


ISOMERIE PLANE

ET

STEREoisomerie

B. ISOMERIE

Formule brute  formules développées
(**isomères**)

Différents types d'isomérisation

Isomérisation plane

Isomérisation géométrique

Isomérisation optique

}

⇒

Stéréoisomères

I. ISOMERIE DE CONSTITUTION

(PLANE)

On passe d'un isomère à un autre par ajout d'un ou plusieurs **substituants** sur des **sites différents** de la même structure

- **En coupant des liaisons**
- **En formant des liaisons**

On distingue trois types d'isomères plan


❖ **Isomères de squelette**

❖ **Isomères fonctionnelles**

❖ **Isomères de position**

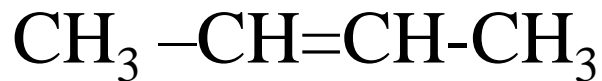
a) Isomérisie de squelette

ou (**chaîne ou structure**)

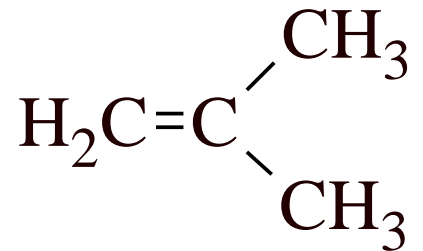
- Même formule brute
- Porteurs d'une même fonction
- Squelette \neq  (structures ramifiées)

Ils ont des propriétés chimiques, physiques
et spectroscopiques très \neq

Exemples 1 : C_4H_8

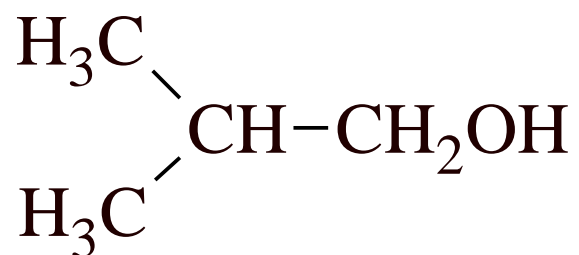


but-2-ène

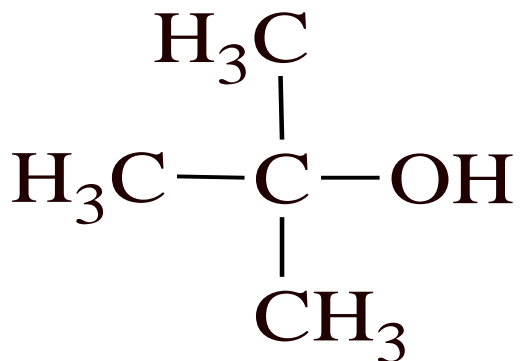


2-méthylpropène
ou isobutène

Exemple 2 : $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$



2-méthylpropanol
ou isobutanol



2-méthylpropan-2-ol
ou tertibutanol

b) Isomérisation fonctionnelle ou de fonction

- Les composés isomères possèdent des fonctions chimiques \neq
- Leur identification et leur séparation sont faciles

Propriétés physiques, spectroscopiques et chimiques totalement \neq

Exemples 1 : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$



Ethanol

$$T_{\text{Eb}} = 78^\circ\text{C}$$



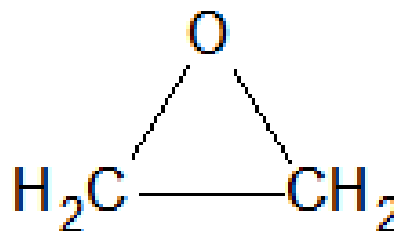
Dimethylether

$$T_{\text{Eb}} = -25^\circ\text{C}$$

Exemple 2 : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

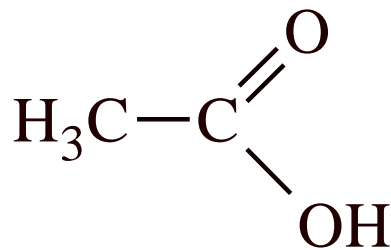


Ethénol

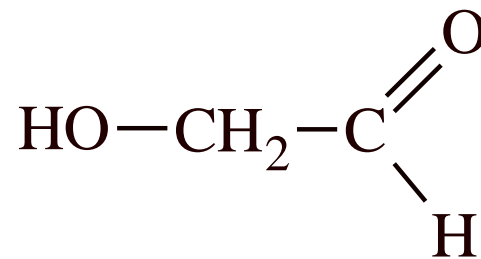


Epoxyde

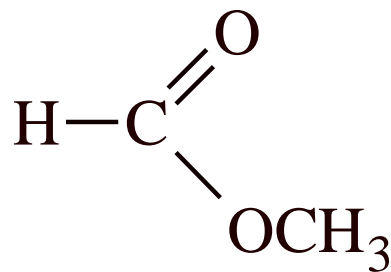
Exemple 3 : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$



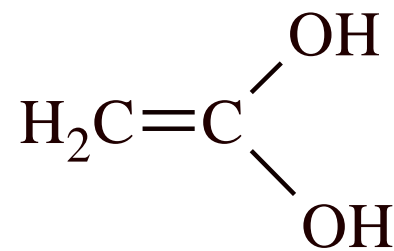
Acide éthanoïque



2-hydroxyethanal



Methanoate de méthyle



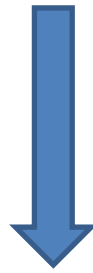
Ethèn-1,1-diol

c) **Isomérisie de position**

Ont la même fonction et la même squelette mais se différent par la **position** des substituants ou des fonctions

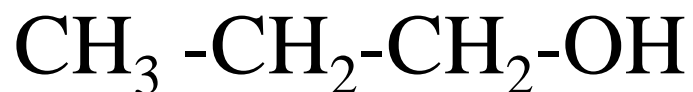
« **isomérisie de position** »

Leurs caractéristiques chimiques, physiques
et spectroscopiques sont \neq



Une identification et une séparation facile
des différents isomères

Exemples 1 : $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$



Propan-1-ol



Propan-2-ol

Exemples 2 : $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

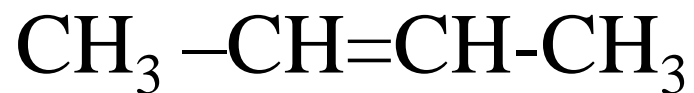


butan-1-ol



butan-2-ol

Exemples 3 : C_4H_8



But-2-éne



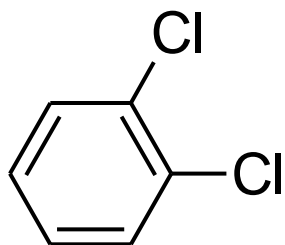
But-1-éne

Les composés aromatiques **disubstitués**
ou **trisubstitués**, on utilise la position

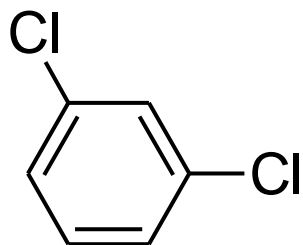
« **ortho**, **méta** ou **para** »

Présence des substituants dans les
composés conduit à des propriétés
physiques \neq

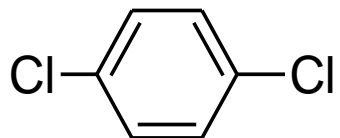
Exemples : $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$



o-dichlorobenzène
ou 1,2-dichlorobenzène



m-dichlorobenzène
ou 1,2-dichlorobenzène



p-dichlorobenzène
ou 1,2-dichlorobenzène

Exercice

Donnez deux isomères de fonction, deux isomère de chaîne et deux isomères de position du composé de formule brute



II. STEREOISOMERIE

➤ Les stéréoisomères sont des composés qui ont la même structure moléculaire

**même fonction, même position
et même squelette**

➤ On distingue deux types de stéréoisomérisation

❖ Isomérisation géométrique

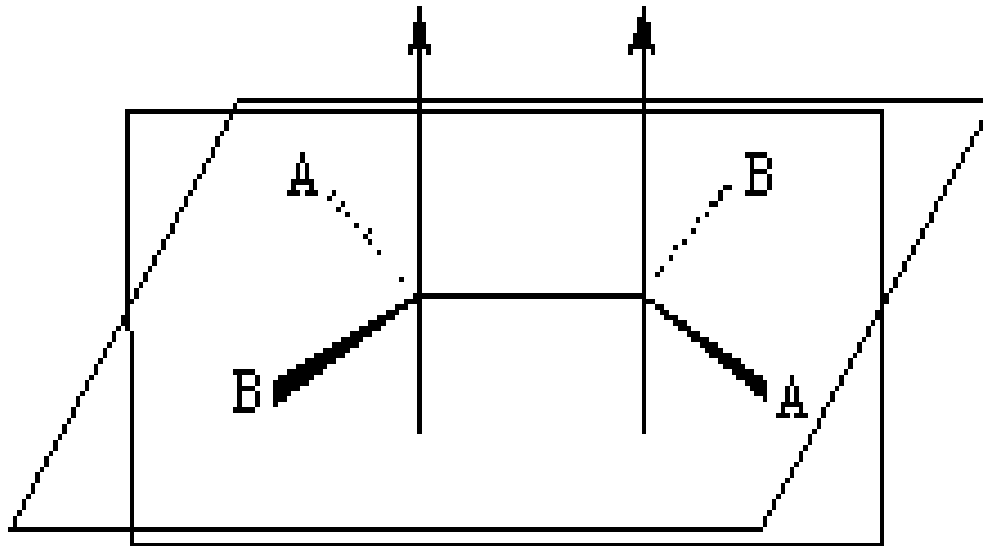
❖ Isomérisation optique

a) Isométrie géométrique

1) Isométrie des alcènes

➤ Les alcènes sont des molécules planes, la liaison π est \perp au plan des substituants

➤ La liaison π ne permet pas **la libre**
rotation autour de l'axe C=C



➤ L'isomérisie géométrique

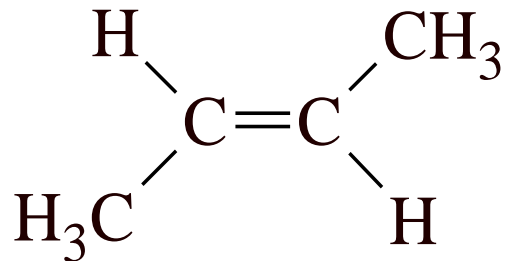
❖ Une ou plusieurs (**C=C**)

❖ Un ou plusieurs (**Cycles**)

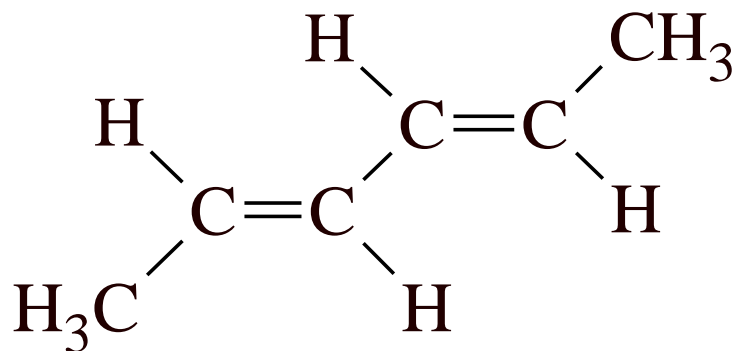
Leurs carbones sont liés à des

substituants différents

Exemples



But-2-éne

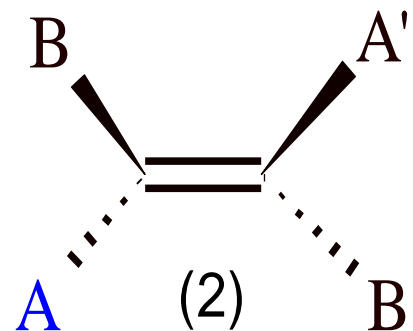
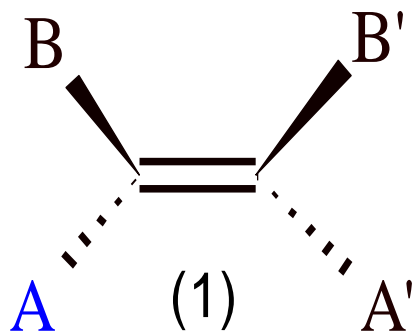


Hex-2,4-diéne

➤ Configurations géométriques

❖ Définition

Les composés (1) et (2) ne sont jamais superposables



Composé (1)

A et A' sont prioritaires devant B et B'

Les deux substituants prioritaires sont
du même côté de la liaison C=C

Composé (2)

A et A' sont prioritaires devant B et B'

Les deux substituants prioritaires sont
de part et d'autre de la C=C

➤ (1) est un isomère de configuration « Z »

"Zusammen" signifie «ensemble» en
Allemand

➤ (2) est un isomère de configuration « E »

"Entgegen" signifie «opposé» en Allemand

Le nombre d'isomères géométriques
est donné par la relation :

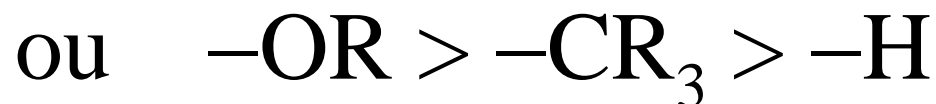
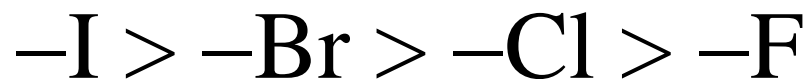
2^n (n = nombre de double liaisons C=C
ou de cycles)

❖ Classification des substituants

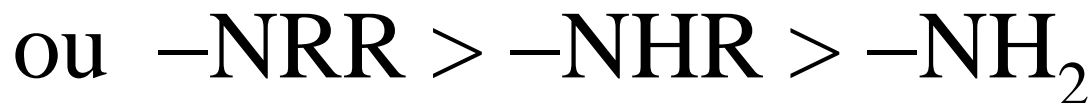
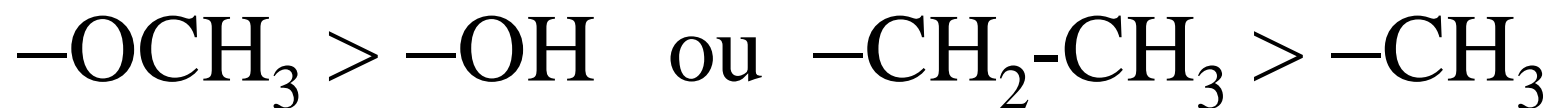
L'identification de ces configurations se fait selon les règles de Cahn, Prelog et Ingold, par un classement des substituants par ordre de priorité

✓ Règle 1 : L'atome lié directement à l'atome du carbone de $C=C$ ou du cycle est prioritaire s'il possède le numéro atomique le plus élevé

Exemples

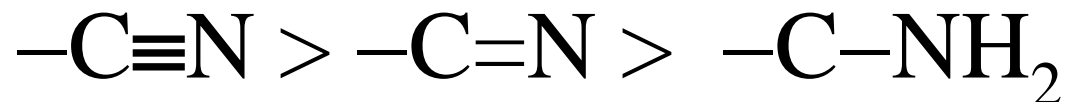


✓ Règle 2 : Si les 2 atomes liés au carbone de $C=C$ ou du cycle ont le même numéro atomique on prends les autres atomes qui suivent (Règle 1 s'appliquera). Exemples

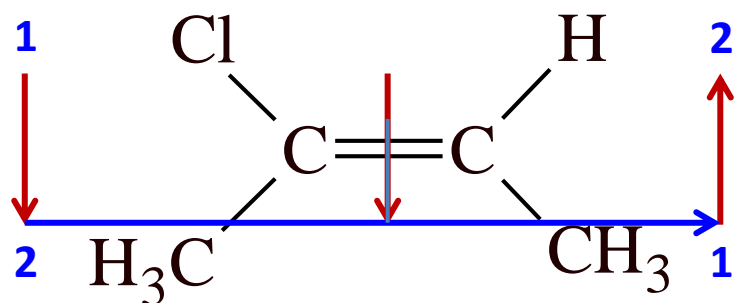


✓ Règle 3 : Si les atomes liés à $\text{C}=\text{C}$ ou au cycle sont doublement (ou triplement) liés, ces derniers interviennent pour 2 (ou 3) fois

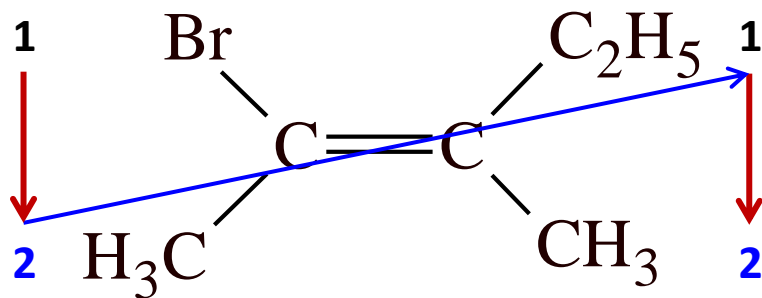
Exemples



La nomenclature s'écrit en plaçant les lettres
Z ou E entre parenthèses avant le nom



(E) 2-chloro-but-2-ène

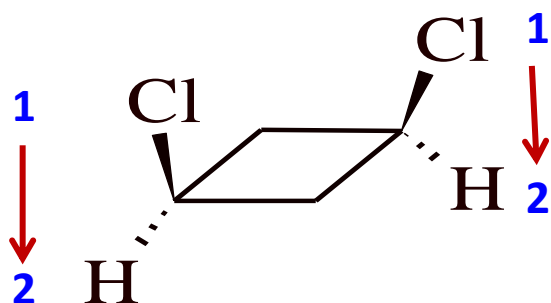


(Z) 2-bromo-3-méthylpent-2-ène

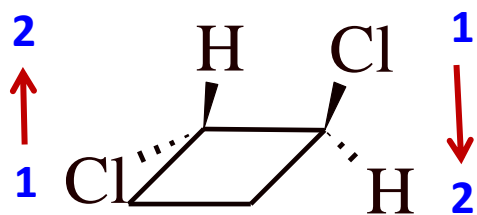
c. Isomérisie des cycles

- Pour les cycles disubstitués les atomes du cycles définissent un plan
 - ❖ Le premier substituant est hors du plan de la molécule
 - ❖ Le 2^{ème} peut être du même côté du 1^{er} ou du coté opposé par rapport au plan du cycle

Examples



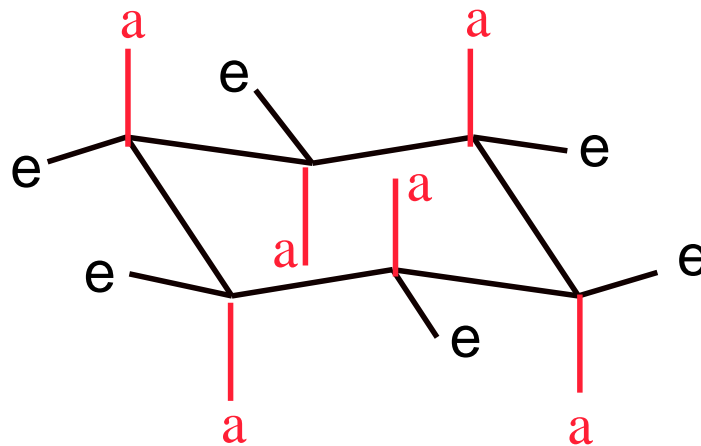
Cis-1,3-dichlorocyclobutane
(Z) 1,3-dichlorocyclobutane



Trans-1,2-dichlorocyclobutane
(E) 1,2-dichlorocyclobutane

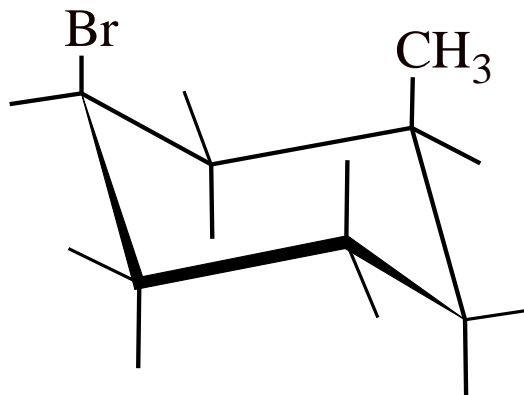
➤ Pour les cyclohexanes bisubstitués les configurations cis et trans se trouvent sur plusieurs conformations :

(conformations chaises)

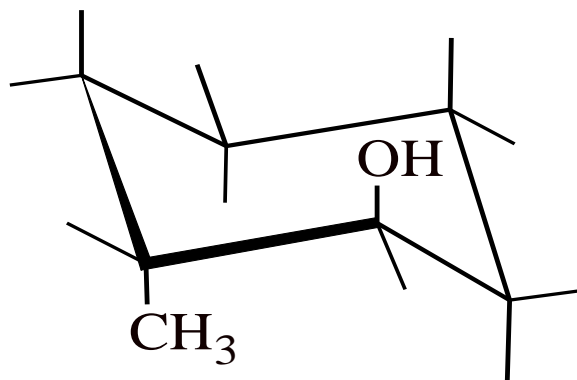


Deux substituants	1,2 ou 1,4	1,3
Composé cis	axial-équatorial équatorial-axial	axial-axial équatorial-équatorial
Composé trans	axial-axial équatorial-équatorial	axial-équatorial équatorial-axial

Exemples



(Z) 1-bromo-3-méthylcyclohexane



(E) 2-méthylcyclohexanol

Exercice 1: Donnez la représentation des deux isomères géométriques

(E) 2-chloro-but-2-ène

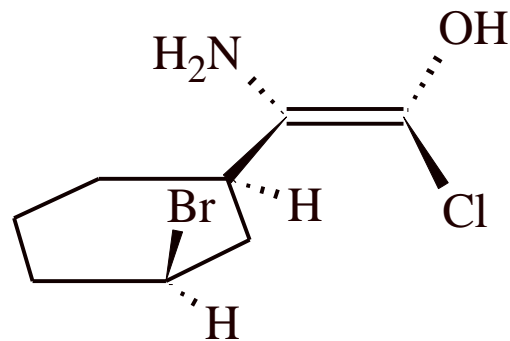
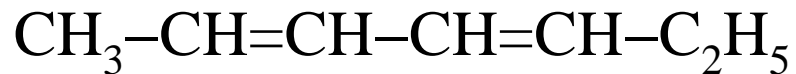
(Z) 2-bromo-3-méthylpent-2-ène

Exercice 2 : Donnez les représentations spatiale des isomères 1,4-dichlorocyclohexane de conformation chaise :

— Cis (axial-équatorial)

— Trans (axial-axial)

Exercice 3 : Donnez le nombre de stéréoisomères géométriques des composés ci-dessous ainsi que leurs configurations.



2. Isomérisie optique

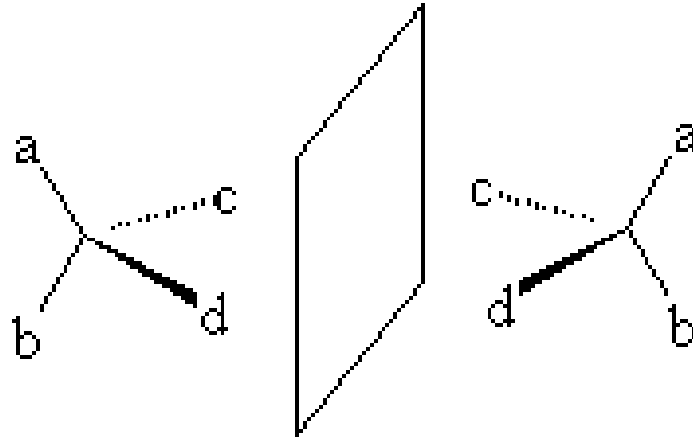
- Deux molécules possèdent une isomérisie optique par :
 - Leur action sur la lumière polarisée
 - Leur activité biologique ou biochimique

➤ Deux isomères optiques ont des propriétés chimiques identiques

➤ Leur identification et leur séparation sont très délicates

 Techniques très sophistiquées

a. La lumière polarisée et activité optique



- L'action de ces molécules sur la lumière polarisée a été découverte par Louis Pasteur à la fin du XIX^{ème} siècle

○ 2 isomères optiques possèdent les
mêmes propriétés chimiques et
beaucoup de propriétés physiques
identiques :

(point d'ébullition, de fusion, indice de
réfraction, conductivité électrique etc.)

- Deux antipodes optiques ou deux énantiomères purs ont des pouvoirs rotatoires spécifiques égaux en valeur absolue et de signes opposés

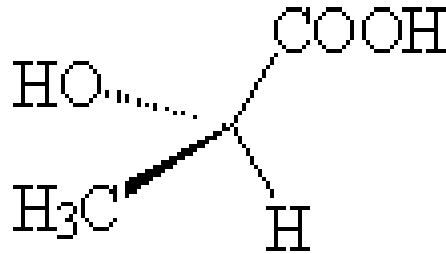
b. Centre d'asymétrie

(carbone asymétrique)

Pasteur a découvert et séparé pour la première fois 2 isomères de l'acide lactique

$\text{CH}_3\text{-C}^*\text{H}(\text{OH})\text{-COOH}$ dont le 2^{ém} carbone comporte **4 substituants \neq** :

(méthyle, hydrogène, OH et COOH)



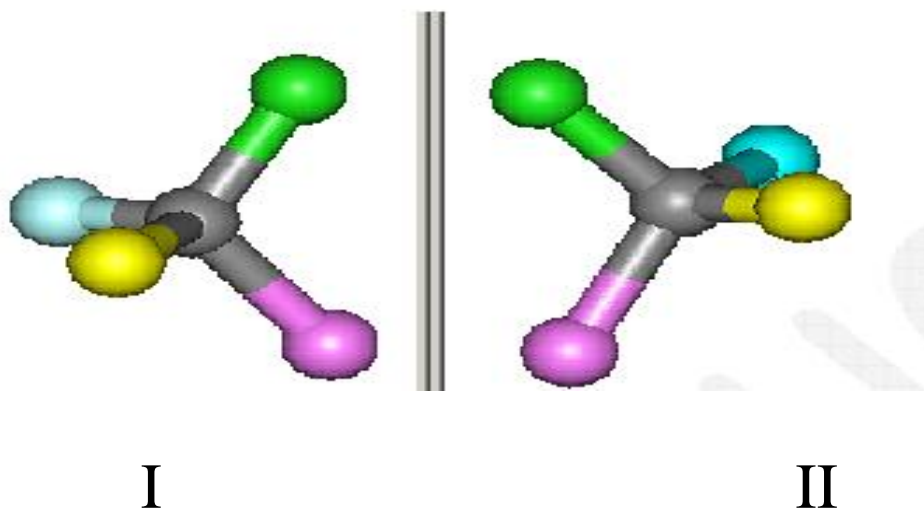
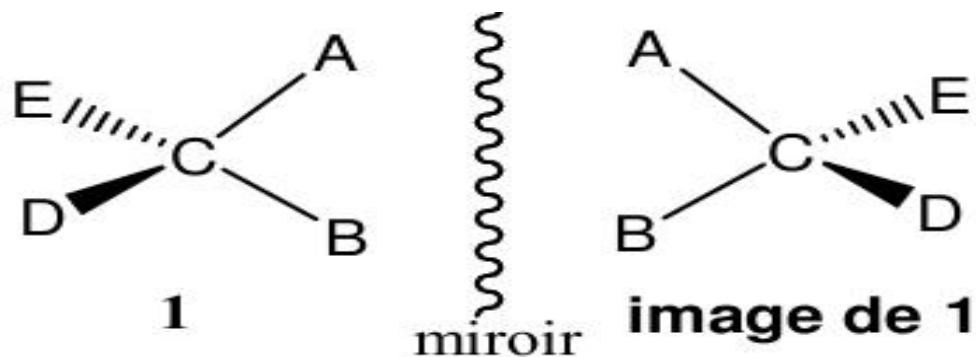
Exemple : Acide lactique

La main gauche et la main droite ne sont pas superposables



Main droite Main gauche

La main gauche est **chiral**



L'isomère (I) est **l'image** de l'isomère (II)
dans un miroir

➤ Conditions nécessaires et suffisantes
pour avoir un carbone **asymétrique**
(*C) ou (centre d'asymétrie)

○ Hybridé sp^3

○ 4 substituants différents

- Une molécule asymétrique peut exister sous deux formes \neq non superposables appelées **énantiomères** ou **antipodes optiques**
- Les \neq formes non superposables sont des **stéréoisomères**

➤ Le nombre de stéréoisomères est
donné par la relation :

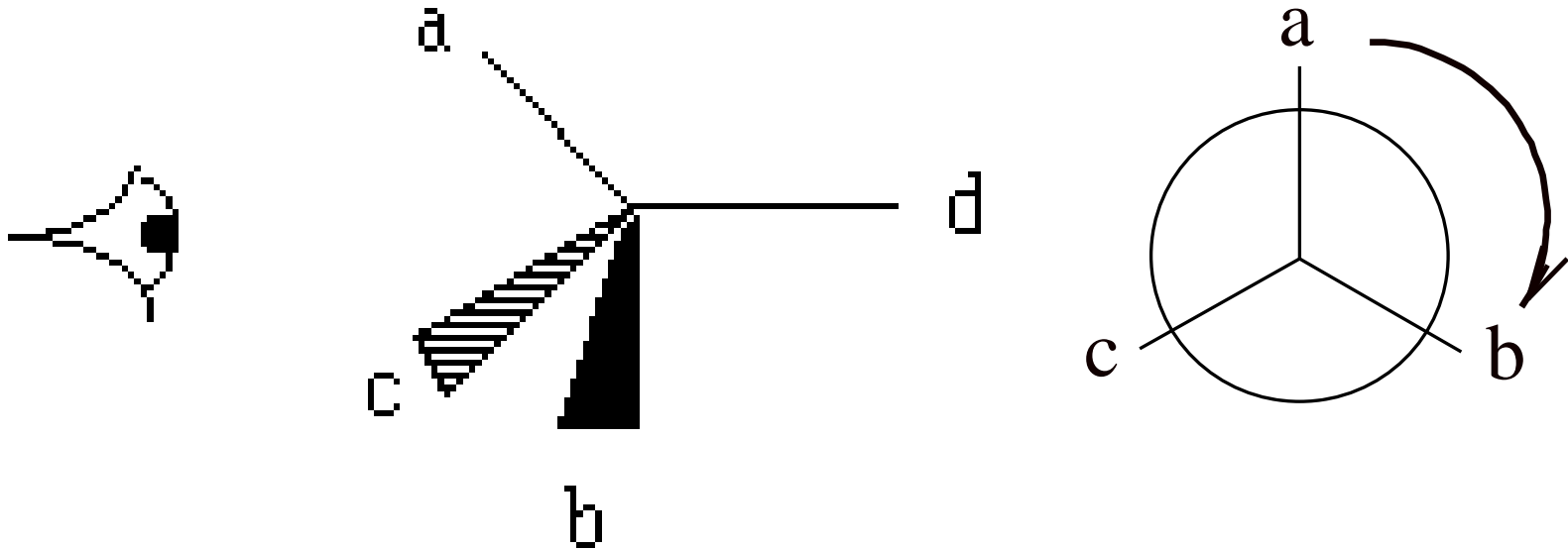
$$2^n \text{ (n = nombre de } ^* \text{ C)}$$

c. Configuration absolue

- La détermination de la configuration absolue du *C fait appel aux règles CPI

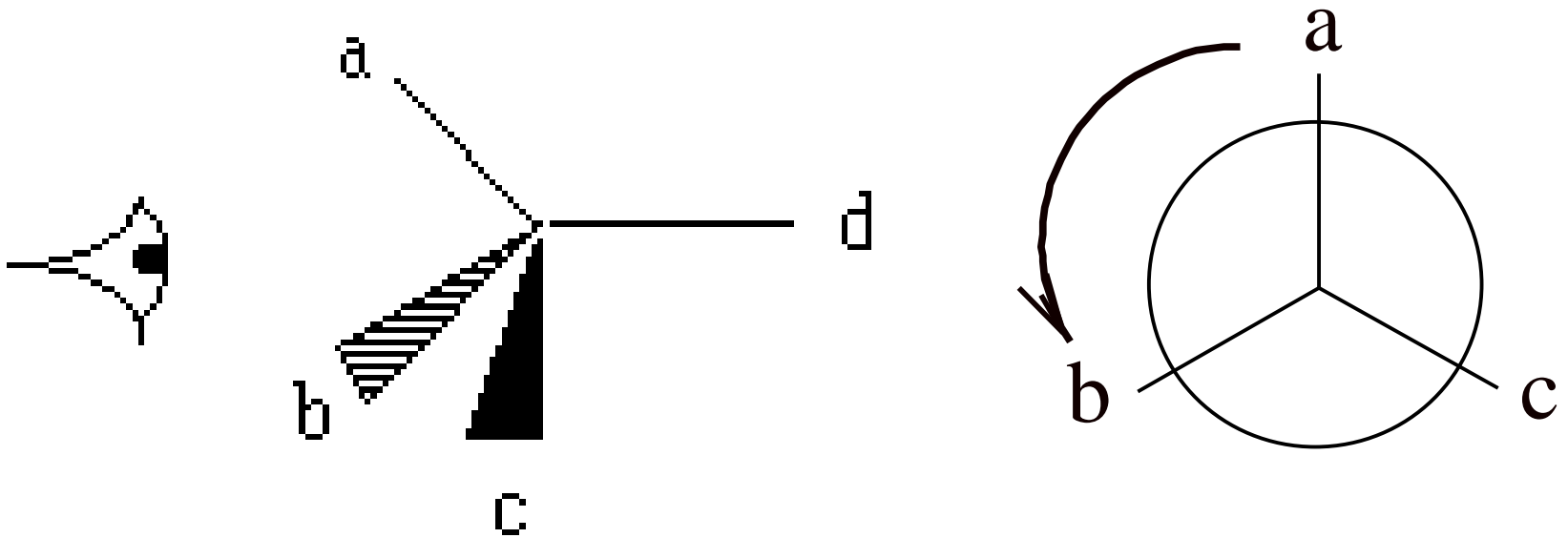
Les 4 substituants sont classés par ordre de priorité

La molécule sous sa représentation
spatiale est placée de telle façon que le
substituant classé dernier soit positionné
vers l'arrière



Configuration R

La configuration **R** (« Rectus » en Latin)

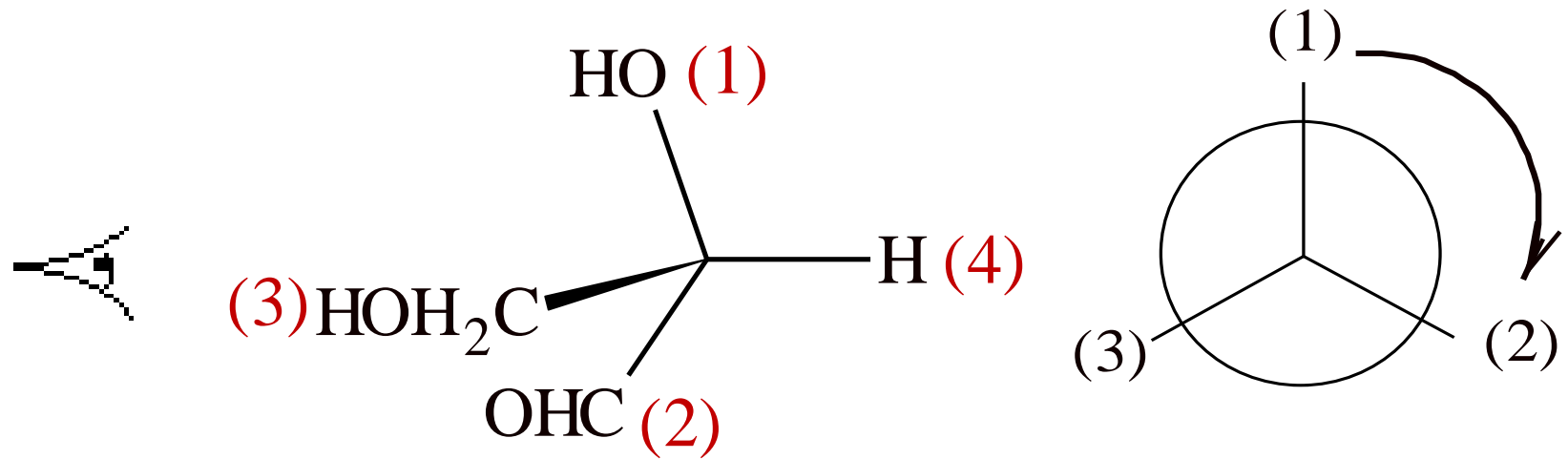


Configuration S

La configuration **S** (« Sinister » en Latin)

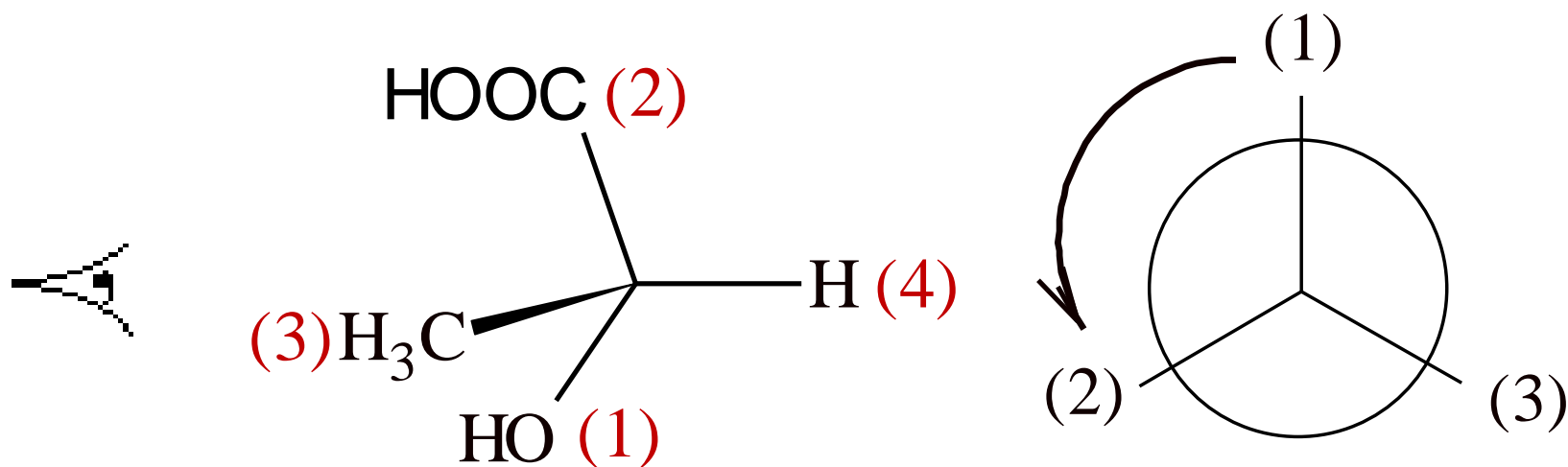
Exemple

L'aldéhyde glycérique :



Configuration R

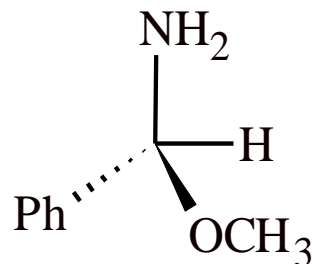
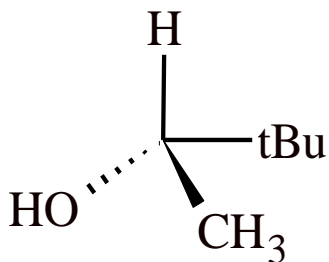
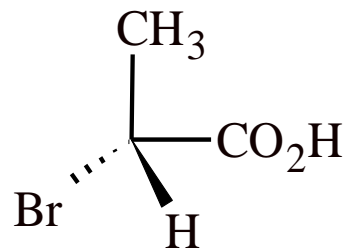
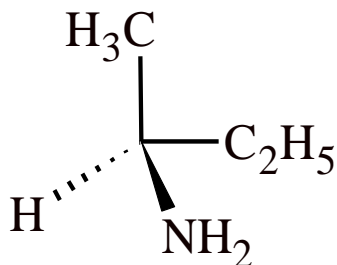
L'acide lactique :



Configuration S

Exercice 1

Déterminez les configurations absolues des carbones asymétriques des molécules suivantes :



d. Molécules à plusieurs *C

Elle sont fréquentes dans la nature et dans les composés naturels comme les sucres, protéines etc...

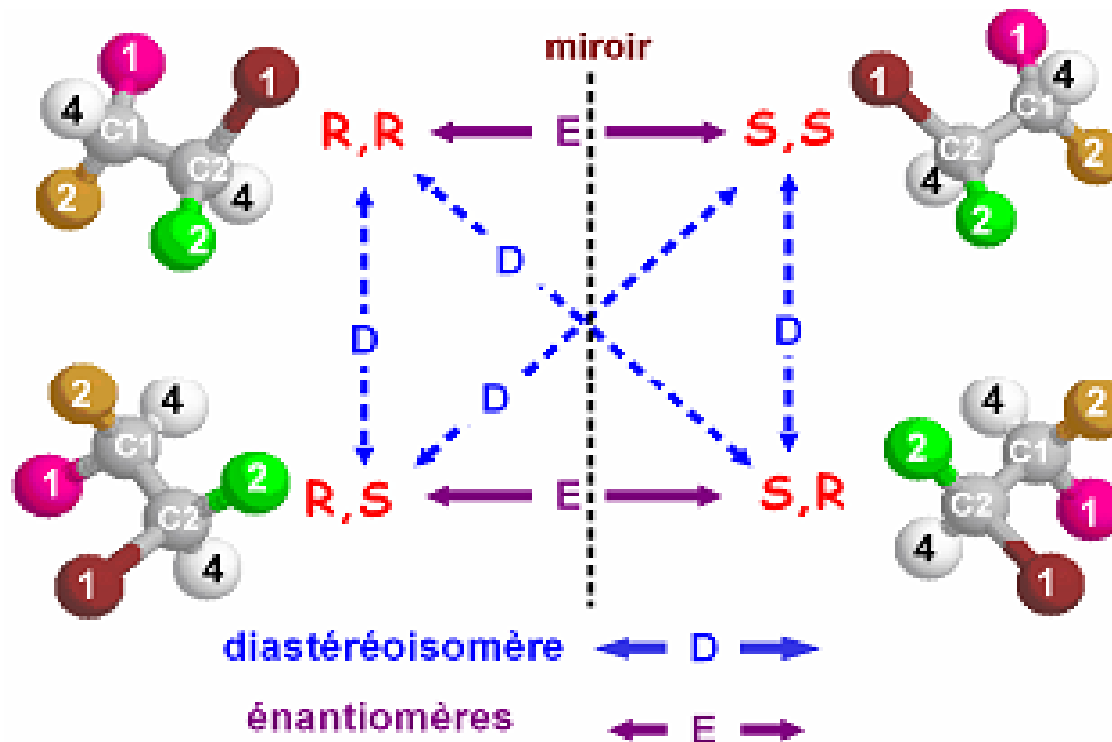
Le nombre de stéréoisomères optiques possibles croît en exponentielle avec le nombre de C*.

■ $2C^*$  4 isomères possibles

Exemple : (R-R) (R-S) (S-R) (S-S)

■ $3C^*$  8 isomères

■ $n C^*$  2^n isomères



Les molécules à deux carbones asymétriques



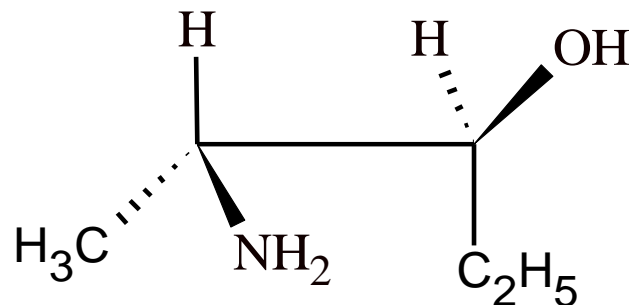
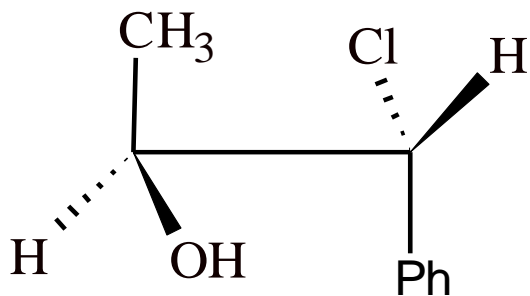
4 isomères optiques



2 couples d'énantiomères

Exercice 2

Déterminez les configurations absolues des carbones asymétriques des molécules suivantes

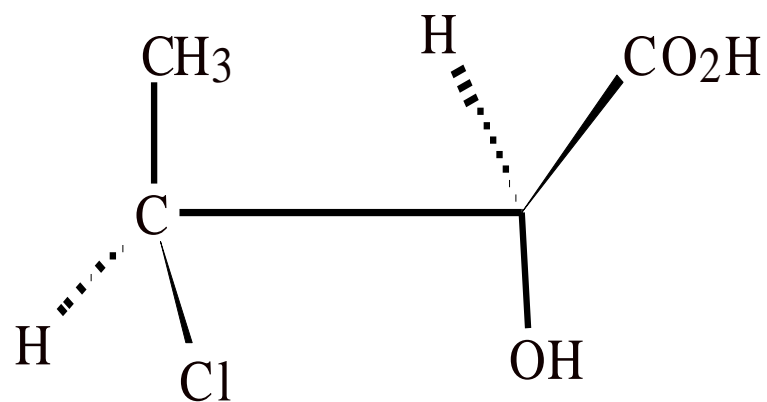


1. Représentation de CRAM

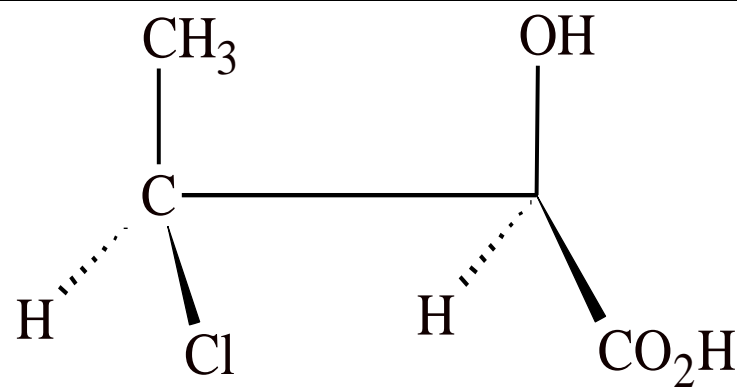
C'est une représentation dont

- Une liaison en arrière
- Une liaison en avant
- Deux liaisons dans le plan

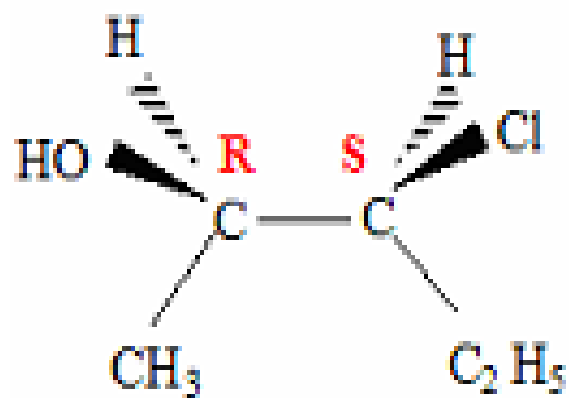
Exemples



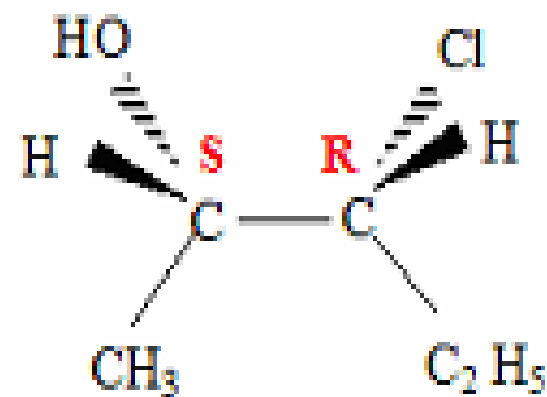
Représentation décalée



Représentation éclipée

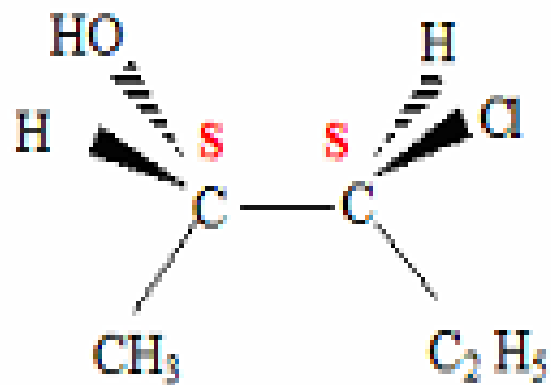


énantiomères

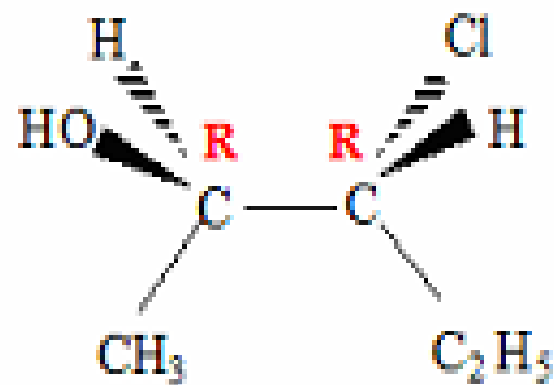


diastéréoisomères

diastéréoisomères

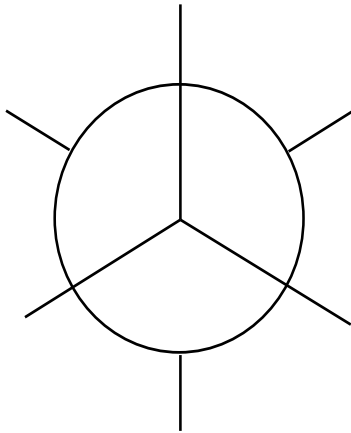


énantiomères

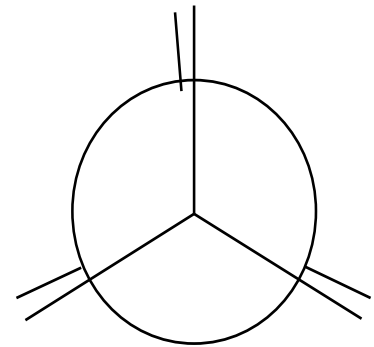


2. Représentation de NEWMANN

Les liaisons sont vues selon 3 segments de droite faisant entre elles un angle de 120°



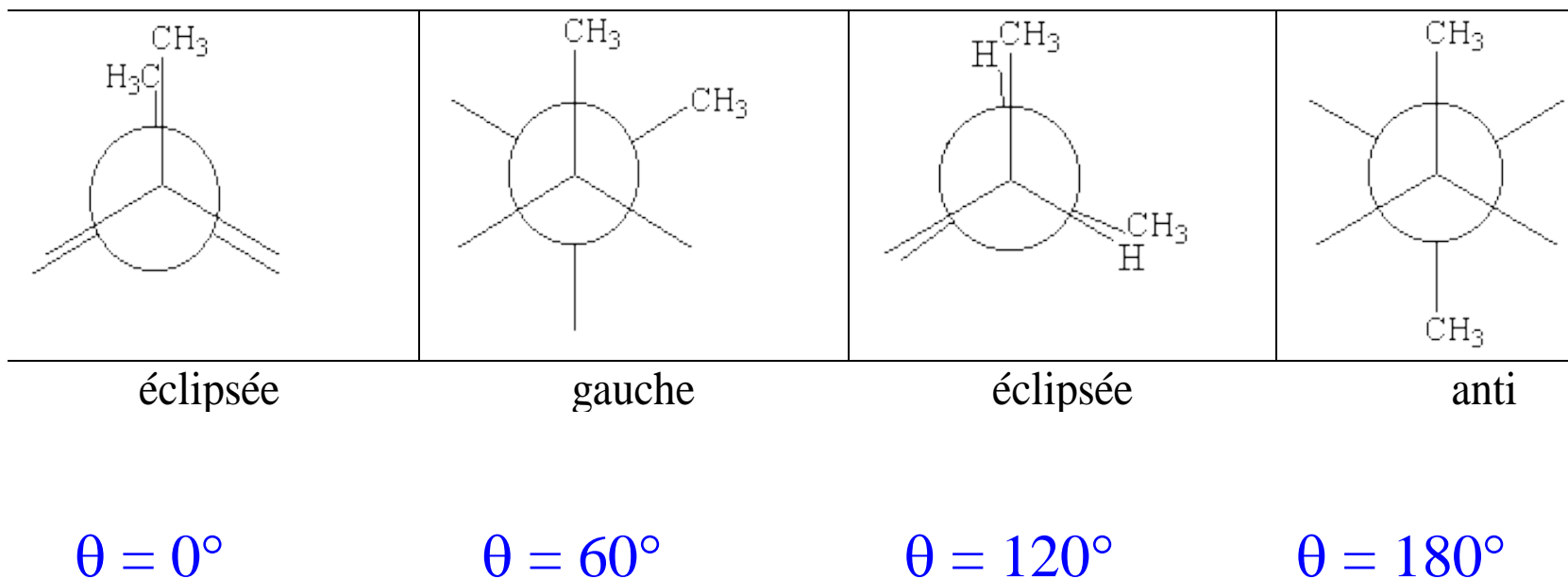
Représentation décalée



Représentation éclipsee


Cette représentation sont obtenues par simple rotation d'un des *C.

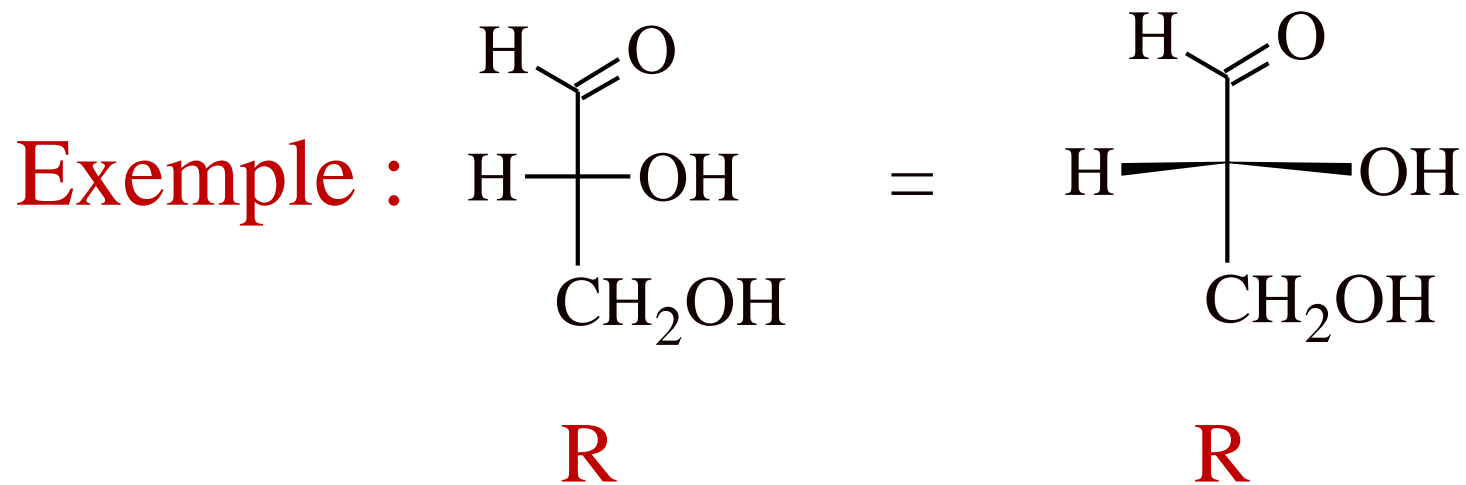
Exemples



3. Représentation de FISCHER

Ancienne représentation développée pour l'étude de la série des sucres et des acides aminés

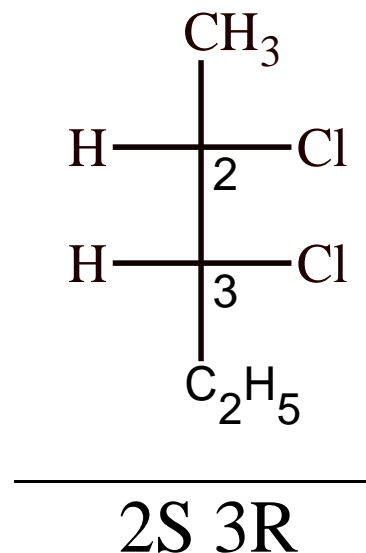
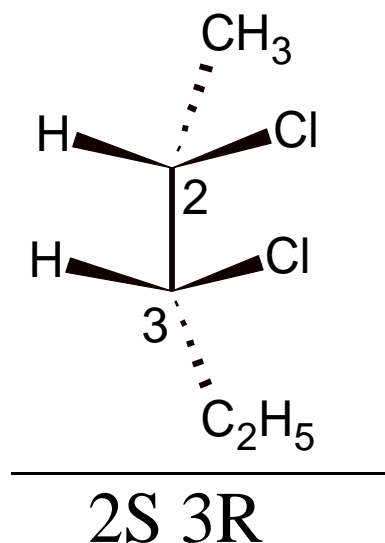
1 seul *C  La représentation se réduit à une croix verticale composée de segments égaux.



2*C : La représentation est une chaîne carbonée principale et verticale

Le carbone le plus oxydé ou le carbone numéro 1 soit en haut de la projection

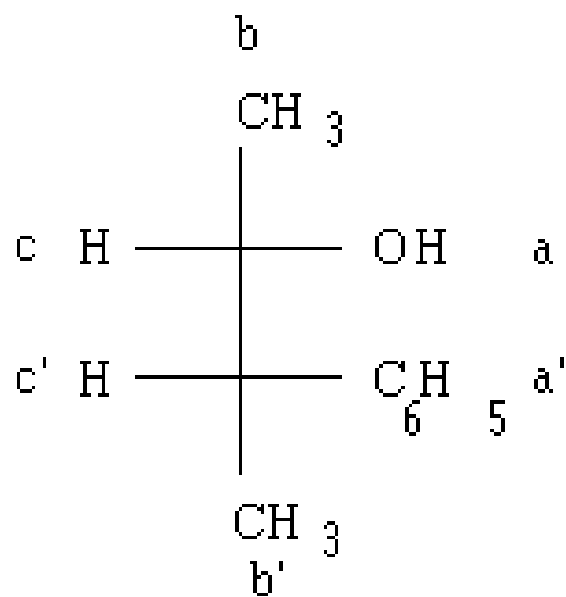
Exemple :



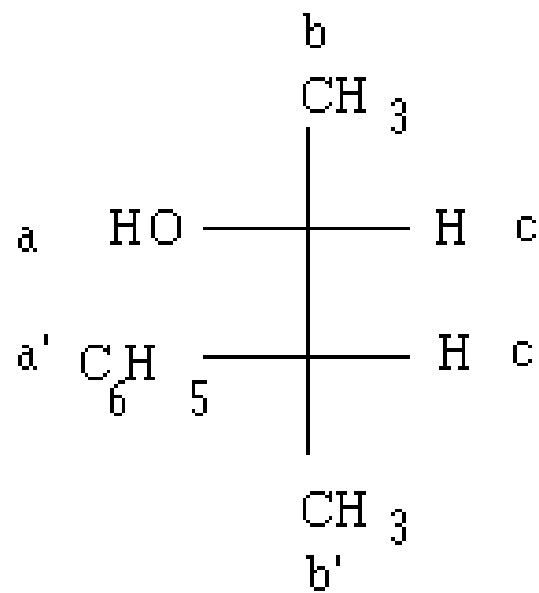
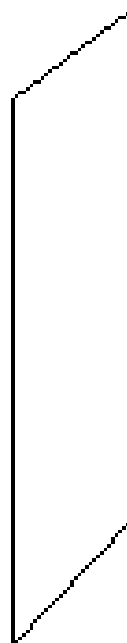
4. Enantiomères

Les énantiomères ou antipodes optiques sont deux stéréoisomères, l'un est l'image de l'autre dans un miroir

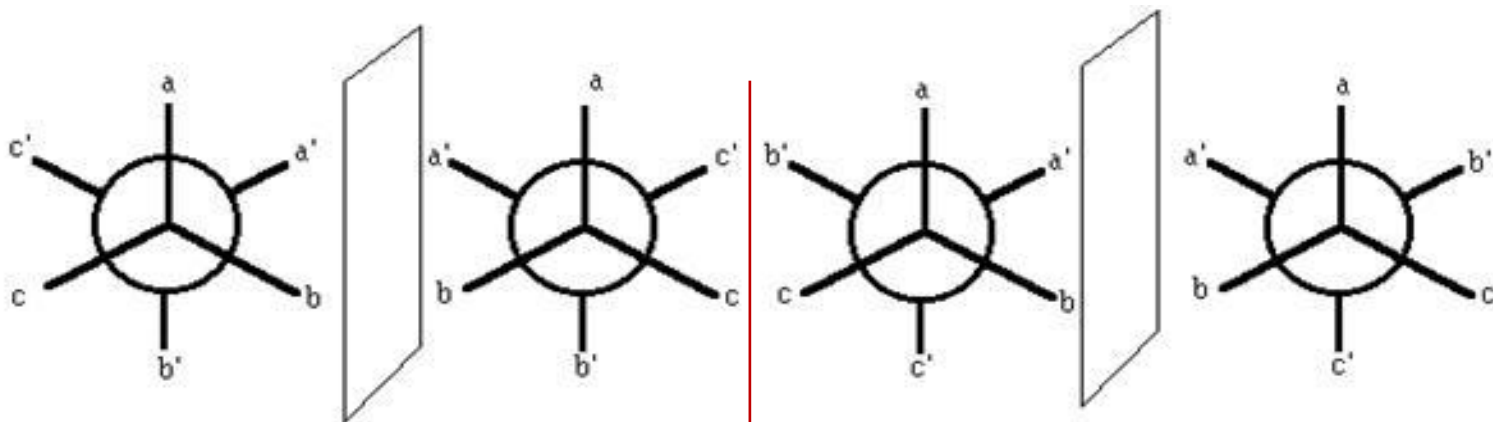
Examples



2S 3S



2R 3R



Couple d'énantiomères (A), (B)

Couple d'énantiomères (C), (D)

5. Diasréréoismères

Par définition les diastéréoisomères sont des stéréoisomères de configuration non énantiomères

e. Activité optique

1. Molécules avec carbones asymétriques

- ✓ Si une molécule et son image dans un miroir ne sont pas superposables, on dira qu'une telle molécule présente **une activité optique**.
- ✓ Si une molécule n'a ni plan, ni centre, ni axe de symétrie elle présente donc une **activité optique**.

Attention :

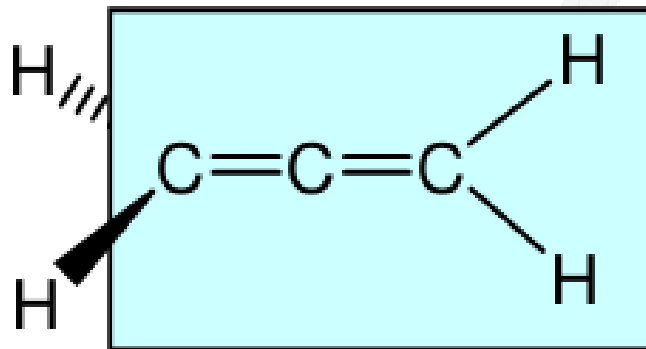
Il existe des molécules ayant des *C et qui ne présentent pas *d'activité optique*.

2. Molécules sans carbones asymétriques

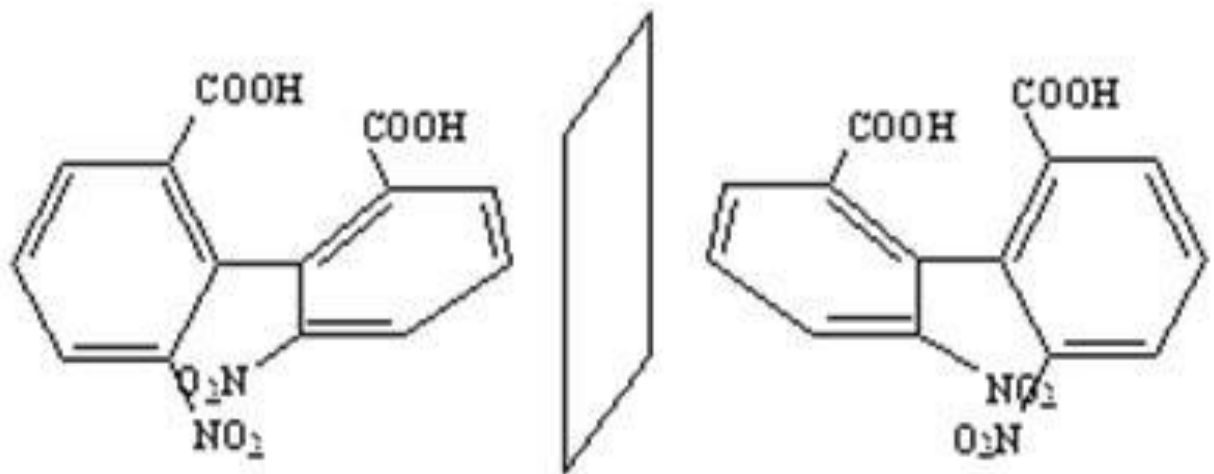
On peut avoir l'activité optique pour des molécules qui n'ont pas de *C.

Exemples

Allènes

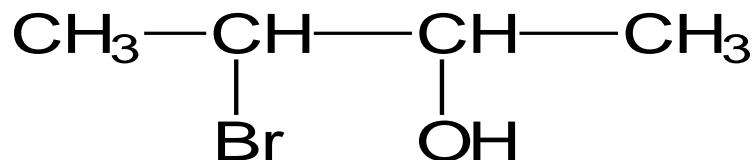


Bipnényles



Exercice 3

On considère la molécule suivante :



- 1) Nommez ce composé.
- 2) Donnez le nombre de stéréoisomères de ce composé.
- 3) Donnez la représentation de Cram de l'isomère 2R, 3S noté (a).
- 4) Donnez l'enantiomère de (a) en Newman noté (b).
- 5) Donnez le diastéréoisomère de (b) en Fischer noté (c).
- 6) La molécule est-elle optiquement active?