

CHAPITRE IV- Isomérisation-Stéréoisomérisation

En chimie organique, on parle d'isomérisation lorsque deux molécules présentent la même formule moléculaire mais possèdent des formules de structure développées différentes. Les isomères possèdent des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

On distingue différents types d'isomérisation, notamment

- l'isomérisation de constitution dite aussi isomérisation plane,
- l'isomérisation de configuration aussi appelée isomérisation stérique. ou stéréoisomérisation

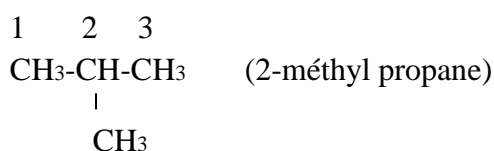
IV-I/ Isomérisation de constitution

Les isomères de constitution ont la même formule moléculaire (formule brute) mais ils présentent des enchaînements d'atomes différents ou ils comportent des fonctions chimiques différentes. On peut distinguer ainsi :

- L'isomérisation de chaîne : elle désigne des isomères qui diffèrent par le squelette de leur chaîne carbonée, on l'appelle aussi isomérisation de squelette.

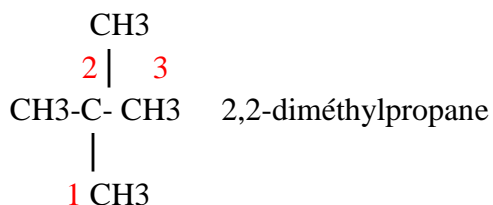
Exemple : la formule brute C_4H_{10} peut être développée en deux isomères de chaîne

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ (n-butane)



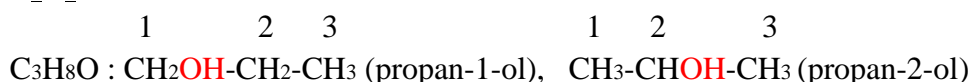
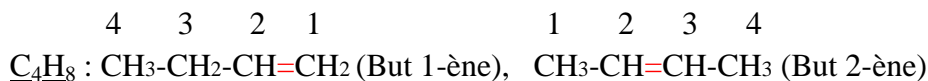
- Autre exemple pour C_5H_{12} , deux isomères de chaîne ou de squelette

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ n- pentane



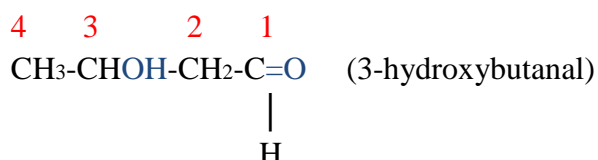
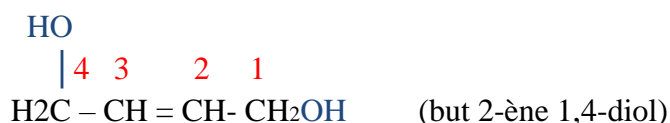
- L'isomérisation de position : elle concerne des isomères qui possèdent une même fonction mais en différentes positions le long de la chaîne.

Exemple :



- L'isomérisation de fonction : elle indique des isomères qui ont des groupements fonctionnels différents. (Même formule brute)

Exemple :



IV-II/ Isomérisation de configuration ou stéréoisomérisation

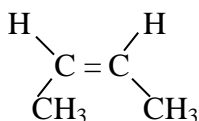
Les isomères de configuration (ou isomères stériques) ont la même formule moléculaire (formule brute), le même squelette et des groupements fonctionnels identiques, occupant la (les) même(s) position(s) dans la chaîne, mais qui diffèrent par la position relative de certains atomes ou groupes d'atomes dans l'espace.

On distingue deux types d'isomérisation stérique : l'isomérisation géométrique et l'isomérisation optique.

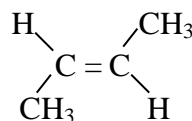
IV-II-a/ Isomérisation géométrique

Ce type d'isomérisme apparaît en présence des doubles liaisons carbone-carbone ou de cycles aliphatiques.

Exemple : La molécule $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ présente deux isomères géométriques

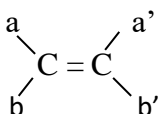


Les atomes H sont du même côté
Du plan de la liaison $\text{C}=\text{C}$
(configuration **cis**)



Les atomes H sont dans deux côtés
opposés de la liaison $\text{C}=\text{C}$
(configuration **trans**)

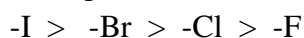
Dans le cas général :



On dit qu'il y a isomérisme géométrique si $a \neq b$ et $a' \neq b'$. Dans ce cas, **les règles de CAHN, INGOLD et PRELOG** [1-2] permettent de classer les substituants a et b ainsi que a' et b' par ordre de priorité pour pouvoir identifier les deux configurations résultantes. Ces règles sont basées sur la comparaison des numéros atomiques, elles sont énoncées comme suit :

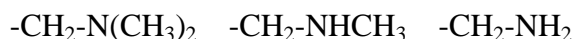
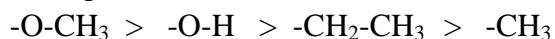
Règle 1 : Plus le numéro atomique de l'atome relié au carbone de la liaison $\text{C}=\text{C}$ est élevé, plus le substituant correspondant est prioritaire.

Exemple :



Règle 2 : Si deux groupements possèdent le même atome relié au carbone de la liaison $\text{C}=\text{C}$, on examine les atomes directement liés à ce même atome et on applique la règle 1. Si ces atomes présentent aussi une analogie, on compare les atomes suivants et ainsi de suite.

Exemple :



Règle 3 : Un atome lié à un autre atome par une double liaison est comptabilisé deux fois. Un atome lié par une triple liaison à un autre atome est comptabilisé trois fois.

Exemple :

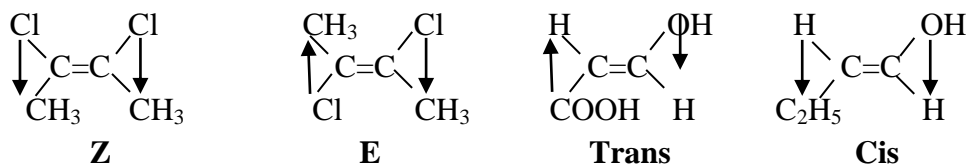


En appliquant ces règles, il en ressort deux configurations par rapport à une liaison $\text{C}=\text{C}$:

✓ Une configuration dans laquelle les deux substituants prioritaires sont du même côté du plan de la double liaison $\text{C}=\text{C}$. Cette configuration est notée 'Z' dans le cas général, elle est particulièrement notée 'Cis' quand les deux carbones de la double liaison sont reliés chacun à un atome d'hydrogène.

✓ Une configuration notée 'E' dans le cas où les deux substituants prioritaires sont dans deux côtés opposés du plan de la double liaison C=C. Cette configuration est notée 'Trans' particulièrement dans le cas de la présence d'un atome d'hydrogène sur chacun des atomes de carbone de la double liaison.

Exemples : (le sens de la flèche indique une priorité décroissante)



Remarque : les mêmes règles s'appliquent pour l'isomérisie géométrique engendrée par la présence d'un cycle aliphatique.

Exemple :



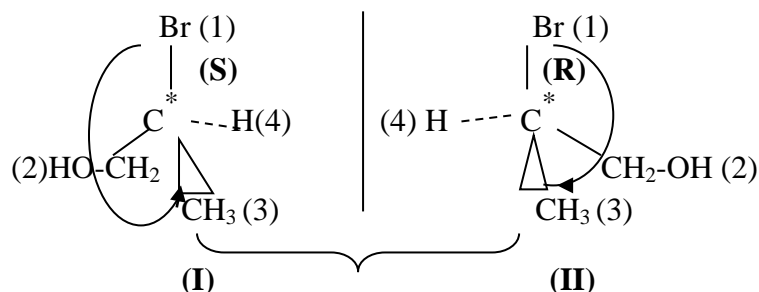
IV-II-b/ Isomérisie optique

• Définitions

✓ **Le carbone asymétrique** : un carbone est dit asymétrique s'il est hybridé sp^3 et entouré de quatre substituants différents.

Exemple : Soit la molécule $CH_3-CH(Br)-CH_2-OH$ Le carbone 2 est asymétrique. Conventionnellement, on l'indique par un Astérisx (C^*).

✓ **La chiralité** : Une molécule est dite chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan. Dans les molécules organiques, la présence d'un seul carbone asymétrique implique une chiralité. Dans l'exemple précédent :



Les deux images ne sont pas superposables, la molécule est donc chirale. (Penser à la main droite et la main gauche : l'une est l'image de l'autre dans un miroir plan et ne sont pas superposables).

Une molécule chirale a une activité optique. Cette dernière est liée à l'absence d'éléments de symétrie (souvent un plan de symétrie).

- Si une molécule comporte **un seul C*** alors cette molécule a une activité optique.
- Si une molécule comporte deux C* ou plus, il faut vérifier si elle présente un élément de symétrie ou pas.
 - **Présence** d'un élément de symétrie, alors la molécule **n'est pas optiquement active**
 - **Pas d'élément de symétrie** dans cette molécule, alors celle-ci **est optiquement active**.
 - Deux stéréoisomères optiques (notés par l'abréviation S.O.) de configurations inverses forment un couple **d'énantiomères** (exemple les molécules **I et II**).

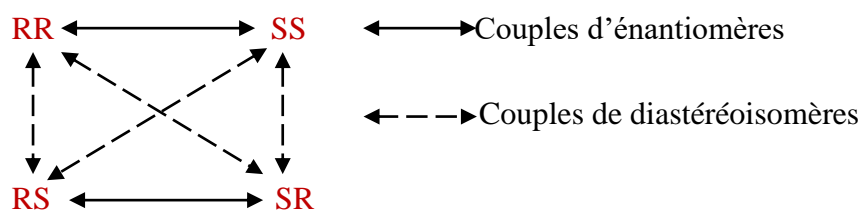
Remarque : deux énantiomères sont image l'un de l'autre dans un miroir plan tandis que deux **diastéréo-isomères** ne sont pas image l'un de l'autre dans un miroir plan.

✓ **La configuration d'un C*** : elle est déterminée par les règles de Cahn, Ingold et Prelog : on classe les 4 substituants entourant le C* par ordre décroissant 1, 2, 3, 4, on effectue la rotation de 1 vers 2 vers 3 autour de l'axe C* - substituant 4. Si le sens de rotation correspond à celui des aiguilles d'une montre, le C* est dit de configuration R, le sens inverse correspond à la configuration S comme indiqué dans l'exemple précédent. Ceci, si le dernier classé est en arrière du plan. Deux autres cas sont à considérer (en avant du plan ou dans le plan).

Une molécule peut contenir un ou plusieurs C*.

- **Le nombre de stéréoisomères engendrés par n C* est égal à 2ⁿ S.O.**

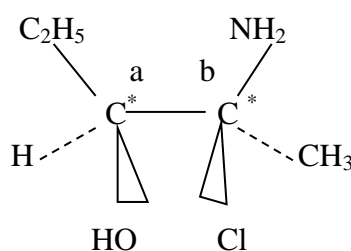
On se limitera dans ce cours à deux C* au maximum. Dans ce cas, le nombre de S.O. est égal à 4, donnant lieu à deux couples d'énantiomères et 4 couples de diastéréoisomères comme indiqué ci-dessous :



Exemple de molécule à deux carbones asymétriques :

C*a : **S**

C*b : **S**



Cette molécule a **4** stéréoisomères dont les configurations absolues des C* sont : **SS, RR, RS et SR** et les relations entre eux sont donnés ci-dessus.

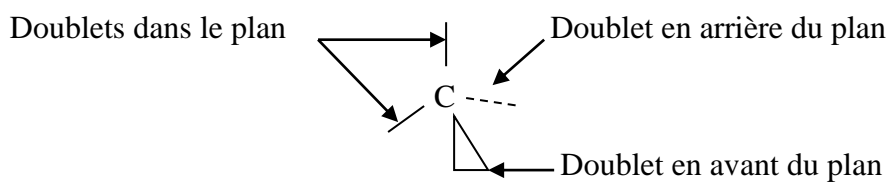
IV-2c Différentes représentations spatiales des molécules

La représentation spatiale d'un S.O. s'effectue par les projections définies dans ce qui suit :

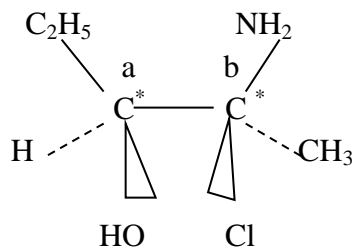
2

- **La projection de CRAM (projective)**

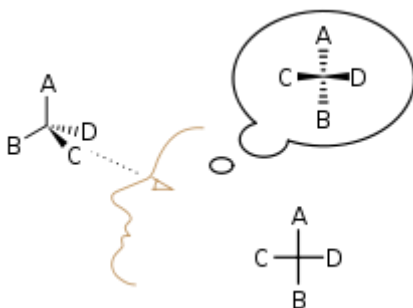
Le carbone asymétrique est entouré de quatre doublets sigma (σ) adoptant un arrangement spatial tétragonal dont la représentation conventionnelle, appelée projection de CRAM, est schématisée ci-dessous :



Exemple d'une molécule à deux carbones asymétriques :



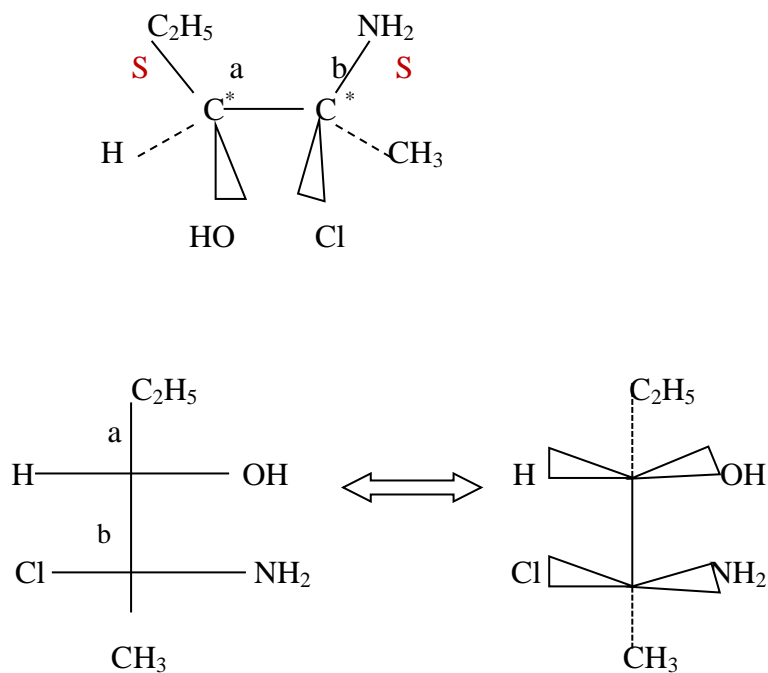
- **La projection de FISCHER**



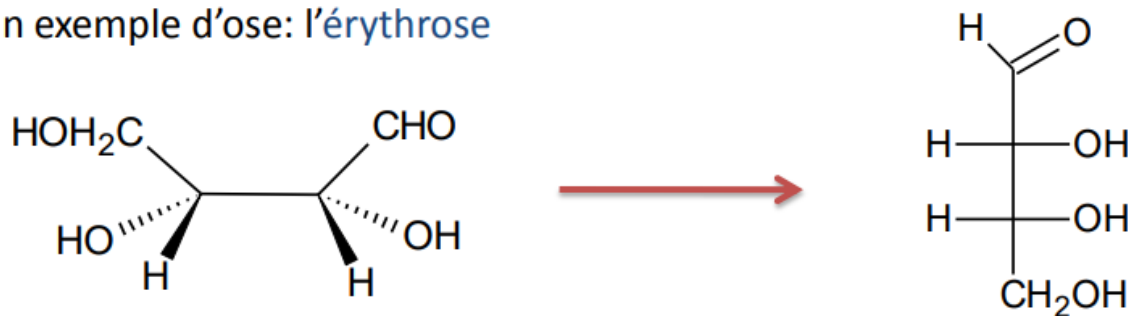
Pour représenter un stéréoisomère en projection de FISCHER, les étapes suivantes sont à considérer :

- ✓ Identifier la chaîne principale et la numéroté selon les règles de nomenclature systématique (règles de l'IUPAC).
- ✓ Représenter la chaîne principale par une ligne verticale (équivalente à une chaîne en arrière plan) numérotée de haut vers le bas.
- ✓ Représenter des lignes horizontales (équivalentes à des chaînes en avant plan) en intersection avec la ligne verticale, de façon à faire apparaître les carbones asymétriques et le reste des substituants.

La molécule précédemment représentée en projection de CRAM est donnée en projection de FISCHER :



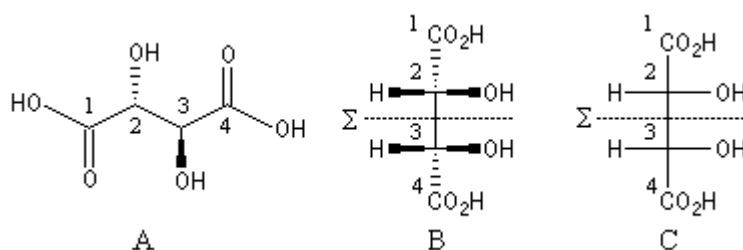
Un exemple d'ose: l'érythrose



Remarque : Forme ou composé méso

On appelle composé *méso* (du grec *mesos* : milieu), un composé comportant deux centres chiraux ($2C^*$) de configurations absolues opposées. Il s'agit d'un composé **achiral**.

Exemple :



$C_2^* : R$ $C_3^* : S$

Dans la projection C, on voit qu'il y a un plan de symétrie (représenté en pointillé) : c'est **la forme méso**.

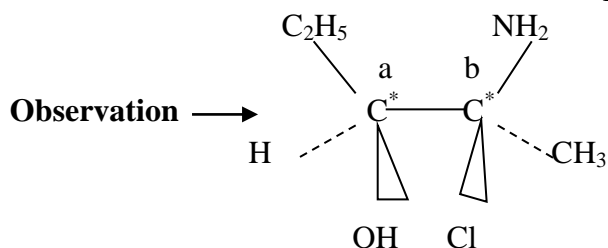
Il est à signaler que dans cette molécule on a $2C^*$ donc normalement 4 (2^2) stéréo-isomères mais **la présence de la forme méso ramène ce nombre à 3**.

Remarque :

50% d'un stéréo-isomère de configuration R et 50% de son énantiomère de conf. S forment **un mélange racémique** optiquement inactif

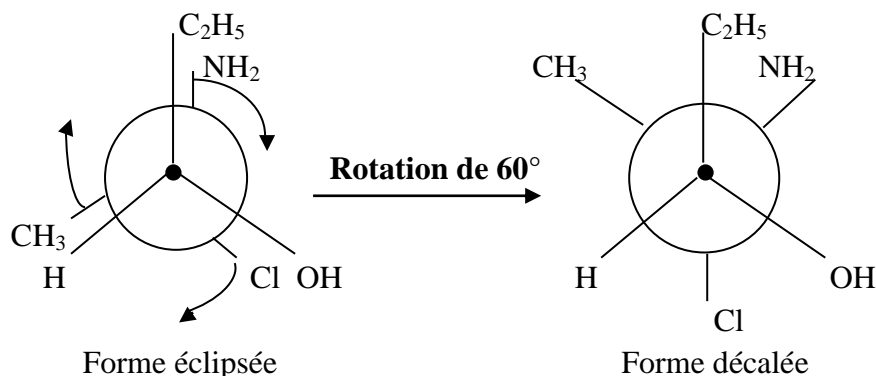
- La projection de NEWMAN**

La projection de NEWMAN est établie en observant le profil de la projection de CRAM dans le sens $C^* \text{ — } C^*$. Dans l'exemple précédent, on procède ainsi :



Le premier C^* observé est représenté par un point et le deuxième C^* est symbolisé par un cercle. Chaque C^* est entouré de ses substituants : (C_2H_5 , NH_2) vers le haut, (H , CH_3) vers la gauche et (OH , Cl) vers la droite, on obtient ainsi une projection de NEWMAN **éclipsée**. La forme **décalée** est obtenue en effectuant une rotation appropriée selon la représentation à laquelle on veut aboutir.

Exemple :



Remarque :

Quand on a une simple liaison C – C, il y a libre rotation autour de cette liaison.

(on peut faire tourner un carbone par rapport à un autre ; ce n'est pas le cas d'une double liaison).

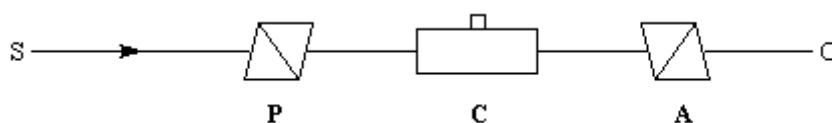
Pouvoir rotatoire :

L'activité optique est la propriété que possède une [structure chirale](#) d'interagir avec un rayonnement électromagnétique. Elle se manifeste par l'existence du pouvoir rotatoire.

Mise en évidence expérimentale

L'activité optique se manifeste à l'état solide, à l'état liquide ou pour des substances dissoutes. Dans ce qui suit on s'intéresse au dernier cas.

Plaçons successivement : une source de lumière quasi monochromatique **S** (lampe à vapeur de sodium), un polariseur **P**, une cuve destinée à recevoir la substance à analyser **C**, un analyseur **A** dont l'axe est perpendiculaire au polariseur.



- Remplissons la cuve d'eau. L'intensité de la lumière transmise est nulle. On dit que l'eau est un *composé optiquement inactif* ;
- Introduisons une solution aqueuse de saccharose dans la cuve. L'intensité de la lumière transmise n'est pas nulle. Le saccharose est un *composé optiquement actif*.
- On peut retrouver une intensité nulle, en tournant l'analyseur d'un angle α .

Par convention α est mesuré *positivement dans le sens des aiguilles d'une montre* pour un observateur recevant le rayon lumineux. On peut classer les substances optiquement actives en deux catégories selon le signe de α .

- Les composés *dextrogyres* (du latin *dexter* : droit) font tourner le plan de polarisation vers la droite ;
- Les composés *lévogyres* (du latin *laevus* : gauche) font tourner le plan de polarisation vers la gauche.

α	> 0	< 0
substance	dextrogyre (+)	lévogyre (–)

: