

Fiche 5 : Isomérisation

Les isomères sont des espèces chimiques de même formule brute qui diffèrent par :

- l'ordre ou la nature des liaisons (isomérisation de constitution),
- la disposition des atomes dans l'espace (stéréoisomérisation).

1. Isomères de constitution.

- Les isomères de constitution sont des molécules qui possèdent la même formule brute mais ont des formules développées différentes.

Les isomères ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

On distingue trois types d'isomérisation :

- **Isomérisation de fonction** : les molécules présentent des groupes caractéristiques différents.

Exemple :

Nom :	Éthanol	Méthoxyméthane
Formule semi-développée :	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$
Formule brute :	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

- **Isomérisation de position** : les molécules possèdent la même fonction, mais le groupement caractéristique est porté par des carbones différents de la chaîne carbonée.

Exemple :

Nom :	Propan-1-amine	Propan-2-amine
Formule semi-développée :	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}_2$
Formule brute :	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$

- **Isomérisation de chaîne** : l'enchaînement des atomes sur la chaîne carbonée est différent.

Exemple :

Nom :	Acide butanoïque	Acide 2-méthylpropanoïque
Formule semi-développée :	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Formule brute :	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

2. Stéréoisomères

Quand on étudie une molécule dans l'espace, des nouveaux types d'isomérisation apparaissent : on parle de stéréoisomérisation.

- Des stéréoisomères sont des isomères qui ont la même formule développée mais qui diffèrent par la disposition de leurs atomes dans l'espace.

On distingue 2 types de stéréoisomères : les isomères de conformation et les isomères de configuration

(a) Les isomères de conformation

- On appelle conformation d'une molécule les différentes représentations spatiales qu'elle peut prendre par suite de libre rotation autour de ses simples liaisons.

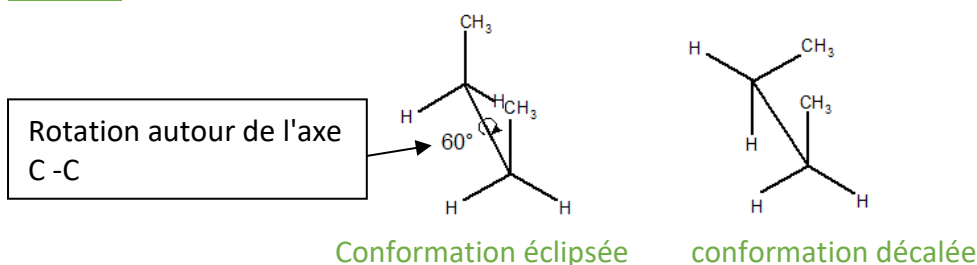
- Deux conformères représentent donc la même molécule, dans des dispositions spatiales et d'état d'énergie différents. Le passage d'une conformation à une autre se fait par simple rotation autour d'une liaison simple sans rupture de liaison.

Le passage d'une conformation à une autre se fait rapidement à température ambiante. Un composé existe donc successivement sous différentes conformations en équilibre entre elles.

Parmi toutes les conformations, il en existe deux plus particulières :

- Les **conformations éclipsées**, dans lesquelles les groupes d'atomes portés par le 1er carbone à l'avant occultent les groupes d'atomes portés par le carbone de derrière
- Les **conformations décalées**, dans lesquelles les groupes d'atomes placés devant sont situés exactement à la même distance de deux groupes d'atomes de derrière

Exemple : différentes conformations du butane

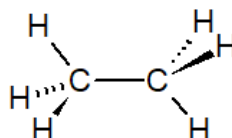


La **conformation la plus stable** énergétiquement est celle pour laquelle :

- les liaisons covalentes sont les plus éloignées (moins de répulsions électroniques)
- les gros substituants sont les plus éloignés (moins de gêne stérique)

La conformation la plus stable est donc une conformation décalée.

Exemple : conformation la plus stable de l'éthane



L'isomérisation de conformation est très importante dans les phénomènes du monde vivant :

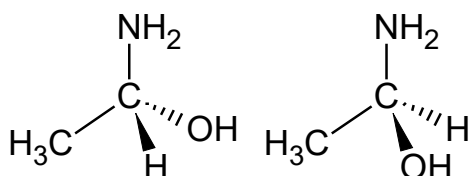
- les réactions de synthèse des protéines
- les réactions de duplication de l'ADN
- l'efficacité des enzymes

Certains composés d'intérêt thérapeutique peuvent parfois se révéler davantage actifs sous l'une ou l'autre de leurs conformations.

(b) Les isomères de configuration

- Des isomères de configuration sont des molécules différentes qui ont la même formule développée mais une représentation spatiale différente. Elles ne sont pas superposables.
- Pour passer d'une configuration à l'autre, il faut rompre des liaisons.

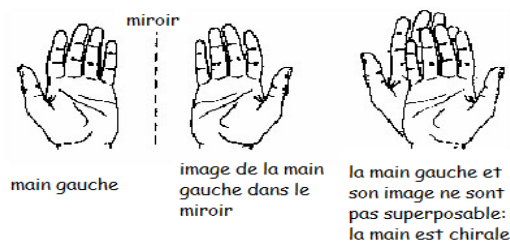
Exemple : deux isomères de configuration : on passe de l'une à l'autre en cassant une liaison simple.



- Un objet est dit chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

De nombreux composés qui existent dans les organismes vivants sont chiraux.

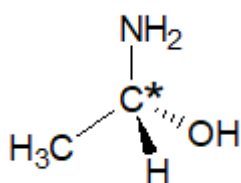
Exemple : une main est un objet chiral.



Un atome de carbone asymétrique, noté C*, est un atome de carbone tétraédrique, lié à 4 groupes d'atomes tous différents.

Une molécule contenant un seul atome de carbone asymétrique est forcément chirale.

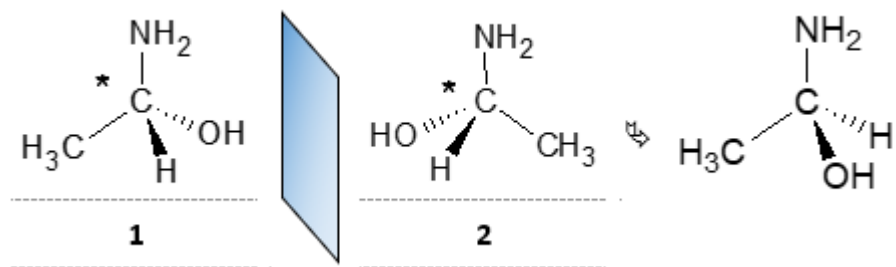
Exemple : Cette molécule est chirale car elle présente un carbone asymétrique et un seul.



Remarque : des molécules qui comportent plusieurs atomes de carbone asymétriques ne sont pas forcément chirales. Si elles présentent un axe, plan ou centre de symétrie, alors elles sont superposables à leur image dans un miroir et donc non chirales.

Une molécule chirale peut exister sous 2 configuration différentes, image l'une de l'autre dans un miroir. Ces deux configurations sont appelées énantiomères.

Exemple :



Les molécules 1 et 2 sont images l'une de l'autre dans un miroir et sont non superposables : elles sont donc énantiomères.

Deux énantiomères ont des propriétés chimiques et physiques similaires (tant que le réactif mis en jeu n'est pas chiral), mais des propriétés biologiques différentes.

Remarque : un mélange contenant les deux énantiomères d'un composé en proportions égales est appelé mélange racémique.

