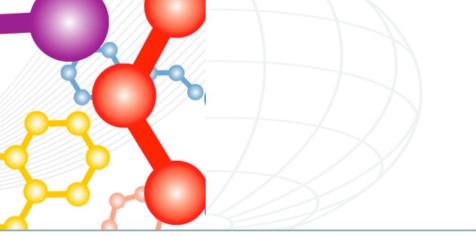


Chimie des Biomolécules

PACES UE1

Pr. Nicolas Willand





Chapitre 1: les Lipides

Partie 1.2: les cyclanes



Partie 1.2.1: Généralités

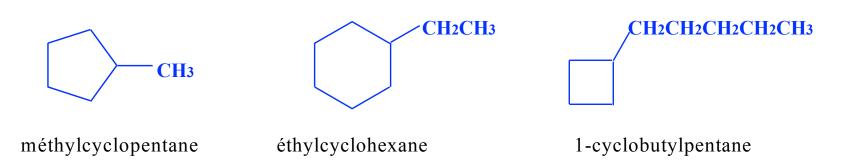
Alcanes de structure cyclique

(CH₂)_n, or C_nH_{2n} $n \geq 3$ H₂C CH₂ cyclobutane cyclopropane cyclopentane cyclohexane

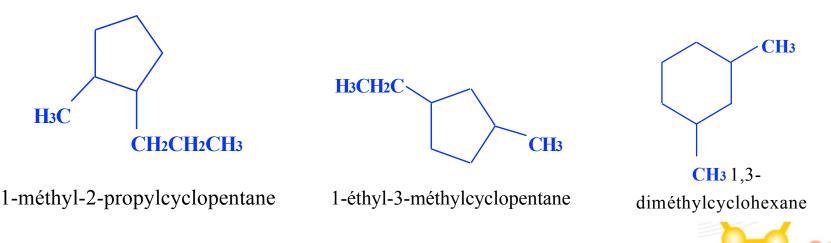


Partie 1.2.2: Nomenclature

1. Il n'est pas nécessaire d'indiquer la place d'un substituant unique



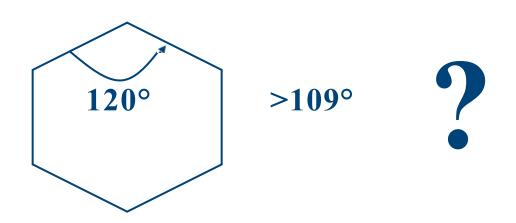
2. Dans le cas de deux substituants: les nommer par ordre alphabétique et le premier substituant portera l'indice 1

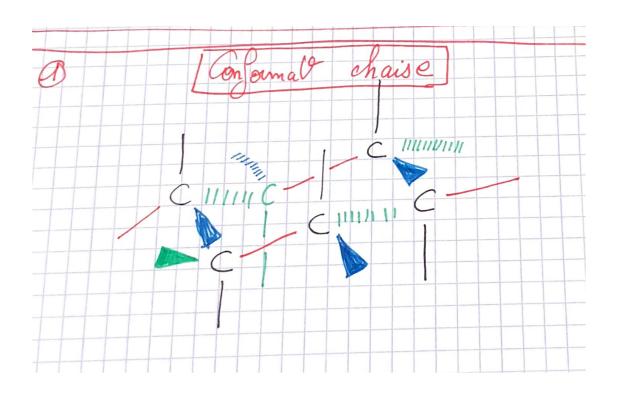




Partie 1.2.3: Structure du cyclohexane

Le cyclohexane. 1

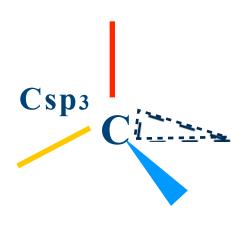


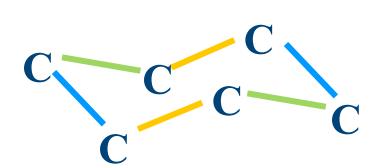




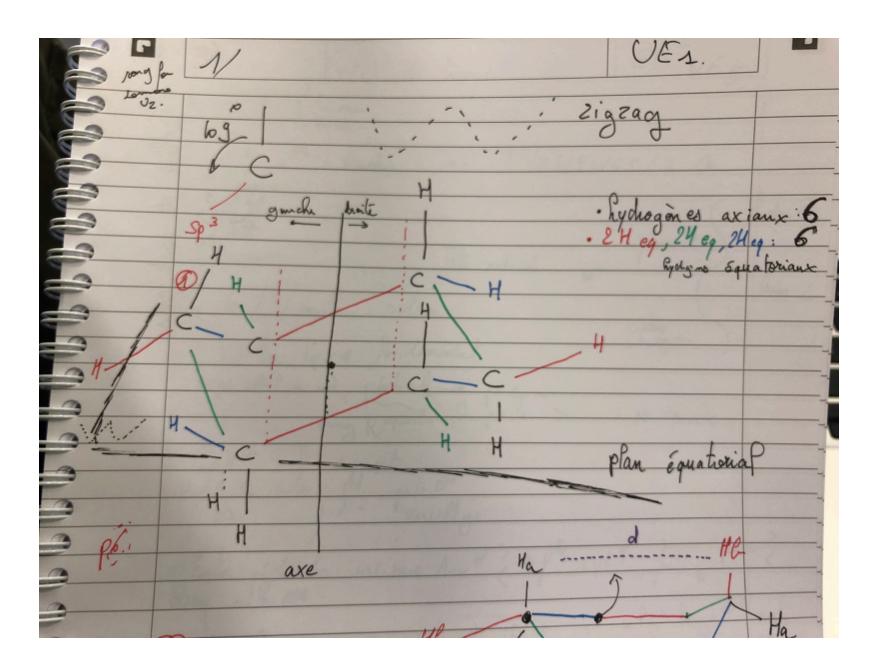
Partie 1.2.3: Structure du cyclohexane

Le cyclohexane





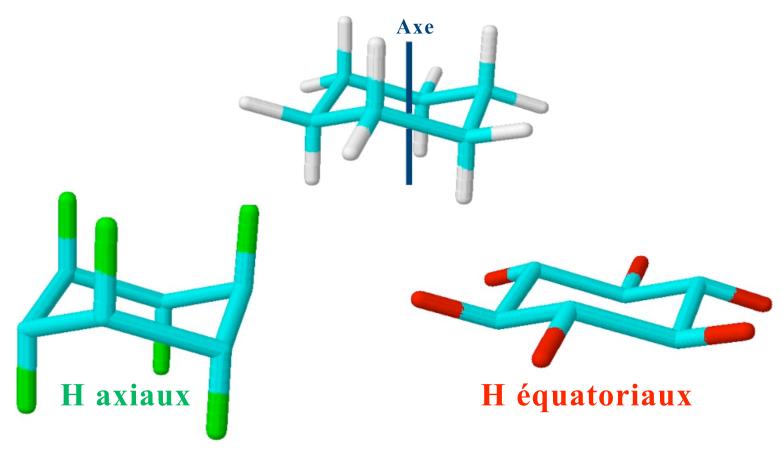
Conformation chaise





Partie 1.2.3: Structure du cyclohexane

Le cyclohexane en conformation chaise

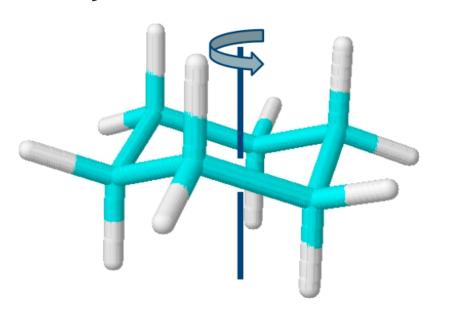


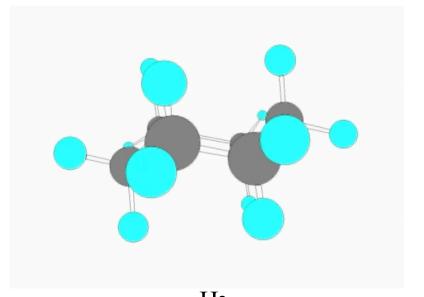
Les 12 atomes d'Hydrogène ne semblent pas être équivalents



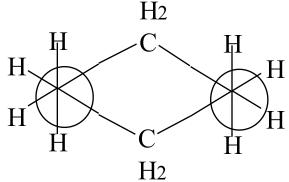
Partie 1.2.3: Structure du cyclohexane

Le cyclohexane en conformation chaise





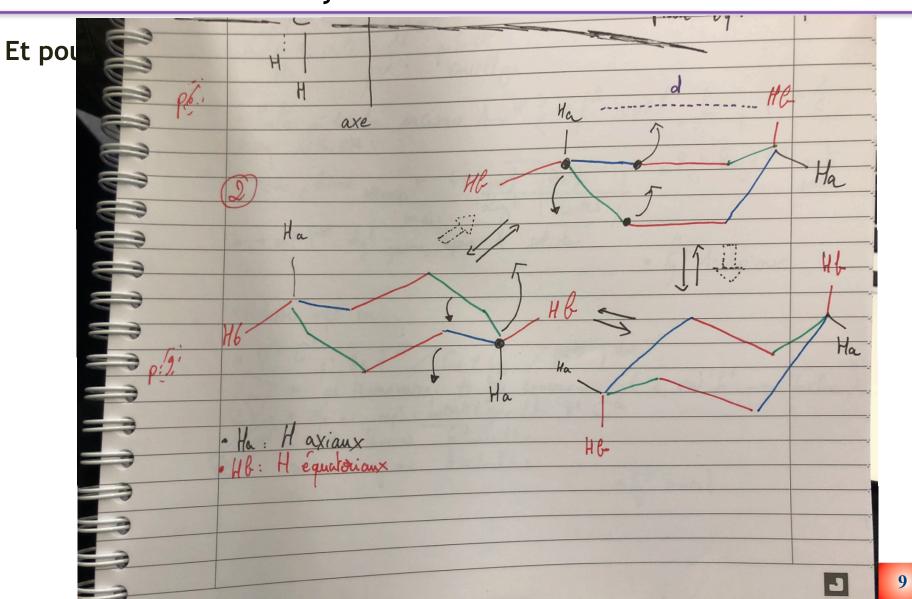
Toutes les liaisons sont décalées



Les 12 atomes d'Hydrogène ne semblent pas être équivalents

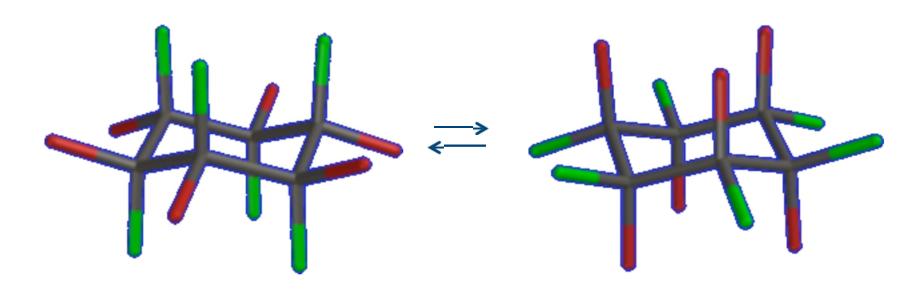


Partie 1.2.3: Structure du cyclohexane





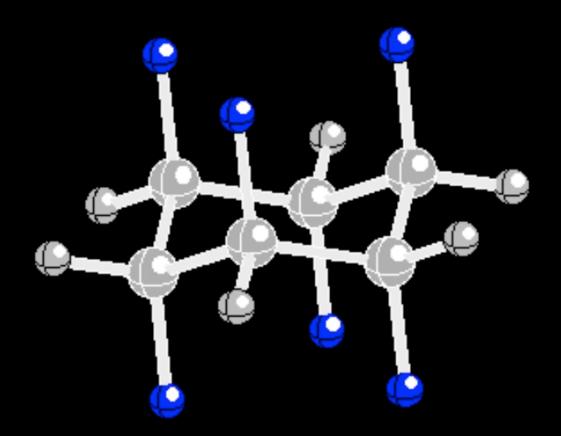
Partie 1.2.3: Structure du cyclohexane



Il existe une interconversion entre les conformations "chaise" Cette interconversion est rapide

(énergie d'activation = 45 kJ/mol correspondant à 2 x 105 s-1 à 25 °C)

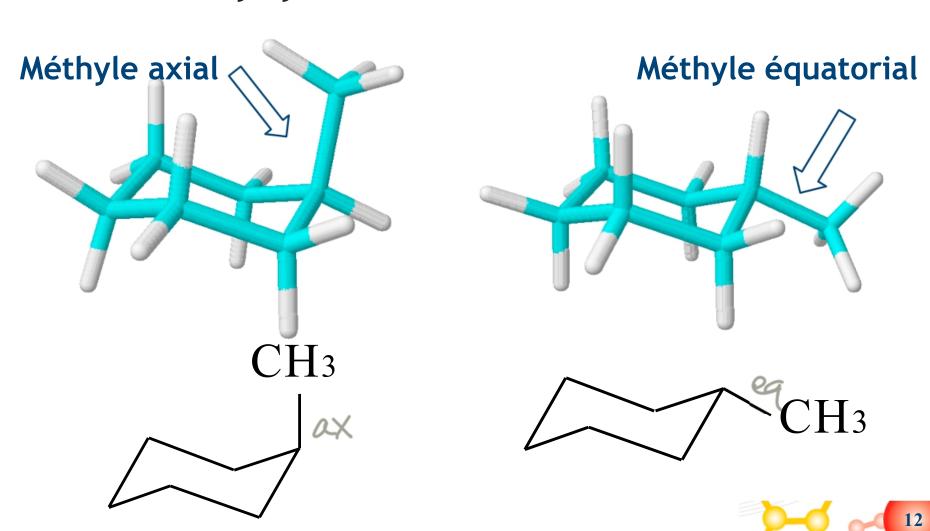
Tous les hydrogènes axiaux deviennent équatoriaux et inversement





Partie 1.2.4: Structure du cyclohexane monosubstitué

Cas du méthylcyclohexane

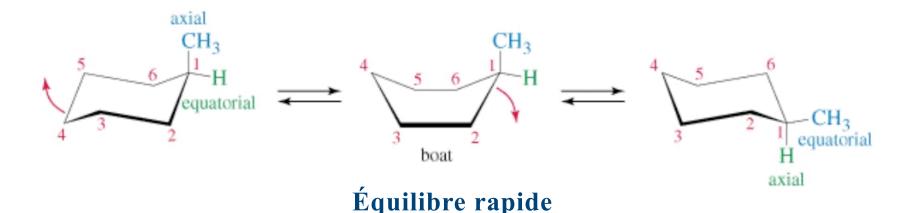


PNotePrend Wind Programme Programme



Partie 1.2.4: Structure du cyclohexane monosubstitué

Cas du méthylcyclohexane



Ces deux **conformères** sont-ils équivalents? Conformère équatorial plus stable de 7 kJ Rapport 95/5 à 25°C Équilibre rapide à 25°C OUI



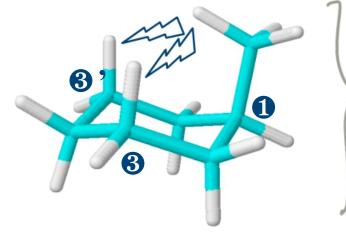


Partie 1.2.4: Structure du cyclohexane monosubstitué

Cas du méthylcyclohexane

Distc, H1 - H3: distce très courte

Conformère axial



Répulsion entre méthyle et H axiaux interaction diaxiale-1,3

Distce bcp + longues

Conformère équatorial

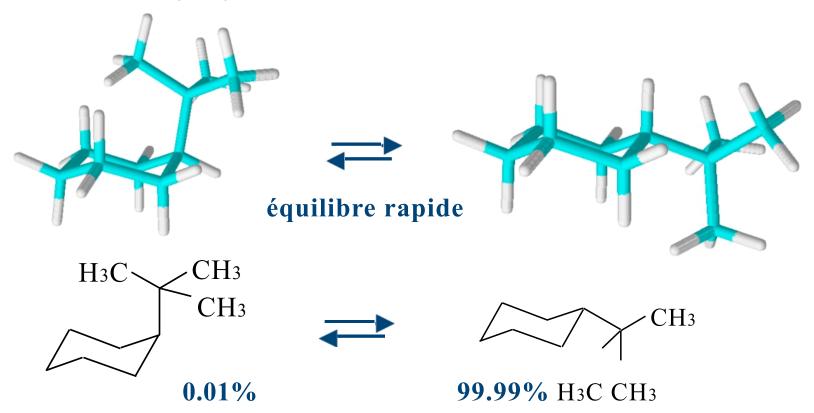
Distances interatomiques maximales





Partie 1.2.4: Structure du cyclohexane monosubstitué

Cas du *tert*-butylcyclohexane



La forme axiale est d'autant plus défavorisée que le substituant est volumineux





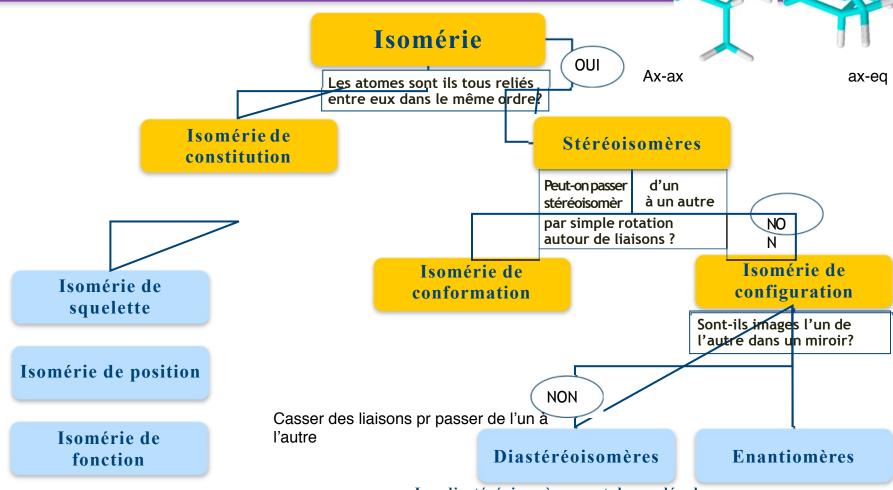
Partie 1.2.5: Structure du cyclohexane disubstitué

Cas du 1,2-diméthylcyclohexane

Position axiale Po axia - équa Pr. Nicolas Willand PACES UE1





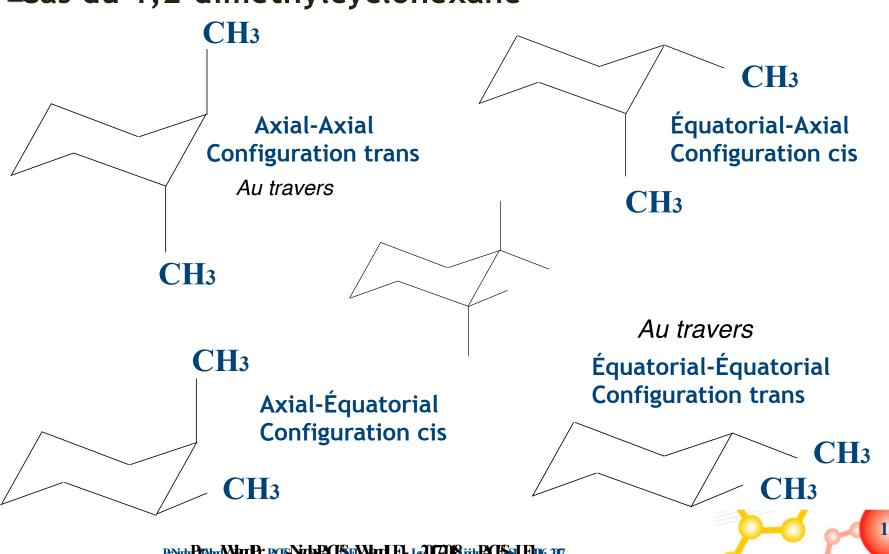


Les diastéréoisomères sont des molécules qui ont le même enchaînement d'atomes, mais qui ne sont ni superposables, ni image l'un de l'autre dans un miroir.



Partie 1.2.5: Structure du cyclohexane disubstitué

Cas du 1,2-diméthylcyclohexane





Partie 1.2.5: Structure du cyclohexane disubstitué

Cas du cis-1,2-diméthylcyclohexane

deux conformations équivalentes: chacune possède un méthyle axial et un méthyle équatorial : E équivalente



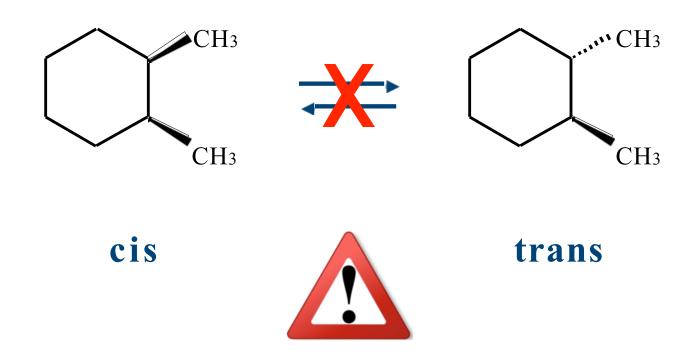
Partie 1.2.5: Structure du cyclohexane disubstitué

Cas du trans-1,2-diméthylcyclohexane

2 substituants axiaux : moins stable 2 substituants équatoriaux : plus stable



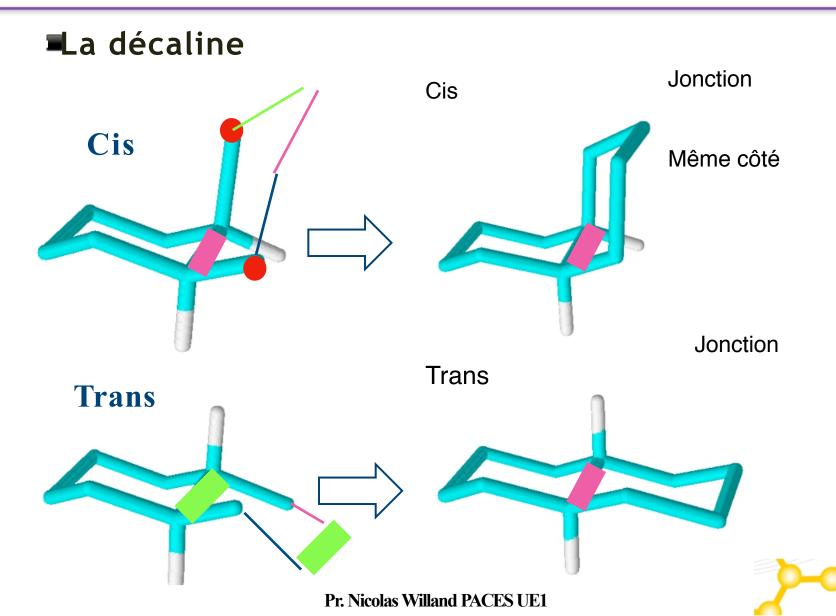
Partie 1.2.5: Structure du cyclohexane disubstitué



IL N'EST PAS POSSIBLE de passer par interconversion d'un stéréoisomère cis à un stéréoisomère trans



Partie 1.2.6: Structure de la décaline

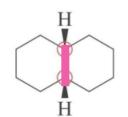


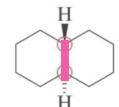


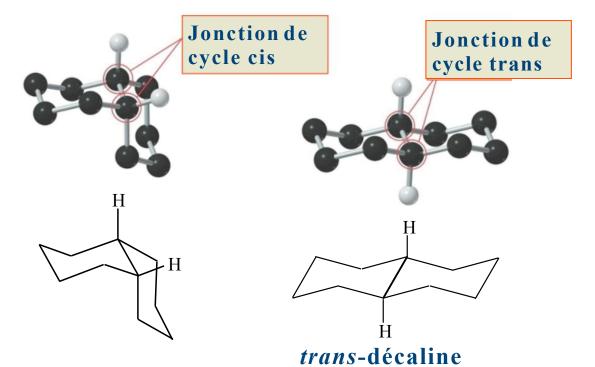
Partie 1.2.6: Structure de la décaline

Cas de la cis et trans décaline

Jonction cis







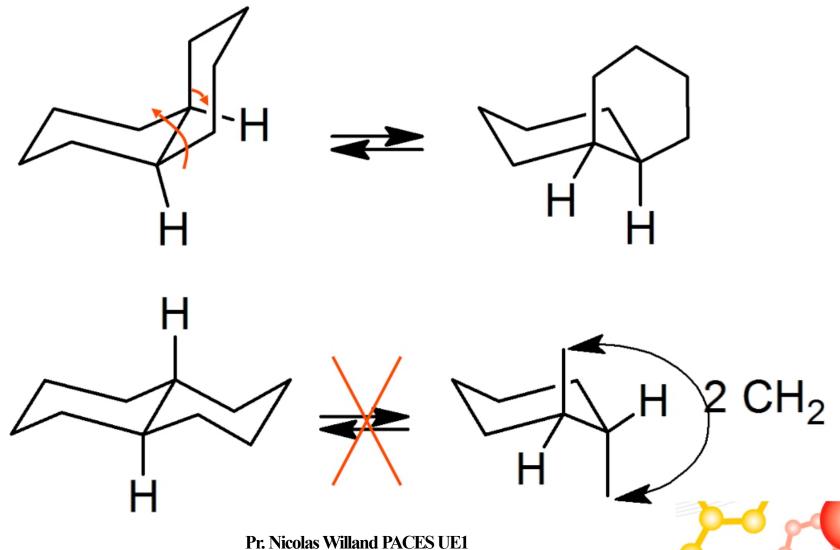
cis-décaline

Jonction trans



Partie 1.2.6: Structure de la décaline

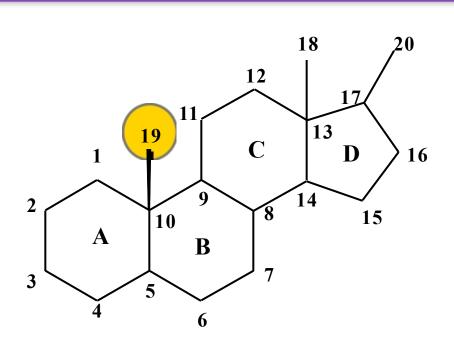
Cas de la cis et trans décaline



24



Partie 1.2.7: Structure des stéroïdes



Hydrophobes

Un substituant situé: **Au dessus** du plan est dit β **Au dessous** du plan est dit α

19 toujours au dessus du plan (β)

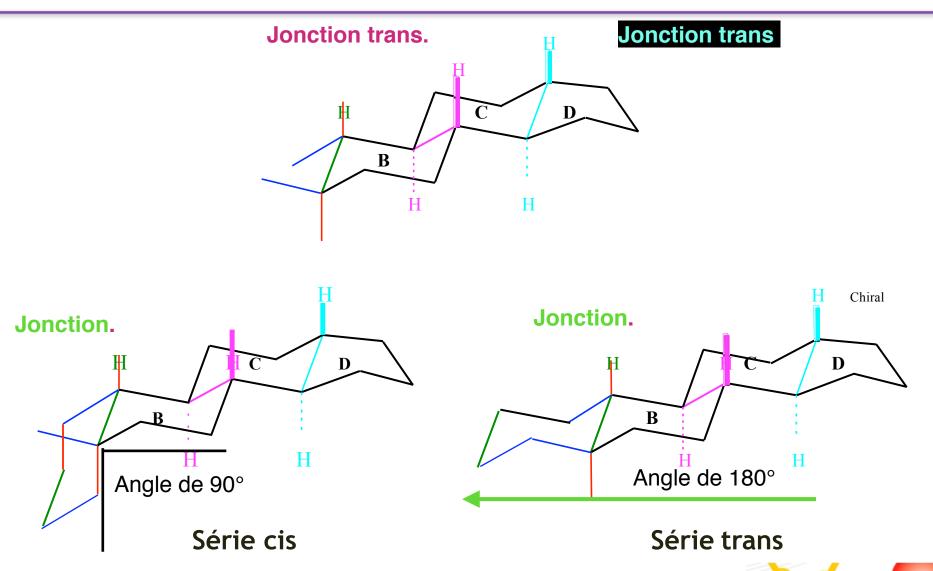
3 jonctions de cycle : A/B Peut être cis ou trans $\begin{array}{c}
B/C \\
C/D
\end{array}$ sont toujours de type trans

La molécule toute entière est donc totalement rigide

25



Partie 1.2.7: Structure des stéroïdes





Partie 1.2.7: Structure des stéroïdes

Trans. Trans.

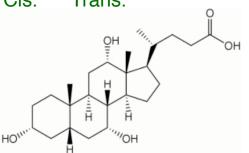
HO HH H

Épiandrostérone

Trans

Jonction trans : série 5a

Cis. Trans. Trans



Acide cholique

Jonction cis : série 5β