

## ISOMERIE ET STEREOCHIMIE

### I- Isomérisation :

#### 1- Définition :

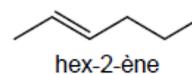
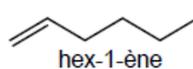
Deux composés sont dits isomères s'ils ont la même formule brute mais diffèrent par leur formule développée ou par la représentation dans l'espace.

a- Isomérisation de chaîne ou de squelette : Modification des ramifications de la chaîne principale.

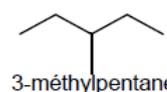
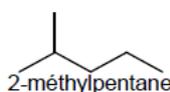


b- Isomérisation de position :

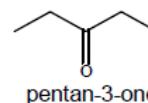
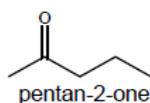
- Position des insaturations :



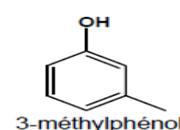
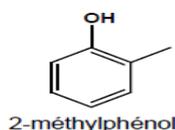
- Position des ramifications :



- Positions des fonctions sur une chaîne linéaire :



- Position des fonctions sur un noyau aromatique :



c- Isomérisation de fonction : Les fonctions chimiques sont différentes.



d- Isomérisation d'insaturation : Modification d'une insaturation.



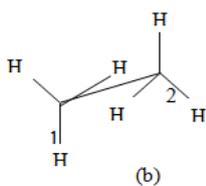
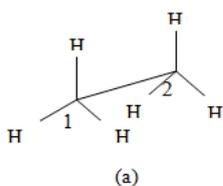
#### 2- Représentations planes des molécules tridimensionnelles :

La méthode V.S.E.P.R. nous a appris que les molécules ne sont pas forcément planes. Il faut donc adopter de nouvelles conventions pour pouvoir dessiner sur une feuille de papier des structures qui sont en fait à trois dimensions.

Nous allons voir quatre types de représentations, chacune étant adaptée à la mise en évidence de propriétés particulières des molécules.

a- Représentation perspective (la perspective cavalière) :

Le carbone, placé en bas à gauche, est supposé être en avant du plan de la feuille de papier. On regarde la molécule de la droite et un peu au dessus.

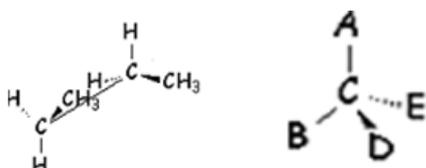


(a) Les atomes de C1 cachent ceux de C2 ; c'est la forme **éclipsée**.

(b) En regardant la molécule suivant l'axe C1C2, les atomes de C1 forment une étoile avec ceux de C2 ; c'est la forme **étoilée** ou **décalée**.

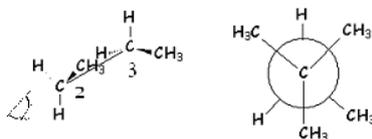
b- Représentation projective (la convention de Cram) :

On distingue les liaisons dans le plan de projection et les liaisons en avant et en arrière de ce plan.



c- Projection de Newman :

On considère la molécule en représentation perspective. L'observateur du côté de C2, regarde la molécule suivant l'axe C2-C3. Les atomes sont projetés en un même point sur le plan orthogonal. C2 est représenté par un point et C3 par un cercle. Les liaisons de C2 partent du centre et celles de C3 du cercle.

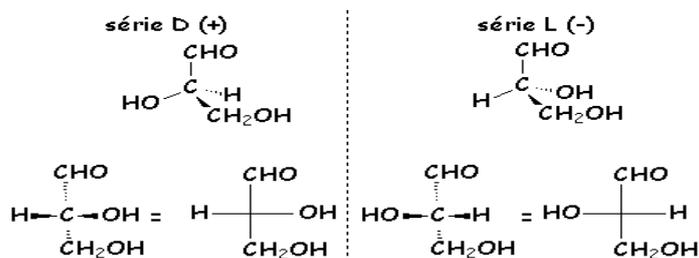


d- Projection de Fischer :

Les atomes ou groupes d'atomes fixés sur un centre tétraédrique sont projetés sur le plan du papier de telle façon que les atomes ou groupes d'atomes apparaissant au dessus ou au dessous se trouvent en arrière du plan du papier et ceux qui apparaissent à droite et à gauche de l'atome central se trouvent en avant du plan du papier. La chaîne principale est dessinée verticalement avec le chaînon de plus petit indice en haut.

Dans les représentations spatiales, représente une liaison qui se dirige depuis le plan du papier vers l'observateur, représente une liaison s'éloignant de l'observateur.

Exemple des aldéhydes glycériques ou 2,3-dihydroxy-propanal :  
 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{O}$



## II- Stéréochimie :

### 1- Définition :

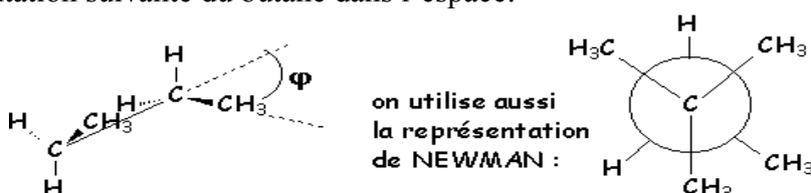
La stéréochimie, ou chimie dans l'espace, est usuellement l'étude de la position relative des atomes à l'intérieur d'une même molécule. Elle se décompose en deux sous ensembles disjoints : la stéréochimie de conformation et la stéréochimie de configuration.

### 2- Stéréoisomérisie de conformation :

Deux structures moléculaires qui ne diffèrent que par la rotation autour d'une ou plusieurs liaisons simples sont **deux conformations** différentes de la molécule. L'objet de la stéréochimie de conformation est l'étude de l'ensemble des conformations d'une molécule.

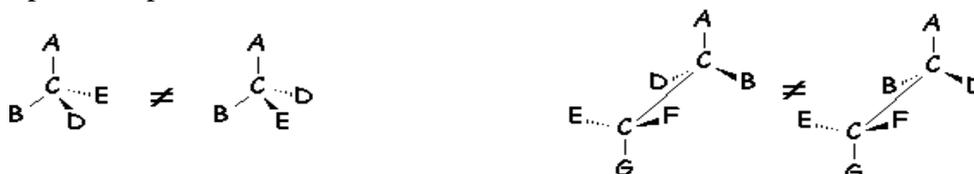
#### a- Conformations de l'éthane

Soit la représentation suivante du butane dans l'espace:



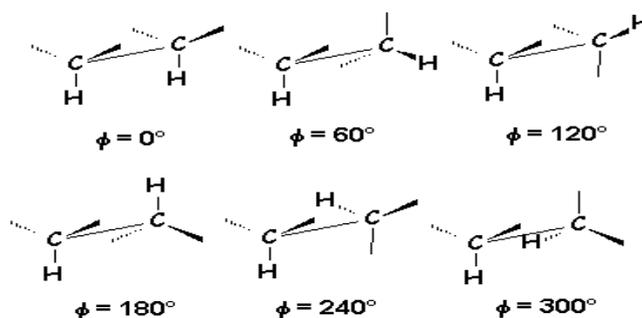
Les modifications de la géométrie résultant de la variation de l'angle  $\phi$  par rotation autour de l'axe C - C changent la **conformation** de la molécule.

La **configuration** d'une molécule de constitution définie est la disposition de ces atomes dans l'espace, sans tenir compte de celles qui ne se différencient que par rotation autour d'une liaison, par exemple :

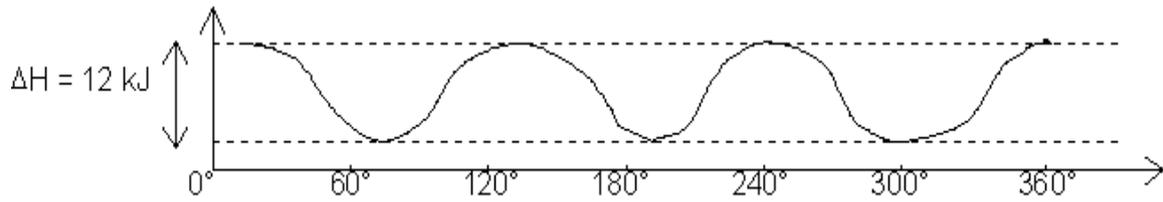


La valeur de l'énergie potentielle de la molécule varie en fonction de l'angle dièdre  $\phi$  entre deux liaisons C - H prises comme référence.

Exemple : éthane  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$



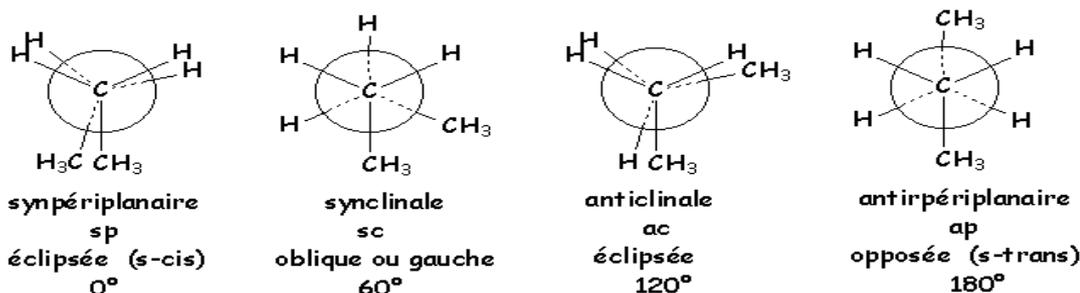
La variation de l'énergie potentielle en fonction de  $\phi$  est :



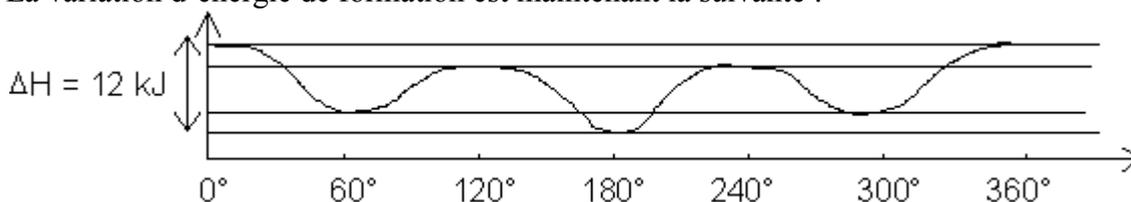
Nous avons les mêmes conformations pour  $\phi = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$  et  $360^\circ$  : **conformation éclipsée**. A  $\phi = 60^\circ, 180^\circ$  et  $300^\circ$ , les conformations qui sont aussi identiques, sont appelées : **conformations décalées**.

b- Conformations du butane

Il y a quatre conformations remarquables :



La variation d'énergie de formation est maintenant la suivante :



Le conformère anti, le plus stable, est le plus abondant dans la solution (environ 72% à 25°C). Son isomère conformationnel de type gauche, moins stable, ne représente que 28%.

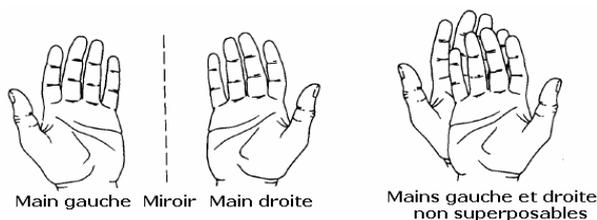
1- Stéréoisomérisation de configuration :

Deux stéréoisomères (même formule semi-développée mais structures spatiales différentes) sont dits **stéréoisomères de configuration** s'il est nécessaire de rompre des liaisons pour passer de l'un à l'autre.

a- Chiralité et configuration des molécules organiques :

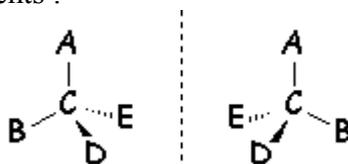
La **chiralité** d'un objet désigne sa propriété de ne pas être superposable à son image dans un miroir plan. Plusieurs composés qui existent dans les organismes vivants sont chiraux.

Une main est un objet chiral :



b- Configuration de l'atome de carbone asymétrique :

Une molécule contenant un carbone asymétrique (C\*) est chirale. Un C\* (asymétrique ou chiral) est un carbone tétraédrique hybride (sp<sup>3</sup>) lié à 4 atomes (ou groupements d'atomes) différents :

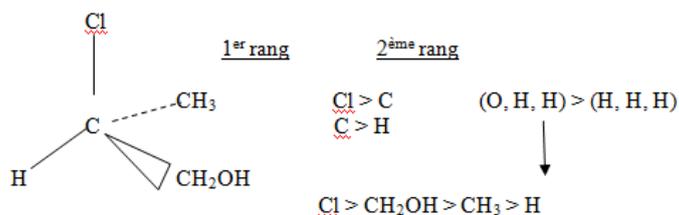


Les 2 stéréoisomères, images non superposables, sont appelés **énantiomères ou isomères optiques**. Les distances interatomiques entre les différents substituants étant les mêmes dans les deux cas, les propriétés physiques et chimiques des deux énantiomères sont les mêmes, à l'exception des propriétés douées d'un caractère chiral.

- Règle séquentielle de KAHN, INGOLD et PRELOG :

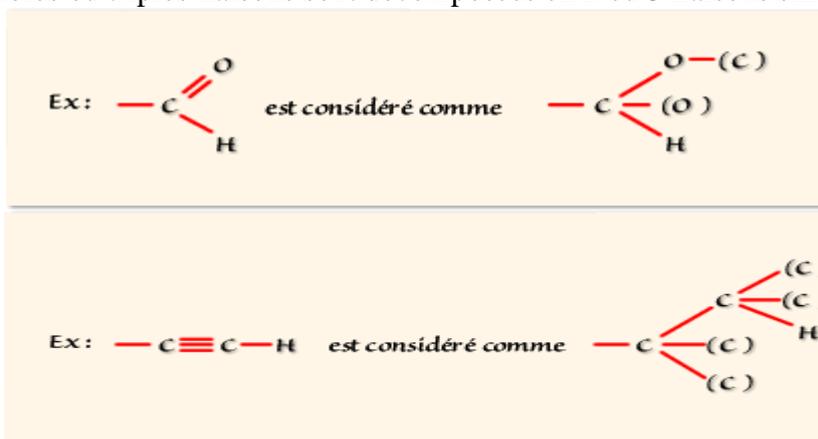
Les règles qui permettent de déterminer l'ordre de priorité des quatre substituants sont les suivantes :

- La priorité des atomes diminue avec leur numéro atomique Z ( $\text{Br} > \text{F} > \text{C} > \text{H}$ ).
- Pour deux atomes isotopes, la priorité diminue avec la masse ( $\text{D} > \text{H}$ ).
- Si les atomes directement attachés à un centre chiral sont identiques, on compare alors les atomes de 2ème rang.



Si c'est nécessaire, on considérera les atomes en 3ème, 4ème position...

- Les doubles ou triples liaisons sont décomposées en 2 ou 3 liaisons simples.

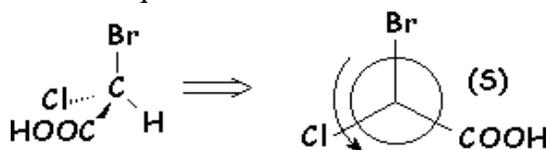


- Détermination de la configuration absolue:

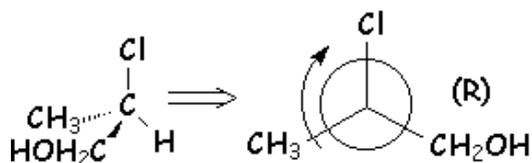
Soit le composé Cabde, Les quatre substituants sont placés suivant un ordre de priorité, d'après les règles précises déjà vues :  $a > b > d > e$ . Si un observateur, regardant dans la direction c - e est placé à l'opposé de e par rapport à l'atome de C, voit la séquence  $a \rightarrow b \rightarrow d$  en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre, l'atome de carbone est désigné par le symbole **R (rectus)**. Dans le cas contraire par **S (sinister)**. Rappel des règles de préséances :

- les atomes sont rangés dans l'ordre des numéros atomiques décroissants :

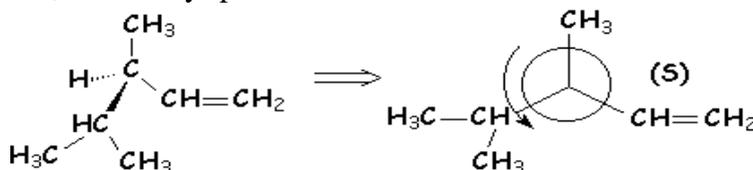
Acide bromochloroéthanique



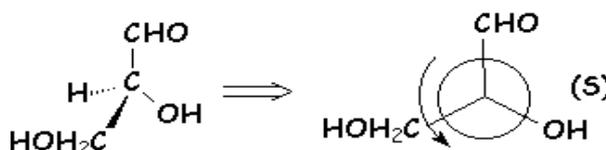
- Lorsque deux atomes identiques sont fixés sur le carbone asymétrique, c'est celui qui porte un substituant de rang plus élevé qui l'emporte : 2-chloro-propan-1-ol



- Lorsqu'un atome est doublement lié, son rang devient comparable à celui d'un atome lié à deux groupes équivalents. On fait figurer le deuxième atome entre crochets, car l'existence d'un autre carbone portant effectivement ces deux atomes fait passer celui-ci devant celui-là : 3,4 -diméthyl-pent-1-ène

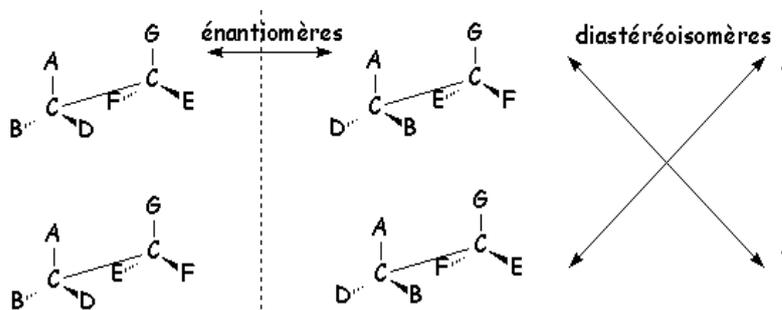


- Par contre, si on a un atome de rang plus bas à comparer avec celui entre crochets, c'est celui-ci qui l'emporte : L-glycéraldéhyde



c- Diastéréoisomères :

Lorsqu'une molécule présente deux centres asymétriques, il existe deux couples d'énantiomères et quatre couples dits diastéréoisomères, qui ne sont pas images l'un de l'autre.

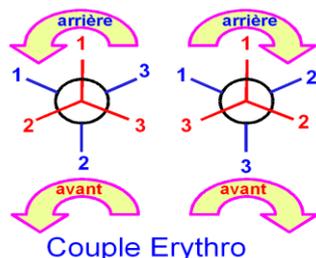


Les propriétés physiques des diastéréoisomères sont différentes, ils sont donc séparables par les méthodes usuelles (fusion fractionnée, distillation,...).

• Isométrie érythro – thréo :

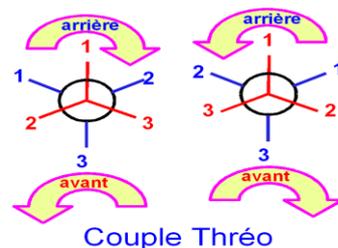
Cette isométrie est un cas particulier de diastéréoisométrie, valable uniquement lorsque, dans une molécule comportant deux carbones asymétriques, chacun de ces deux carbones porte au moins deux substituants identiques deux à deux.

Le couple pour lequel les substituants classés par ordre de priorité « tournent » dans le même sens pour le carbone avant et le carbone arrière est appelé couple érythro.



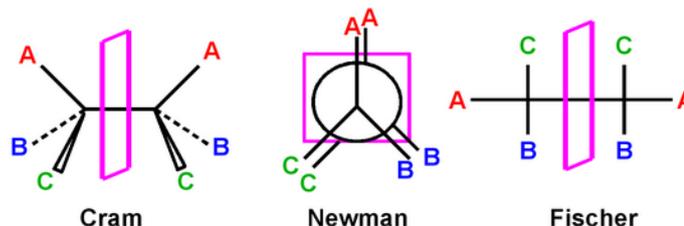
Couple Erythro  
Le "sens de rotation" est le même pour le carbone "avant" et le carbone "arrière"

Le couple pour lequel les substituents classés par ordre de priorité «tournent » dans le sens inverse pour le carbone avant et le carbone arrière est appelé couple thréo.



Couple Thréo  
Le "sens de rotation" est inversé pour le carbone "avant" et le carbone "arrière"

Si les deux carbones asymétriques portent trois substituants identiques, le composé erythro sera nommé méso. La molécule possèdera alors un plan de symétrie et sera donc achirale.



## 2- Stéréoisomérisme géométrique :

a- Stéréoisomérisme cis – trans : Les composés de type  $abC = Cab$  avec  $a \neq b$  présentent deux stéréoisomères géométriques appelés **cis-trans**



Remarque : Pour passer de la configuration cis à la configuration trans, il faut rompre au moins une liaison.

b- Stéréoisomérisme Z – E : Elle généralise l'isomérisme précédente (cis-trans) aux composés de type  $abC = Ca'b'$  : Si  $a' > b'$  et  $a > b$ , on distingue les deux stéréoisomères géométriques suivants :

