

ISOMERIES ET STEREO-ISOMERIES

1 Définitions

1.1. Formules développées, semi-développées et topologiques.

1.1.1. Formule développée

La formule développée est une représentation géométrique aplatie d'une molécule où tous les éléments chimiques sont représentés par leur symbole et où toutes les liaisons covalentes entre atome sont représentées par des tirets entre les atomes concernés.

1.1.2. Formule semi-développée

Comme la précédente (formule développée) sauf que les liaisons avec les atomes d'Hydrogène (H) ne sont pas représentées

1.1.3. Formule topologique

La formule topologique est une **représentation simplifiée** des molécules organiques très utilisées en biochimie dans laquelle,

- La chaîne carbonée est disposée en zigzag; c'est une ligne brisée qui peut comporter des ramifications; Les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène qui leur sont liés ne sont pas représentés. Les liaisons multiples sont mentionnées.
- Les atomes autres que C et H figurent par leur symbole, ainsi que les atomes d'hydrogène qu'ils portent éventuellement.

Exemples

Molécule	Formule développée	Formule semi-développée	Formule topologique
propane (C ₃ H ₈)		CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	
éthanol (C ₂ H ₆ O)		CH ₃ -CH ₂ -OH	
éthylène (C ₂ H ₄)		CH ₂ =CH ₂	

1.2. Le nombre d'insaturations

Le nombre d'insaturations d'une molécule est le nombre de cycles et de liaisons multiples qu'elle comporte.

Une molécule organique qui possède n_C atomes de carbone est saturée lorsque elle possède $n_H = (2n_C + 2)$ atomes d'hydrogène, ce qui correspond à la formule brute $C_{n_C}H_{2n_C+2}$ de l'alcane acyclique en C_n .

Une molécule de formule $C_{n_C}H_{2n_C}$ présente un déficit de 2 atomes H, soit une molécule de dihydrogène par rapport à la formule $C_{n_C}H_{2n_C+2}$: on dit qu'elle possède une insaturation.

Une insaturation correspond donc à un défaut de deux atomes d'hydrogène par rapport au composé saturé.

La présence d'une insaturation dans la molécule $C_{n_C}H_{2n_C}$ indique que celle-ci possède une double liaison $C=C$ (éthylène : C_2H_4 , propène : C_3H_6 ...) ou qu'elle est cyclique (cyclopropane : C_3H_6 , cyclohexane : C_6H_{12} ...). Il peut aussi s'agir d'une double liaison $C=O$ dans les composés contenant de l'oxygène.

Quand la molécule possède des atomes autres que C et H, on peut aussi évaluer le nombre d'insaturations :

Alors le nombre n_I d'insaturations est :

$$N_i = (2n_C + 2 - n_H + n_N - n_X)/2$$

Avec:

n_C : le nombre d'atomes de carbone

n_H : le nombre d'hydrogène

n_N : le nombre d'atome d'azote

n_X : le nombre d'atome d'halogène

N_i : le nombre d'insaturations ou de cycle

A noter que le nombre d'oxygène ne rentre pas en compte dans le calcul

2. Isoméries et Stéréo-isoméries

Deux isomères sont deux composés qui ont la même formule brute qui diffèrent par :

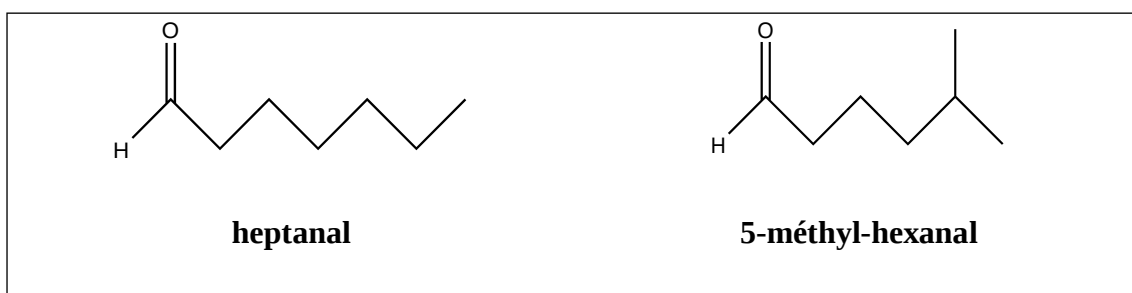
- L'ordre ou la nature des liaisons (**isomérie de constitution**).
- La disposition des atomes dans l'espace (**stéréoisomérie**).

2.1. Isomérie plane ou isomérie de constitution

On appelle isomères de constitution, deux molécules qui possèdent la même formule brute mais ont des formules développées planes différentes. Les isomères ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes. On distingue troistypes d'isomérie :

2.1.1. L'isomérie de chaîne

Les isomères de chaîne diffèrent entre eux par l'assemblage des atomes de carbone qui forment ce qu'on nomme la chaîne carbonée ou le squelette carboné de la molécule. Les fonctions qu'ils portent sont identiques et en nombre égal. Les propriétés chimiques de ces isomères sont très proches.



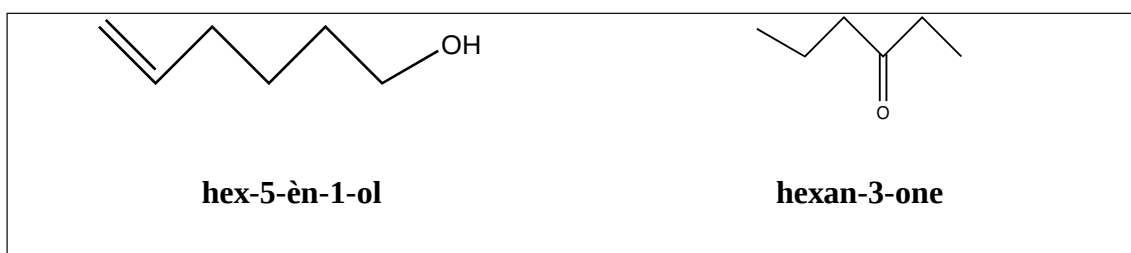
2.1.2. L'isomérie de position

Le déplacement d'une ou plusieurs fonctions sur une même chaîne carbonée conduit à des isomères de position.



2.1.3.L'isomérisation de fonction

Les isomères correspondants diffèrent entre eux par la nature de leur(s) fonction(s)



2.2. Stéréoisomères

Les stéréoisomères sont des isomères qui ne diffèrent entre eux que par la disposition relative, dans l'espace, des groupes ou atomes qui les composent, lesquels restent identiques. Il existe des **stéréoisomères configurationnels** qui diffèrent par leurs configurations et des **stéréoisomères conformationnels** qui diffèrent par leurs conformations.

La stéréochimie est une partie de la chimie qui étudie les stéréoisomères, leurs formations, et leurs éventuelles transformations en d'autres stéréoisomères dans les réactions.

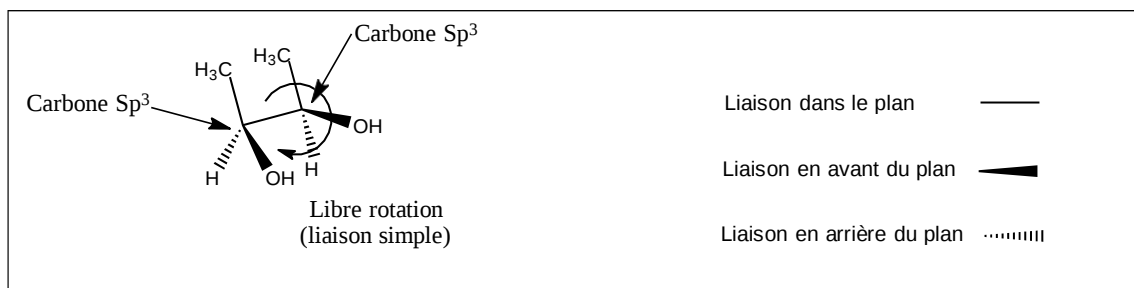
On appelle stéréoisomères, des isomères qui ont la même formule développée plan mais qui diffèrent par l'arrangement spatial (disposition géométrique) de leurs atomes.

2.2.1. Représentation spatiale des molécules

Il existe différentes manières de représenter les stéréoisomères dans l'espace:

2.2.1.1. Représentation perspective (ou perspective cavalière) :

Une molécule représentée en cavalière. On voit très clairement et très distinctement la libre rotation qui s'opère entre deux carbones sp^3 .



2.2.1.2. Représentation projective ou convention de Cram :

Les liaisons sont représentées en perspective, c'est à dire dans l'espace.

Le carbone tétraédrique est sp^3 , il est au centre d'un tétraèdre. Sa représentation spatiale sera la suivante :

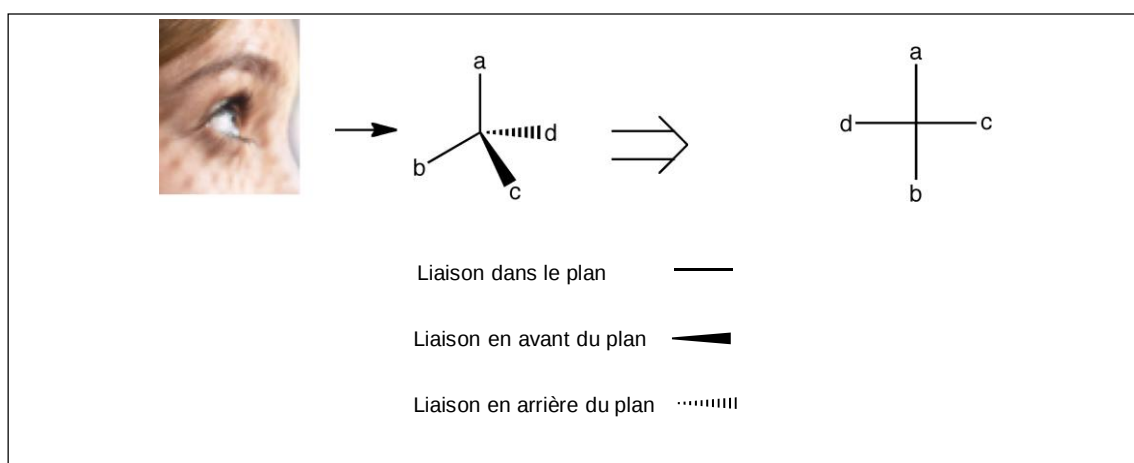
Les liaisons (Carbone- a) et (carbone -b) sont représentées par un trait fin. Ces liaisons sont dans le plan de l'écran d'ordinateur ou dans le plan de la feuille si la molécule est dessinée sur une feuille.

Attention, ces liaisons sont toujours adjacentes, autrement dit côte à côte.

La liaison Carbone- c est représentée par un petit triangle plein, cette liaison est dirigée vers l'avant de votre écran d'ordinateur ou d'une feuille.

La liaison représentée par un triangle hachuré est derrière l'écran ou la feuille.

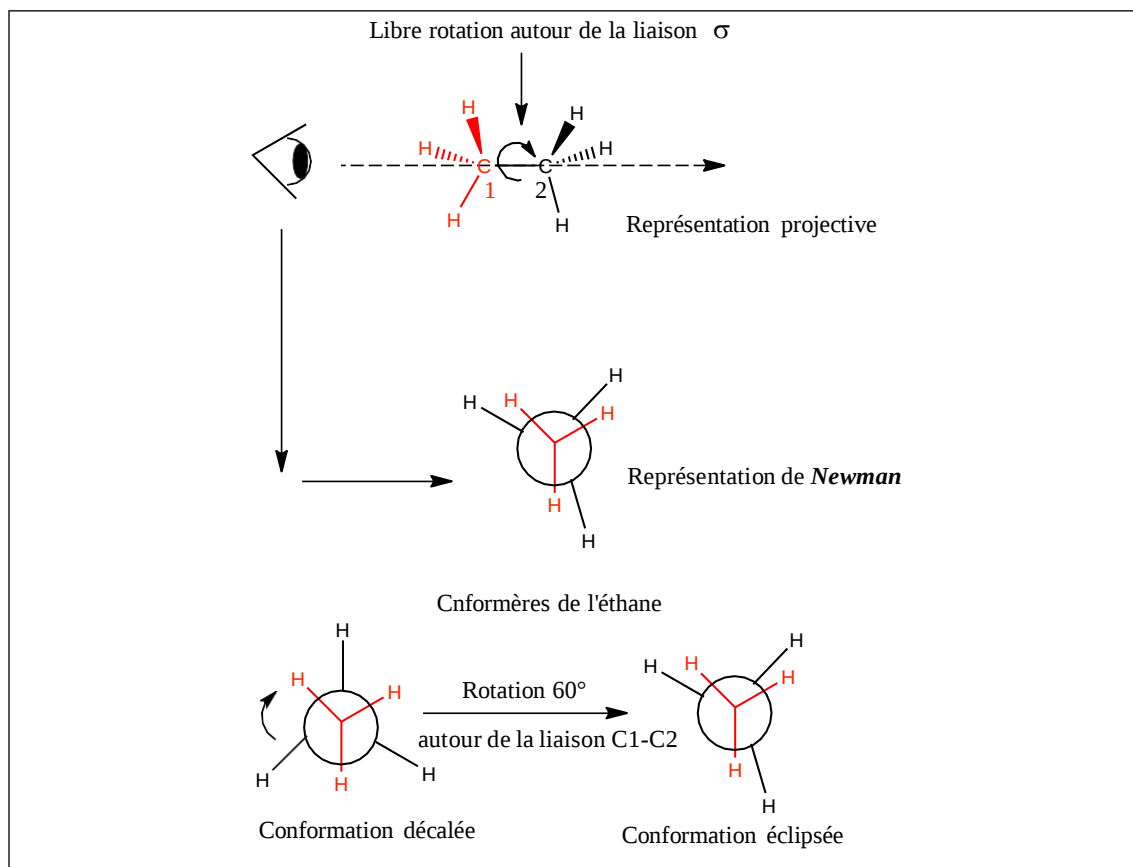
Si je regarde la molécule :



2.2.1.3. Représentation de Newman

Soit la représentation projective de l'éthane dans la figure suivante, on voit qu'en faisant tourner le carbone 2, ou C-2, par rapport au carbone 1, ou C-1, il est

possible d'obtenir infinité de conformations. Seules, deux d'entre elles font l'objet d'une étude car elles correspondent à différents paliers de l'énergie potentielle de la molécule avec franchissements de barrières de potentiel ou barrières d'interconversion. Les multitudes d'autres conformations possibles sont regroupées sous l'appellation de conformations obliques.



Pour dessiner aisément les conformères, la représentation de Newman est utilisée. Elle consiste à dessiner ce qui est vu par un observateur (figuré par un œil dans la figure) lorsqu'il dispose la molécule devant lui selon l'axe de la liaison C-1-C-2. Il voit alors 3 liaisons à 120° pour les trois substituants de C-1, et de même pour C-2, ce second carbone étant symbolisé dans cette représentation par un cercle, pour des raisons de clarté. Lorsque des liaisons de C-2 sont cachées par celles de C-1 (conformations éclipsées), on décale légèrement les traits pour faciliter le dessin.

Dans le cas le plus simple, l'éthane, il existe deux conformères, gauche (ou décalée) et éclipsee, comme le montre la figure.

2.2.1.4. Représentation de Fischer (représentation des sucres)

Les formules générales des sucres acycliques sont : $\text{HO-CH}_2\text{-(CHOH)}_n\text{-CHO}$, pour les aldoses, et $\text{HO-CH}_2\text{-(CHOH)}_n\text{-CO-R}$, pour le plus grand nombre des cétooses, avec R souvent égal à CH_2OH .

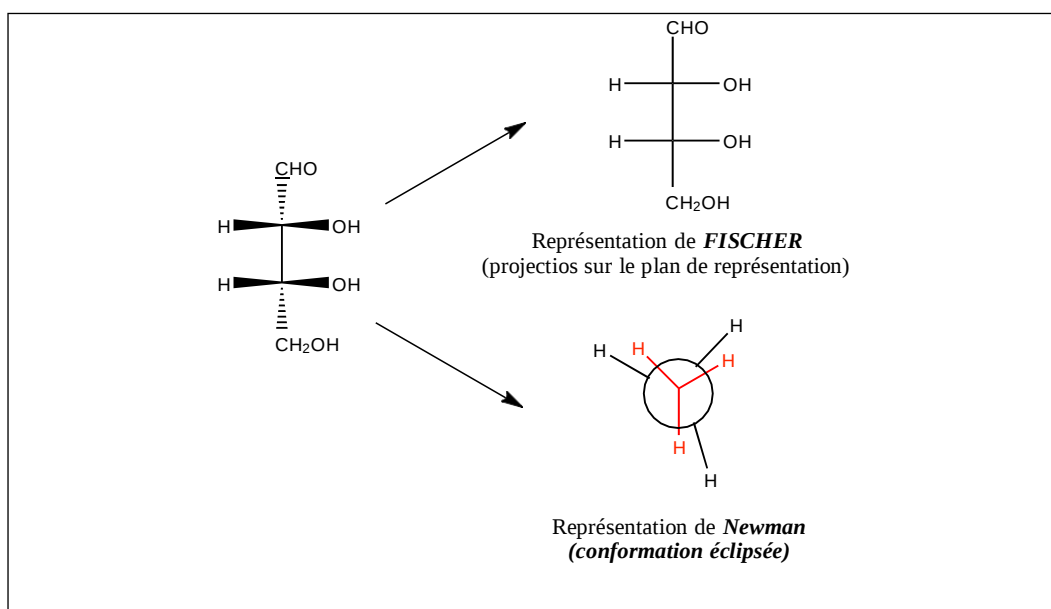
Ils comportent plusieurs carbones asymétriques. Pour les représenter simplement, Emil Fischer, un chimiste allemand, prix Nobel 1902, a proposé la convention suivante, appelée « projections de Fischer » :

Tout trait horizontal correspond à une liaison située en avant du plan de représentation.

Tout trait vertical, à l'exception du premier et du dernier correspond à des projections sur le plan de représentation des liaisons C-C de la chaîne carbonée centrale.

Les premier et dernier traits verticaux correspondent à des substituants situés derrière le plan de représentation (ou de projection) de la chaîne carbonée centrale.

Le substituant terminal ayant le plus haut degré d'oxydation (CHO ou COR) est toujours situé à la partie supérieure de la représentation.



2.2.2. Stéréoisomères configurationnels

Les stéréoisomères configurationnels sont des stéréoisomères qui se différencient par leurs configurations. La disposition fixée et relative des substituants d'un atome

dans l'espace définit sa configuration. Ce terme s'applique plus particulièrement aux

atomes au moins trivalents ayant des substituants tous différents entre eux, et susceptibles de créer un centre chiral.

On distingue deux types de stéréoisomères de configuration

Les ÉNANTIOMÈRES.

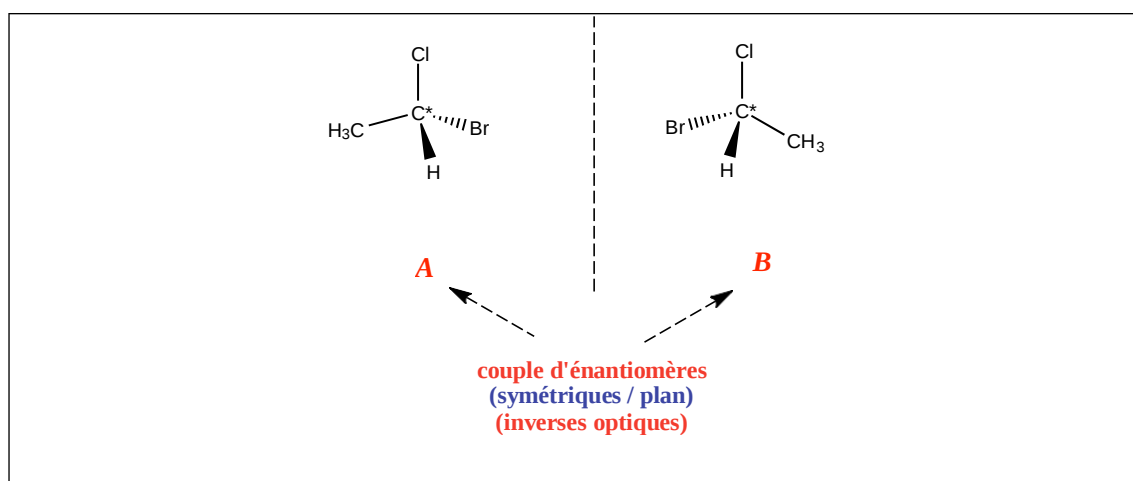
Les DIASTÉRÉOISOMÈRES.

2.2.2.1. Isomérisme optique & Énantiomère :

2.2.2.1. 1. Carbone asymétrique ou carbone chiral

Un carbone hybridé « sp^3 » qui porte quatre substituants différents entre eux, est asymétrique ou chiral.

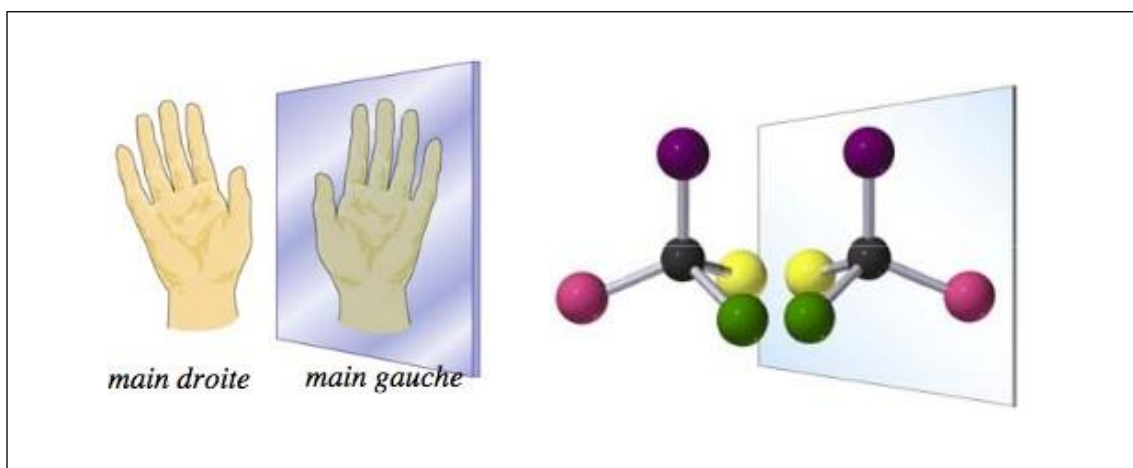
Propriétés : lorsqu'un carbone (A) est asymétrique, son image dans un miroir ou son symétrique par rapport à un plan (B) ne peuvent pas lui être superposés. Lui-même (A) et son inverse (B) par rapport à un plan représentent deux configurations inversées de la molécule considérée. C'est un couple d'énantiomères. Ils sont images l'un de l'autre dans un miroir (on dit aussi que B est l'image spéculaire de A, et inversement).



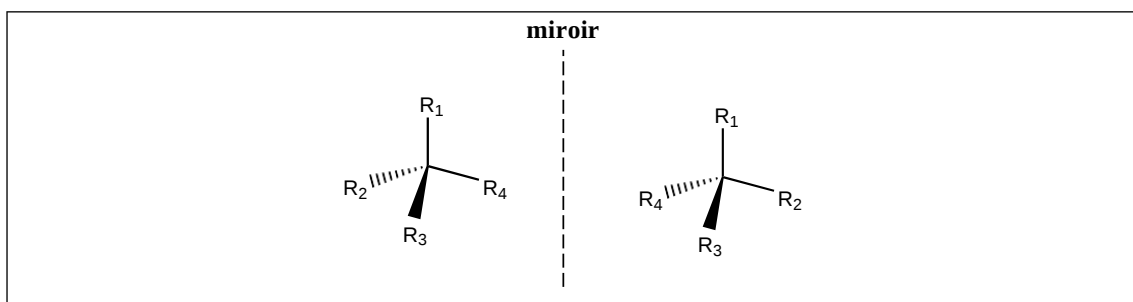
2.2.2.1. 2. Chiralité

Tout objet, dessin, molécule... qui ne possède pas d'axe de symétrie alternant (et, par conséquent, ni centre de symétrie, ni plan de symétrie) est dit chiral. Sa chiralité s'exprime par le fait que son image dans un miroir (image spéculaire) ne lui est pas superposable (par exemple, les deux mains d'une même personne).

La main droite n'est pas superposable à la main gauche dans un miroir.



Les molécules pour la plupart ne sont pas planes mais tridimensionnelles (sp^3). Un carbone sp^3 lié à 4 substituants différents est asymétrique car cette molécule ne présentera ni plan, ni centre de symétrie. Cette molécule sera chirale c'est à dire qu'elle ne sera pas superposable à son image dans un miroir. Une molécule non chirale est dite achirale.



Les 2 stéréoisomères, images non superposables, sont appelés **énantiomères** ou **isomères optiques**.

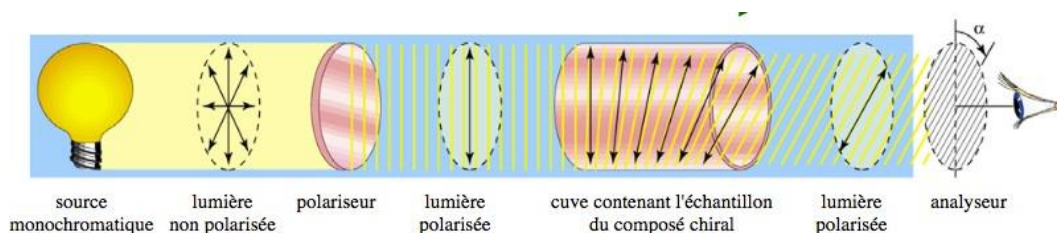
Dans le cas contraire, on dira que la molécule est achirale. Une molécule achirale peut contenir un ou plusieurs plans de symétrie, la molécule achirale est superposable à son image dans un miroir.

2.2.2.1. 3. 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**

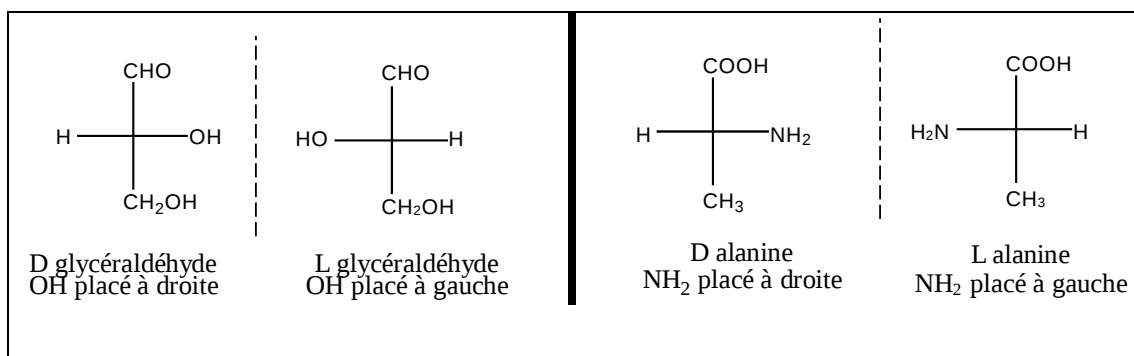
Pouvoir rotatoire :



- **Quand $\alpha > 0$** : l'énantiomère faisant tourner le plan de polarisation de la lumière vers la droite est dit dextrogyre, noté **(d)** ou **(+)**; (« qui tourne à droite », en latin dextro : droite).
- **Quand $\alpha < 0$** : celui faisant tourner le plan vers la gauche est dit lévogyre, noté **(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 **(±)**.

2.2.2.1. 4. La nomenclature D et L

Cette nomenclature a été introduite par FISCHER, elle est très utilisée dans le cas de molécules d'intérêt biologique tels que les oses et les acides aminés.



Si une molécule possède un C*, elle possède 2 stéréoisomères ou énantiomères. Si elle possède n C*, elle possédera 2ⁿ énantiomères.