

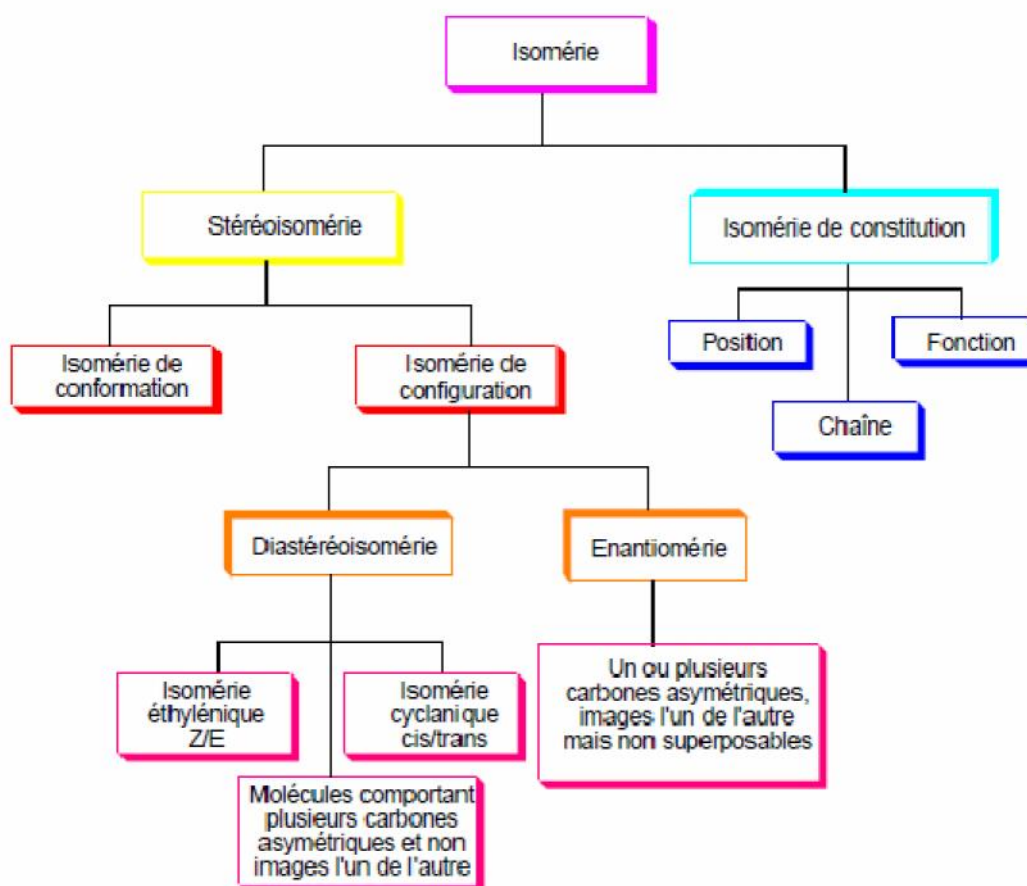
## Chapitre II : Isomérisation et stéréoisomérisation

### II. Isomérisation

#### II.1. Définition

L'isomérisation est la relation entre deux substances de même formule brute mais de formules développées différentes. On distingue deux types d'isomérisation :

- L'isomérisation plane (structurale ou de constitution)
- L'isomérisation stérique ou stéréoisomérisation (La disposition des atomes dans l'espace)

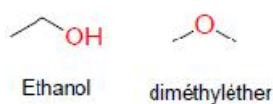


#### II.2. Isomérisation de constitution

Les isomères de constitution sont des isomères dont les molécules diffèrent par l'ordre ou la nature des liaisons qui relient les atomes entre eux. On distingue trois types d'isomérisation :

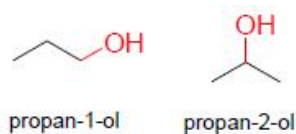
##### a. Isomérisation de fonction

Les isomères diffèrent par la fonction chimique. **Exemple  $C_2H_6O$  :**

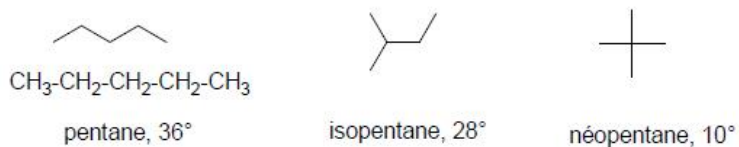


**b. Isomérisation de position**

Ces isomères diffèrent par la position de la fonction chimique **Exemple  $C_3H_8O$**  :

**c. Isomères de chaîne**

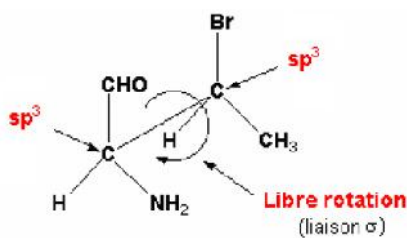
La disposition des carbones de la chaîne carbonée est différente. Exemple :  $C_5H_{12}$

**Remarque :****Tautomérie**

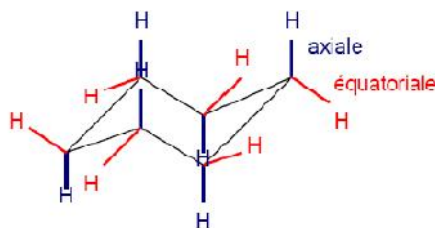
La tautomérie est un cas particulier de l'isomérisation de fonction. Deux tautomères sont deux isomères de fonction en équilibre entre eux.

**Exemple :**

Equilibre céto-énolique

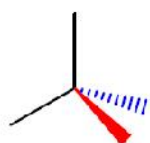
**II.3. Représentation des molécules dans l'espace****II.3.1. Représentation en perspective**



La représentation en perspective est essentiellement utilisée pour des molécules cycliques.



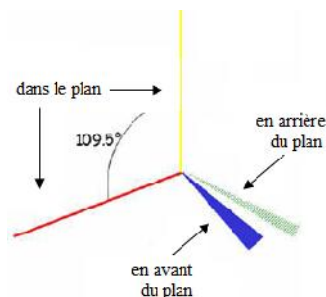
### II.3.2. Représentation de Cram

Parmi les 4 liaisons du carbone, deux sont situées dans le plan de la figure (représentées par un trait), une est située vers l'avant (représentée par un triangle plein), et une dernière située vers l'arrière (représenté par un triangle hachuré).



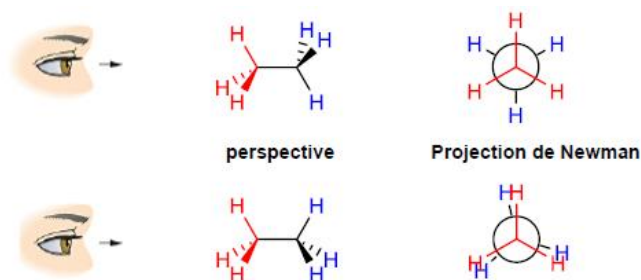
Liaison dans le plan du papier : —  
 Liaison en avant du plan du papier :   
 Liaison en arrière du plan du papier : 

La molécule est visualisée selon l'axe d'une liaison Carbone – Carbone. Le carbone de devant est représenté par un point et le carbone de derrière par un rond, autrement dit les liaisons du premier carbone partent du centre du cercle, et celle du second partent de l'extérieur du cercle.



### II.3.3. Représentation de Newman

La molécule est visualisée selon l'axe d'une liaison Carbone – Carbone. Le carbone de devant est représenté par un point et le carbone de derrière par un rond, autrement dit les liaisons du premier carbone partent du centre du cercle, et celle du second partent de l'extérieur du cercle.

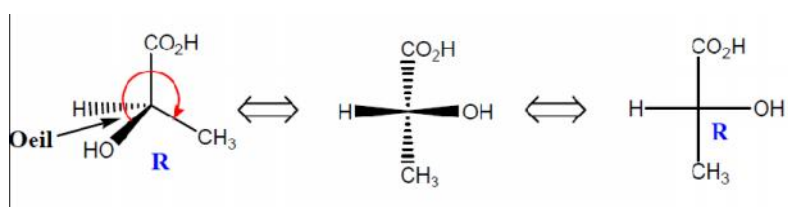


### II.3.4. Projection de Fisher

La projection de Fischer est une représentation plane d'une molécule organique tridimensionnelle, décrivant de manière exacte sa configuration, c'est-à-dire décrivant exactement l'arrangement spatial relatif des atomes.

En projection de Fischer, les liaisons chimiques sont représentées par des traits pleins verticaux et horizontaux, selon les conventions suivantes :

- On écrit verticalement la chaîne carbonée principale en plaçant en haut le carbone ayant le plus petit indice en nomenclature (IUPAC) (carbone le plus oxydé).
- Les traits verticaux représentent les liaisons en arrière du plan de la figure.
- Les traits horizontaux représentent les liaisons en avant du plan de la figure.
- Au croisement de la verticale et de l'horizontal c'est le C asymétrique (C\*)



Cette représentation est très utilisée, essentiellement en biochimie pour représenter les sucres et les acides amines.

Dr. BELFERDI.F

## II.4. Stéréoisomérisation

### II.4.1. Définition

La stéréochimie c'est l'étude des arrangements dans l'espace des atomes d'une structure donnée

On appelle stéréoisomères deux isomères de même formule développée plane qui ne diffèrent que par la disposition des atomes dans l'espace.

On distingue deux types de stéréoisomérisation :

✚ Isomérisation de conformation

✚ Isomérisation de configuration

### II.4.2. Isomères de conformation

Autour d'une liaison simple Carbone - Carbone, il y a libre rotation

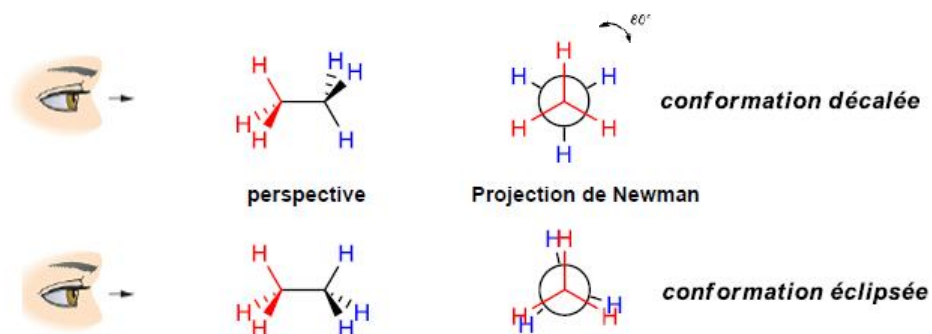
*Exemple 1 : Ethane*  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$

Deux types **extrêmes de conformation** :

- La forme *décalée* est la plus stable donc la **plus basse en énergie** (moins d'interaction interatomique)

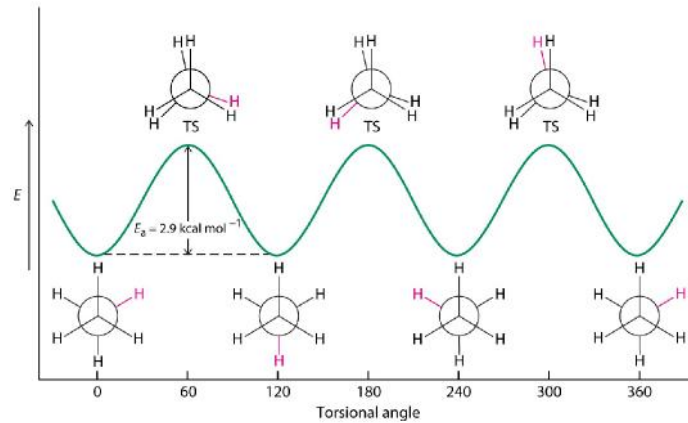
- La forme *éclipsée* la moins stable donc la **plus énergétique**.

On passe de l'une à l'autre par une **rotation de 60°C**.



Entre chacune de ces deux conformations il en existe une infinité d'autres. A chacune de ces conformations est associé une énergie.

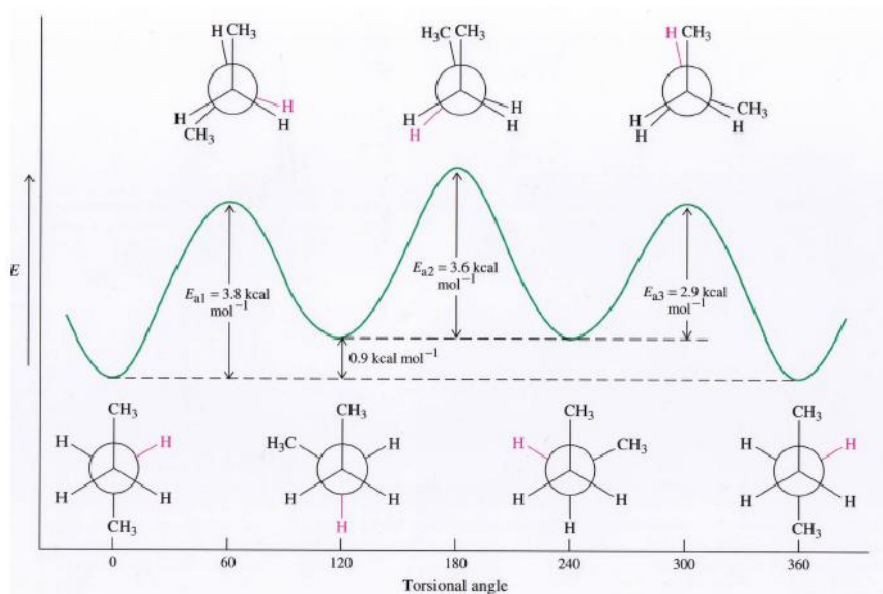
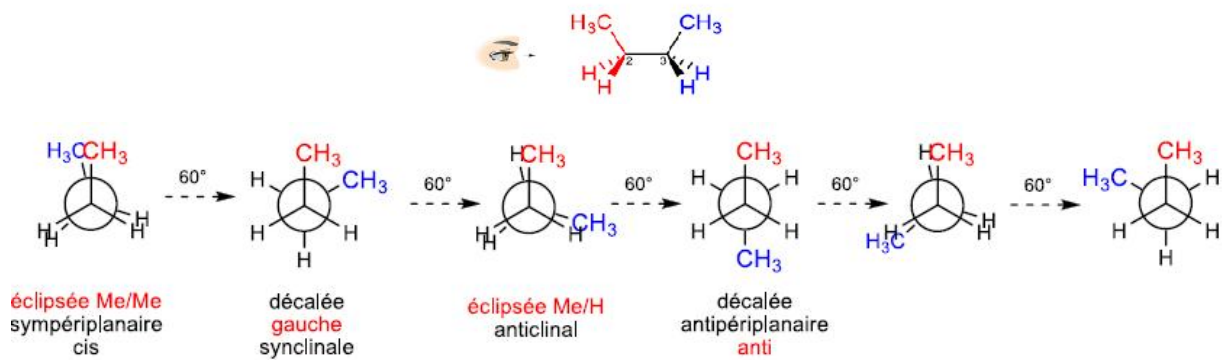
On peut donc tracer le diagramme énergétique de la molécule d'éthane en fonction de l'angle dièdre (angle entre deux demi plan).



NB : Une molécule adoptera toujours préférentiellement la conformation la plus stable

### Exemple 2 : Butane

Si on écrit les différents conformères obtenus par rotation autour de la liaison C2-C3 on obtient :



A température ambiante, le butane est un mélange de 80% du conformère anti et 20% du conformère gauche.

### II.4. 3. Isomères de configuration

On appelle configuration d'une molécule, de constitution définie, la disposition de ses atomes dans l'espace (sans tenir compte des différentes rotations). On distingue deux types d'isomérisation de configuration :

✚ Isomérisation géométrique

✚ Isomérisation optique.

#### II.4. 3.1. Isomérisation géométrique

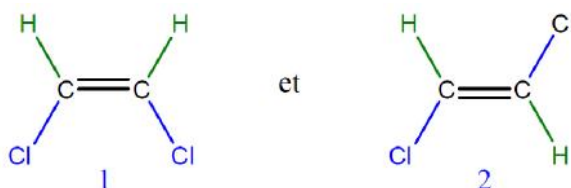
Ce type d'isomérisation est rencontré dans les composés possédant une double liaison ou un cycle. Il est la conséquence du blocage de la rotation autour de la double liaison (ou cycle). On dit que ces molécules sont rigides.

- Si les deux carbones  $sp^2$  portent chacun deux substituants différents, on peut distinguer deux structures différentes non superposables appelées isomères géométriques.

##### ➤ Isomérisation cis et trans

**Exemple :** Le 1,2-dichloroéthylène :  $ClHC=CHCl$

Les 2 isomères géométriques possibles sont :



Dans l'isomère **1** les deux H ou les deux Cl sont de même côté de la double liaison, on dit qu'il est "**cis**".

Dans l'isomère **2** les substituants identiques sont de part et d'autre de la double liaison, on dit qu'il est "**trans**".

##### ➤ Isomérisation Z et E

Lorsque les substituants de la double liaison ne sont pas identiques 2 à 2, il n'est plus possible d'utiliser la nomenclature cis et trans.

Une nouvelle dénomination s'impose. Elle repose sur les règles de Cahn, Ingold et Prélog (CIP) qui classent les substituants suivant un ordre de priorité décroissant.

## Règles de Cahn, Ingold et Prélog (CIP)

Les substituants de chaque carbone  $sp^2$  sont classés entre eux (1er, 2ème) selon les règles suivantes :

**Règle n°1** : L'atome ayant le numéro atomique  $Z$  le plus élevé est classé 1er.

**Exemple** :  $I > Br$  ;  $Cl > F$  ;  $O-R > CR_3$

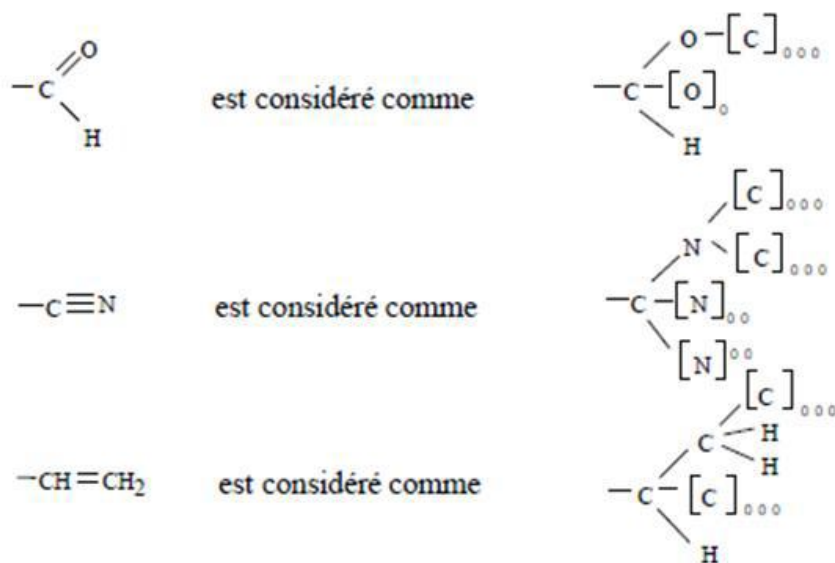
**Règle n°2** : Si les deux atomes à classer ont le même  $Z$ , on regarde les atomes adjacents et on les classe de la même manière et ainsi de suite.

**Exemple** :  $-OCH_3 > -OH$ ;  $-CH_2-CH_3 > -CH_3$

$-NHR > -NH_2$ ;  $-CH_2-CH_2-CH_3 > -CH_2-CH_3$

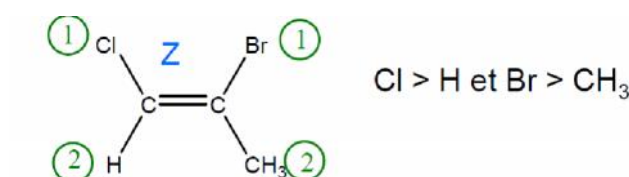
**Règle n°3** : (Règle de duplication) : Lorsque les groupes substituants présentent des liaisons multiples, on remplace la double liaison par deux liaisons simples et la triple par trois liaisons simples.

**Exemple** :

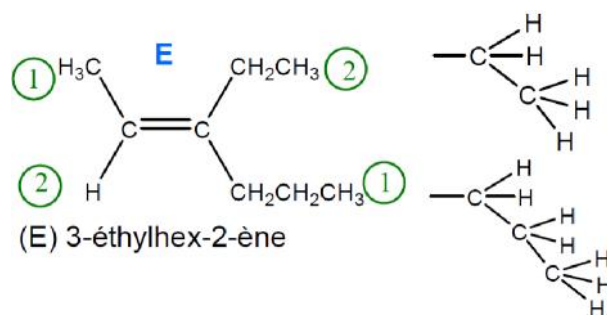


Lorsque les deux substituants prioritaires (classés premiers) sont du même côté de la double liaison, la configuration est **Z** (de l'allemand "**Zusammen**", ensemble). Dans le cas contraire, l'isomère est dit **E** (de l'allemand "**Entgegen**", opposé).

**Exemples** :



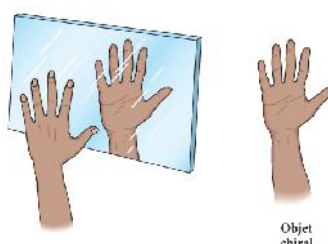




### III. Isomérisation optique

#### III. 1. Chiralité :

La chiralité (du grec, la main) c'est la non superposition de l'objet et de son image par rapport à un miroir plan.

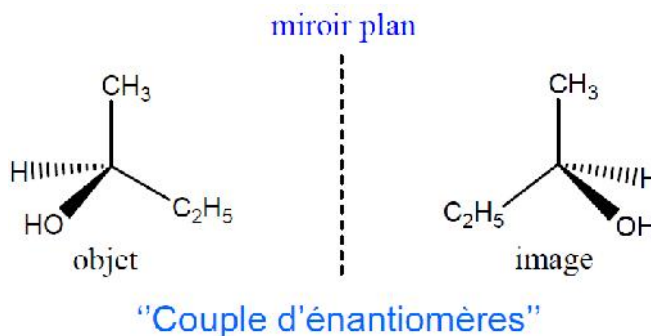


Par analogie, si une molécule n'est pas superposable à son image dans un miroir, on dit qu'elle est **chirale**. La molécule et son image forme alors **un couple d'énantiomères** (ou isomères optiques ou inverses optiques)

Une des origines de la chiralité d'une molécule peut-être l'existence d'un atome de carbone substitué par 4 groupement ou atomes différents (carbone asymétrique ) c-a-d que la molécule ne possède pas de plan de symétrie.

✓ **Carbone asymétrique** : Un carbone  $sp^3$  est asymétrique s'il possède quatre substituants différents. Il est noté **C\***.

Deux énantiomères d'une molécule ont leurs propriétés physiques et chimiques identiques mais des activités inverses sur la lumière polarisée.



Dr. BELFERDI. F

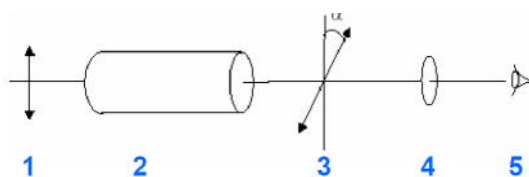
Il existe une convention pour caractériser, nommer, ces deux énantiomères : il faut déterminer la configuration absolue à l'atome de carbone

Un Carbone stéréogène C\* peut avoir deux configuration absolues : soit **R**, soit **S**.

### Mesure du pouvoir rotatoire .

Si un faisceau de lumière polarisée traverse une cuve contenant un des énantiomères d'une substance chirale, à la sortie de la cuve on observe une déviation du plan de polarisation de la lumière d'un angle . On dit alors que la substance est optiquement active ou chirale

#### • Polarimètre :



- (1) : Lumière polarisée
- (2) : Cellule contenant l'échantillon
- (3) Plan de polarisation ayant subi une rotation
- (4) : Analyseur
- (5) : Observateur

Lorsque la déviation du plan de polarisation de la lumière polarisée vers la droite ou ( est positif), l'énantiomère est dextrogyre ou (d) ou (+). Dans le cas contraire, il est lévogyre ou (l) ou (-). Ainsi l'un des deux énantiomères d'une molécule va dévier la lumière polarisée dans un sens, tandis que l'autre énantiomère va la dévier en sens contraire de la même quantité, d'où leurs noms isomères optiques ou inverse optique.

Dans une molécule chirale, la disposition spatiale des 4 substituants du C\* est appelée configuration absolue.

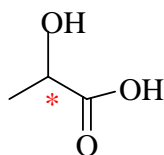
#### a) Composé avec un seul C\*

Pour distinguer les deux énantiomères d'un composé chiral, on détermine la configuration absolue du C\* de chaque énantiomère. Cette détermination se fait selon la procédure suivante :

1. On classe les 4 substituants du C\* par ordre de priorité décroissant selon les règles
2. de CIP
3. On regarde le C\* selon l'axe opposé au substituant classé 4ième. Si pour passer du substituant 1ier au substituant 2ième puis au 3ième, on tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, on a la configuration **R** (Rectus : droite).
4. Si on tourne dans le sens inverse c'est **S** (Sinister : gauche).

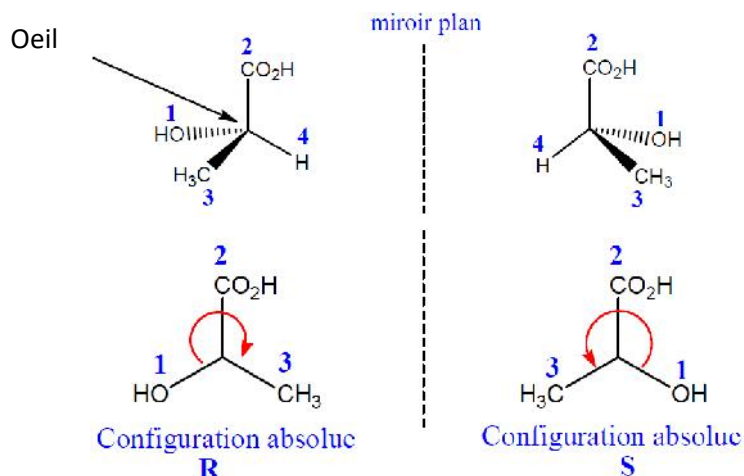
### Exemples :

Acide 2-hydroxypropanoïque



1C\* deux énantiomères

Représentation des 2 énantiomères



### Remarque :

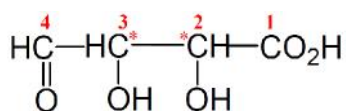
R et S n'ont aucun rapport avec (d) et (l). La détermination de ces derniers se fait expérimentalement.

### Molécules avec plusieurs carbones asymétriques :

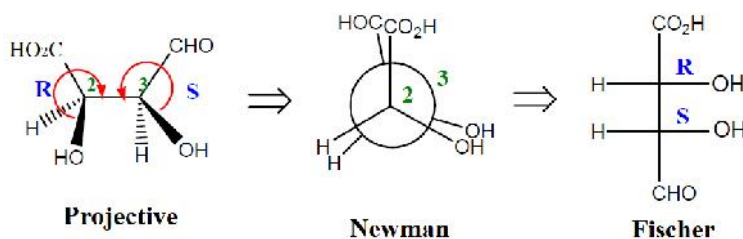
De telles molécules sont fréquentes dans la nature : sucres, protéines .....

Si la molécule contient n carbones asymétriques le nombre maximal de stéréoisomères possibles est  $2^n$ . Dans ce cours seul le cas avec  $n=2$  sera traité.

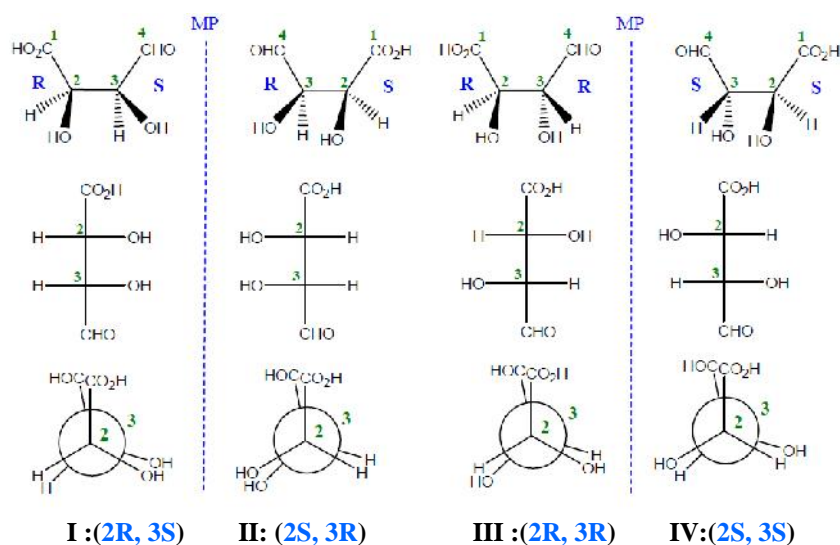
Exemple 1 :



Deux carbones asymétriques C2\* et C3\* 4 stéréoisomères.



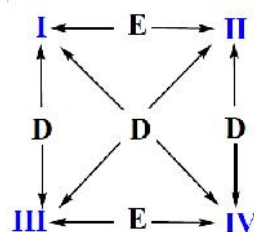
Les 4 stéréoisomères possibles sont : (2R, 3R); (2S, 3S); (2R, 3S); (2S, 3R).



(**I, II**) et (**III, IV**) sont des couples d'énantiomères

Les stéréoisomères de chacun des couples suivants : (**I, III**) ; (**I, IV**) ; (**II, III**) et (**II, IV**) diffèrent l'un de l'autre par la configuration absolue d'un seul C\*, ils forment des couples de diastéréoisomères.

Deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes. Leur mélange équimolaire est optiquement actif. Leur séparation se fait par les méthodes classiques (distillation...)



**E** : Enantiomères

**D** : Diastéréoisomères