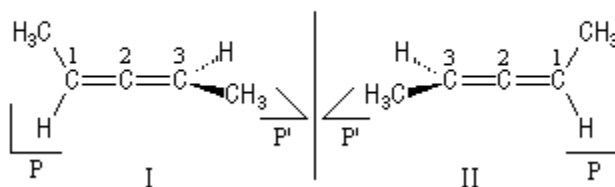
- Les molécules **A** et **B** ne sont pas superposables, elles sont images l'une de l'autre dans un miroir.
- Ce sont des stéréo-isomères de configuration, on dit aussi des énantiomères.

L'exemple le plus concret de chiralité est celui d'une main droite non superposable sur une main gauche.

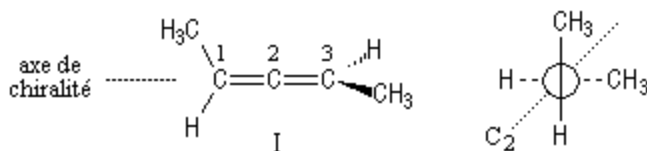


NB : Des molécules ne contenant aucun carbone asymétrique peuvent cependant ne pas présenter de plan de symétrie donc être chirales et posséder deux énantiomères

Les allènes sont des diènes cumulés. Ils possèdent un atome de carbone lié par deux liaisons doubles à deux autres atomes de carbone contigus. Les substituants des atomes extrêmes sont situés dans des plans P et P' perpendiculaires. Les molécules I et II sont énantiomères.



La molécule I est représentée en utilisant une [projection de Newman](#) suivant l'axe de chiralité.

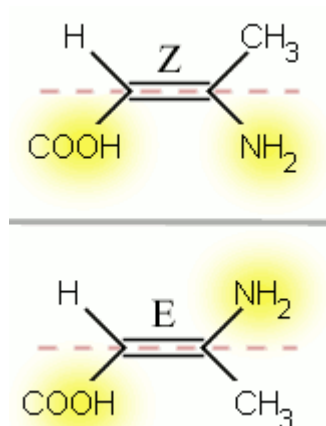


4) Diastéréoisomères

Les **diastéréoisomères** (que l'on écrit aussi **diastéréo-isomères**) sont les stéréoisomères de configuration qui ne sont pas énantiomères.

Cas intéressant, un isomère **méso** est un **stéréo-isomère** possédant un nombre pair d'atomes de carbone asymétriques et un plan de symétrie interne (son image dans un miroir lui est superposable), il est achiral.

Diastéréoisomérisme géométrique de configurations *Z* et *E*

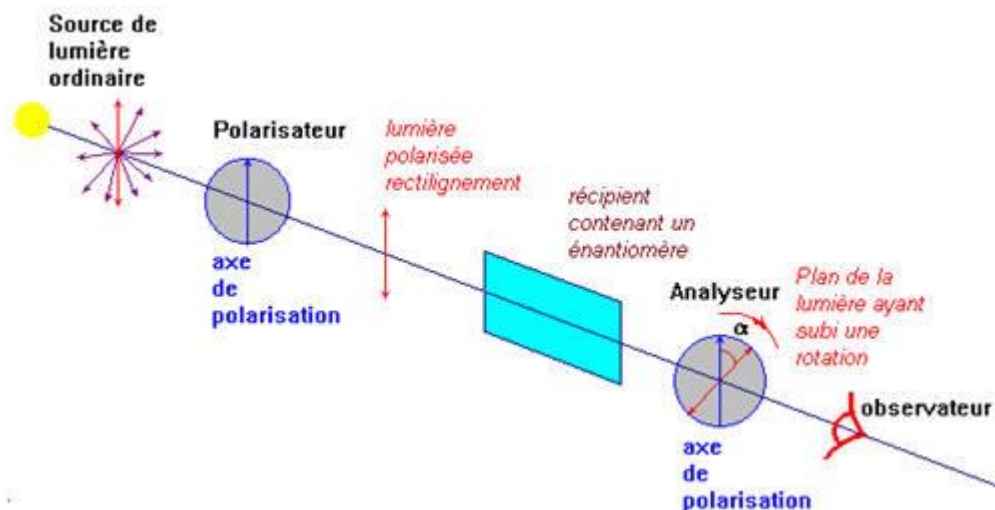


Configurations *Z* et *E* de l'acide 3-aminobut-2-énoïque.

Lorsque, sur chacun des deux côtés d'une **double liaison**, on trouve deux groupes différents, on distingue deux configurations : *Z* et *E*. En effet, la libre rotation autour de la double liaison n'est pas possible, du fait de la présence d'une **liaison π** : il en résulte une molécule plane ayant deux configurations possibles.

5)Activité optique

Toute molécule chirale possède la particularité d'être optiquement active, ou encore douée de pouvoir rotatoire : traversée par un faisceau de lumière polarisée , elle provoque une rotation du plan de polarisation de cette lumière.



L'angle de rotation observé α est égal selon la loi de J.B. Biot à $\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot C$ ou l est la longueur du trajet optique en dm ; t la température ; λ la longueur d'onde de la lumière utilisée C la concentration de la solution en g/ml

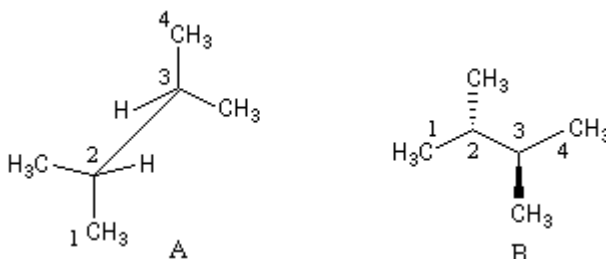
III Nomenclature des configurations

1 Représentation en perspective & représentation de Cram

La représentation de Cram introduite par le chimiste américain D. J. Cram (UCLA) en 1953, utilise les conventions résumées ci-dessous pour le dessin des liaisons.

dans le plan	en avant du plan	en arrière du plan	stéréochimie non définie
trait simple	trait gras	trait pointillé.	trait ondulé

Le dessin suivant représente l'un des stéréoisomères du 2, 3-diméthylbutane en utilisant la représentation perspective cavalière (en anglais : *sawhorse*) (A) et la représentation de Cram (B).



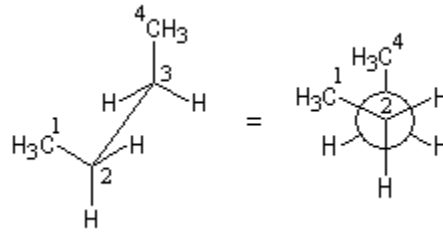
Exemple : une molécule est représentée sur le dessin (A) sans référence à la stéréochimie des groupes liés au squelette carboné en représentation perspective cavalière et en Cram

2) Projection de Newman

Cette technique de projection porte le nom du chimiste américain Melvin Spencer Newman (Ohio University) qui l'a introduite en 1952. La molécule est dessinée en projection selon une

liaison C–C perpendiculaire au plan du papier

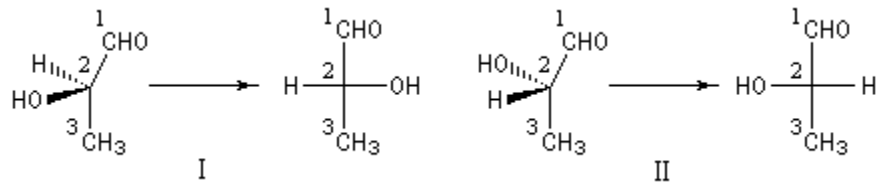
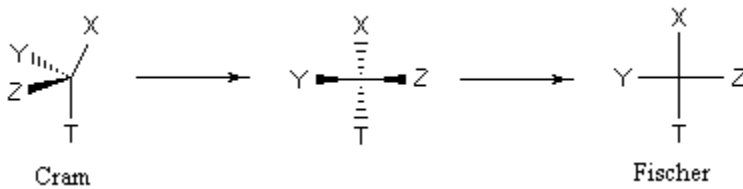
L'exemple suivant est celui de la molécule de [butane](#) en projection selon C₂–C₃.



3) Projection de Fischer

Les conventions sont les suivantes :

- la chaîne carbonée est dessinée verticalement ;
- L'atome de carbone de nombre d'oxydation le plus élevé vers le haut
- l'atome de carbone qui porte le numéro le plus petit (porteur de la fonction aldéhyde dans le cas d'un sucre) est placé en haut ;
- les groupes sur l'horizontale pointent vers l'avant de la feuille de papier.



On peut faire les opérations suivantes sur les formules de Fischer :

-Une rotation de 180° dans le plan de la feuille donne une molécule identique à la molécule initiale.

-Une rotation de 90° dans le plan de la feuille donne l'antipode de la molécule initiale.

- Une rotation de 180° hors du plan de la feuille donne l'antipode de la molécule initiale.

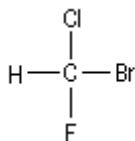
Règles de R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog

La nécessité de disposer d'une nomenclature systématique des [énantiomères](#) et des [diastéréo-isomères](#), pose le problème de la recherche de *descripteurs stéréochimiques*. Les règles séquentielles proposées par R. S. Cahn, C. Ingold et V. Prelog établissent un ordre conventionnel des atomes ou des groupes d'atomes, dans le but de dénommer sans ambiguïté les configurations absolues ou relatives des stéréo-isomères .

C'est en 1966, lors de la conférence de Buerguenstock en Suisse, que Cahn, Ingold et Prelog s'engagèrent à utiliser les règles qui portent leurs noms dans tous les articles scientifiques traitant de stéréochimie.

- Règle 1 : un atome de numéro atomique plus élevé a la priorité sur un atome de numéro atomique plus faible.

Dans la molécule de bromochlorofluorométhane CHBrClF, les atomes entourant le carbone central sont classés dans l'ordre suivant : Br > Cl > F > H.



- Règle 2 : lorsque deux atomes, directement liés à l'atome central (atomes dits de premier rang) ont même priorité, on passe aux atomes qui leurs sont liés (atomes dits de second rang) et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on atteigne une différence.

Si l'on on veut comparer les priorités des atomes de carbone des groupes éthyle (I) et méthyle (II) :



Groupe	I	II
rang 1	(C, H, H)	(H, H, H)

Le groupe I est prioritaire sur le groupe II.

Soit à comparer les atomes de carbone du groupe 2-méthylpropyle et du groupe butyle :



Groupe	I	II
rang 1	(C, H, H)	(C, H, H)
rang 2	(C, C, H)	(C, H, H)

le groupe I est prioritaire sur le groupe II.

- Règle 3 : si le long d'une chaîne on atteint un endroit où il y a une bifurcation sans pouvoir conclure, on choisit un chemin prioritaire correspondant à l'atome prioritaire des deux séries identiques.

Si l'on veut comparer les atomes de carbone des groupes I et II :

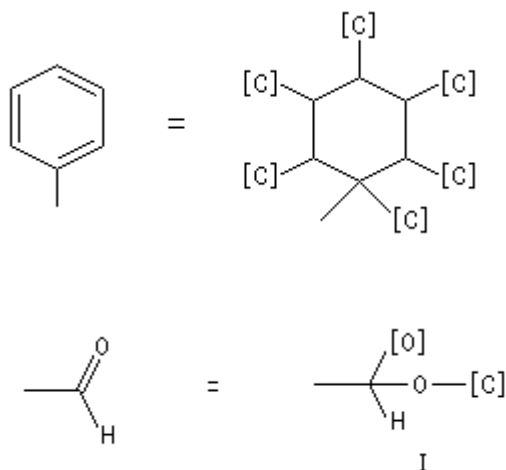


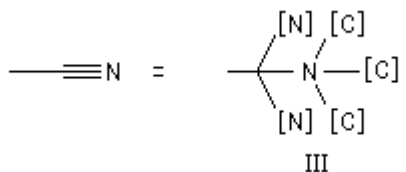
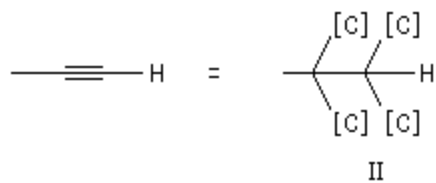
au premier rang, on a deux séries (O, C, H) identiques et on ne peut conclure.

On compare alors les branches prioritaires correspondant à la bifurcation de l'atome d'oxygène. Le premier groupement est prioritaire sur le deuxième car l'atome de carbone l'emporte sur l'atome d'hydrogène.

- Règle 4 : les liaisons multiples sont ouvertes en liaisons simples. On attache à chaque atome une réplique de l'atome qui lui est lié jusqu'à saturer sa valence (les répliques sont notées entre []).

Exemples :





Groupe	I	II	III
rang 1	C (O, O, H)	C(C, C, C)	C(N, N, N)

On aboutit à l'ordre des priorités suivant :



- Règle 5 : quand deux atomes sont isotopes celui dont la masse est la plus élevée est prioritaire sur l'autre.

NB : il n'y a aucun rapport entre la configuration (R,S) d'un composé q'on appelle souvent configuration absolue et le signe + ou - de son pouvoir rotatoire.

Beaucoup de composés naturels ont plus d'un centre chiral, il est donc important de pouvoir déterminer le nombre d'isomères possibles. D'une manière générale une molécule ayant n centres chiraux différents peut exister sous 2^n formes stéréo-isomères.

En réalité ce nombre est un nombre maximum ; parfois certaines particularités de la structure réduisent ce nombre.

Exemple le 2, 3 dichlorobutane existe sous la forme de 3 stéréo-isomères au lieu de $4(2C^*)$

