

# Les isomères des molécules organiques

René CAHAY, Jacques FURNÉMONT

## I.- INTRODUCTION

Le terme **isomérisation** tire son origine du grec  $\acute{\iota}\sigma\omicron\varsigma$  (*isos* = identique) et  $\mu\epsilon\rho\omicron\varsigma$  (*meros* = partie).

Le phénomène d'isomérisation avait déjà été pressenti par le chimiste français Michel-Eugène CHEVREUL (1786-1889)<sup>1</sup>, à l'occasion de ses recherches sur les corps gras, publiées en 1823. En effet, CHEVREUL écrivait<sup>2</sup> : « ... on sait de plus qu'il y a des substances qui donnent à l'analyse les mêmes éléments unis dans la même proportion, et qui sont loin d'avoir les mêmes propriétés ; il faut donc, pour concevoir la cause des différences que ces substances présentent, recourir à des arrangements divers, soit dans leurs atomes élémentaires, soit dans leurs atomes composés ou particules... ».

Vers 1825, le chimiste allemand Friedrich WÖHLER<sup>3</sup> fut lui aussi confronté au phénomène d'isomérisation, après avoir préparé l'acide isocyanique ( $\text{H-C}\equiv\text{N=O}$ ). Dans son article *Recherche analytiques sur l'acide cyanique*<sup>4</sup>, Wöhler conclut que la composition élémentaire de l'acide cyanique est identique à celle de l'acide fulminique ( $\text{H-N}\equiv\text{C=O}$ ), préparé en 1823 par Justus VON LIEBIG<sup>5</sup> et Joseph-Louis GAY-LUSSAC (1778-1850). Or, les propriétés chimiques de ces deux substances se sont révélées très différentes. Cette découverte était en désaccord avec les théories de l'époque, car on pensait que les propriétés d'une substance étaient entièrement déterminées par sa formule moléculaire. Ainsi, le rédacteur de la revue ajoute-t-il une note de bas de page à la fin de l'article de WÖHLER, déclarant : « ... Mais comme ces deux acides sont très différents, [...], il faudrait, pour expliquer leur différence, admettre entre leurs éléments un mode de combinaison différent. C'est un objet qui appelle un nouvel examen. »

Le terme *isomérisation* est apparu en 1831, sous la plume du chimiste suédois Jacob BERZÉLIUS (1779-1849). C'est dans le laboratoire de BERZÉLIUS, à l'université de STOCKHOLM, que travaillait WÖHLER à cette époque.

---

<sup>1</sup> Comme on peut le constater, Chevreul mourut plus que centenaire, un fait rarissime à son époque.

<sup>2</sup> M.E. Chevreul, *Recherches chimiques sur le corps gras d'origine animale*, PARIS, 1823, p. 3.

<sup>3</sup> Friedrich WÖHLER (1800-1882) : diplômé docteur en médecine, il se consacra à la chimie dès la fin de ses études universitaires. Il fut le premier à réaliser, en 1828, la synthèse d'un composé organique, l'urée, à partir de substances minérales. Ce succès allait porter un coup fatal à la théorie vitaliste, selon laquelle un composé organique ne pouvait être produit que par un organisme vivant.

<sup>4</sup> *Annales de Chimie et de Physique*, tome 27, PARIS, 1824, pp. 196-200.

<sup>5</sup> Justus VON LIEBIG (1803-1873) : professeur à l'université de GIESSEN, ses travaux se déroulèrent essentiellement dans le domaine de la chimie organique. On lui doit les progrès réalisés dans les domaines de l'analyse élémentaire, de l'identification des groupements fonctionnels et de l'isomérisation. Son nom reste attaché à une marque de bouillon aux extraits de viande qu'il mit au point.

Dans un article<sup>6</sup> intitulé « *Remarques générales sur les corps qui ont une composition semblable, avec des propriétés différentes* », BERZÉLIUS crée l'appellation « corps isomériques » et définit de manière univoque la notion d'isomère. Ainsi, il écrit : « *J'ai pensé que je pouvais choisir entre les deux dénominations de corps homosynthétiques et de corps isomériques. [...]. Le dernier a la préférence sous le rapport de la brièveté et de l'harmonie, et c'est pour cela que je me suis décidé à l'adopter.*

*Sous la dénomination de corps isomériques, je comprends donc ceux qui, avec une composition chimique semblable et un même poids atomique, possèdent des propriétés différentes. »*

De nos jours, en chimie organique, on parle d'isomérisation lorsque deux molécules présentent la même formule moléculaire mais possèdent des formules de structure semi-développées et développées différentes.

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

## II.- LES TYPES D'ISOMÉRIE

On distingue différents types d'isomérisation, notamment *les isomérisation de constitution* et *les isomérisation de configuration* (ou *isomérisation stériques*).

### A.- Les isomérisation de constitution

Les isomères de constitution ont la même formule moléculaire mais ils présentent des *enchaînements d'atomes différents* ou ils comportent des *fonctions chimiques différentes*.

On peut distinguer ainsi :

#### A.1.- L'isomérisation de chaîne

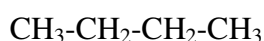
L'isomérisation de chaîne désigne des isomères qui diffèrent par le *squelette de leur chaîne carbonée*. Ces isomères ont des propriétés chimiques identiques mais des propriétés physiques différentes.

**Exemple :**

Formule moléculaire : C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

Isomères de chaîne :

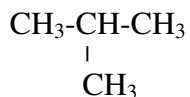
1°) le *n*-butane



---

<sup>6</sup> Annales de Chimie et de Physique, tome 46, PARIS, 1831, p. 136.

2°) le méthyl-2-propane (isobutane)



### A.2.- L'isomérisation de position

Ces isomères ont la même formule moléculaire et possèdent aussi une même fonction.

Ils ne diffèrent que par la *position le long de la chaîne d'un atome ou d'un groupe d'atomes* (le groupement fonctionnel). On peut dire que c'est la fonction qui se déplace à l'intérieur du squelette.

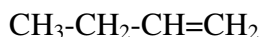
Les propriétés chimiques des isomères de position sont d'ordinaire voisines, mais leurs propriétés physiques (températures de fusion et d'ébullition, masses volumiques, spectres d'absorption ...) sont différentes.

#### Exemples :

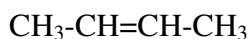
1) Formule moléculaire : C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>

Isomères de position (position de la double liaison) :

1°) le but-1-ène



2°) le but-2-ène



2) Formule moléculaire : C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O

Isomères de position (position de la fonction OH) :

1°) le propan-1-ol



2°) le propan-2-ol



### A.3.- L'isomérisation de fonction

Si des isomères ont des *groupes fonctionnels différents*, donc des propriétés physiques et chimiques différentes, ce sont des isomères de fonction.

#### Exemples :

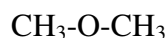
1) Formule moléculaire : C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O

Isomères de fonction :

1°) l'éthanol (groupement fonctionnel alcool)



2°) le méthoxyméthane (groupement fonctionnel étheroxyde)



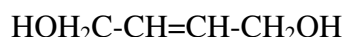
2) Formule moléculaire :  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

Isomères de fonction :

1°) l'acide butanoïque (groupement fonctionnel acide carboxylique)



2°) le 1,4-diolbut-2-ène (groupements fonctionnels alcène et alcool)



3°) le 3-hydroxybutanal (groupements fonctionnels alcool et aldéhyde)



## B.- Les isoméries de configuration ou isoméries stériques

Ces isoméries correspondent à des composés qui ont la même formule moléculaire, qui possèdent le même squelette, qui comportent un ou plusieurs groupements fonctionnels identiques, occupant la (les) même(s) position(s) dans la chaîne mais qui diffèrent les uns des autres par *la position relative de certains atomes ou groupes d'atomes dans l'espace*.

On distingue deux types d'isoméries stériques : *l'isométrie géométrique* et *l'isométrie optique*.

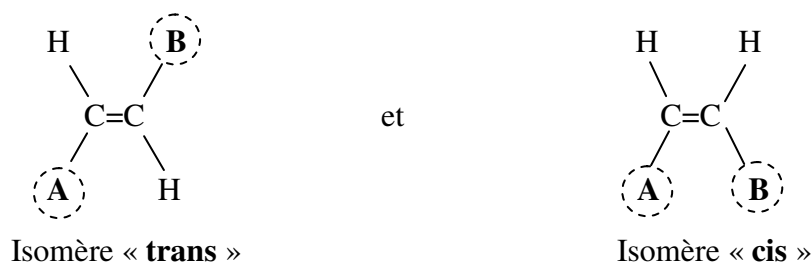
Nous n'aborderons pas l'isométrie optique et nous nous limiterons à l'isométrie géométrique des alcènes (une seule double liaison C=C).

### L'isométrie géométrique présentée par les alcènes

Ce type d'isométrie concerne les doubles liaisons carbone-carbone éthyléniques.

Considérons une molécule qui présente une seule double liaison (alcène).

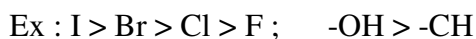
La double liaison n'autorise pas la rotation autour de l'axe de liaison entre les deux atomes de carbone, de sorte que deux substituants, **A** et **B**, présents sur les atomes de carbone doublement liés confèrent à la molécule deux conformations différentes non superposables.



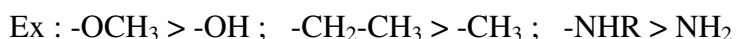
Comme ces deux molécules ne sont pas superposables, on a longtemps utilisé (et on utilise encore souvent) les termes "cis" et "trans" pour décrire la position relative des deux substituants A et B et pour distinguer ces deux structures. Ces appellations sont toujours valables pour des molécules simples, par exemple, lorsqu'il y a deux substituants identiques sur chacun des deux atomes de carbone de la double liaison. Toutefois, pour éviter des ambiguïtés dans la description de certains isomères cis/trans, on a, depuis les années 70, adopté une nouvelle nomenclature plus rigoureuse, qui répond aux règles internationales édictées par l'*International Union of Pure & Applied Chemistry* (I.U.P.A.C.)<sup>7</sup>.

Cette identification repose sur les règles de CAHN, PRELOG et INGOLD<sup>8</sup>, qui classent les substituants en respectant l'ordre de priorité suivant :

- Règle 1 : Plus le numéro atomique de l'atome relié à l'atome de carbone doublement lié est élevé, plus le substituant est prioritaire.



- Règle 2 : Si deux atomes ayant même numéro atomique sont fixés sur le même atome de carbone doublement lié, on examine les autres atomes auxquels ils sont liés et la règle 1 s'applique.



- Règle 3 : Si un atome de carbone porte un atome doublement (ou triplement) lié, ce dernier intervient pour deux (ou trois) fois.



Ces règles sont à appliquer de manière séquentielle : il ne faut appliquer la règle 2 que si la règle 1 ne permet pas un choix unique ; il en va de même pour la règle 3.

**S'il y a deux substituants prioritaires du même côté** de la liaison C=C, on dira que l'on a affaire à l'**isomère "Z"** (de l'allemand "Zusammen" = "ensemble"), alors que **si ces deux substituants sont de part et d'autre** de la liaison C=C, on dira qu'il s'agit de l'**isomère "E"** (de l'allemand "Entgegen" = "à l'opposé").

Les lettres Z ou E s'écrivent entre parenthèses, devant le nom de l'isomère.

Il faut toutefois noter qu'il n'y a pas forcément concordance entre l'ancienne nomenclature (cis, trans) et la nouvelle (Z, E).

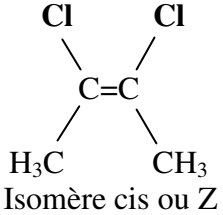
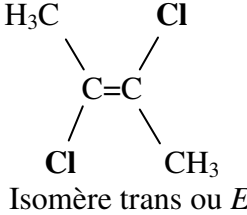
---

<sup>7</sup> L'I.U.P.A.C., créée en 1919, est l'autorité en matière de règles à adopter pour la nomenclature, les symboles et la terminologie des éléments chimiques et de leurs dérivés. Sa branche francophone est l'*Union Internationale de Chimie Pure & Appliquée* (U.I.C.P.A.). Le siège de cette institution non-gouvernementale est à ZÜRICH (CH).

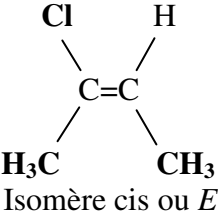
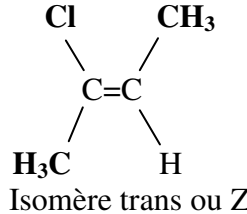
<sup>8</sup> R.S. CAHN, C.K. INGOLD & V. PRELOG, *Angew. Chem.* **78**, 413-447 (1966), *Angew. Chem. Internat. Ed. Eng.* **5**, 385-415, 511 (1966)  
V. PRELOG & G. HELMCHEN, *Angew. Chem.* **94**, 614-631 (1982), *Angew. Chem. Internat. Ed. Eng.* **21**, 567-583 (1982).

## Exemples :

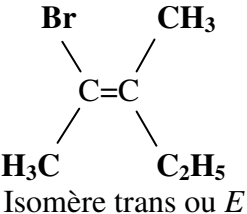
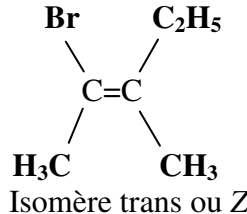
### 1°) le 2,3-dichlorobut-2-ène

 <p>Isomère cis ou <i>Z</i></p> <p>Dans ce cas : C(1) : Cl &gt; CH<sub>3</sub> ; C(2) : Cl &gt; CH<sub>3</sub></p> <p>Les deux atomes de chlore, qui sont aussi les substituants prioritaires, sont du même côté ; il s'agit de l'isomère cis ou <i>Z</i>.</p>	 <p>Isomère trans ou <i>E</i></p> <p>Dans ce cas : C(1) : Cl &gt; CH<sub>3</sub> ; C(2) : Cl &gt; CH<sub>3</sub></p> <p>Les deux atomes de chlore, qui sont aussi les substituants prioritaires, sont du côté opposé ; il s'agit de l'isomère trans ou <i>E</i>.</p>
---	--

### 2°) le 2-chlorobut-2-ène

 <p>Isomère cis ou <i>E</i></p> <p>Dans ce cas : C(1) : Cl &gt; CH<sub>3</sub> C(2) : CH<sub>3</sub> &gt; H</p> <p>Les deux groupements CH<sub>3</sub> sont du même côté ; il s'agit donc de l'isomère cis. Toutefois, comme les deux substituants prioritaires (Cl et CH<sub>3</sub>) sont du côté opposé, il s'agit aussi de l'isomère <i>E</i>.</p>	 <p>Isomère trans ou <i>Z</i></p> <p>Dans ce cas : C(1) : Cl &gt; CH<sub>3</sub> C(2) : CH<sub>3</sub> &gt; H</p> <p>Les deux groupements CH<sub>3</sub> sont du côté opposé ; il s'agit donc de l'isomère trans. Toutefois, comme les deux substituants prioritaires (Cl et CH<sub>3</sub>) sont du même côté, il s'agit aussi de l'isomère <i>Z</i>.</p>
--	---

### 3°) le 2-bromo-3méthylpent-2-ène

 <p>Isomère trans ou <i>E</i></p> <p>Dans ce cas : C(1) : Br &gt; CH<sub>3</sub> C(2) : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> &gt; CH<sub>3</sub></p> <p>Les deux groupements CH<sub>3</sub> sont du côté opposé ; il s'agit donc de l'isomère trans. Toutefois, comme les deux substituants prioritaires (Br et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) sont du côté opposé, il s'agit aussi de l'isomère <i>E</i>.</p>	 <p>Isomère trans ou <i>Z</i></p> <p>Dans ce cas : C(1) : Br &gt; CH<sub>3</sub> C(2) : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> &gt; CH<sub>3</sub></p> <p>Les deux groupements CH<sub>3</sub> sont du même côté ; il s'agit donc de l'isomère cis. Toutefois, comme les deux substituants prioritaires (Br et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) sont du même côté, il s'agit aussi de l'isomère <i>Z</i>.</p>
--	---

#### 4°) le 1,1'-bromoiodo-2,2'-chlorofluoroéthène

Dans ce dernier exemple, les quatre atomes substituants sont différents.

Pour déterminer les isomères *Z* et *E*, on procède comme précédemment: pour chaque atome C appartenant à la double liaison, on détermine les substituants prioritaires et on compare leur position spatiale relative.

<p>Isomère <i>E</i></p>	<p>Isomère <i>Z</i></p>
Dans ce cas : C(1) : I > Br C(2) : Cl > F Les deux atomes prioritaires (I et Cl) sont du côté opposé ; il s'agit donc de l'isomère <i>E</i> .	Dans ce cas : C(1) : I > Br C(2) : Cl > F Les deux atomes prioritaires (I et Cl) sont du même côté ; il s'agit donc de l'isomère <i>Z</i> .

Ces quelques exemples montrent bien les difficultés que pose cette nomenclature, fondée sur des règles distinctes où il est à la fois question de position relative d'atomes ou de groupements d'atomes et de priorité de certains d'entre eux sur d'autres.

Dès lors, pour éviter toute ambiguïté, il est recommandé de s'en tenir à la nomenclature *Z* et *E*, d'autant plus que celle-ci a été officialisée par l'U.I.C.P.A. en 1996<sup>9</sup>.

<sup>9</sup> Basic Terminology of Stereochemistry (I.U.P.A.C. Recommendations 1996), C.I.P. Priority (*NB* : *C.I.P* sont les initiales des trois auteurs).

Site Internet : <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/stereo/>