

Cours n°4

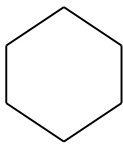
I somérie

I Isomérie plane (=isomérie de constitution)

1. Isomérie de squelette

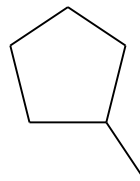
⊖ Même formule brute, mais arrangement différent de la chaîne.

Ex :



Cyclohexane

et

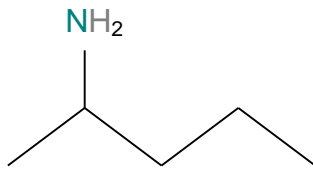


Méthylcyclopentane

2. Isomérie de position

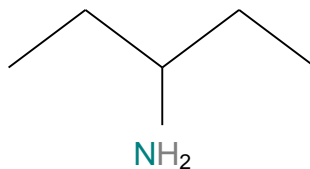
⊖ Même formule brute, mais position de l'insaturation ou de la fonction différente.

Ex :



2-aminopentane

et



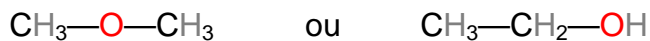
3-aminopentane

à Les isomères de position ont des propriétés chimiques voisines

3. Isomérie de fonction

⊖ Même formule brute, mais fonction différente

Ex :



à Les isomères de fonction peuvent avoir des propriétés chimiques très différentes.

II Stéréoisomérie

Elle dépend de la géométrie des molécules.

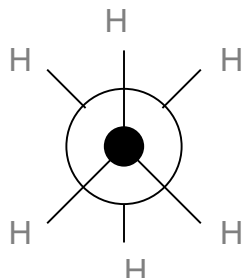
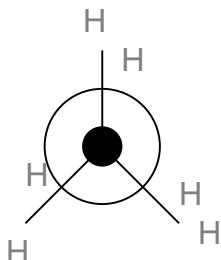
⊖ Même formule brute, mais arrangement différent.

1. Stéréoisomérie de conformation (= conformères = rotamères)

à Rotation autour d'une liaison entre carbones

a) Éthane $\text{CH}_3\text{—CH}_3$

Deux conformations remarquables :

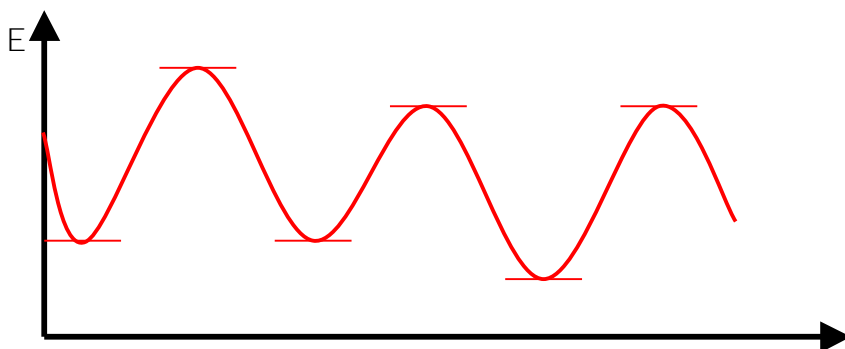


Forme éclipsée

Forme décalée

à défavorable

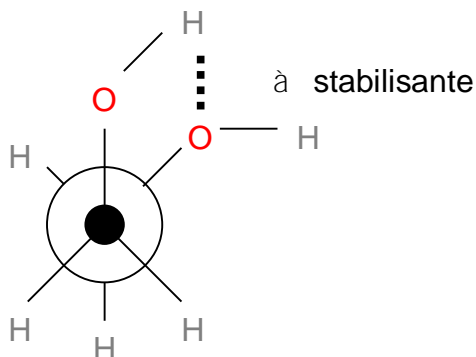
b) Les différentes conformations du butane



Décalée gauche CH_3 alignés Décalée droite Éclipsée anti Éclipsée gauche

Exception : l'éthanediol $\text{OH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$

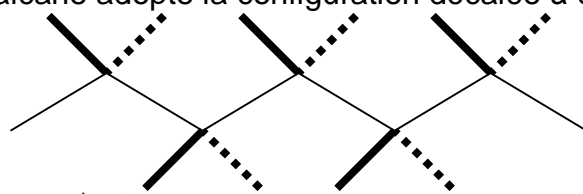
Possède une conformation décalée gauche ou droite plus favorable que la conformation décalée anti parce qu'elle forme des liaisons hydrogènes :



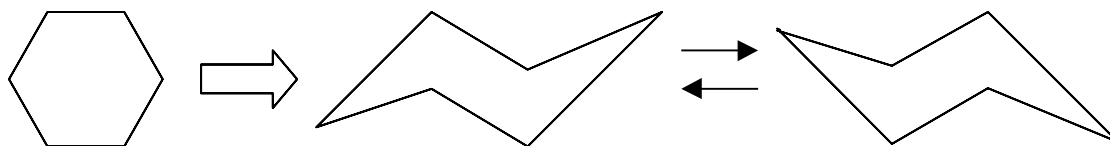
Forme éclipsée

c) Conformation avantageée d'un alcane à longue chaîne de la forme $\text{CH}_3\text{—(CH}_2\text{)}_n\text{—CH}_3$

L'alcane adopte la configuration décalée à chaque carbone.

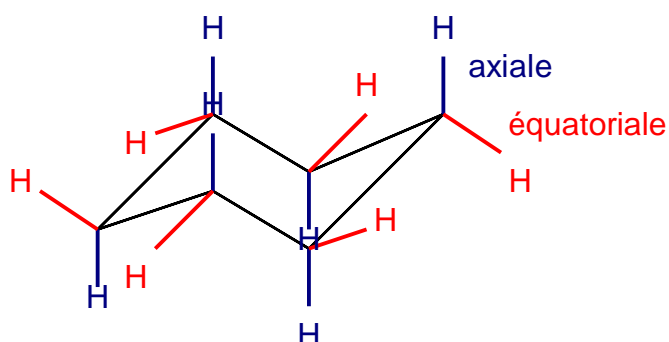


d) Cas du cyclohexane

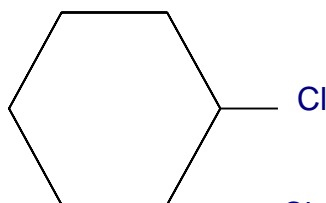


Conformation chaise

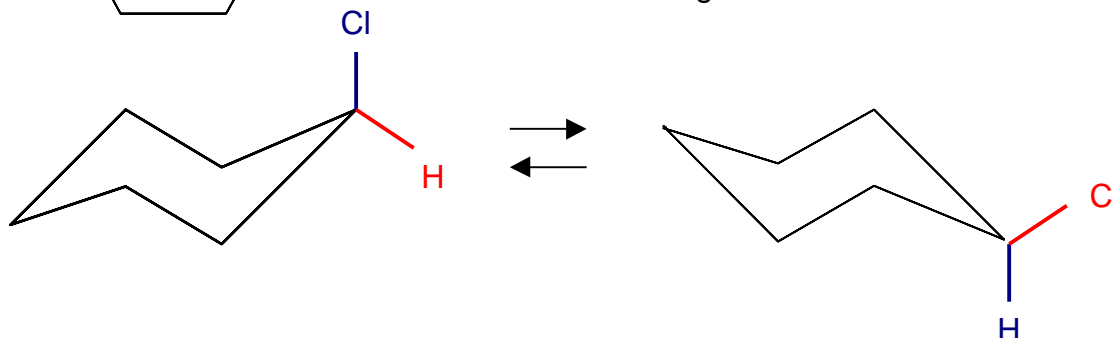
à Les liaisons axiales sont perpendiculaires au plan de la molécule.



Cas d'un cyclohexane substitué :



Peut donner les configurations suivantes :



Phénomène d'interaction 1,3 diaxiale : les substituants axiaux opposés et du même côté de la molécule se repoussent.

è La configuration la plus stable est celle où Cl est en position équatoriale.

Plus généralement, la configuration la plus stable est la configuration chaise où les gros atomes ont des positions équatoriales. Pour de gros groupements (ex : tertibutyle), seule la configuration avec le groupement en position équatoriale existe.

2. Stéréoisomères de configuration

1) L'énantiométrie

a) Chiralité

Une molécule est chirale si elle est différente de son image dans un miroir. Les deux images sont **énantiomères**. (voir le cours de Bernard Vittoux).

b) Énantiométrie due à un carbone chiral

Une molécule asymétrique n'a pas de symétrie. Une molécule dissymétrique a un axe de symétrie. Un carbone asymétrique est un carbone hybridé sp^3 avec quatre groupement différents.

Des énantiomères ont les mêmes propriétés physico-chimiques ; ils ne diffèrent que par leur activité optique : ils dévient le plan de la lumière polarisée d'un angle $+\tilde{N}$ ou $-\tilde{N}$.

$$\text{Loi de Biot : } \tilde{N} = [\tilde{N}]_0^\theta * l * C$$

$[\tilde{N}]_0^\theta$ est le **pouvoir rotatoire spécifique** de la solution.

à on ne peut pas prévoir ni le signe, ni la valeur du pouvoir rotatoire.

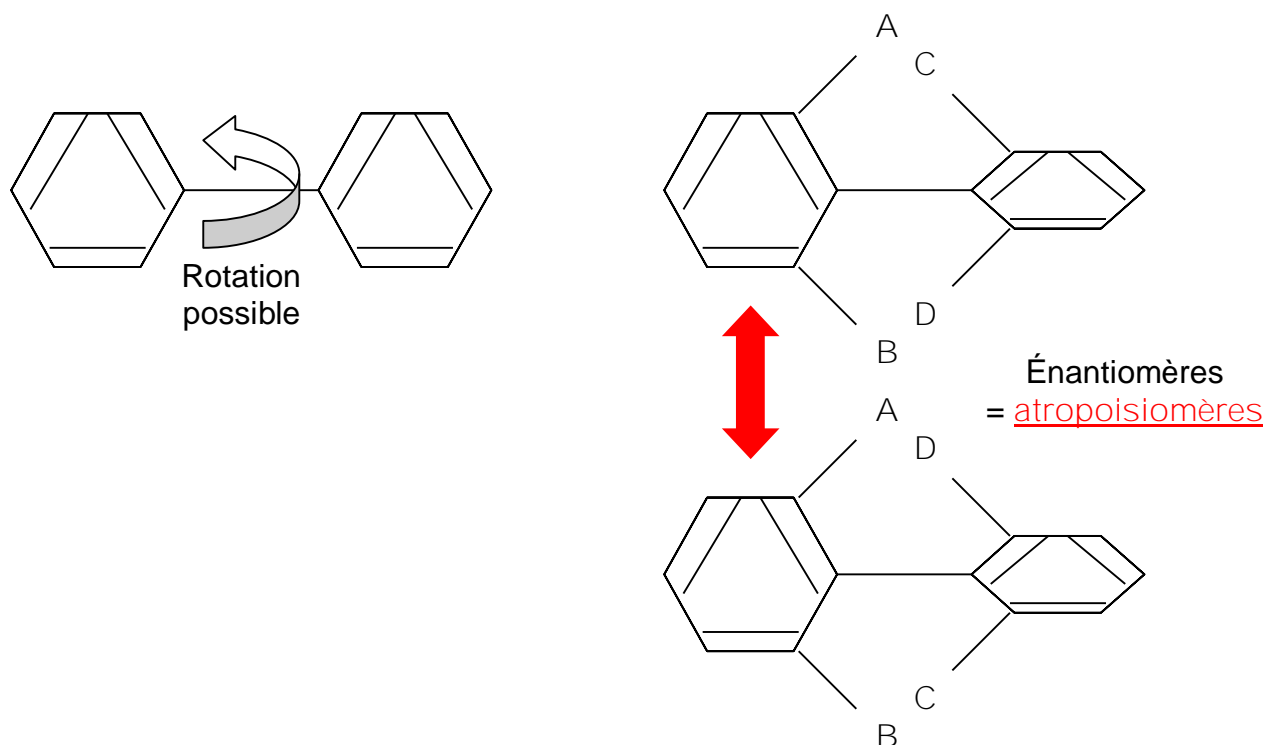
Remarque : Un mélange racémique est un mélange équimoléculaire des deux énantiomères qui n'a donc aucun pouvoir rotatoire.

c) Généralisation de l'énantiomère

Un seul carbone asymétrique suffit à donner un pouvoir rotatoire. Plusieurs carbones asymétrique ne donnent pas forcément une molécule chirale.

d) Cas des molécules sans carbone asymétrique

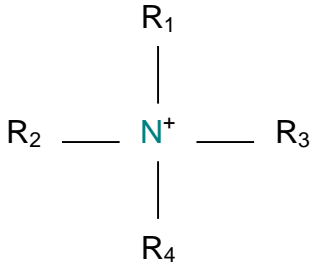
Les biphényliques :



Les allènes :



L'ammonium :



Si $R_1 @ R_1 @ R_2 @ R_3 @ R_4$, alors N^+ agit comme un carbone asymétrique et la molécule possède des énantiomères.

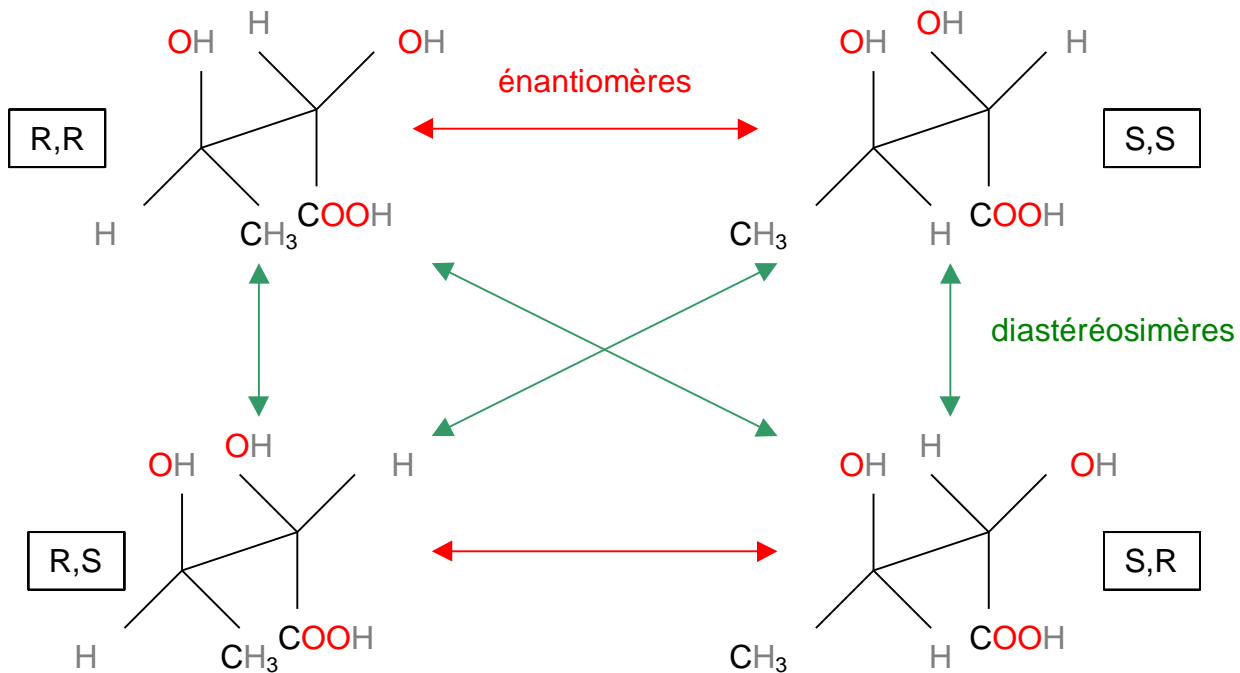
2) La diastéréoisomérisie

Ce sont des isomères de configuration qui ne sont pas énantiomères c'est-à-dire, qui ont la même formule brute, mais qui ne sont pas superposables sans que leur image dans le miroir ne le soit.

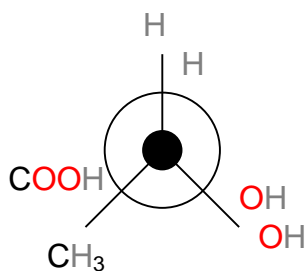
Ceci ne concerne que les molécules qui ont au moins de carbones asymétriques.

Cas de deux carbones asymétriques :

à 4 stéréoisomères :

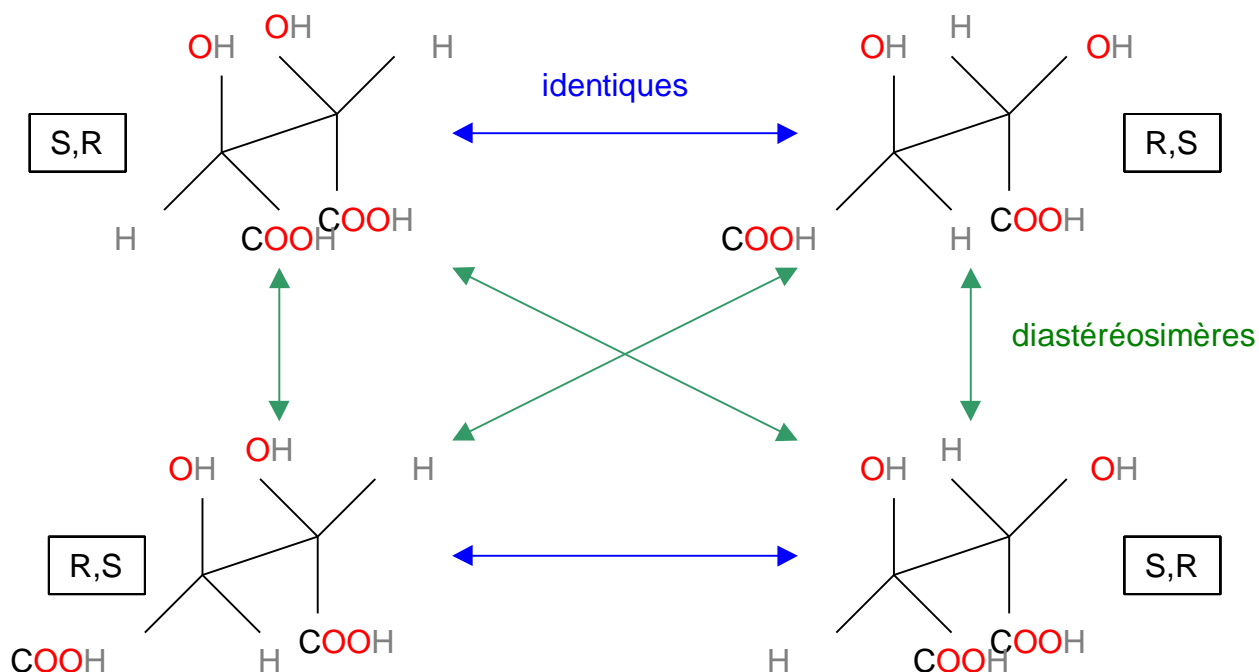


R,R et S,S sont érythro, cela signifie que l'on peut éclipser deux mêmes substituants. Le contraire est R,S et S,R qui sont thréo.



Des diastéréoisomères ont des propriétés chimiques et physiques différentes et sont facilement séparables par distillation, recristallisation ou chromatographie.

Cas de deux carbones asymétriques identiquement substitués :



S,S et R,R sont méso, cela signifie que l'on peut aligner trois mêmes substituants.

Cas de plusieurs carbones asymétriques :

à pas d'axe de symétrie dans les molécules

Pour n carbones asymétriques, il y a 2^n stéréoisomères de configuration pouvant se regrouper en 2^{n-1} énantiomères.

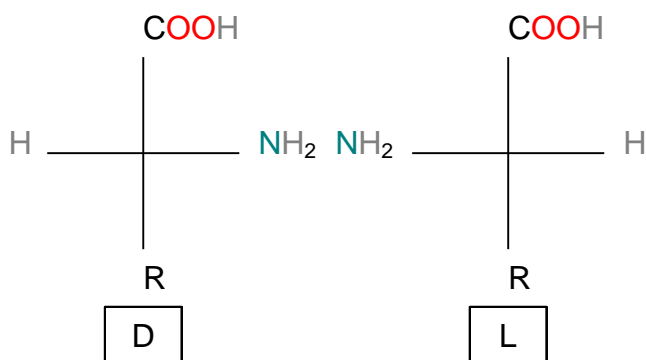
3) Nomenclature

- Glucides :

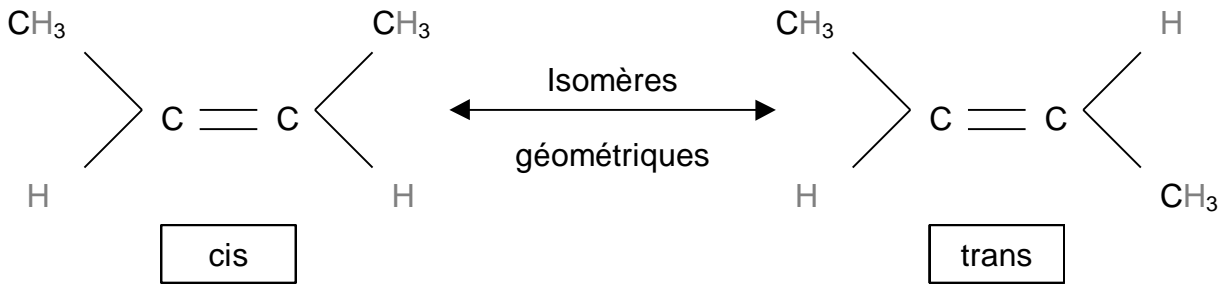
— Chaîne la plus longue à la verticale et fonction la plus oxydée en haut puis on regarde la position du —OH sur le carbone asymétrique le plus éloigné de la fonction la plus oxydée.

— Composés D à —OH à droite et composés L à —OH à gauche

* N-aminoacides

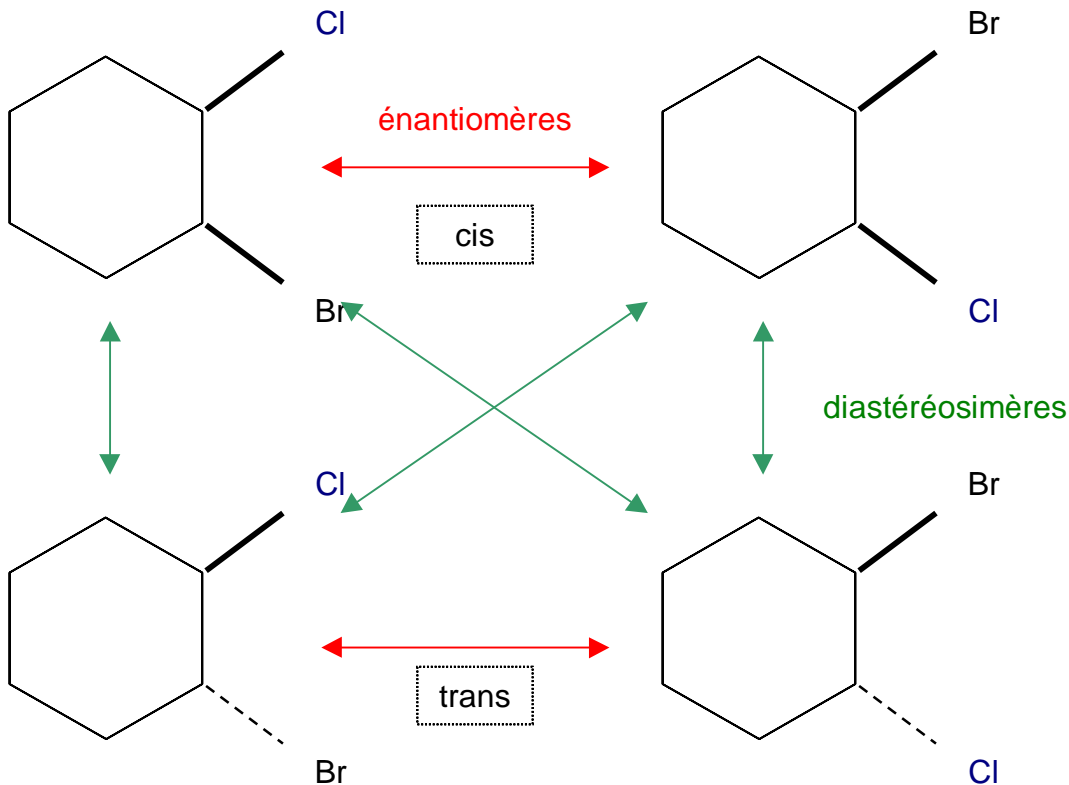


4) Cas des doubles liaisons



Des isomères géométriques ont des propriétés chimiques différentes, ils se comportent à peu près de la même manière que des diastéréoisomères.

5) Cas des dérivés cycliques



6) Méthodes permettant d'avoir un stéréoisomère pur

Des diastéréoisomères peuvent être séparés très facilement puisqu'ils ont des propriétés physiques et chimiques très différentes. Mais pour séparer deux énantiomères qui ont des propriétés physico-chimiques proches, la tâche est plus ardue.

è On utilise la méthode aux diastéréoisomères

j Deux énantiomères peuvent ne pas avoir la même activité biologique

7) Complément d'informations à propos des glucides

glucide = ose = hydrate de carbone = sucre

aldose = sucre aldéhyde

cétose = sucre cétone

Ex : aldotetrose

