

1.1. Définition

Deux composés sont dits **isomères** s'ils ont la même formule brute mais diffèrent :

- ✓ soit par leur formule développée (isométrie plane – isométrie de constitution)
- ✓ soit par leur représentation dans l'espace (stéréoisomérie)

1.2. Isométrie de chaîne

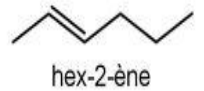
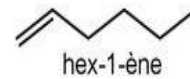
- ◆ **Modification des ramifications de la chaîne principale**



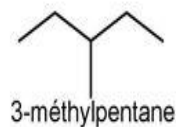
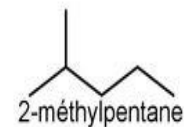
Exemples

1.3. Isométrie de position

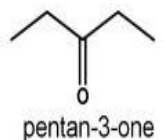
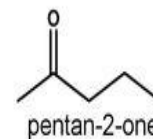
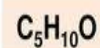
- ◆ **Position des insaturations**



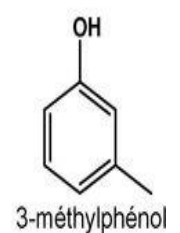
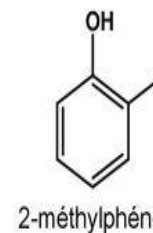
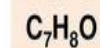
- ◆ **Position des ramifications**

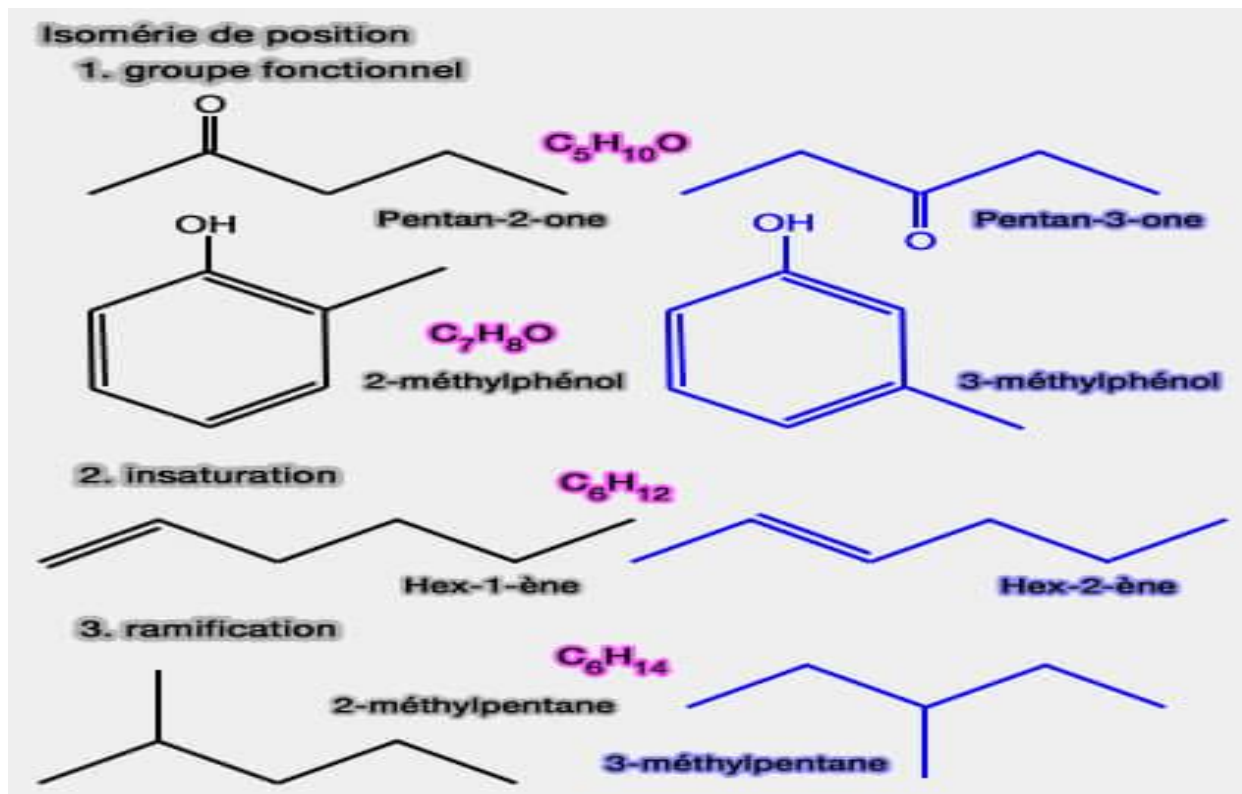


- ◆ **Position des fonctions sur une chaîne linéaire**



- ◆ **Position des fonctions sur un noyau aromatique**



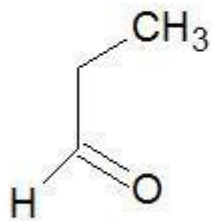


Isomérisie de fonctions :

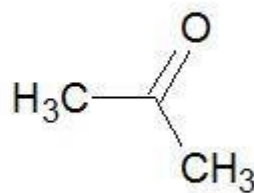
Modification d'une fonction (principale ou secondaire)

Aldéhyde et cétone C_3H_6O exemple :

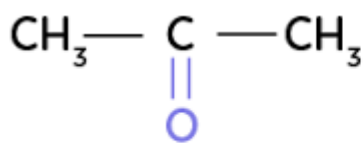
FUNCTIONAL ISOMERS



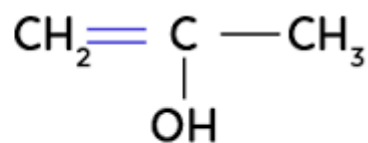
Propanal



Propanone



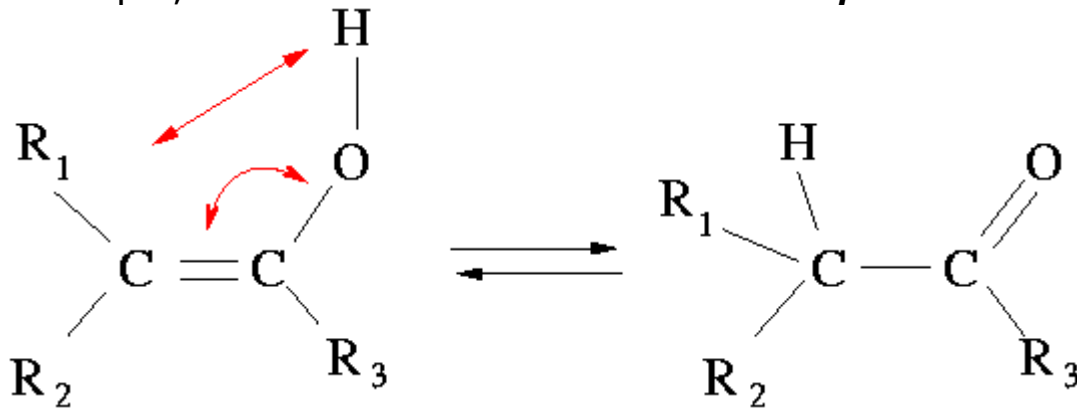
propan - 2 - one



2 proprénol

2) Tautomérie : c'est la transformation d'un groupe fonctionnel en un autre par déplacement (migration) facile et rapide d'un atome d'hydrogène entre deux atomes.

Les deux formes **tautomères** coexistent et sont en équilibre chimique, ce sont deux **isomères de fonction particuliers**



Introduction : Lorsque deux composés ont même formule développée et ne diffèrent que par leur représentation dans l'espace, c'est-à-dire par leur géométrie spatiale, on les appelle des **stéréoisomères**.

Il existe deux types de **stéréoisomérisation** : la **stéréoisomérisation de configuration** et la **stéréoisomérisation de conformation**. Ce sont les composantes de la **stéréochimie**

Les représentations spatiales : En chimie organique il y a plusieurs façon de représenter la molécule dans l'espace :

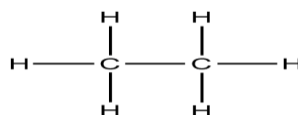
La Représentation en Perspective :

On représente les liaisons sur le plan tout en respectant l'hybridation des atomes « la géométrie » exemple la molécule d'éthane **C₂H₆**

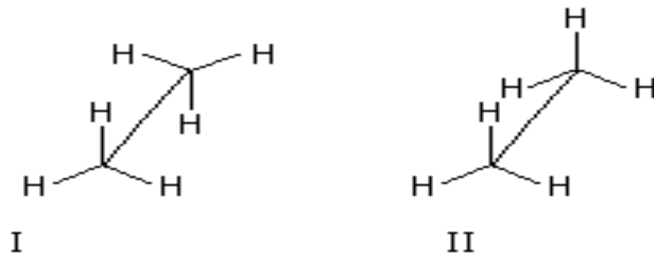
Semi-développée

développée

CH₃-CH₃



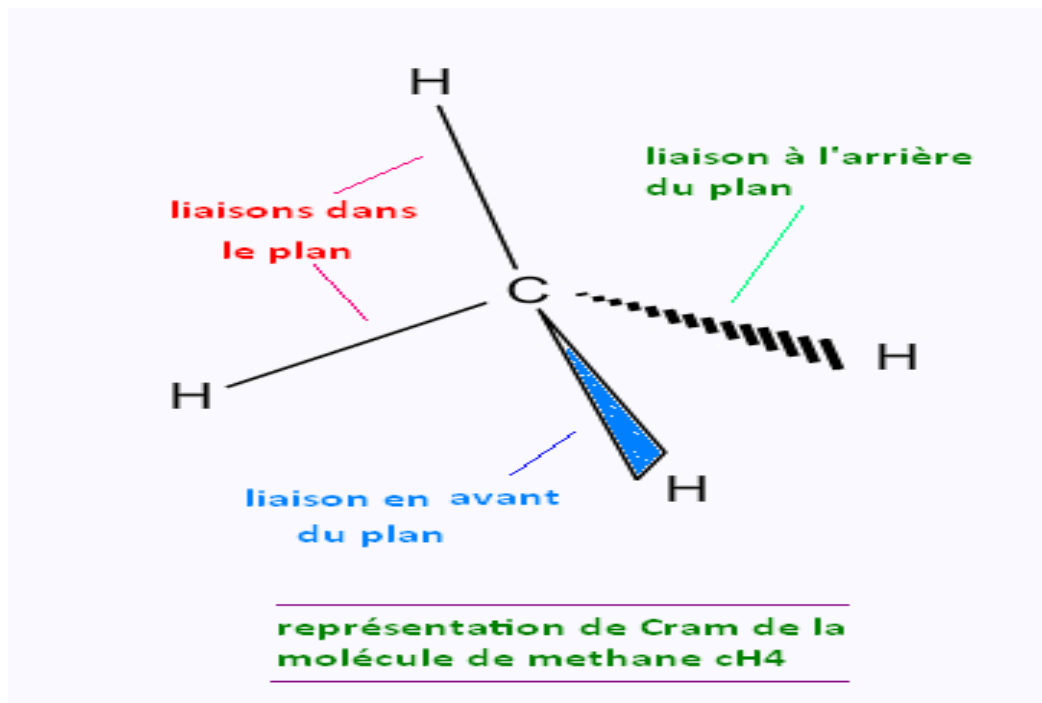
les deux atomes de C sont hybridés en sp^3 , cette molécule peut être représentée en perspective sous deux formes **éclipsée** ou **décalée**



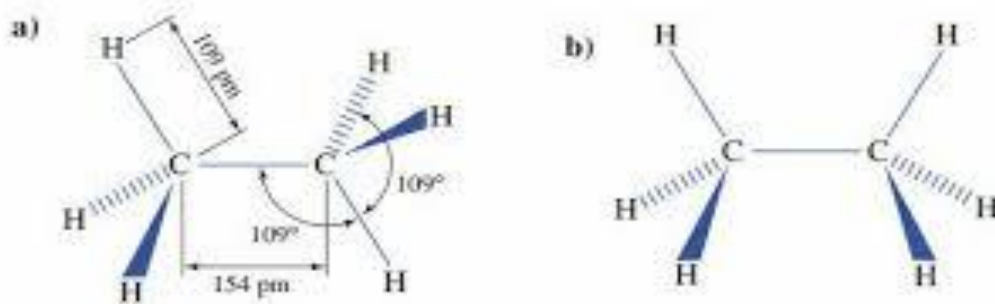
La représentation en perspective est très utile pour étudier les molécules cycliques

La représentation en projective (la convention de crame) :

Cette représentation nous permet de distinguer entre les liaisons qui sont dans le plan, les liaisons qui sont en avant du plan et les liaisons qui sont en arrière plan.



Remarque : l'atome de carbone présente toujours deux liaisons dans le plan, une liaison en avant du plan et une en arrière du plan.

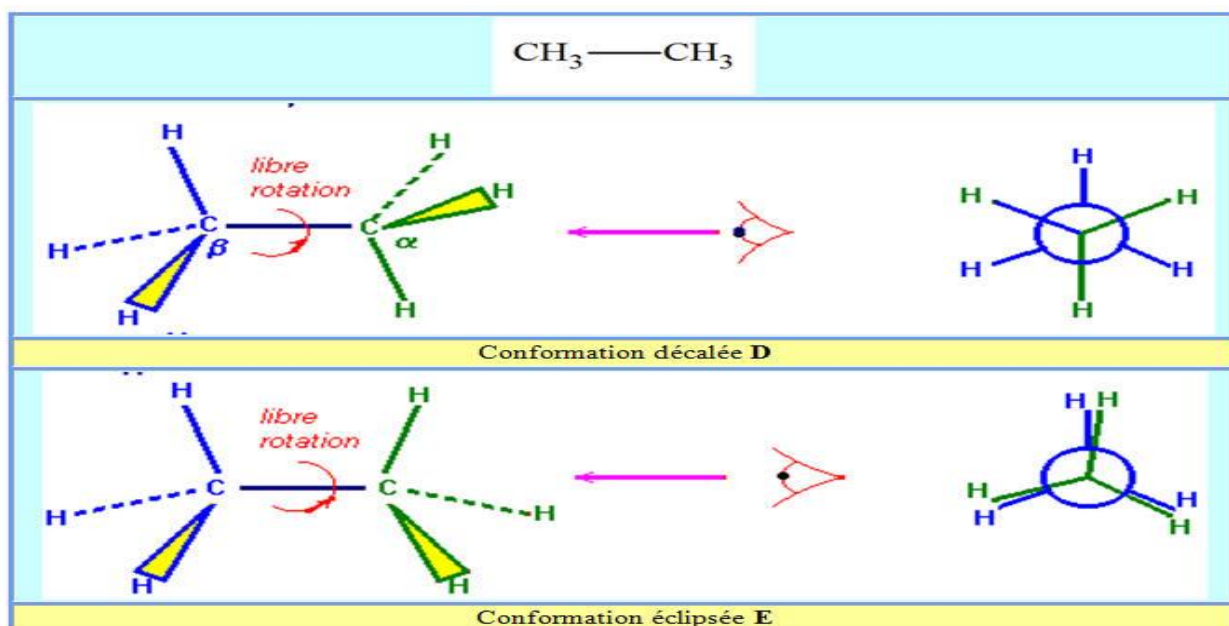


Deux conformations de la molécule d'éthane :
 a) décalée ;
 b) éclipsee.

La forme **éclipsee** et **décalée** sont des **conformeres**

La projection de Newman :

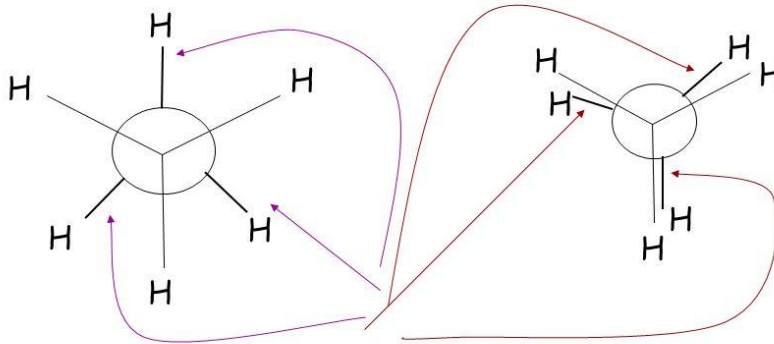
pour passer de la représentation de **Cram** à celle de **Newman**, on regarde la molécule selon l'axe de la liaison entre les 2 carbone voisins et on projette sur un plan frontal le C1 est représenté par un point et le C2 est masqué par le C1, et il est représenté par un cercle les liaisons liées au C1 sont représentées par des segments issus du centre du cercle par contre les liaisons liées au C2 sont représentées par des segments limités à la périphérie du cercle.



3°) Conformation des molécules, cas de l'éthane

Conformation décalée

Conformation éclipsée

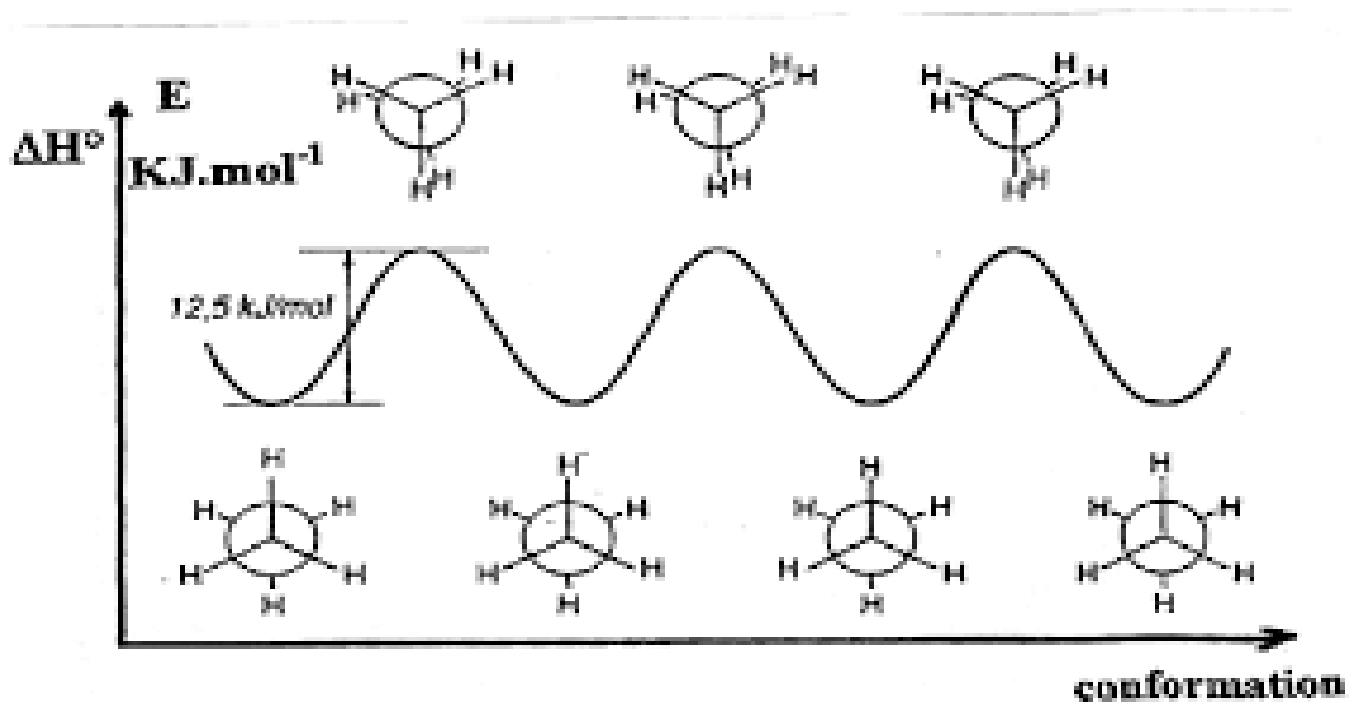


Dans la projection de Newman, les liaisons portées par le carbone en arrière du plan sont représentées plus courtes que celles en avant du plan.

Une simple rotation autour de l'axe C1-C2 permet de passer de la forme **éclipsée** à la forme **décalée** et l'inverse est juste .

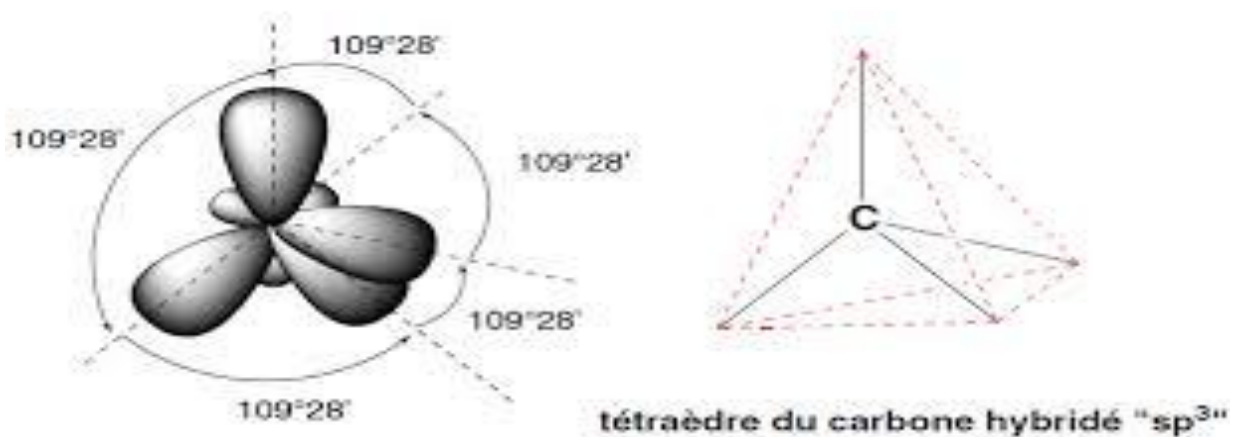
Dans deux l'arrangement spatial des atomes est différent, la forme **décalée** et la forme **éclipsée** sont des **stéréo-isomères** et plus précisément des **conformères** pour passer d'une forme à une autre il faut énergie de 12,5kJoule/mole .

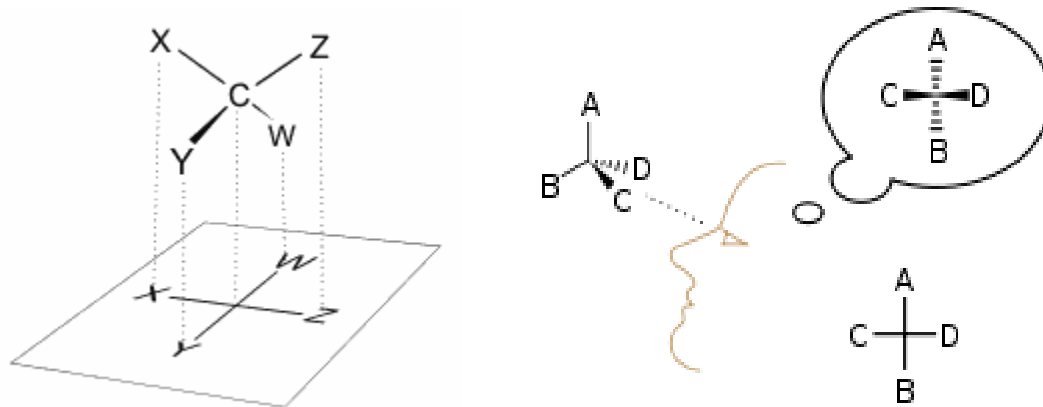
La forme **décalée** est plus stable que la forme **éclipsée** car dans la première les atomes d'hydrogène y sont éloignés et les effets répulsifs sont faibles .



Energie potentiel en fonction l'angle de rotation

La projection de ficher : elle permet de projeter un ou plusieurs atomes de carbones tétraédriques dans un plan



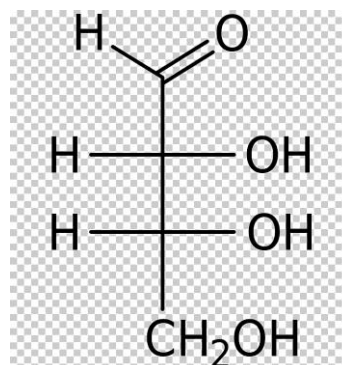
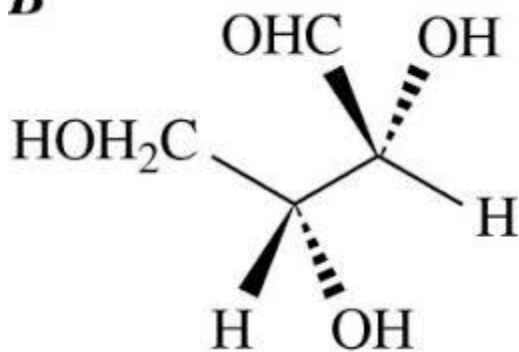


Molécule présentant deux atomes de carbones ou plus à projeter : pour représenter des molécules possédant deux à plusieurs carbones tétragonaux il faut suivre les étapes suivantes

- 1) il faut que la molécule soit en conformation **éclipsée** et que la liaison C-C appartienne à un plan de projection .
- 2) On prend un plan vertical contenant la chaîne principale celle-ci étant dirigée vers l'arrière .
- 3) En haut de la chaîne on place le substituant dont le nombre d'oxydation est le plus élevé ex ($-\text{CO}_2\text{H} > -\text{CHO} > -\text{CH}_2\text{OH} > -\text{R}$)
- 4) Si les extrémités sont identiques le carbone numéroté 1 en nomenclature est placé en haut .
- 5) Les liaisons latérales des deux (ou plus) atomes de carbone sont dirigées vers l'avant du plan de projection .

Exemple : représenter la molécule suivante selon Fischer :

B'



Cette étude est utile en biochimie pour représenter les sucres et les acides aminés .

Les stéréo-isomères peuvent être des isomères de configuration ou des isomères de conformation :

ISOMÉRIE de CONFIGURATION

Les stéréo-isomères de configuration sont des molécules qui ne sont pas **superposables**.

Ce sont des espèces isolables qui possèdent des propriétés physico-chimiques différentes.

Pour passer d'une configuration à une autre, il faudrait **rompre des liaisons**, ce qui demanderait beaucoup d'énergie. À température ordinaire, l'agitation thermique ne suffit pas. On peut donc

A. séparer les deux stéréo-isomères

On distingue deux types de stéréo-isomères de configuration :

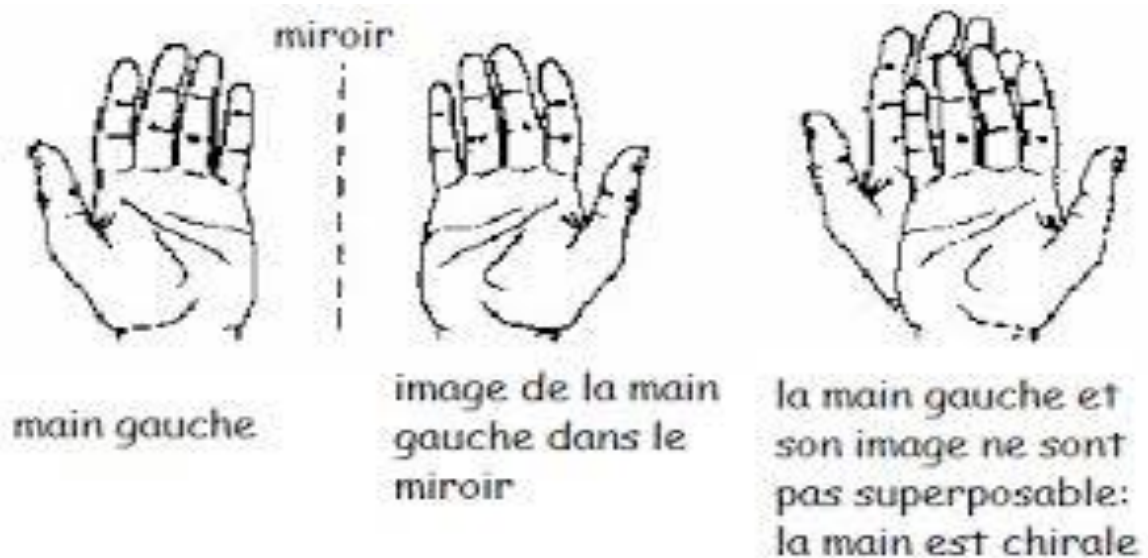
les **ÉNANTIOMÈRES**,

○ les **DIASTÉRÉOISOMÈRES**.

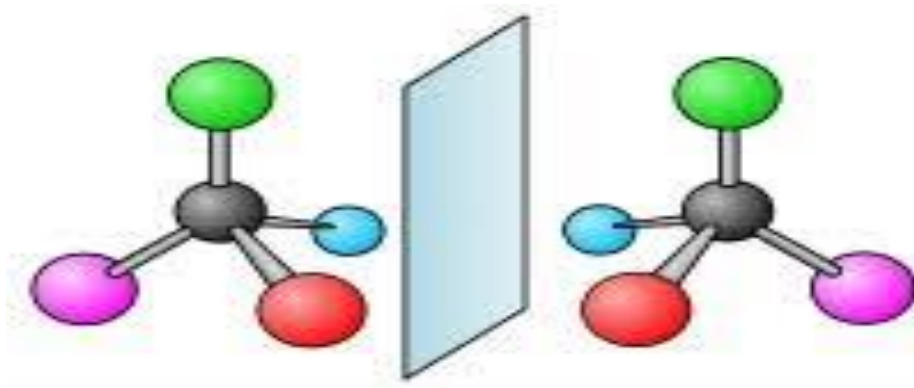
1) Isométrie optique & Énantionémie : a) Chiralité

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

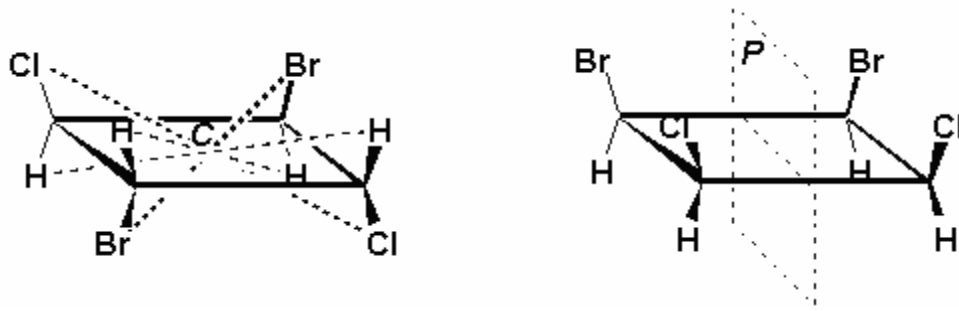


Une molécule contenant un carbone asymétrique est chirale, c'est un atome tétraédrique hybridé en sp^3 , lié à 4 groupements ou atomes différents



Les deux stéréo-isomères, images non superposables sont appelés des **énantiomères** ou **isomères optiques**

Certaines molécules possèdent des carbones chiraux, mais sont toute fois superposables à leur image dans un miroir. Les molécules suivantes possèdent plusieurs carbones asymétriques



Par contre, elles possèdent aussi un **centre de symétrie** ou un **plan de symétrie**.

Posséder un centre de symétrie ou un plan de symétrie implique qu'une molécule pourra **toujours** être superposée à son image dans un miroir

b) Activité optique :

La plupart des énantiomères possèdent des propriétés physico-chimiques identiques, à l'exception de leur pouvoir rotatoire.

Deux énantiomères purs font dévier le plan de la lumière polarisée d'une valeur égale mais en sens opposé. On dit que ces molécules sont **optiquement actives** ou **douées de pouvoir rotatoire** :

- L'énantiomère faisant tourner le plan de polarisation de la lumière vers la droite est dit **dextrogyre**, note **(d)** ou **(+)**; (« *qui tourne à droite* », en latin *d extro* : droite).
- celui faisant tourner le plan vers la gauche est dit **lévogyre**, note **(l)** ou **(-)**; (« *qui tourne à gauche* », en latin *laevus* : gauche.).
- Un **mélange racémique** est optiquement inactif car il contient les deux énantiomères en quantité équimolaire et a un pouvoir rotatoire nul. Le "racémique" est noté **(±)**.

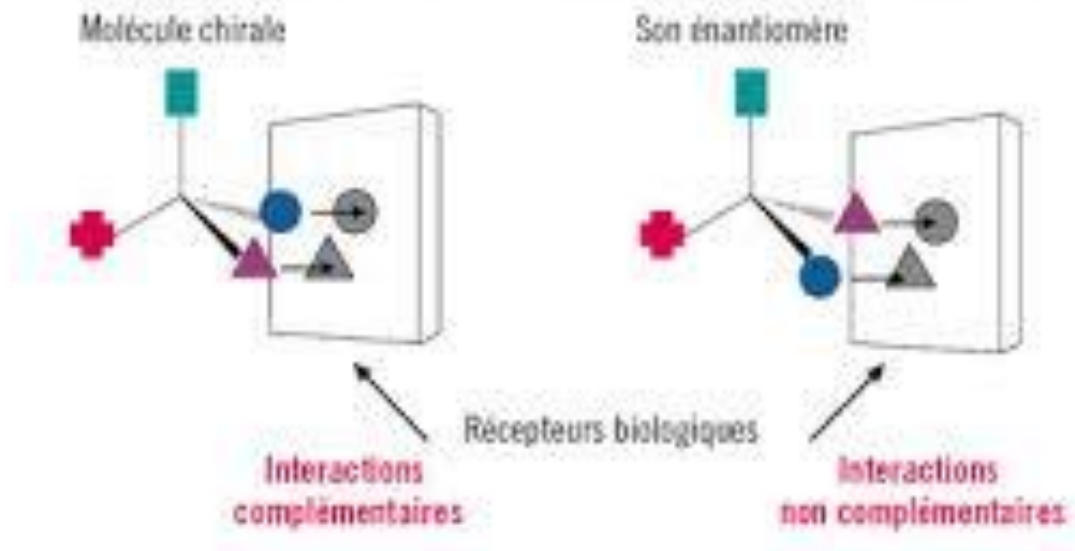
c) Enantiomère :

Les énantiomères possèdent des propriétés chimiques identiques vis-à-vis d'un réactif non chiral. Par contre, vis-à-vis d'un récepteur chiral, leur réactivité peut être très différente (*une chaussure droite distingue un pied droit d'un pied gauche, alors qu'une chaussette ne le fait pas*). Cela induit des propriétés biologiques très différentes voire opposées.

Pour qu'une molécule ait un effet biologique, elle doit interagir avec un site récepteur particulier dans l'organisme (membranes, enzymes...). Les systèmes biologiques récepteurs sont eux-mêmes chiraux car ils sont constitués de molécules chirales (protéines,

glucides, acides nucléiques...), ils interagissent différemment avec les deux énantiomères d'une molécule chirale externe : **la forme du site récepteur est telle que seule une molécule présentant une forme complémentaire peut s'adapter correctement.**

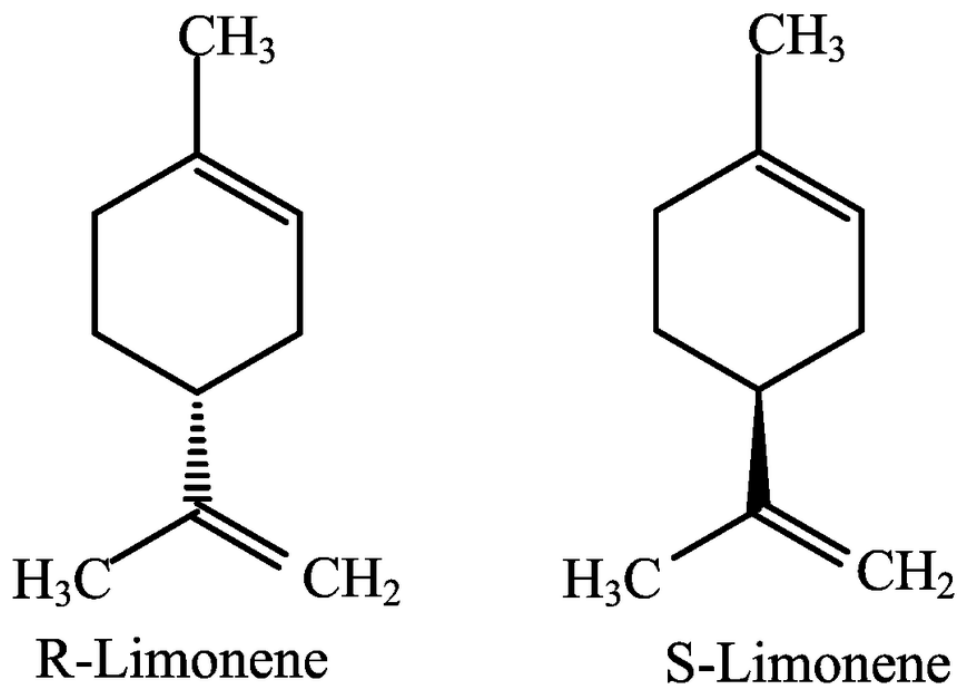
Activité biologique d'une molécule énantiomériquement pure



Le plus souvent, l'action pharmacologique d'un médicament n'est portée que par un seul des énantiomères. Le second, dans le meilleur des cas se révèle inactif, mais il peut arriver qu'il ait une activité thérapeutique complètement différente de celle de l'autre :

Le limonène est constitué de deux énantiomères qui sont utilisés dans l'industrie des parfums :

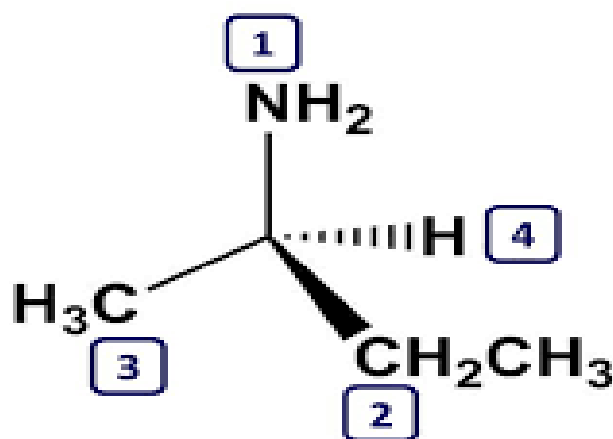
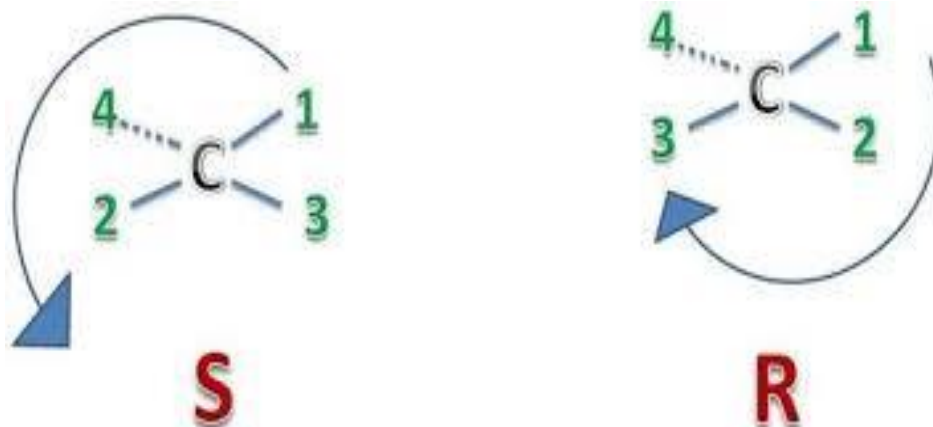
- le (*R*)-limonène possède une odeur d'orange ;
- le (*S*)-limonène a une odeur de citron.



DETERMINATION DES CONFIGURATIONS R et S

REGLES FONDAMENTALES :

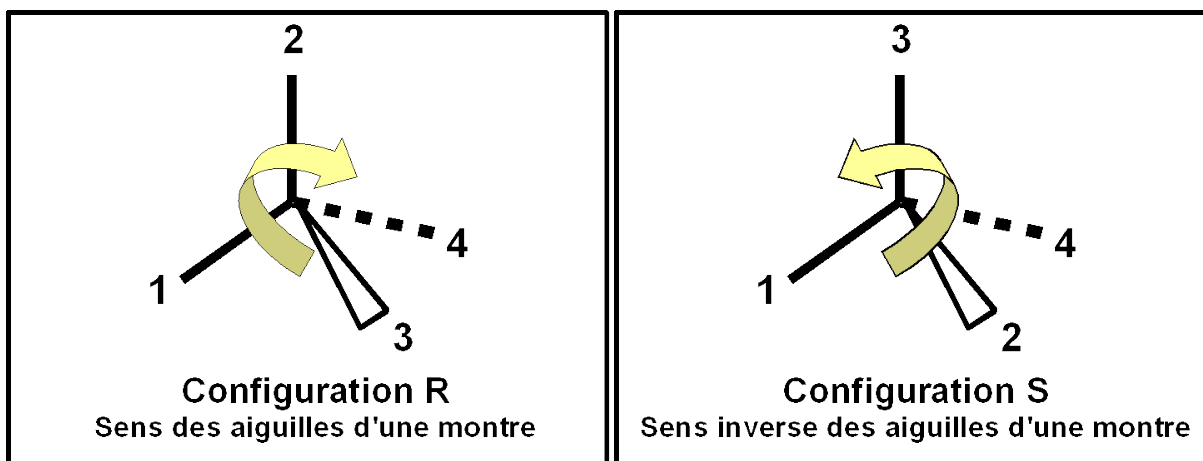
- 1) On classe les substituant du carbone asymétrique par ordre d'importance à partir des règles de Cahn Ingold et Prelog.
- 2) On place le substituant de plus basse importance (4) à l'opposé de soi c'est à dire le plus loin possible et donc en arrière du plan.
- 3) On regarde comment « tournent » les trois premiers substituant (1) (2) et (3).
- 4) Si les substituant (1) (2) et (3) « tournent » dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration est R (Rectus= droit)
- 5) Si les substituant (1) (2) et (3) « tournent » dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, la configuration est S (Sinister = gauche)



UTILISATION DES REPRESENTATIONS DE CRAM

Détermination de la configuration R ou S :

On place le substituant de plus basse importance (4) à l'opposé de soi c'est à dire le plus loin possible et donc en arrière du plan. On regarde ensuite comment tournent les trois premiers substituant (1) (2) et (3).



Remarque : Cette représentation est peu pratique et on risque facilement de se tromper !

Il est fortement recommandé si on n'a pas une très bonne visualisation dans l'espace de transformer la représentation de Cram en celles de Fischer ou Newman qui sont beaucoup plus sûres d'utilisation.

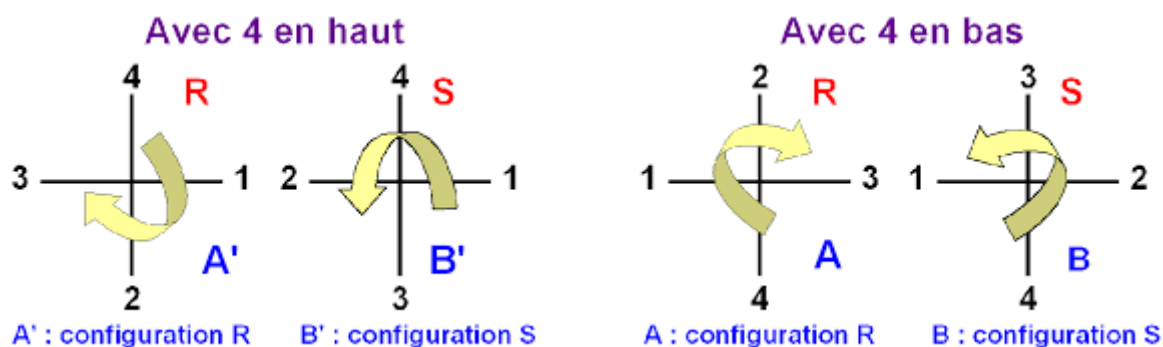
Si on veut utiliser directement la représentation de Cram, il est conseillé de placer le substituant 1 dans le plan de référence et le substituant 4 en arrière de ce plan, il n'y a que dans cette disposition que la détermination est aisée.

UTILISATION DES REPRESENTATIONS DE FISCHER

Détermination de la configuration R,S :

L'intérêt principal de l'utilisation des projections de Fischer est qu'on peut déterminer à coup sur la configuration R,S sans avoir besoin d'une bonne vision spatiale.

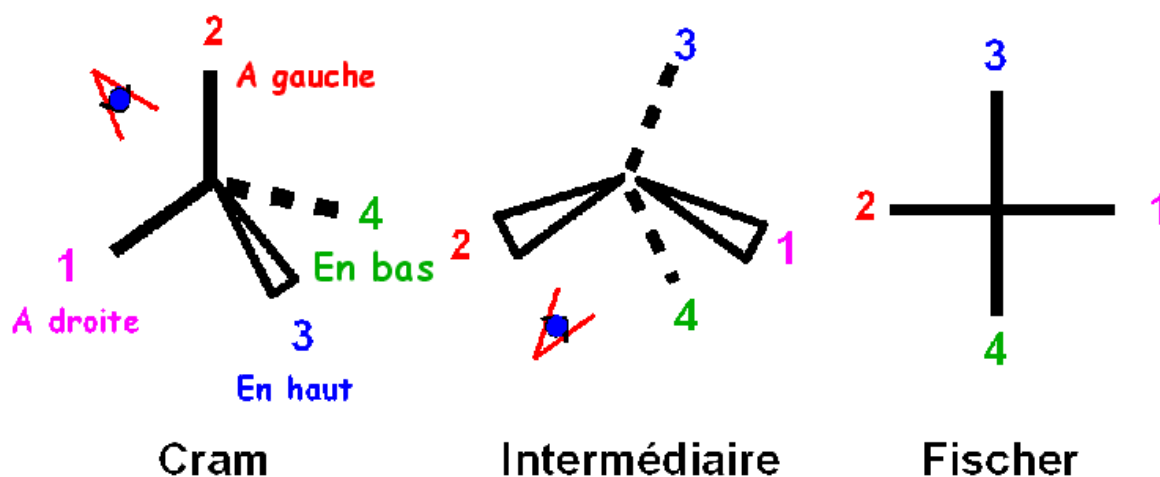
Règle : Pour la détermination de la configuration R,S on place le substituant le moins prioritaire (4) indifféremment soit en bas soit en haut, puis on regarde comment tournent les trois autres (1) (2) et (3)



Remarque : les passages de A à A' et de B à B' impliquent deux interversions de substituants et représentent donc bien la même structure. On peut donc bien placer indifféremment (4) en haut ou en bas.

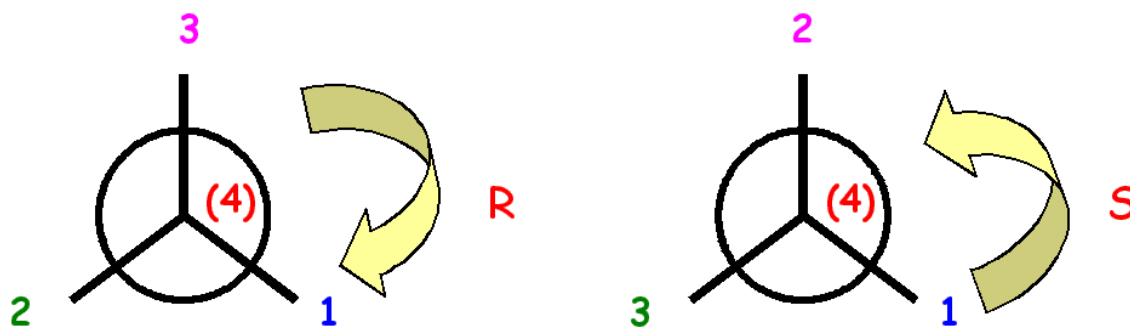
Passage de Cram à Fischer

On se place dans le plan et on regarde donc les deux liaisons en trait normal. Celles ci seront vers nous à gauche et à droite, on les mettra donc horizontales dans la représentation de Fischer. Les deux liaisons hors du plan gardent leur « orientation » normale trait plein = vers le haut et trait pointillé = vers le bas. Voir la figure suivante :



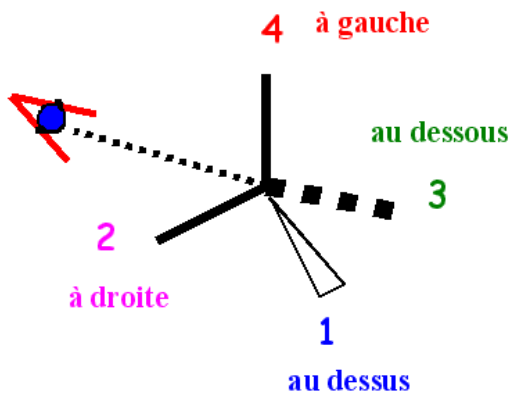
UTILISATION DES REPRESENTATIONS DE NEWMAN

Règle : On regarde dans l'axe de l'une des liaisons. On place le substituant (4) le plus loin possible (et donc derrière). On regarde comment tournent les substituants (1), (2) et (3).

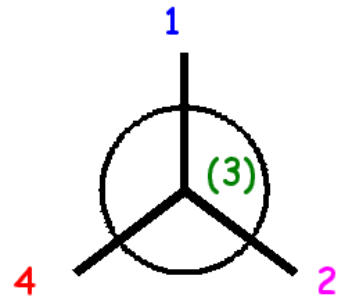


Passage de Cram à Newman

On se place entre les deux liaisons situées dans le plan et on regarde dans l'axe de la liaison située à l'arrière (ou au dessous) du plan. La liaison en avant du plan sera au dessus les deux liaisons dans le plan seront à gauche et à droite et toutes deux vers le bas.



Cram



Newman